



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการจัดและการนำกลับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีน
จากน้ำเสียโดยตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกต

(Removal and Recovery of Perfluorinated Compounds from Wastewater
by Silicate Adsorbents)

โดย

ผศ.ดร.ปวิภาณ ปัญญาพลกุล และคณะ

มิถุนายน 2555

สัญญาเลขที่ MRG5380172

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการจัดและการนำกลับสารประกอบเพอร์ฟลูออริเนท จากน้ำเสียโดยตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกต

(Removal and Recovery of Perfluorinated Compounds from Wastewater
by Silicate Adsorbents)

ผศ.ดร.ปฐิภาณ ปัญญาพลกุล

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5380172

ชื่อโครงการ : การกำจัดและการนำกลับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทจากน้ำเสียโดย

ตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกต

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อีเมล : patiparn.p@eng.chula.ac.th และ p_patiparn@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

บทคัดย่อ :

การวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการดูดซับและการนำกลับของสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท (PFCs) ซึ่งจัดเป็นสารพิษตกค้างยาวนานในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ชนิดเมโซพอร์สซิลิเกต (HMS) และ อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SCP) เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ (NaY และ HY) และถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาถึงผลของการดูดซับที่อุณหภูมิต่างๆ (หมู่ซิลานอล หมู่อะมิโน หมู่เมอร์แคปโต และหมู่อัลคิล) บนพื้นผิวของ HMS และ SCP รวมถึง การแทนที่ด้วยโลหะไททาเนียมในโครงสร้างของ HMS ต่อประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFCs จากผลการทดลองพบว่าการดูดซับสารเพอร์ฟลูออโรออกเทนซัลโฟเนต (PFOS) มีประสิทธิภาพมากกว่ากรดเพอร์ฟลูออโรออกทานอิก (PFOA) และ PAC มีประสิทธิภาพในการดูดซับสาร PFCs สูงสุดเนื่องจากมีความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชันและพื้นที่ผิวสูง ตัวกลางดูดซับที่ดูดซับด้วยหมู่อะมิโนให้ประสิทธิภาพการดูดซับมากกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น การดูดซับ PFCs บนตัวกลางดูดซับมีความสัมพันธ์กับแรงทางประจุไฟฟ้าอันเนื่องมาจากค่าพีเอช พันธะไฮโดรเจนและแรงประจุทางไฟฟ้าเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับสาร PFCs บนตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกต และการดูดซับสาร PFOS ของ HMSs นั้นสามารถสกัดสาร PFOS กลับมาใช้ใหม่โดยใช้แอลกอฮอล์ได้มากที่สุดที่อัตราส่วนน้ำ:แอลกอฮอล์ที่ 5:5 ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าการนำกลับสารของ PAC การสกัดซ้ำโดยใช้ตัวทำละลายนั้นพบว่าไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFOS ในตัวกลางดูดซับชนิด HMS ที่ดูดซับด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ ปฏิกิริยา hydrolysis ในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFOS ของ HMS ชนิดชอบน้ำมีค่าลดลงถึง 30% ประสิทธิภาพการดูดซับของ PAC ที่นำกลับมาใช้ใหม่พบว่ามีประสิทธิภาพลดลงถึง 21% นอกจากนี้พบว่า SCP สามารถแยกออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็กได้ดี ในช่วงพีเอช 2-7 มากกว่า 99%

คำหลัก : สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท; การดูดซับ; เมโซพอร์สซิลิเกต; หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว; อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

Abstract

Project Code : MRG5380172

Project Title : Removal and recovery of perfluorinated compounds from wastewater by silicate adsorbents

Investigator : Assistant Professor Patiparn Punyapalakul, Ph.D.
Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering,
Chulalongkorn University.

E-Mail Address : patiparn.p@eng.chula.ac.th and p_patiparn@yahoo.com

Project Period : 2 years

Abstract :

In this study, adsorption and recovery of Perfluorinated Compounds (PFCs), priority persistent chemical, from synthetic wastewater by using Hexagonal Mesoporous Silicate (HMSs) and superparamagnetic particles were investigated, comparing with microporous zeolite (NaY and HY) and powdered activated carbon (PAC). Moreover, effects of surface functional groups (silanol groups, 3-aminopropyltriethoxy-, 3-mercaptopropyl-, and Octyldichloroethoxy-) including titanium substitution on PFCs adsorption and recovery efficiency were evaluated. Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) was higher than Perfluorooctane Acid (PFOA). PAC showed the highest adsorption affinity of PFCs because of complexity of surface functional groups and large surface area. 3-aminopropyltriethoxy- grafted surfaces gave higher adsorption capacity compared with other adsorbents. Changing pH affected adsorption capacities of PFCs due to electrostatic interaction. Hydrogen bonding and electrostatic interaction might play the important role for PFCs adsorption on silicate adsorbents. PFOS adsorbed on HMSs can be completely recovered by a mixture of alcohol and water at 5:5 ratios, which is more effective than PAC. Repeating of regeneration by solvent extraction did not affect the PFOS adsorption capacities of hydrophobic functional groups grafted HMS, significantly. Effect of hydrolysis by solvent-extraction process might decrease PFOS adsorption capacities of pristine HMS up to 30%. Adsorption capacity of reused PAC was decreased up to 21%. Moreover, SCP can be separated under magnetic field with high efficiency (>99 %) at pH 2-7.

Keywords : Perfluorinate compound; Adsorption; Mesoporous Silicates;
Superparamagnetic particle; Surface functional group

2. บทสรุปผู้บริหาร (Executive summary)

สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนต (Perfluorinated Compounds; PFCs) จัดเป็นหนึ่งในจุลมลสารชนิดหนึ่งที่ถูกค้นพบและกลายเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมในปัจจุบัน แต่ในช่วงสิบปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาและค้นพบว่าสารกลุ่มนี้เป็นสารที่คงทนต่อการย่อยสลาย (persistent) สะสมในสิ่งมีชีวิต (bioaccumulative) และมีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต (toxic) โดยสารกลุ่มนี้ถูกพบแพร่กระจายไปทั่วโลกทั้งในมนุษย์ สัตว์ แม่น้ำ ดินตะกอน รวมทั้งระบบบำบัดน้ำเสียทั่วไป และเนื่องด้วยองค์ประกอบที่มีสายโครงสร้างที่แข็งแรงของฟลูออรีนกับคาร์บอนอยู่ในโมเลกุลทำให้สารกลุ่มนี้ย่อยสลายในธรรมชาติหรือกระบวนการทางชีวภาพได้ยาก นอกจากนี้กระบวนการทางเคมี-ฟิสิกส์ เช่น กระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชัน ริเวิร์สออสโมซิสเมมเบรน โฟโตไลซิส ยังมีข้อจำกัดด้านสภาพการทำงาน ความต้องการพลังงานและต้นทุนค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นทำให้กระบวนการดูดซับซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยทั่วไป ต้องการพลังงานน้อย และมีประสิทธิภาพสูง น่าจะเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการช่วย แยกสารนี้ออกจากน้ำได้ดี ดังนั้นการพัฒนาศักยภาพตัวกลางดูดซับที่มีคุณสมบัติการคัดเลือกมลสารสูงและสามารถชะละลายนำกลับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตมาใช้ประโยชน์อีกครั้งน่าจะเป็นประโยชน์ต่อวงการอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อม

ตัวกลางดูดซับที่เป็นวัสดุซิลิเกต (HMS) เป็นตัวกลางดูดซับที่มีลักษณะเด่นในด้านการสามารถดัดแปลงเพิ่มเติมคุณสมบัติของพื้นผิวได้ง่าย โดยตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกตสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งแบบรูพรุนและแบบอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งสามารถดัดดัดหมู่ฟังก์ชันให้เหมาะสมต่อการดูดซับ ทำให้ตัวกลางดูดซับประเภทนี้มีสมบัติการคัด เลือกการดูดซับสูง ทำให้ได้ความบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตที่ถูกดูดซับและชะละลายนำกลับออกมาสูงขึ้น ข้อมูลเกี่ยวกับกลไกและปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตสามารถนำมาใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการออกแบบพื้นผิวและพัฒนาความสามารถในการกำจัดสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตในน้ำเสียต่อไปในอนาคต นอกจากนี้การเพิ่มสมบัติซูเปอร์ฟาราแมกเนติกในตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกตยังเป็นลักษณะเฉพาะที่สามารถช่วยในการแยกอนุภาคตัวกลางดูดซับออกจากน้ำได้ง่าย โดยใช้แรงจากสนามแม่เหล็กภายนอก

2.1 การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตโดยใช้มีโซพอร์ซิลิเกต

2.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีด้วยเครื่องมือและวิธีการต่างๆ ได้แก่ XRD, FTIR, Nitrogen Adsorption Isotherm, Elemental Analysis, Surface Charge Density เป็นต้น พบว่าสเปกตรัมของ XRD แสดงผลถึงลักษณะของโครงสร้างผลึก ที่ไม่สมบูรณ์ ของมีโซพอร์ซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการดัดหมู่อะมิโนและหมู่อะมิโน (A-HMS และ M-HMS)

ทั้งในกรณีหมู่ฟังก์ชันเดี่ยวและหมู่ฟังก์ชันคู่ ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงและ ขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของ FT-IR พบว่ามีไซพอร์สซิลิเกตทุกชนิดจะมีสเปกตรัมของ O-H Stretching ที่ความยาวคลื่น $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสามารถบ่งชี้ถึงหมู่ซิลานอล (Si-OH) โดยจะเห็นได้ชัดในกรณีของ HMS ธรรมดา ส่วน A-HMS จะพบ N-H Stretching สามารถบอกถึง การมีอยู่ของหมู่เอมีโนได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์เพื่อยืนยันการมีอยู่ของหมู่เอมีโนและเมอร์แคปโตได้อีกด้วย

2.1.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท

การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของมี ไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆพบว่า ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) สามารถดูดซับสารเพอร์ฟลูออโรออกเทนซัลโฟเนต (PFOS) และกรดเพอร์ฟลูออโรออกทานอิก (PFOA) ได้รวดเร็วที่สุด ตามด้วยตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่ต่อติดหมู่เมอร์แคปโต (M-HMS) ปฏิบัติการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการ ปฏิกริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo-Second Order) ซึ่งอาจบ่งชี้ได้ว่าปรากฏการณ์การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของมีไซพอร์สซิลิเกตทุกชนิดเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเพียงชั้นเดียวและอาจมีการดูดซับแบบเคมีร่วมอยู่ด้วยในขั้นตอนการดูดซับ

2.1.3 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างรูพรุนต่อความสามารถในการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท

PAC มีประสิทธิภาพในการดูดซับสาร PFCs สูงสุดเนื่องจากมีความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชันและพื้นที่ผิวสูง ตัวกลางดูดซับที่ต่อติดด้วยหมู่เอมีโนให้ประสิทธิภาพการดูดซับมากกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น พันธะไฮโดรเจน และแรงประจุทางไฟฟ้าเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับสาร PFCs บนตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกต โครงสร้างรูพรุนชนิดไมโครพอร์ส (ซีโอไลต์ NaY และ HY) มีขนาดเล็กเกินกว่าที่สาร PFCs จะแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ทำให้มีประสิทธิภาพการดูดซับ PFCs น้อยกว่าโครงสร้างรูพรุนชนิดมีไซพอร์ส ประสิทธิภาพการดูดซับ PFCs มีความสัมพันธ์กับค่าพีเอช และไอโซเทอมการดูดซับจากการทดลองสามารถจำลองโดยสมการไอโซเทอมชนิดฟรุนดลิชได้ดี

2.1.4 ผลกระทบของโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทต่อความสามารถในการดูดซับ

การดูดซับสารเพอร์ฟลูออโรออกเทนซัลโฟเนต (PFOS) มีประสิทธิภาพมากกว่ากรดเพอร์ฟลูออโรออกทานอิก (PFOA) ซึ่งสอดคล้องกับความสามารถการละลายน้ำของสารทั้งสองชนิด

2.1.5 การนำกลับของสารประกอบเพอร์ฟลูออริเนตและผลของการชะละลายต่อประสิทธิภาพการดูดซับที่นำกลับมาใช้ใหม่

การดูดซับสาร PFOS ของตัวกลางดูดซับชนิดมี ไฮโดรฟอสซิลิเกต (HMS) นั้นสามารถสกัดสาร PFOS กลับมาใช้ใหม่โดยใช้แอลกอฮอล์ได้มากที่สุดที่อัตราส่วนน้ำ : แอลกอฮอล์ที่ 5:5 ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าการนำกลับสารของ PAC

การสกัดซ้ำโดยใช้ตัวทำละลายนั้นพบว่าไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFOS ในตัวกลางดูดซับชนิด HMS ที่ดูดติดด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) อย่างมีนัยสำคัญ ปฏิกริยา hydrolysis ในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFOS ของ HMS ที่ดูดติดด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีค่าลดลงถึง 30% ประสิทธิภาพการดูดซับของ PAC ที่นำกลับมาใช้ใหม่พบว่ามีประสิทธิภาพลดลงถึง 21% เมื่อเปรียบเทียบกับ PAC บริสุทธิ์

2.2 การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออริเนตโดยใช้อุณหภูมิที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

การดูดซับสารเพอร์ฟลูออโรออกเทนซัลโฟเนต (PFOS) มีประสิทธิภาพมากกว่ากรดเพอร์ฟลูออโรออกทาโนอิก (PFOA) บนตัวกลางดูดซับชนิด อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก 4 ชนิด ได้แก่ อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่เคลือบผิวด้วยซิลิกา (SCP), อนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการดูดติดด้วยหมู่เอมีโน (A-SCP), อนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วย ซิลิกาและทำการดูดติดด้วยหมู่เมอร์แคปโต (M-SCP) รวมถึง อนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการดูดติดด้วยหมู่อัลคิล (OD-SCP) เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงสามารถสรุปได้ดังนี้

2.2.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะกลม พื้นผิวเรียบและมีขนาดใกล้เคียงกัน โดยที่การดูดติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวไม่ได้มีผลต่อพื้นที่ผิวของอนุภาค

2.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออริเนต

ตัวกลางดูดซับ SCP ทุกชนิดมีความสามารถในการดูดซับ PFOS ได้สูงกว่า PFOA ซึ่งเกิดจากขนาดโครงสร้างโมเลกุลและความสามารถในการละลายน้ำที่แตกต่างกันของสารทั้งสองชนิดเป็นปัจจัยสำคัญ ตัวกลางดูดซับทุกชนิดเข้าสู่จุดสมดุลการดูดซับที่เวลาประมาณ 10 ชั่วโมง โดยการดูดซับสามารถใช้แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) มาอธิบายอัตราการดูดซับได้ดี

2.2.3 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันต่อความสามารถในการดูดซับสารประกอบ เพอร์ฟลูออรีเนท

การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทบนพื้นผิวแบบชอบน้ำ ได้แก่ หมู่ฟังก์ชันซิลานอล (Si-OH) และหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (Si-NH₂) มีโอกาสในการเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นได้ ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่าการดูดซับบนพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำ ในขณะที่การดูดซับบนพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ PFOS เพิ่มขึ้น โดยที่ M-SCP จะมีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า OD-SCP เล็กน้อยที่ความเข้มข้นต่ำๆ เนื่องจากมีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิลของ PFOS ได้ แต่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับ PFOS บนพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ของ OD-SCP จะมีเพิ่มมากขึ้นอย่างชัดเจน

ในการทดลองหาประสิทธิภาพการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด (SCPs) พบว่าแรงทางประจุมีผลส่งเสริมประสิทธิภาพการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับที่มีพื้นผิวแบบชอบน้ำ โดยมีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุดที่พีเอช 5 ที่มีพื้นผิวเป็นประจุบวก ส่วนตัวกลางดูดซับทุกชนิดสามารถดูดซับ PFOS ได้ดีที่พีเอช 9 ยกเว้น SCP ที่มีความสามารถในการดูดซับสูงที่พีเอช 7 ส่วนตัวกลางดูดซับที่มีพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำมีประสิทธิภาพการดูดซับขึ้นอยู่กับแรงแวนเดอร์วาลส์เป็นหลัก

2.2.4 การคัดแยก อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ออกจากน้ำเสียด้วย แรงแม่เหล็ก

แรงหลักที่ส่งผลต่อการตกตะกอนของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทั้งชนิดชอบน้ำ (SCP) และชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP) มีผลต่อการส่งเสริมให้เกิดการตกตะกอนของ SCPs เร็วขึ้น ในขณะที่ M-SCP มีสมบัติความไม่ชอบน้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญมากกว่าอิทธิพลทางประจุในน้ำ จึงทำให้การเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชไม่มีผลต่อการตกตะกอนอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ การดูดซับสาร PFOS ไว้บนพื้นผิวและการเพิ่มความเข้มข้นของ PFOS ทำให้ความสามารถในการตกตะกอนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทั้งสองชนิดลดลง โดยที่ SCP จะได้รับผลกระทบมากกว่า M-SCP

ตัวกลางดูดซับ SCP สามารถตกตะกอนได้ดีที่สุดที่พีเอช 2 (99.49 %) และตัวกลางดูดซับ M-SCP สามารถตกตะกอนได้ดีที่พีเอช 2-7 (>99.30 %) ความขุ่นที่เหลือในน้ำน้อยกว่า 6 NTU ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงการใช้งานจริง M-SCP สามารถทำงานในสภาวะปกติ (พีเอช 5-7)

3. วัตถุประสงค์

- 3.1 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับชนิดซิลิกาเกิดทั้งชนิดรูพรุนและชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง
- 3.2 ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวและโครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับต่อประสิทธิภาพ การดูดซับ สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท ของตัวกลางดูดซับชนิดซิลิกาเกิดเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง
- 3.3 ศึกษาผลของโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทชนิดต่างๆต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดซิลิกาเกิดแบบต่างๆ
- 3.4 ศึกษาผลของพีเอชต่อ ประสิทธิภาพการดูดซับ สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับชนิดซิลิกาเกิด
- 3.5 ศึกษาประสิทธิภาพในการฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับ ด้วยการชะละลาย และการนำกลับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของตัวกลางดูดซับชนิดซิลิกาเกิดทั้งที่มีการดูดซับหมู่ฟังก์ชันและไม่มีการดูดซับหมู่ฟังก์ชัน
- 3.6 ศึกษาประสิทธิภาพการแยกตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคนาโนที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกออกจากน้ำเสียด้วยแรงแม่เหล็ก

4. วิธีการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

4.1.1 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต (Hexagonal Mesoporous Silicate, HMS) (Punyapalakul P. and Takizawa S., 2004)

4.1.1.1 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตพื้นฐาน

การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต จะทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง โดยผ่าน Neutral synthesis pathway (S^{I^0}) ใช้สารอนินทรีย์ที่เป็นกลางและสารลดแรงตึงผิวประเภทที่ไม่มีประจุ เช่น เอมีนปฐมภูมิ มิ เป็นสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยอาศัยพันธะไฮโดรเจนระหว่างสารเอมีนปฐมภูมิและสารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้แก่ โดเดซิลามีน และ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตตามลำดับ โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมด้วย รายละเอียดดังต่อไปนี้ (Tanev และคณะ, 1995)

- 1) ผสมโดเดซิลามีนจำนวน 0.27 โมล เอทานอลจำนวน 9.09 โมล และน้ำจำนวน 29.6 โมล โดยการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที
- 2) เติมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตจำนวน 1 โมล ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา ในสภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3) กรองแล้วทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆ

4.1.1.2 การปรับปรุงพื้นผิวโดยการแทนที่ด้วยไททาเนียม (Ti-HMS)

เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตที่มีการแทนที่ด้วยไททาเนียม (Ti-HMS) สังเคราะห์ขึ้นตามวิธีของ Tanev และคณะ (1994) ทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตธรรมดาแต่จะมีการเติมไททาเนียมลงไป สารเคมีที่ใช้คือ เตตระไอโซโพรพิลออร์โทไททาเนต ผสมกับเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ในอัตราส่วน 100 ต่อ 1 แล้วจึงนำส่วนผสมนั้นไปผสมกับโดเดซิลามีน น้ำและเอทานอล

4.1.1.3 การปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บน HMS

4.1.1.3.1 aminopropyltriethoxysilane (APTES)

การสังเคราะห์ 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) หรือ A-HMS โดยมีวิธีการสังเคราะห์มีดังต่อไปนี้

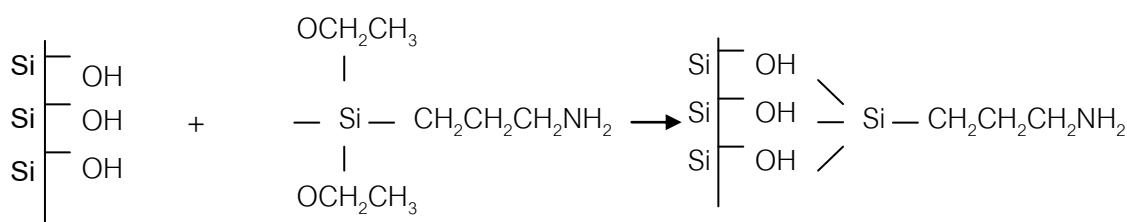
- 1) ผสมโดเดซิลามีนจำนวน 0.25 โมล เอทานอลจำนวน 10.25 โมล และน้ำจำนวน 50 โมล โดยการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที

2) เติมเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตจำนวน 1 โมล ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที

3) แล้วเติม 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)

4) ปั่นกวนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 20 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองแล้วทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5) ทำการกำจัดออกแกโนไซเลนและสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ด้วยเอทานอลเป็นเวลา 72 ชั่วโมง จะเกิดหมู่อะมิโนขึ้นในตำแหน่งที่ชอบน้ำของตัวดูดซับ



รูปที่ 4.1 Silanization reaction ของ 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) และ HMS (A-HMS)

4.1.1.2.2 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS)

การสังเคราะห์ 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) หรือ M-HMS โดยมีวิธีการสังเคราะห์มีดังต่อไปนี้

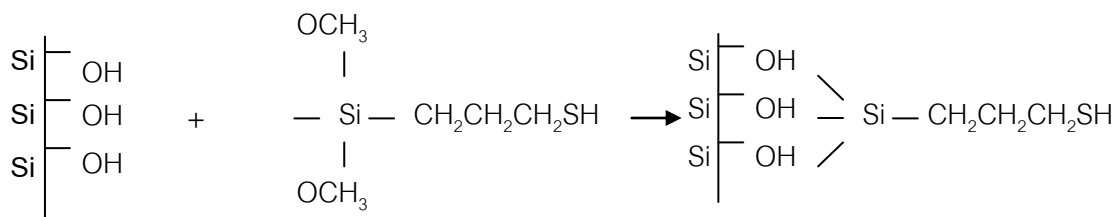
1) ผสมไตรเอทิลามีนจำนวน 0.25 โมล เอทานอลจำนวน 10.25 โมล และน้ำจำนวน 50 โมล โดยการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที

2) เติมเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตจำนวน 1 โมล ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที

3) แล้วเติม 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) แล้วผสมให้เข้ากัน

4) ปั่นกวนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 20 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองแล้วทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

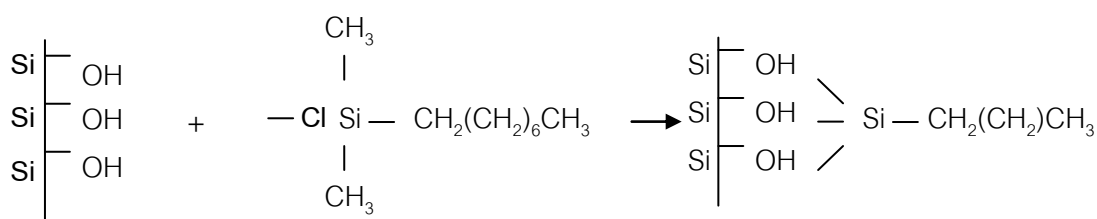
5) ทำการกำจัด organosilane และสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ด้วยเอทานอลเป็นเวลา 72 ชั่วโมง จะเกิดหมู่เมอร์แคปโตขึ้นในตำแหน่งที่ไม่ชอบน้ำของตัวดูดซับ



รูปที่ 4.2 Silanization reaction ของ 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) และ HMS (M-HMS)

4.1.1.3.2 Dimethyloctylchlorosilane

- 1) นำ HMS 0.5 กรัมอบด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 2) ละลาย 0.5 กรัม ไดเมทริลออกทิลคลอโรไซด์ลงใน โทลูอีน 30 มิลลิลิตร
- 3) จากนั้นนำ HMS ที่เตรียมไว้มาผสม กวนให้เข้ากัน
- 4) กวนผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการกรองด้วยกระดาษกรอง และล้างด้วยโทลูอีน แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส
- 5) จะเกิดหมู่ฟังก์ชันไดเมทริลออกทิลคลอโรไซด์ขึ้นตรงตำแหน่งที่ไม่ชอบน้ำของตัวดูดซับ



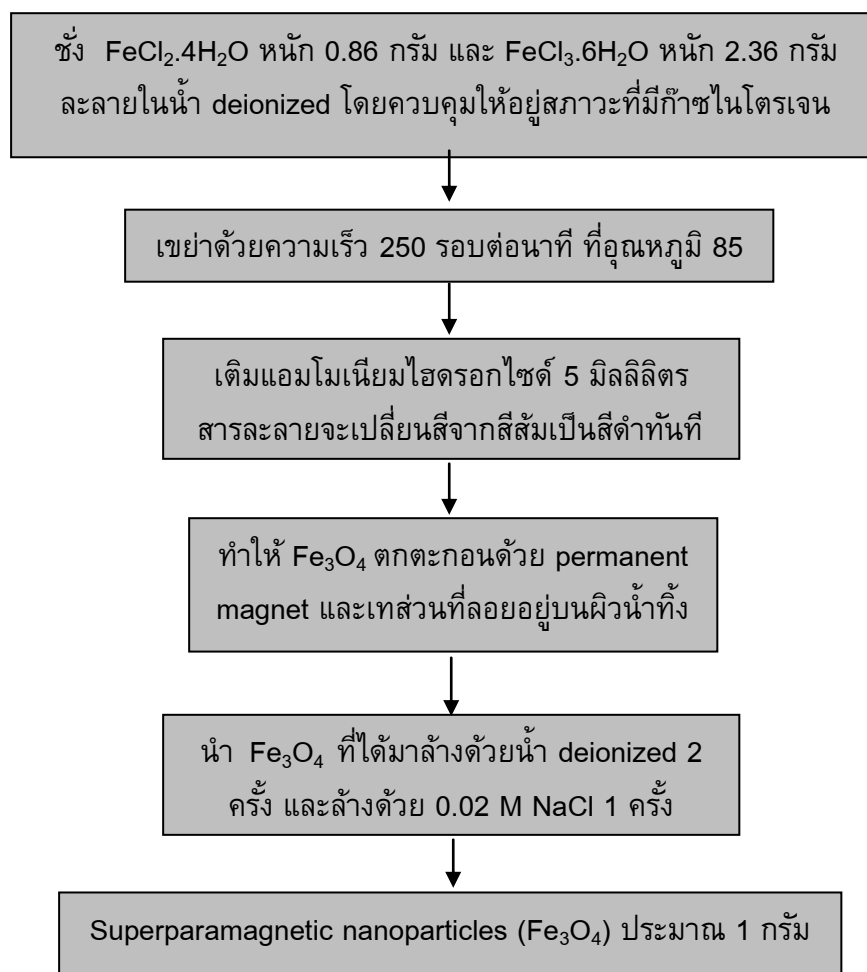
รูปที่ 4.3 Silanization reaction ของ Dimethyloctylchlorosilane และ HMS (OD-HMS)

4.1.2 การสังเคราะห์อนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

4.1.2.1 การเตรียม Superparamagnetic nanoparticles

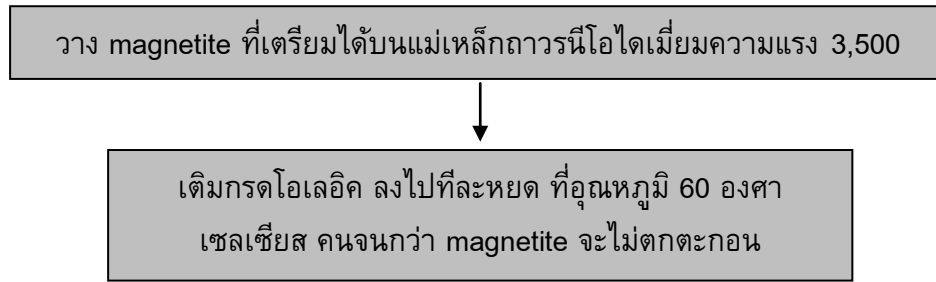
เตรียมด้วยวิธี co-precipitation เป็นการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ร่วมกัน ภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง จะทำให้เกิดเป็น Fe_3O_4 โดยที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญ ซึ่งใช้อัตราส่วนโมล $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 และต้องมีการควบคุมให้อยู่สภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจนเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมอย่างละเอียด (Kim

และคณะ, 2006; Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004; Ma, Guan และ Liu, 2006) ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ขั้นตอนการเตรียม Superparamagnetic nanoparticles ชนิด magnetite (Fe_3O_4)

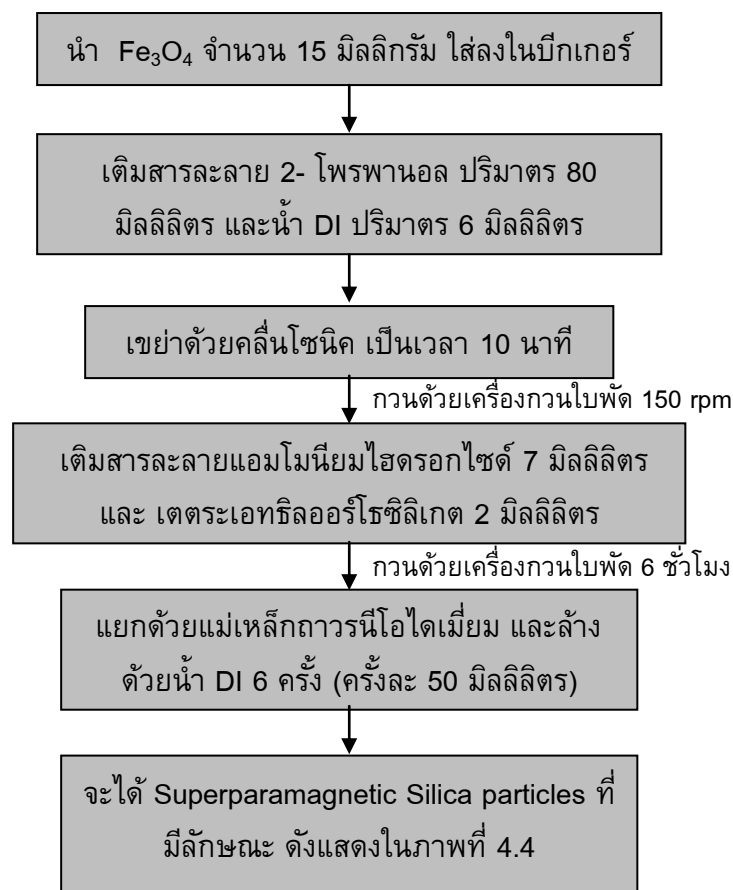
เนื่องจาก Fe_3O_4 ที่เตรียมได้จากวิธีการข้างต้นจะเกิดการรวมตัว (aggregation) กันจึงต้องมีการเติมกรดไขมัน (oleic acid) เพื่อให้ magnetite เกิดการกระจายตัวที่ดี ซึ่งมีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 4.5



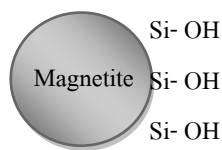
รูปที่ 4.5 วิธีการป้องกันการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาค magnetite (Fe_3O_4)

4.1.2.2 การเตรียม Superparamagnetic silica-coated particles (SCP)

การเคลือบอนุภาค magnetite (Fe_3O_4) ด้วยซิลิกา (หมู่ซิลานอล) โดยมีขั้นตอน (Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004) ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ขั้นตอนการเตรียม Superparamagnetic Silica particles (SCP)

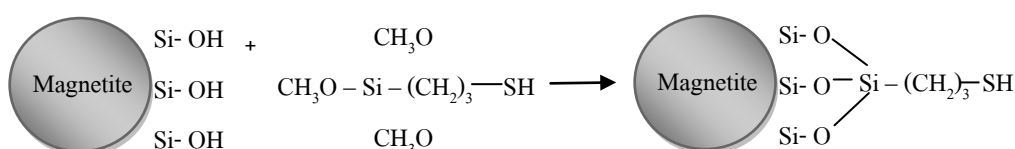


รูปที่ 4.7 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic silica-coated particles (SCP) (หมู่ซิลานอล)

4.1.2.3 การต่อติดหมู่ฟังก์ชันเมอร์แคปโตที่ผิว อนุภาคเคลือบซิลิกา ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic mercaptosilane silica coated particle; M-SCP) (ดัดแปลงจาก Liu, Ma และคณะ, 2004)

การต่อติดหมู่ฟังก์ชันเมอร์แคปโตที่ผิวอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก มีขั้นตอนการเตรียม ดังนี้

1. ชั่ง อนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ที่เตรียมได้จำนวน 0.5 กรัม เติมน้ำ 25 มิลลิลิตร
2. เติม 2.5 มิลลิลิตร ของ 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane ในเมทานอล 250 มิลลิลิตร
3. ผสมด้วยคลื่นโซนิค 30 นาที
4. เติม glycerol 150 มิลลิลิตร
5. ใส่สารผสมลงใน three-necked flask ขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนใบพัด
6. ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 85-90 องศาเซลเซียส เขย่าเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
7. ล้างด้วยน้ำ DI 3 ครั้ง และสารละลายเมทานอล 2 ครั้ง
8. ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะสุญญากาศ

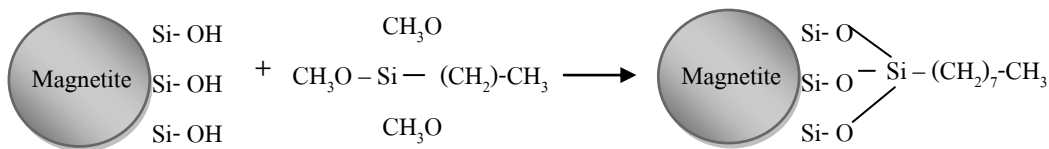


รูปที่ 4.8 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาคเคลือบซิลิกา ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (หมู่เมอร์แคปโต)

4.1.2.4 การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอัลคิลที่ผิวของ อนุภาคเคลือบซิลิกา ที่มีสมบัติ ซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic silica alkyl-silane particles; OD-SCP) (ดัดแปลงจาก Ma และคณะ, 2003)

การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอัลคิลที่ผิวอนุภาคเคลือบซิลิกา ที่มีสมบัติ ซูเปอร์พาราแมกเนติก มีขั้นตอนการเตรียม ดังนี้

1. ชั่งอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ที่เตรียมได้ จำนวน 0.5 กรัม นำมาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. นำอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ที่เตรียมได้จากข้อ 1) มาผสมกับ สารละลายที่ผสมระหว่าง 0.5 กรัมของ n -Octyldimethylchlorosilane ใน โทลูอีน 30 มิลลิลิตร
3. กวนผสมที่อุณหภูมิห้อง และควบคุมการระเหยโดยใช้อุปกรณ์ เครื่องกลั่นแบบซอกเลต (Soxhlet) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. กรองแยกตัวกลางดูดซับออก และล้างด้วยโทลูอีนหยาบๆ อีกครั้ง
5. นำแยกตัวกลางดูดซับไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ประมาณ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.9 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาคเคลือบซิลิกา ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (หมู่อัลคิล)

4.1.3 การเตรียม NaY-zeolite and HY-zeolite (Soonglerdsongpha, 2006)

NaY-zeolite ถูกทำให้สามารถใช้งานได้ด้วยอุณหภูมิ ซึ่งมีการเตรียมตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) นำ NaY-zeolite ใส่ขามระเหย จากนั้นนำเข้าเตาเผา ทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 3 ชั่วโมง

HY-zeolite ถูกเตรียมโดยการแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออนของ NaY-zeolite ด้วยแอมโมเนียมไอออน ตามขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) เติมแอมโมเนียมไนเตรตในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 1:20
- 2) กวนผสมให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 3) จากนั้นกรองด้วยกระดาษกรองแล้วล้างด้วยน้ำมีลลิ-คิว (18.2 มิลลิโอม)

2 รอบ

4) ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเผาเอาสารที่ไม่ต้องการออกที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

การศึกษสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ ตัวกลางดูดซับ แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนข้างต้น ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ

พารามิเตอร์	เครื่องมือ / วิธีการวิเคราะห์
โครงสร้างผลึก	X-ray Diffractometer
พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน	BET Isotherm
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	Fourier Transform Infrared (FT-IR)
ปริมาณธาตุองค์ประกอบ ไนโตรเจน และซัลเฟอร์	Elemental Analysis
ประจุบนพื้นผิว	Acid-base Titration
ลักษณะพื้นผิว	Scanning Electron Microscope (SEM)

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) Diffractometer; Bruker AXS Model D8 ที่ scanning rate $1,000 \text{ deg min}^{-1}$ ในช่วง $0.35^\circ - 6.0^\circ (2\theta)$

4.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน

ทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน โดยใช้ไอโซเทอร์มการดูดซับของไนโตรเจน โดยเครื่อง Autosorb-1 Quantachrome automatic volumetric sorption analyzer ที่ 77 เคลวิน ก่อนทำการวิเคราะห์นำตัวอย่าง 0.05 กรัมไปใส่อากาศที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆที่อาจจะ

อยู่บนพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) คำนวณโดยใช้สมการของ Brunner-Elmer-Teller (BET) โดยใช้ข้อมูลไอโซเทอร์มการดูดซับของไนโตรเจน ขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุน (V_p) สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Barrett-Joyner-halenda (BJH)

4.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยเครื่อง Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy Nicolet Impact 410 โดยใช้ KBr ในการเตรียมตัวอย่าง โดยจะนำตัวอย่างไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเพื่อลดผลกระทบจากการรบกวนที่เกิดจากความชื้น อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีจะใช้ช่วงสเปกตรัม 400 - 4000 cm^{-1}

4.2.4 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบ

4.2.4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจน

ปริมาณไนโตรเจน สามารถ วิเคราะห์ได้โดยเทคนิคการดูดซับ อัลตราไวโอเลต (UV Adsorption Technique) ตัวกลางดูดซับจะถูกย่อยโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ในสถานะที่เป็นเบส โดยมีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1) เติมน้ำโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) จำนวน 3 กรัม ลงในสารละลายที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม จำนวน 100 มิลลิลิตร สารละลายนี้ควร เตรียมใหม่ทุกครั้ง

2) สารละลายมาตรฐานเข้มข้น 0.1 มิลลิกรัมไนโตรเจน/มิลลิลิตร เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน เตรียมโดย เติมน้ำ KNO_3 ที่อบแห้งแล้วจำนวน 0.722 กรัม ละลายด้วยน้ำดีไอออไนซ์ แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

3) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1+500) เตรียมโดยผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 1 มิลลิลิตร ลงในน้ำดีไอออไนซ์จำนวน 500 มิลลิลิตร และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1+16) เตรียมโดยผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 1 มิลลิลิตร ลงในน้ำดีไอออไนซ์จำนวน 16 มิลลิลิตร

4) วิเคราะห์โดยนำตัวกลางดูดซับจำนวน 50 มิลลิกรัม ใส่ในขวดแก้ว แล้วเติมน้ำดีไอออไนซ์จำนวน 50 มิลลิลิตร เติมน้ำสารละลายผสมในข้อ 1 จำนวน 10 มิลลิลิตร ย่อยในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

5) จากนั้นนำตัวอย่างไปกรอง เก็บส่วนที่กรองได้จำนวน 25 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1+16) จำนวน 5 มิลลิลิตร เพื่อปรับพีเอชให้ได้ประมาณ 2-3 แล้วนำตัวอย่างใส่ลงในหลอด colorimetric ขนาด 50 มิลลิลิตร

6) เจือจางตัวอย่างด้วยน้ำดีไอออไนซ์จนได้ปริมาตรเท่ากับ 50 มิลลิลิตร แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 220 นาโนเมตร

7) ทำแบลงค์โดยเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1+500) จำนวน 5 มิลลิลิตร ลงในน้ำดีไอออไนซ์ แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 50 มิลลิลิตร จากนั้นจึงนำไปวัดด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer เช่นเดียวกัน

8) การสร้างกราฟมาตรฐานสามารถทำได้ โดยใช้สารละลายในข้อ 2 จำนวน 10 มิลลิลิตร แล้วเจือจาง 10 ครั้ง โดยใช้ปริมาตรเท่ากับ 100 มิลลิลิตร จากนั้นใช้สารละลาย 1-15 มิลลิลิตร ที่เหลืออยู่ซึ่งเข้มข้น 0.01 มิลลิกรัมไนโตรเจน /มิลลิลิตร เทใส่ลงในหลอด colorimetric แต่ละหลอด แล้วเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1+500) จำนวน 5 มิลลิลิตร ลงทุกหลอด ปรับปริมาตรให้เป็น 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำดีไอออไนซ์ จากนั้นจึงนำไปวัดด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 220 นาโนเมตร

ข้อมูลที่ได้จะถูกเขียน เป็นกราฟระหว่างค่าปริมาณของไนโตรเจนทั้งหมด กับค่า UV-adsorbance ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดในหน่วยมิลลิกรัม /กรัม สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\text{ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด} = [(a \times (60/25))/ b]$$

เมื่อ a คือ ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน และ b คือ ปริมาณของสารตัวอย่าง

4.2.4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์

ปริมาณของซัลเฟอร์วิเคราะห์โดยเครื่อง Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) โดยวิธีต่อไปนี้

1) นำสารตัวกลางดูดซับไปย่อยในตู้ไมโครเวฟ โดยใช้สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 65% จำนวน 7 มิลลิลิตร และ สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 40% จำนวน 2 มิลลิลิตร

2) ตั้งค่าอุณหภูมิเท่ากับ 240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที และตั้งเวลาให้รอไว้ 20 นาที

3) หลังจากนั้น ให้นำเย็นจนกระทั่งสารละลายมีอุณหภูมิเท่ากับ อุณหภูมิห้อง กรดไฮโดรฟลูออริกจะถูกกำจัดโดยเติมกรดบอริกเข้มข้น 5% จำนวน 10 มิลลิลิตร ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-AES

4.2.5 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิว

วิเคราะห์โดยการไทเทรตกรด-เบส โดยวิธีต่อไปนี้

- 1) ใช้สารผสมของสารตัวกลางดูดซับเข้มข้น 2 กรัม/ลิตร จำนวน 20 มิลลิลิตร
- 2) แปลงค่าปริมาณสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลาร์ หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.01 โมลาร์ ที่จะเติมลงไปในแต่ละสารผสมของสารตัวกลางดูดซับเพื่อแปลงค่าพีเอชให้ต่างกัน โดยมี 1 ตัวอย่างที่ไม่มีการเติมกรดหรือเบสลงไป แต่ละตัวอย่างจะถูกเจือจางด้วยน้ำดีไอออนให้ปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ 25 มิลลิลิตร

3) จากนั้นจึงปรับค่า Ionic Strength ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.01 โมลาร์ แล้วนำตัวอย่างไปเขย่าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ค่าประจุบนพื้นผิวสามารถคำนวณได้จากพีเอชของตัวอย่างที่วัดได้หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล

หลักการของการทำให้เป็นกลาง ทางการไฟฟ้า จะต้องใช้ค่าจากจุดทุกจุดที่ได้จากกราฟของการไทเทรต โดยผลรวมของประจุลบเท่ากับผลรวมของประจุบวก (Schultheness และ Spark, 1986) ดังสมการ

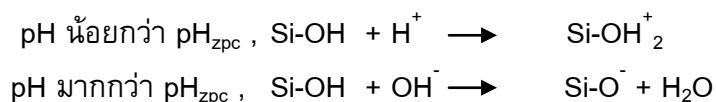
$$\text{ผลรวมของประจุบวก} = \text{ผลรวมของประจุลบ}$$

การไทเทรตจะควบคุมให้ค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ โดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล จะทำการวัดพีเอชของสารละลายและเขียนเป็นกราฟระหว่างค่าพีเอชและประจุบนพื้นผิว ซึ่งได้จากการคำนวณดังสมการ

$$\text{Surface charge (C/g)} = \{[\text{HCl}]_{\text{add}} - [\text{NaOH}]_{\text{add}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]\} \times 96500 / W$$

เมื่อ	$[\text{HCl}]_{\text{add}}$	=	ความเข้มข้นของ HCl ที่เติม (mol/l)
	$[\text{NaOH}]_{\text{add}}$	=	ความเข้มข้นของ NaCl ที่เติม (mol/l)
	$[\text{H}^+]$	=	ความเข้มข้นของโปรตอนไฮออน (mol/l) คำนวณได้จาก $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
	$[\text{OH}^-]$	=	ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน (mol/l) คำนวณได้จาก $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ และ $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$
	96500	=	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (C/mol)
	W	=	น้ำหนักของสารตัวกลางดูดซับ (g/l)

หมู่ไฮดรอกซิลจะแสดงบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็นซิลิเกต ซึ่งโปรตอนสามารถเพิ่มหรือลดไปได้ ผลของประจุบนพื้นผิวจะเปลี่ยนไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช ที่พีเอชต่ำพื้นผิวจะมีการเพิ่มโปรตอน และจะกลายเป็นประจุบวก 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

4.2.6 การวิเคราะห์หาลักษณะพื้นผิว

ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัว ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 - 25,000 เท่า

4.3 การศึกษาการดูดซับ

การศึกษาระบวนการดูดซับ PFOA และ PFOS ด้วยวิธี Total Organic Carbon (TOC) Analyzer (TOC-VCPH) ซึ่งป้องกันการรบกวนสารอินทรีย์ละลายลงในสารละลายและมีผลต่อการวัดค่า TOC ซึ่งมาจากความเข้มข้นของ PFOA และ PFOS ในสารละลาย ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมแบลนด์ด้วยน้ำ Milli-Q (Ultrapure water) และแบลนด์ของสารละลายทำการเตรียมเช่นเดียวกันแต่ไม่มีสารละลายของ PFOS และ PFOA

4.3.1 ศึกษาจลนพลศาสตร์

ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของ PFOA และ PFOS ด้วยตัวดูดซับประเภทต่างๆ ตามวิธีดังต่อไปนี้

1) ทำการดูดซับ PFOA และ PFOS แบบที่ละเท ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ด้วยตัวกลางดูดซับประเภทต่างๆ ยกเว้นที่ดูดด้วย PAC จะทำที่ความเข้มข้น PFOA และ PFOS เท่ากับ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวกลางดูดซับ 0.067 กรัม ต่อน้ำตัวอย่าง 200 มิลลิลิตร เก็บตัวอย่างที่เวลา 2, 5, 10, 30 นาที 1, 3, 5, 10, 24, 30 และ 48 ชั่วโมง

2) ทำการแปลงค่าพีเอชเท่ากับ 5, 7 และ 9 ionic strength at 0.01 โมล ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์

- 3) เขย่าตัวอย่างที่อุณหภูมิ $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ด้วยความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที
- 4) หลังจากการดูดซับ กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 และ
- 5) ทำการวัดความเข้มข้นของ PFOA และ PFOS ที่เหลืออยู่ด้วย Total Organic Carbon (TOC) Analyzer (TOC-VCPH)
- 6) นำผลการทดลองที่ได้ไปเทียบกับสมการ pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model เพื่อหาอัตราการดูดซับของ PFOA และ PFOS

4.3.2 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับ PFOA และ PFOS

ศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับประเภทต่างๆ ซึ่งมีการทดลองดังต่อไปนี้

- 1) ทำการดูดซับ PFOA และ PFOS โดยการแปลงความเข้มข้นที่ 25, 50, 75, 100, 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร แบบที่ละเท โดยคุมพีเอชที่ 7 และ ionic strength at 0.01 โมล ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์
- 2) อัตราส่วนระหว่างตัวกลางดูดซับกับน้ำตัวอย่างเท่ากับ 0.01 กรัม : 30 มิลลิลิตร ทำการเขย่าที่ $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที จนเข้าสู่สมดุล
- 3) กรองเอาตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42
- 4) ทำการวัดความเข้มข้นของ PFOA และ PFOS ที่เหลืออยู่ด้วย Total Organic Carbon (TOC) Analyzer (TOC-VCPH)
- 5) นำผลการทดลองที่ได้ไปเทียบกับสมการ Langmuir และ Freundlich Equation

4.3.3 การศึกษาผลของพีเอชต่อกระบวนการดูดซับ

ศึกษาผลของพีเอชต่อกระบวนการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับประเภทต่างๆ ดังนี้

- 1) ศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับ PFOA และ PFOS ที่พีเอช 5, 7 และ 9 โดยคุม และ ionic strength at 0.01 โมล ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์
- 2) ทำการทดลองที่ความเข้มข้น 25, 75, 100, 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ทำการทดลองแบบที่ละเท
- 3) อัตราส่วนระหว่างตัวกลางดูดซับกับน้ำตัวอย่างเท่ากับ 0.01 กรัม : 30 มิลลิลิตร ทำการเขย่าที่ $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที จนเข้าสู่สมดุล

4) ทำการวัดความเข้มข้นของ PFOA และ PFOS ที่เหลืออยู่ด้วย Total Organic Carbon (TOC) Analyzer (TOC-VCPH)

4.4 การวิเคราะห์หาปริมาณ PFOA และ PFOS

ทำการวัดความเข้มข้นของ PFOA และ PFOS โดยใช้วิธี Total Organic Carbon (TOC) Analyzer (TOC-VCPH) ซึ่งวัดสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด ทำการทดลองโดยใส่น้ำตัวอย่าง 20 มิลลิตร ในขวดที่ใช้วัด ตัวอย่างจะถูกฉีดตัวอย่างละ 50 ไมโครลิตร

4.5 การศึกษาการฟื้นฟูสภาพ

4.5.1 ประสิทธิภาพการฟื้นฟู PFOS

ในการศึกษานี้จะวัดความเข้มข้นของ PFOS ที่ถูกดูดบน HMS, PAC และ วัสดุฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำของ HMSs (M-HMS และ OD-HMS) ที่ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร PFOS ที่ถูกดูดซับบน HMS, PAC, M-HMS และ OD-HMS จะถูกสกัดด้วยตัวชะที่ผสมกับน้ำมิลลิคิว โดยเลือกเมทานอลเป็นตัวชะในการสกัด กระบวนการเก็บ PFOS ที่ถูกดูดซับแล้วบนตัวกลางดูดซับทั้ง 4 ชนิดดังนี้

- 1) อัตราส่วนระหว่างตัวชะกับน้ำมิลลิคิวเท่ากับ 10:0 ไปจนถึง 1:9
- 2) นำตัวดูดซับที่ดูดซับ PFOS ไว้ 0.10 กรัม ใส่ลงในสารละลายชะที่เตรียมไว้ คนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 3) กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 2 ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) ความเข้มข้นที่เหลือจะวัดด้วยการวิเคราะห์จำนวนเซลล์เฟอร์ ซึ่งจะวิเคราะห์ด้วย Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

ประสิทธิภาพการสกัดคำนวณจาก

$$\text{Extraction efficiency (\%)} = 100 \times q / \{W - (10^6 \times W / (S_{\max} + 1000))\}$$

เมื่อ q คือ ค่าการสกัด PFOS (mg)
 $S_{\max}$ คือ ปริมาณ PFOS ที่ถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับ
 W คือ น้ำหนักของตัวดูดซับที่ใช้

4.5.2 ผลของอัตราส่วนตัวดูดซับที่ใช้ต่อปริมาตรที่ใช้ในการสกัด ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกักเก็บ PFOS

ศึกษาผลของอัตราส่วนตัวดูดซับที่ใช้ต่อปริมาตร ที่ใช้ในการสกัด PFOS ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกักเก็บ PFOS ดังนี้

- 1) หาอัตราส่วนตัวดูดซับที่ใช้ต่อปริมาตรที่ใช้ในการสกัด PFOS บนตัวดูดซับที่เหมาะสม (w/v) จาก 250 ถึง 8,000
- 2) คนตัวอย่างที่อุณหภูมิ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 3) กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) หาอัตราส่วนที่น้อยที่สุดที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพการกักเก็บ PFOS มากที่สุด

4.5.3 ประสิทธิภาพการนำ HMS, หมู่ฟังก์ชันของ HMSs และ PAC กลับมาใช้ใหม่

ทำการเปรียบเทียบไอโซเทอร์มของการดูดซับ PFOS ของตัวดูดซับที่บริสุทธิ์ และตัวดูดซับที่ถูกสกัดแล้วนำมาใช้ใหม่ โดยการทำซ้ำ 3 ครั้ง

4.5.4 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับที่ทำการฟื้นฟูสภาพ

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับที่ทำการฟื้นฟูสภาพ เช่น คุณสมบัติทางโครงสร้าง พื้นที่ผิว โครงสร้างรูพรุน จะวัดด้วย XRD, nitrogen adsorption isotherms และ SEM

4.6 การศึกษาประสิทธิภาพการแยก อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก กออกจากน้ำเสียด้วยแรงแม่เหล็ก

4.6.1 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็ก

1. เตรียมอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์ พาราแมกเนติก ชนิดชอบน้ำ (SCP) ปริมาณ 0.2 กรัม ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ 0.1 ลิตร
2. ทดลองที่พีเอช 2, 3, 4, 5, 7, 9 และ 12 โดยที่พีเอช 4, 5, 7, 9 ควบคุมพีเอชด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และที่พีเอช 2, 3 และ 12 ควบคุมด้วยกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ และควบคุมค่า Ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. ปั่นกวนที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาทีและทำการตกตะกอนโดยแรงแม่เหล็ก โดยควบคุมความแรงของสนามแม่เหล็กเท่ากับ 3,500 เกาส์ ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส

4. วัดความขุ่นที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที
5. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวดูดซับที่เตรียมได้จากอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำเป็นอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP)

4.6.2 ผลของปริมาณของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกต่อประสิทธิภาพการแยกอนุภาคออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็ก

1. เตรียมอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ชนิดชอบน้ำ (SCP) 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 กรัม ในน้ำ DI 0.1 ลิตร
2. ควบคุมพีเอชของน้ำเสีย โดยใช้ค่าพีเอชที่มีการตกตะกอนความขุ่นดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.7.1 และควบคุม Ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. ปั่นกวนที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาทีและทำการตกตะกอนโดยแรงแม่เหล็ก โดยควบคุมความแรงของสนามแม่เหล็กเท่ากับ 3,500 เกาส์ ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
4. วัดความขุ่นที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที
5. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวดูดซับที่เตรียมได้จากอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำ เป็นอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP)

4.6.3 การศึกษาประสิทธิภาพการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็ก เมื่อมีสาร PFOS

1. เตรียมอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ชนิดชอบน้ำ (SCP) โดยใช้ปริมาณที่มีการตกตะกอนดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.7.2 ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสาร PFOS เข้มข้น 100, 200 และ 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 0.1 ลิตร
2. ควบคุมพีเอชของน้ำเสีย โดยใช้ค่าพีเอชที่ทำให้อนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกมีการตกตะกอนดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.7.1 และควบคุม Ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. ปั่นกวนที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที และทำการตกตะกอนโดยแรงแม่เหล็ก โดยควบคุมความแรงของสนามแม่เหล็กเท่ากับ 3,500 เกาส์ ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
4. วัดความขุ่นที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที
5. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวดูดซับที่เตรียมได้จากอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำ เป็นอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP)

4.6.4 การศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนของน้ำเสีย สังเคราะห์

1. เตรียมน้ำเสียความขุ่น 100 NTU โดยใช้อนุภาคความขุ่นจากดินขาว ปริมาตร 0.1 ลิตร
2. ทดลองที่พีเอช 2, 3, 4, 5, 7, 9 และ 12 โดยที่พีเอช 4, 5, 7, 9 ควบคุมพีเอชด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และที่พีเอช 2, 3 และ 12 ควบคุมด้วยกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ และควบคุมค่า Ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. ปั่นกวนด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
4. วัดค่าความขุ่นที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที

4.6.5 ผลของปริมาณอนุภาคความขุ่นต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนของ น้ำเสียสังเคราะห์

1. เตรียมน้ำเสียที่มีความขุ่นจากดินขาวที่มีความขุ่น 100, 200, 300 และ 400 NTU ปริมาตร 0.1 ลิตร
2. ควบคุมพีเอชของน้ำเสีย โดยใช้ค่าพีเอชที่มีการตกตะกอนความขุ่นดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.7.4 โดยควบคุมค่า Ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. ปั่นกวนด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
4. วัดค่าความขุ่นที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที

4.6.6 การศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่น น้ำเสียสังเคราะห์ ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

1. เตรียมอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำ (SCP) โดยใช้ปริมาณที่มีการตกตะกอนดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.7.2 ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ 0.1 ลิตร ที่มีความขุ่นที่ตกตะกอนดีที่สุดจากการทดลอง 3.3.7.5
2. ทดลองที่พีเอช 2, 3, 4, 5, 7, 9 และ 12 โดยที่พีเอช 4, 5, 7, 9 ควบคุมพีเอชด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และที่พีเอช 2, 3 และ 12 ควบคุมด้วยกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ และควบคุมค่า Ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. ปั่นกวนด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที และทำการตกตะกอนโดยแรงแม่เหล็ก โดยควบคุมความแรงของสนามแม่เหล็กเท่ากับ 3,500 เกาส์ ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
4. วัดค่าความขุ่นที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที

5. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวดูดซับที่เตรียมได้จากอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำ เป็น อนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP)

4.6.7 การศึกษาประสิทธิภาพการใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกในการกำจัดความขุ่นจากน้ำเสียที่มีสาร PFOS

1. เตรียมอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำ (SCP) โดยใช้ปริมาณที่มีการตกตะกอนดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.7.2 ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ 0.1 ลิตร ที่มีความขุ่นที่ตกตะกอนดีที่สุดจากการทดลอง 3.3.7.5 ปริมาณ PFOS ที่ทำให้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกตกตะกอนดีที่สุด จากข้อ 3.3.7.3
2. ทดลองที่พีเอช ที่ทำให้การตกตะกอนความขุ่นดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.3.7.6 และควบคุมค่า Ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. ปั่นกวนด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาทีและทำการตกตะกอนโดยแรงแม่เหล็ก โดยควบคุมความแรงของสนามแม่เหล็กเท่ากับ 3,500 เกาส์ ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
4. วัดค่าความขุ่นที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที
5. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวดูดซับที่เตรียมได้จากอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำ เป็น อนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP)

5. ผลการทดลอง

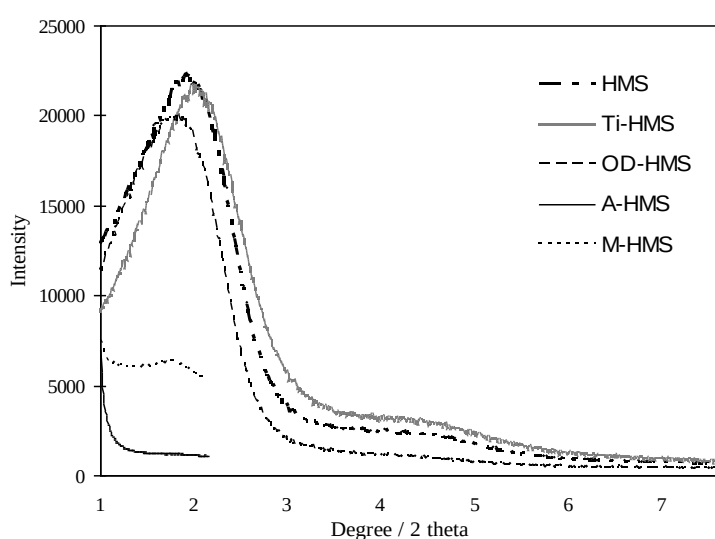
5.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมี

5.1.1 โครงสร้างรูพรุน

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาโครงสร้างรูพรุนด้วยเทคนิค XRD เฉพาะตัวกลางดูดซับชนิดมีโซพอร์ซิลิกาเท่านั้น แต่ไม่ทำการ วิเคราะห์ลักษณะของตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก เนื่องจากไม่ใช่ตัวกลางดูดซับชนิดมีรูพรุน

5.1.1.1 ตัวกลางดูดซับชนิดมีโซพอร์ซิลิกา

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกา และปรับปรุงพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา โดยการ ต่อดูดซับ ฟังก์ชันอินทรีย์ ได้แก่ หมูอะมิโน หมูเมอร์แคปโต และหมู่ออกทิล ในการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาใช้โด เดซิลามีนเป็นสารแม่แบบ และใช้เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตเป็นแหล่งของซิลิกา ส่วนการต่อดูดซับฟังก์ชันนั้นทำโดยวิธีการต่อดูดโดยตรงขณะผลึกก่อตัว (Direct co-condensation method) และวิธีการต่อดูดหลังจากกระบวนการสังเคราะห์ (Grafting method) หมูฟังก์ชันอินทรีย์ที่จะนำมาใช้เป็นหมูอะมิโน หมูเมอร์แคปโต และหมูอัลคิล คือ APTES MPTMS และ n-Octyl ตามลำดับ หลังจากสังเคราะห์ได้มีโซพอร์ซิลิกาชนิดต่าง ๆ แล้ว จะนำไปเผาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์หรือสารแม่แบบที่ตกค้าง หรือสกัดด้วยตัวทำละลาย จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี และเปรียบเทียบกับ ซีโอไลต์และถ่านกัมมันต์ชนิดผง นำ ผลการทดลองที่ได้ ไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกายภาพและเคมีและปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีน (PFCs)



รูปที่ 5.1 XRD ของ HMSs

จากรูปที่ 5.1 แสดง XRD ของ HMS ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด โดยทั่วไป มีโซพอร์ซิลิกเกตมีสเปกตรัมในช่วง $2\theta \sim 2-3^\circ$ (Peter และคณะ, 1994; Bagshaw และคณะ, 1995; Tanev และ Pinnavaia, 1996; Liu และคณะ, 2006). พบว่ามีโซพอร์สที่สังเคราะห์ได้มีสเปกตรัมที่เด่นชัดในช่วง $2\theta = 2.22^\circ$ หรือ d-spacing = 4.01 นาโนเมตร และหลังในช่วง 4.3° สเปกตรัมจะเริ่มไม่ชัดเจน หรือ d-spacing = 2.06 นาโนเมตร จากสเปกตรัมในช่วงดังกล่าวอาจแสดงได้ถึงโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมของมีโซพอร์ซิลิกเกต แต่ HMS จะมีโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมที่ไม่สมบูรณ์นัก เมื่อเปรียบเทียบกับมีโซพอร์ซิลิกเกตชนิดอื่นที่มีโครงสร้างหกเหลี่ยม เช่นเดียวกัน ส่วน XRD ของ Ti-HMS จะเลื่อนตำแหน่งไปเล็กน้อยจากของ HMS มีสเปกตรัมที่เด่นชัดในช่วง $2\theta = 2.32^\circ$ หรือ d-spacing = 3.80 นาโนเมตร และหลังในช่วง 4.3° สเปกตรัมจะเริ่มไม่ชัดเจน หรือ d-spacing = 2.06 นาโนเมตร ส่วน XRD ของ HMS ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ (OD-HMS) โดยวิธีการต่อติดหลังจากกระบวนการสังเคราะห์ (Grafting method) มีสเปกตรัมที่เด่นชัดในช่วง $2\theta = 2.12^\circ$ หรือ d-spacing = 4.16 นาโนเมตร และหลังในช่วง 4.3° สเปกตรัมจะเริ่มไม่ชัดเจน หรือ d-spacing = 2.06 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม XRD ของ HMS ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ (A-HMS และ M-HMS) พบว่าสเปกตรัมของ XRD นั้นหายไปและเลื่อนตำแหน่งไป ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ทำให้เกิดการสูญเสียโครงสร้างผลึกแบบหกเหลี่ยมไป อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับ HMS สามารถบ่งชี้ได้ว่า โครงสร้างผลึกของมีโซพอร์ซิลิกเกตที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์นั้นจะเกิดการสูญเสียหายไป เนื่องจากกระบวนการ ต่อติดโดยตรงขณะผลึกก่อตัว (Direct co-condensation method)

5.1.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุน

วิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) เป็นวิธีที่นิยมอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ชนิดผง มีโซพอร์ซิลิกเกต (HMS) มีโซพอร์ซิลิกเกตที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชัน ซีโอไลต์ NaY ซีโอไลต์ HY ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) และตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีคุณสมบัติ ซูเปอร์พาราแมกเนติก ดังแสดงในตารางที่ 5.1 และ 5.2

พื้นที่ผิวจำเพาะของ PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, NaY และ HY พบว่าเท่ากับ 980, 712, 262, 912, 476, 766, 653 และ $370 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ พื้นที่ผิวจำเพาะของ PAC สูงที่สุด นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่าการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์จะทำให้มีโซพอร์สมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการต่อติดหมู่อะมิโน ส่วนการปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยการแทนที่ด้วยโลหะไททาเนียมทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น และมีขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น

ตารางที่ 5.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุน ของถ่านกัมมันต์ชนิดผง มีโซพอร์สซิลิเกต (HMS) มีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชัน ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY

ตัวกลาง ดูดซับ	ขนาด รูพรุน (nm)	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m ² /g)	ปริมาตร ของรูพรุน (mm ³ /g)	หมู่ฟังก์ชัน	สมบัติบน พื้นผิว
HMS	2.60	712	773	ซิลานอล	ชอบน้ำ
A-HMS	3.95	262	147	อะมิโน และ ซิลานอล	ชอบน้ำ
M-HMS	2.48	912	433	ซิลานอล และ เมอร์แคปโต	ไม่ชอบน้ำ
OD-HMS	2.36	476	499	ออกทิล และ ซิลานอล	ไม่ชอบน้ำ
Ti-HMS	3.18	766	1276	ซิลานอล	ชอบน้ำ
NaY-zeolite	0.74	653	326	โซเดียมออลอน	ชอบน้ำ
HY-zeolite	0.74	370	201	กรดบรอนส เตด	ชอบน้ำ
PAC	1.90	980	276	คาร์บอนิล, ฟีนิล และอื่นๆ	ไม่ชอบน้ำ

จากตารางที่ 5.1 ขนาดรูพรุนของ PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, NaY และ HY พบว่าเท่ากับ 1.90, 2.60, 3.95, 2.48, 2.36, 3.18 และ 0.74 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า A-HMS มีขนาดรูพรุนใหญ่ที่สุด รองลงมาคือ Ti-HMS, HMS, OD-HMS, PAC, ซีโอไลต์ NaY และ ซีโอไลต์ HY ตามลำดับ PAC มีขนาดของรูพรุนเล็กที่สุด ผลการทดลองข้างต้น พบว่า HMS และ มีโซพอร์สซิลิเกตที่มีการปรับปรุงพื้นผิวนั้น มีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร บ่งชี้ได้ว่า มีโซพอร์สซิลิเกตที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้นมีโครงสร้างเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง นอกจากนี้การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์มีผลต่อขนาดรูพรุน เช่น M-HMS ที่มีหมู่เมอร์แคปโตมีขนาดรูพรุนเล็กกว่า HMS อย่างไรก็ตาม A-HMS และ Ti-HMS มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า HMS สามารถสรุปได้ว่าหมู่อะมิโนอาจเป็นสาเหตุทำให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมของผลึก ซีโอไลต์ HY เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กเช่นเดียวกับซีโอไลต์ NaY

ตารางที่ 5.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ชนิดผง

ตัวกลาง ดูดซับ	ขนาดอนุภาค (nm)	พื้นที่ผิว (m ² /g)	หมู่ฟังก์ชันบน พื้นผิว	สมบัติ บนพื้นผิว
SCP	428	58.01	ซิลานอล (Si-OH)	ชอบน้ำ
A-SCP	437	56.84	อะมิโน (-NH ₂) ซิลานอล (Si-OH)	ชอบน้ำ
M-SCP	468	67.13	เมอร์แคปโต (-SH) ซิลานอล (Si-OH)	ไม่ชอบน้ำ ชอบน้ำ
OD-SCP	550	62.66	อัลคิล (-CH) ซิลานอล (Si-OH)	ไม่ชอบน้ำ ชอบน้ำ
PAC	36,540 (ขนาด รูพรุน= 1.9)	980 (พื้นผิวภายนอก = 59)	คาร์บอกซิล ฟีนอลและอื่นๆ	ไม่ชอบน้ำ

การหาพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจน คำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการของ BET ค่าพื้นที่ผิวของ SCP, A-SCP, M-SCP และ OD-SCP มีค่าเท่ากับ 58.01, 56.84, 67.13 และ 62.66 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า การติดหมู่ฟังก์ชันไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของ SCP อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าพื้นที่ผิวกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงที่มีพื้นที่ผิวรวมสูงมาก คือ 980.46 ตารางเมตรต่อกรัม และมีพื้นที่ผิวภายนอกเท่ากับ 59.41 ตารางเมตรต่อกรัม จากการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด จะเห็นว่าการที่ถ่านกัมมันต์ชนิดผงมีพื้นที่ผิวมากน่าจะมีประสิทธิภาพในการดูดซับมลสารได้ดีกว่าตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่ทำการสังเคราะห์ขึ้น อย่างไรก็ตามการดูดซับ มลสารเกิดขึ้นได้เฉพาะกับพื้นผิวภายนอกหรือกรณีที่มลสารมีขนาดใหญ่จนไม่สามารถเข้าสู่รูพรุนภายในของถ่านกัมมันต์ได้ ประสิทธิภาพการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติ ซูเปอร์พาราแมกเนติก และถ่านกัมมันต์ชนิดผงน่าจะมีค่าใกล้เคียงกัน

5.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ HMS ชนิดต่างๆ วิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy ซึ่งสเปกตรัมที่วัดได้นั้นเกิดจากการสั่นของพันธะเคมีที่อยู่ในโมเลกุลของสารในช่วงความถี่ต่างๆ ขึ้นอยู่กับธาตุและชนิดของพันธะในการวิจัยครั้งนี้สเปกตรัมของ FT-IR ใช้เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนพื้นผิวของ ตัวกลางดูด

ชั้นที่สังเคราะห์ขึ้น และมีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อดัดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 5.2

5.1.3.1 ตัวกลางดูดซับชนิดมีโซพอร์สซิลิเกต

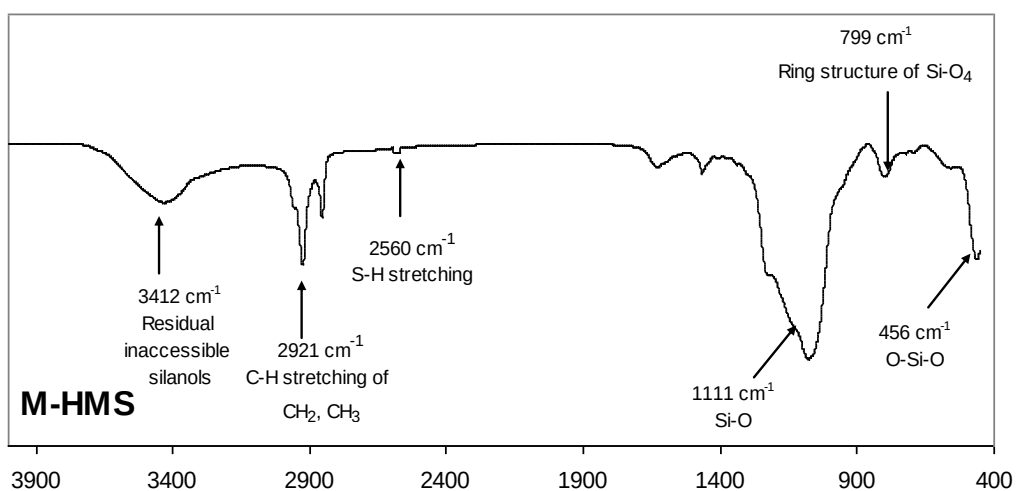
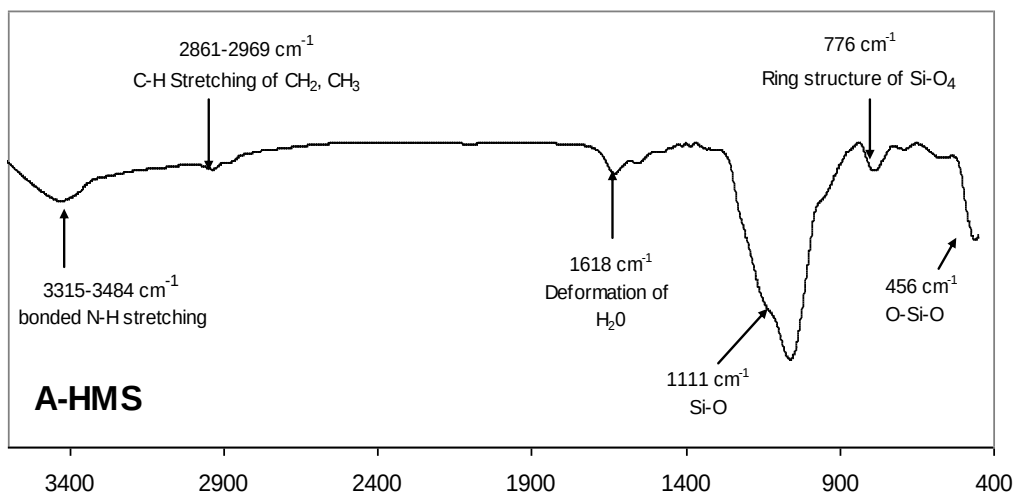
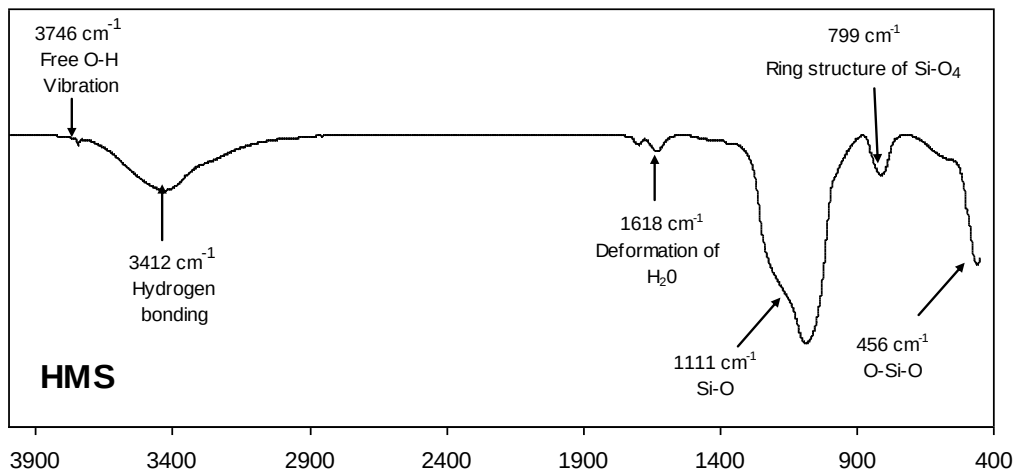
สเปกตรัม FT-IR ของ HMS และมีโซพอร์สซิลิเกตที่มีการปรับปรุงพื้นผิว มีพีกที่เด่นชัดที่ 3746 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของ O-H stretching (Partiff และคณะ, 1983) สามารถบอกได้ว่า HMS ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิว และเห็นได้ชัดว่า HMS จะมีพีกนี้เด่นชัดมากที่สุด บ่งชี้ได้ถึงการมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิวมากกว่าหมู่ฟังก์ชันอื่น หมู่ซิลานอลที่อยู่บนพื้นผิวเป็นผลให้เกิดลักษณะความชอบน้ำ

สเปกตรัม FT-IR ของ A-HMS และมีโซพอร์สซิลิเกตที่มีการปรับปรุงพื้นผิว มีพีกที่เด่นชัดอยู่ในช่วง $2861\text{-}2969\text{ cm}^{-1}$ (Brunel และคณะ, 1983) ซึ่งเป็นพีกของ CH_2 และ CH_3 ในโครงสร้างของ 3-aminopropyltriethoxy อย่างไรก็ตามพบพีกของ N-H stretching ในช่วง $3315\text{-}3484\text{ cm}^{-1}$ (Partiff และคณะ, 1983) ซึ่งจะบ่งชี้การมีอยู่ของหมู่เอมิโนบนพื้นผิวมีโซพอร์สซิลิเกตได้ อย่างไรก็ตามสมบัติความชอบน้ำบนพื้นผิวของ A-HMS ยืนยันได้ด้วยพีกในช่วง $3315\text{-}3484\text{ cm}^{-1}$ (Partiff และคณะ, 1983) ซึ่งเกิดจากพันธะไฮโดรเจนของ N-H

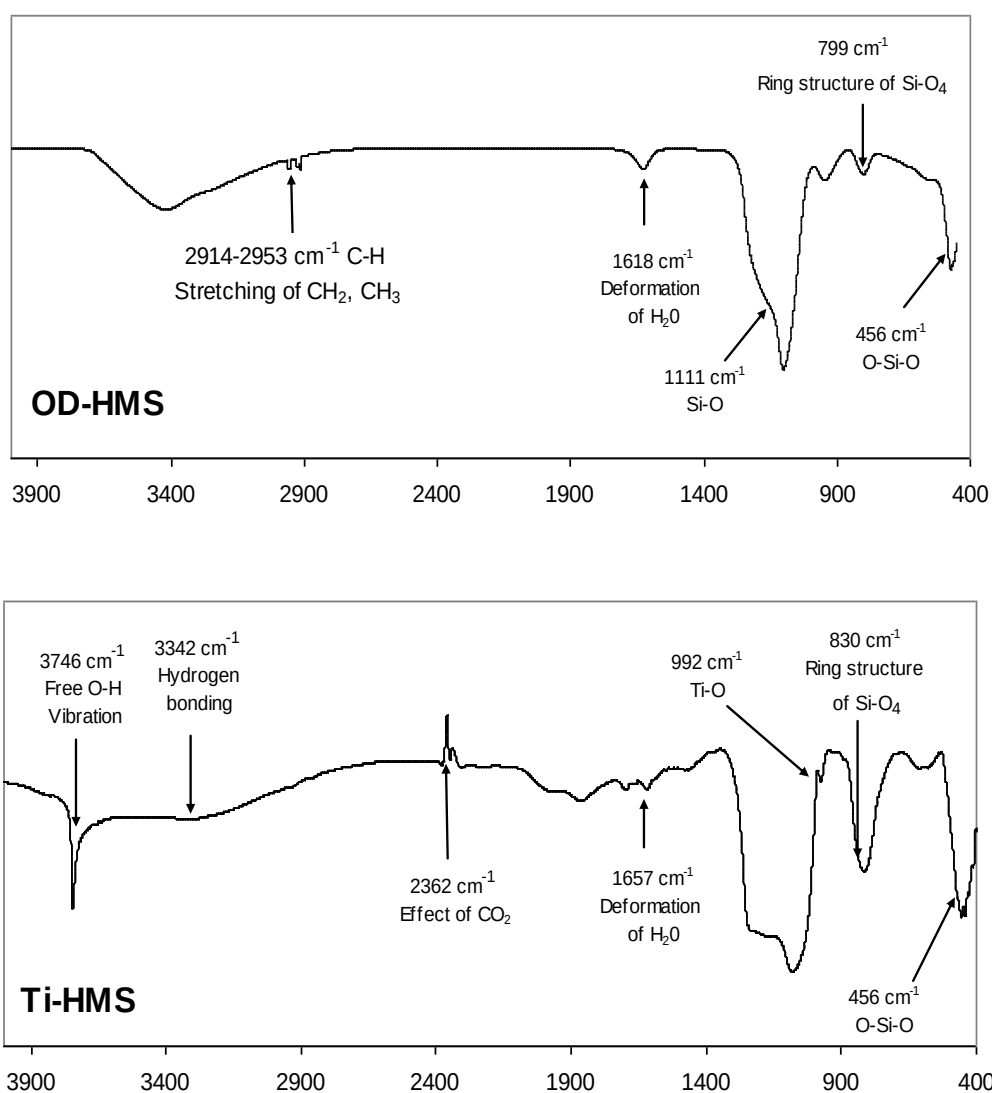
สเปกตรัม FT-IR ของ Ti-HMS มีพีกเหมือนกับ HMS ยกเว้นพีกที่ 992 cm^{-1} (Ann และคณะ, 1999; Blasco และคณะ, 1995) เนื่องจากพันธะ Ti-O พีกของ Ti-O ที่ 992 cm^{-1} นั้นใกล้เคียงกับพีกของหมู่ฟังก์ชัน Si-OH ที่ 830 cm^{-1} (Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000) และไม่สามารถแยกออกจากกันได้ ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้แนะนำว่าวิธีอื่นน่าจะเหมาะสมกว่า เช่น UV-VIS spectrophotometer และ ICP-AES พีกที่เด่นชัด 3746 cm^{-1} (Partiff และคณะ, 1983) เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลอิสระของหมู่ซิลานอลบนพื้นผิว ซึ่งบ่งชี้ถึงลักษณะความชอบน้ำของ Ti-HMS

สเปกตรัม FT-IR ของ M-HMS มีพีกที่ประมาณ 2921 cm^{-1} (Brunel และคณะ, 1995) พีกของหมู่ S-H ใน M-HMS เป็นพีกที่เล็กมาก (ประมาณ 2560 cm^{-1}) แต่สามารถใช้เพื่อบอกถึงหมู่ S-H เพราะไม่มีพีกอื่น ๆ ในบริเวณนี้ และปรากฏพีกของซิลานอลที่หลีกเลี่ยงการเข้าไม่ถึงในการทำปฏิกิริยาซิลิเลชันที่ 3412 cm^{-1} (Partiff และคณะ, 1983)

สเปกตรัม FT-IR ของ OD-HMS เป็นหมู่ที่มีพีกอยู่ระหว่าง $2930\text{-}2965\text{ cm}^{-1}$ เนื่องจาก C-H stretching ของ CH_2 และ CH_3 (Brunel และคณะ, 1995) นอกจากนี้การลดลงของพีกทั้งหมู่ไฮดรอกซิลอิสระและพันธะไฮดรอกซิลที่ 3746 cm^{-1} และ 3482 cm^{-1} (Partiff และคณะ, 1983) พิสูจน์ให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของลักษณะความไม่ชอบน้ำของ OD-HMS ซึ่งเกิดจากการต่อดัดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ dimethyloctylchlorosilane บน OD-HMS



รูปที่ 5.2 FT-IR Spectra ของตัวกลางดูดซับชนิดมีไซฟอรัลซิลิเกต



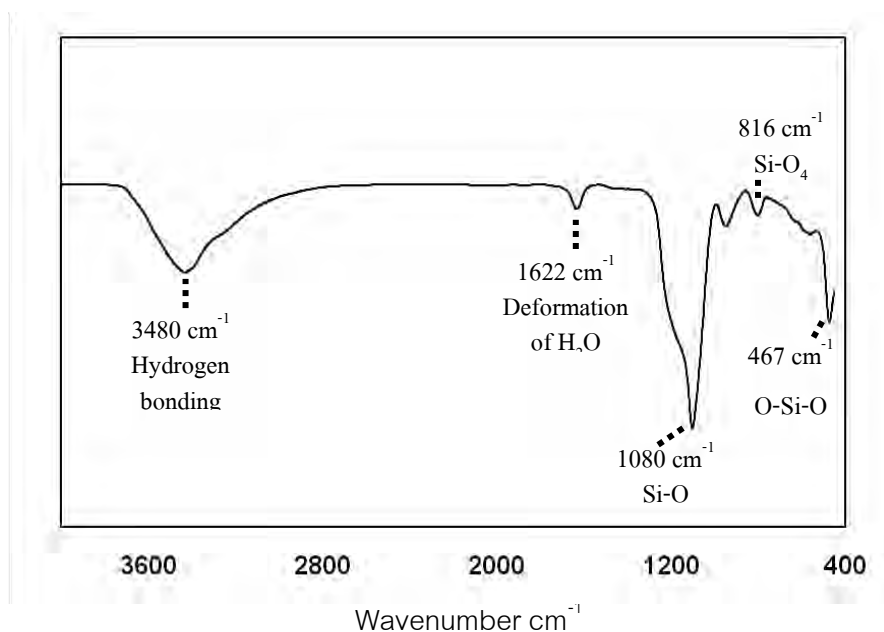
รูปที่ 5.2 (ต่อ) FT-IR Spectra ของตัวกลางดูดซับชนิดมีโซพอร์ซิลิเกต (ต่อ)

5.1.3.2 ตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

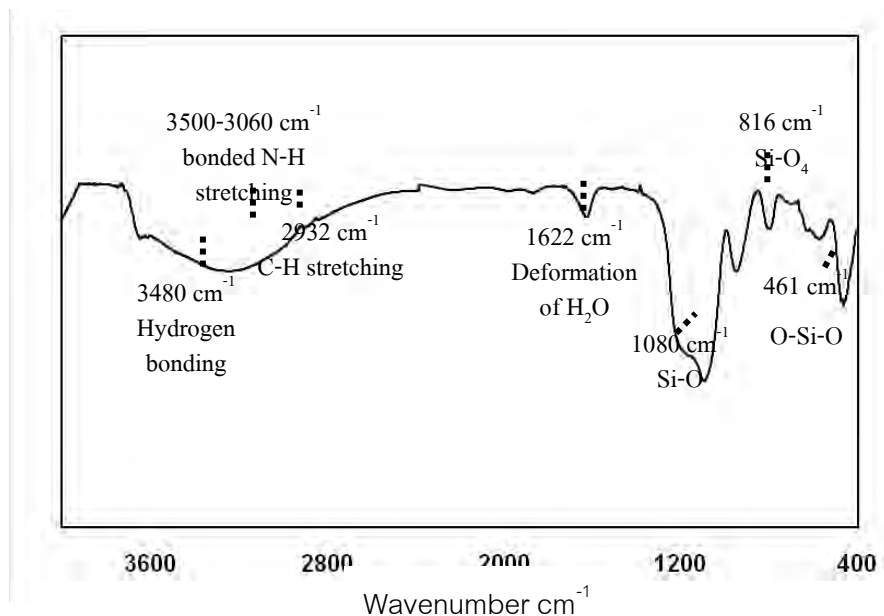
สเปกตรัม FT-IR ของการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ของตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ของ SCP, A-SCP, M-SCP และ OD-SCP แสดงดังรูปที่ 5.3-5.6

จากรูปที่ 5.3-5.6 FT-IR Spectra ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดจะมีค่า Peak ของ O-H อย่างชัดเจนที่ Wavenumber 3400-3500 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่ฟังก์ชันซิลานอลอยู่บนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ โดยเฉพาะ SCP ที่มีค่า Peak ของ O-H มากที่สุด สำหรับตัวกลางดูดซับที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ จะปรากฏค่า Peak ของ C-H stretching ที่

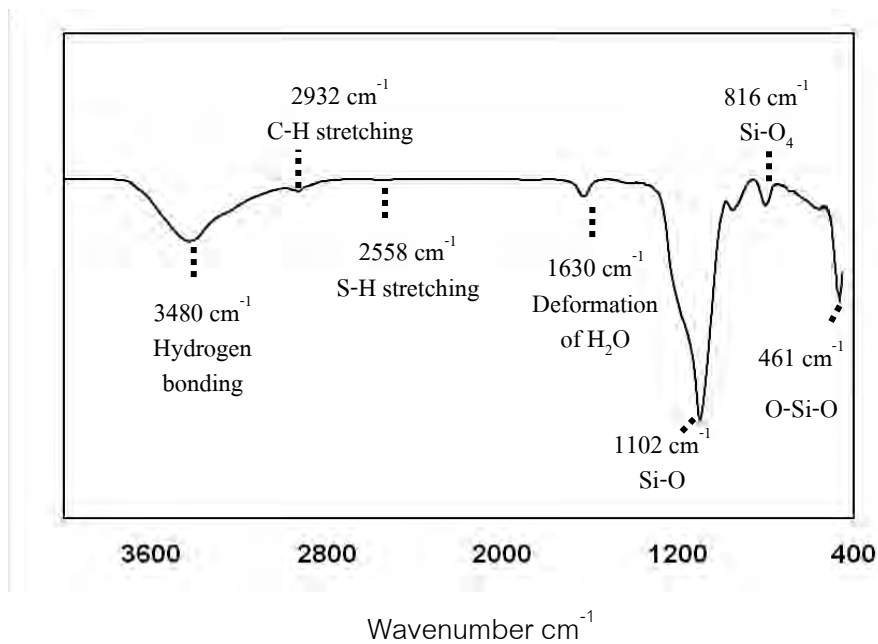
Wavenumber น้อยกว่า 3000 cm^{-1} นอกจากนี้ A-SCP ปรากฏค่า Peak ของ N-H stretching ที่ Wavenumber 3500-3060 cm^{-1} ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่ามีหมู่ฟังก์ชันอะมิโนอยู่บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ อย่างไรก็ตาม การยืนยันการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันเมอร์แคปโต (-SH) ยังไม่ชัดเจน เนื่องจากค่า Peak ของ S-H stretching มีน้อยมากที่ Wavenumber 2558 cm^{-1}



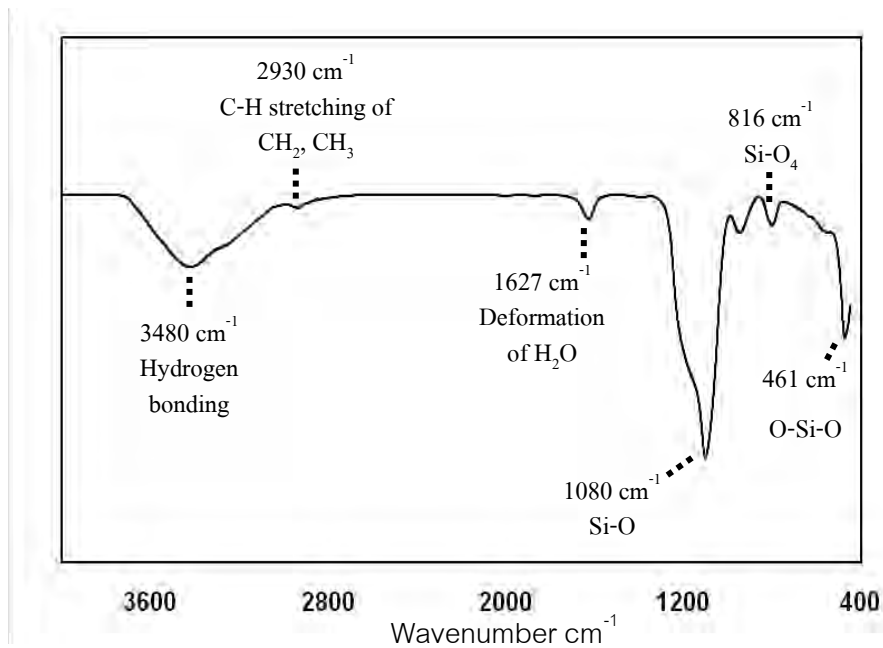
รูปที่ 5.3 FT-IR Spectra ของตัวกลางดูดซับ SCP



รูปที่ 5.4 FT-IR Spectra ของตัวกลางดูดซับ A-SCP

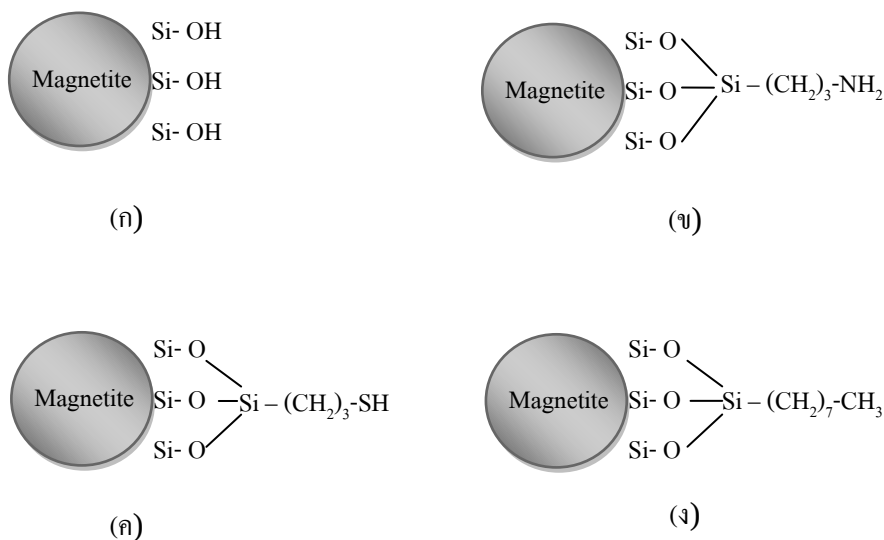


รูปที่ 5.5 FT-IR Spectra ของตัวกลางดูดซับ M-SCP



รูปที่ 5.6 FT-IR Spectra ของตัวกลางดูดซับ OD-SCP

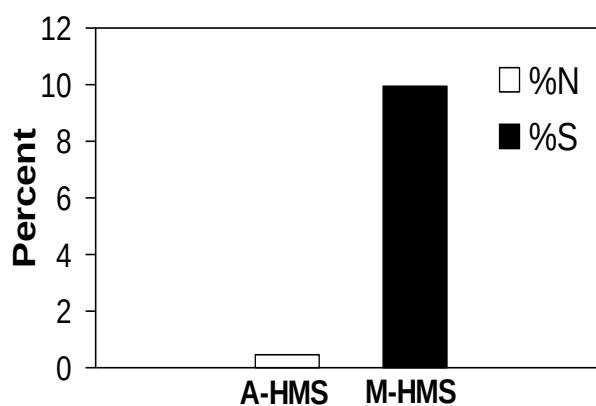
แบบจำลองโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับ อนุภาคที่มี สมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด ดังแสดงในรูปที่ 5.7



รูปที่ 5.7 หมู่ฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด
(ก) SCP (ข) A-SCP (ค) M-SCP (ง) OD-SCP

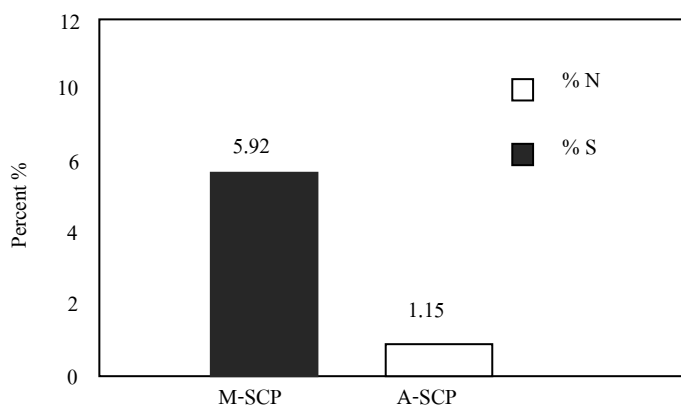
5.1.4 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุต่าง ๆ

วิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจน และซัลเฟอร์ใน A-HMS และ M-HMS โดยการใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) ในสถานะที่เป็นเบส แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrometer ส่วนการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) จากรูปที่ 5.8 พบว่า ปริมาณไนโตรเจนใน A-HMS เท่ากับ 1.48 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณซัลเฟอร์ใน M-HMS เท่ากับ 9.92 เปอร์เซ็นต์ จากผลการวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์และการวิเคราะห์ FT-IR ยืนยันได้ว่าบนพื้นผิวของ A-HMS และ M-HMS มีหมู่อะมิโนและเมอร์แคปโต ตามลำดับ



รูปที่ 5.8 ปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ (%W/W) ของ A-HMS และ M-HMS

สำหรับตัวกลางดูดซับ อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกพบว่าปริมาณไนโตรเจนของ A-SCP เท่ากับ 1.15 % และปริมาณซัลเฟอร์ของ M-SCP เท่ากับ 5.92 % ซึ่งจากการทดลองสามารถนำมาใช้ยืนยันการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและหมู่ฟังก์ชันเมอร์แคปโตจาก FT-IR ได้ ปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์แสดงดังรูปที่ 5.9



รูปที่ 5.9 ปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์บนตัวกลางดูดซับ A-SCP และ M-SCP

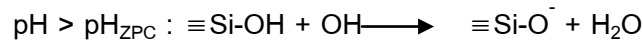
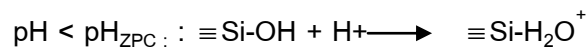
5.1.5 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิว

ประจุบนพื้นผิวของ ตัวกลางดูดซับ ชนิดต่าง ๆ นั้น วิเคราะห์ได้จากการไทเทรตกรด-เบส โดยในการไทเทรตจะควบคุมให้ค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ โดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล จะทำการวัดพีเอชของสารละลายและเขียนเป็นกราฟระหว่างค่าพีเอชและประจุบนพื้นผิว

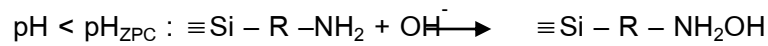
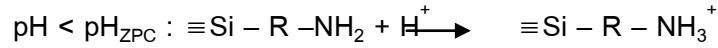
ความหนาแน่นของ ประจุบนพื้นผิวของ PAC, HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY แสดงดังรูปที่ 5.10-5.11 แสดงความหนาแน่นประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่าง ๆ ซึ่งค่าพีเอชที่พื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่าง ๆ มีประจุเท่ากับศูนย์ เรียกว่า pH_{zpc} สามารถสรุปค่า pH_{zpc} ของมีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่าง ๆ ได้ดังตารางที่ 5.2

ในช่วงที่ค่าประจุบวกและประจุลบบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิเกตเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 5.8-5.9 นั้น ความหนาแน่นของประจุจะลดลง เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นจากช่วงกรดไปจนถึงในช่วงพีเอชที่เป็นกลาง หมู่ซิลานอลและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่าง ๆ จะมีการได้รับโปรตอนหรือสูญเสียโปรตอน ทำให้ประจุบนพื้นผิวเปลี่ยนแปลงไปที่ค่าพีเอชต่าง ๆ สามารถแสดงได้ดังปฏิกิริยา ที่พีเอชต่ำ บริเวณพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิเกตจะได้รับโปรตอน ทำให้พื้นผิวนั้นมีสภาพประจุเป็นบวก ในขณะที่เมื่ออยู่ในช่วงพีเอชสูง พื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิเกตจะสูญเสียโปรตอน ทำให้พื้นผิวมีสภาพประจุเป็นลบ

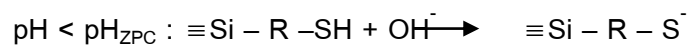
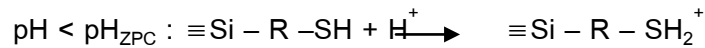
1) หมู่ซิลานอล



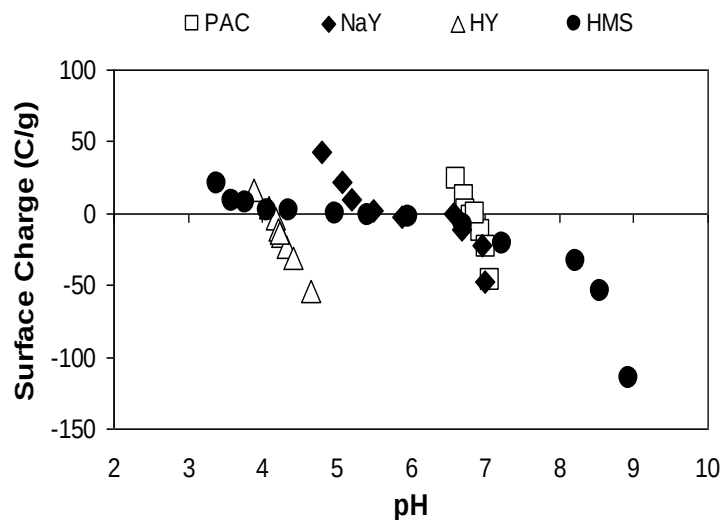
2) หมู่อะมิโน



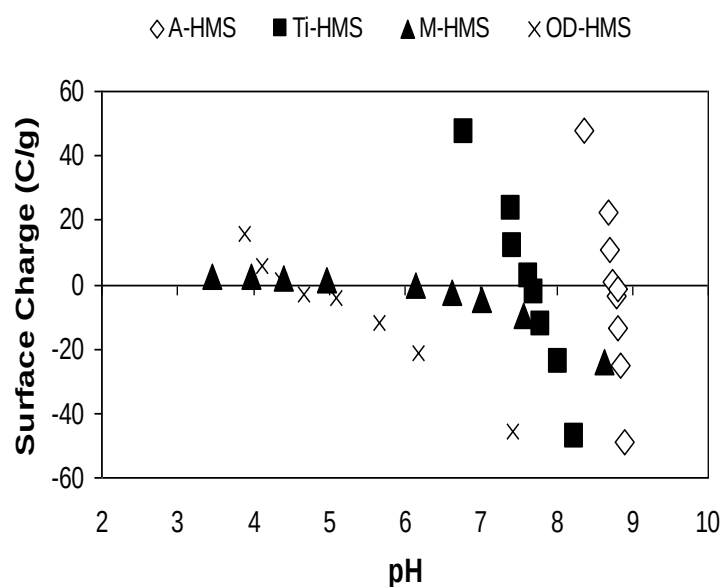
3) หมู่เมอร์แคปโต



หมู่อะมิโนบน A-HMS มีค่า pH_{ZPC} สูงกว่า HMS และ M-HMS เนื่องจากหมู่อะมิโนจะให้โปรตอนและทำให้พื้นผิวมีสภาพประจุเป็นบวก นอกจากนี้ประจุบนพื้นผิวของ HMS ไม่เปลี่ยนในช่วงพีเอช 4.00-6.00 HMS และ M-HMS มีประจุไอส์ตุนย์ (pH_{ZPC}) ในช่วงพีเอช 3.97-6.14 ในขณะที่ PAC มีประจุเป็นกลางที่พีเอชประมาณ 7 ในทางกลับกันบนพื้นผิวของ OD-HMS มีประจุเป็นลบที่พีเอชสูงกว่า 4.36 ดังนั้นชนิดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่ต่างกันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ส่งผลต่อประจุบนพื้นผิวเมื่อพีเอชเปลี่ยนไป



รูปที่ 5.10 ประจุบนพื้นผิวของ PAC, HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY

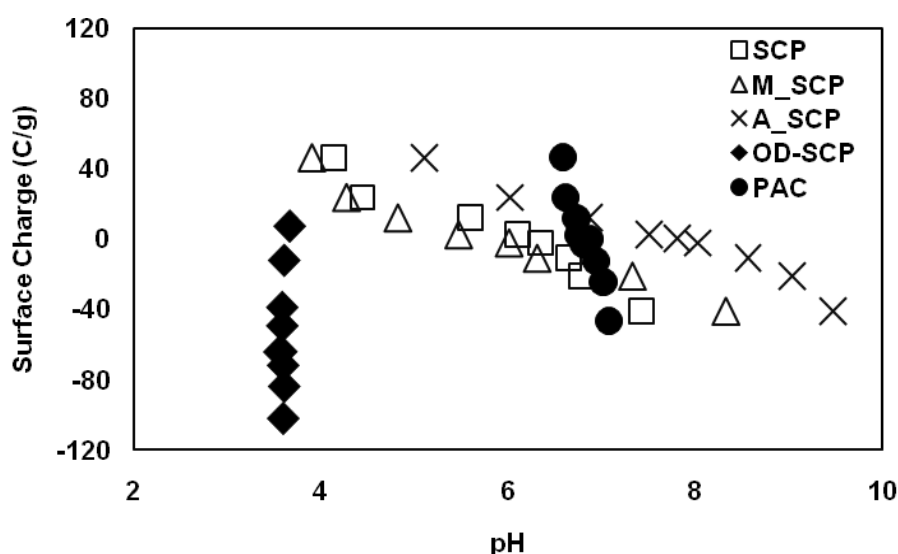


รูปที่ 5.11 ประจุบนพื้นผิวของ A-HMS, Ti-HMS, M-HMS และ OD-HMS

ตารางที่ 5.2 ค่า pH_{zpc} ของ PAC, HMS, Ti-HMS, A-HMS, OD-HMS, ซีโอไลต์ NaY และ HY

สารตัวกลางดูดซับ	ค่า pH_{zpc}
PAC	6.87
HMS	4.00-6.00
Ti-HMS	7.39
A-HMS	8.80
M-HMS	3.97-6.14
OD-HMS	6.2
NaY zeolite	6.7
HY zeolite	8.6

สำหรับประจุบนพื้นผิวบนตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก และถ่านกัมมันต์ชนิดผง หาได้จากวิธีการไทเทรตกรด-เบส โดยควบคุมความแรงของประจุ (Ionic strength) ที่ 0.01 โมลต่อลิตร จากการทดลองสามารถระบุช่วงค่าพีเอชที่ทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (pH_{zpc}) ค่า pH_{zpc} ของ SCP, A-SCP, M-SCP, OD-SCP และ PAC เท่ากับ 6.2, 7-8, 5.6, 3.5 และ 6.8 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 5.12



รูปที่ 5.12 ประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ ชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

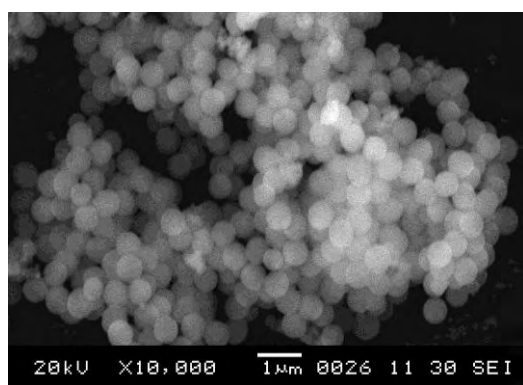
เมื่อพิจารณาตัวกลางดูดซับชนิด SCP จะพบว่า มีหมู่ฟังก์ชันซิลานอล (Si-OH) ที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน (ให้หรือรับโปรตอน) ทำให้ประจุบนพื้นผิวมีความแตกต่างกันที่พีเอชต่างๆ ส่วนการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ บนพื้นผิวจะทำให้ค่า pH_{zpc} ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกมีการเปลี่ยนแปลงไป โดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอะมิโนด้วย 3-Aminopropyltriethoxysilane (A-SCP) ทำให้ค่า pH_{zpc} มีค่าสูงขึ้น และมีช่วง pH_{zpc} ที่กว้าง (7-8) ในขณะที่การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอัลคิลด้วย Octyldimethylchlorosilane (OD-SCP) จะทำให้ค่า pH_{zpc} ลดลง โดย pH_{zpc} จะมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง คือ มีค่าคงที่ที่ประมาณ 3.5 ส่วนการต่อติดหมู่ฟังก์ชันเมอร์แคปโตด้วย 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (M-SCP) ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงประจุบนพื้นผิวเล็กน้อย โดยมีค่า pH_{zpc} ใกล้เคียงกับ SCP ปฏิบัติการเปลี่ยนแปลงประจุบนพื้นผิวมีลักษณะเช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และสรุปค่า pH_{zpc} ของตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแสดงดังตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 ค่า pH_{zpc} ของตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

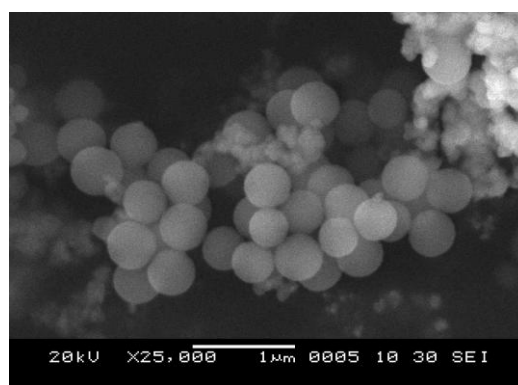
สารตัวกลางดูดซับ	ค่า pH_{zpc}
SCP	6.2
A-SCP	7-8
M-SCP	5.6
OD-SCP	3.6
PAC	6.8

5.1.6 การวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคและลักษณะพื้นผิว

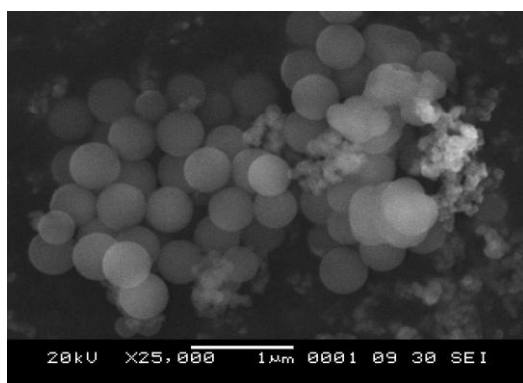
ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก และอนุภาคเคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆ สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคมีลักษณะกลม ขนาดเท่ากัน สม่ำเสมอ มีการกระจายตัวดี และพบว่าการต่อติดหมู่ฟังก์ชันไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคและลักษณะพื้นผิวของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ขนาดอนุภาคของ SCP, A-SCP, M-SCP และ OD-SCP โดยประมาณ เท่ากับ 428, 437, 468 และ 550 นาโนเมตรตามลำดับ ลักษณะตัวอย่างพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิด SCP, A-SCP, M-SCP, OD-SCP แสดงดังรูปที่ 5.13



SCP



A-SCP



M-SCP



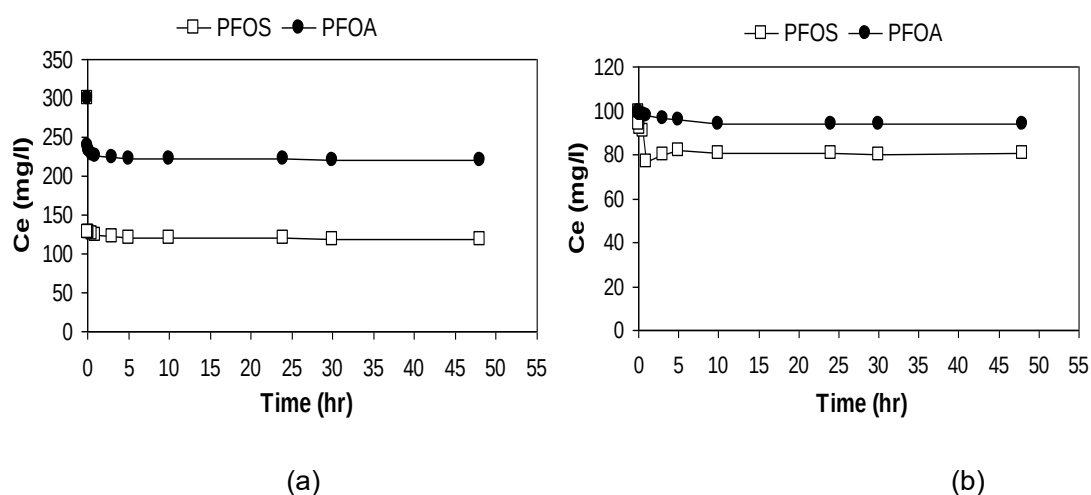
OD-SCP

รูปที่ 5.13 ลักษณะพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

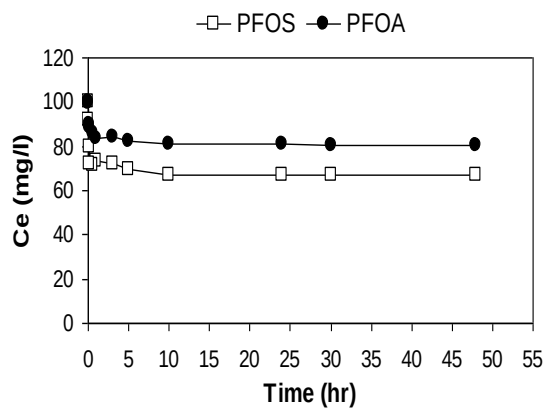
5.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ

5.2.1 จลนพลศาสตร์การดูดซับของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับชนิดมีโซพอร์สซิลิเกต

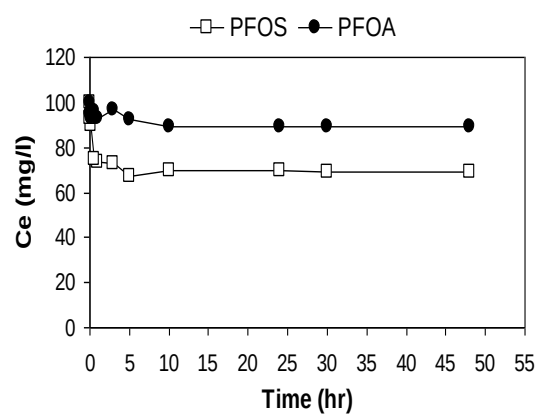
จากรูปที่ 5.14-5.16 แสดงจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ ของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับทั้ง 8 ชนิด ได้แก่ PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY ผลการทดลองพบว่ากระบวนการดูดซับขึ้นกับเวลา การดูดซับของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับทั้งหมดและที่พีเอชต่างๆ พบว่าเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 10 ชั่วโมง อัตราการดูดซับ PFOA และ PFOS จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในเวลา 30 นาทีแรก และเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลาประมาณ 10 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม PAC มีอัตราการดูดซับในช่วงแรกเร็วกว่าตัวกลางดูดซับอื่นๆ อาจเพราะมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลาย โครงสร้างของ PAC นั้น มีความซับซ้อนมากกว่ามี โซพอร์สซิลิเกต และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง อย่างไรก็ตาม พีเอชไม่มีผลต่อเวลาสัมพัทธ์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับต่างๆ



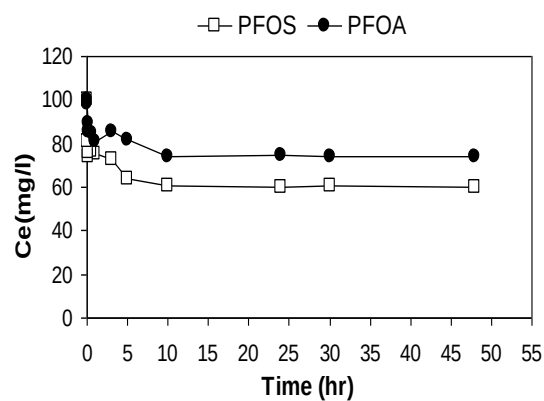
รูปที่ 5.14 จลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ของ (a) PAC (b) HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) OD-HMS (f) Ti-HMS (g) NaY (h) HY ที่ pH เริ่มต้นเท่ากับ 5, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^\circ\text{C}$



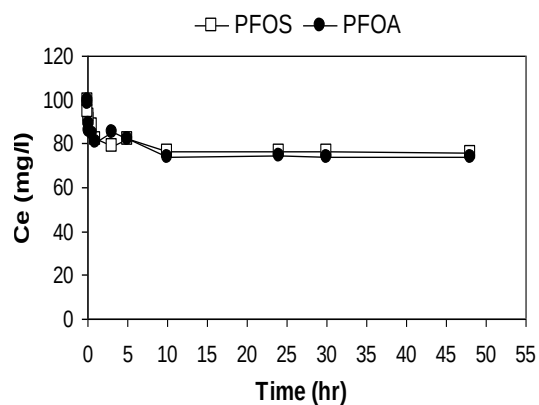
(c)



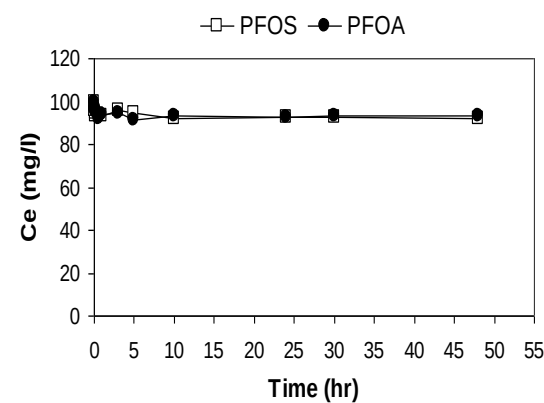
(d)



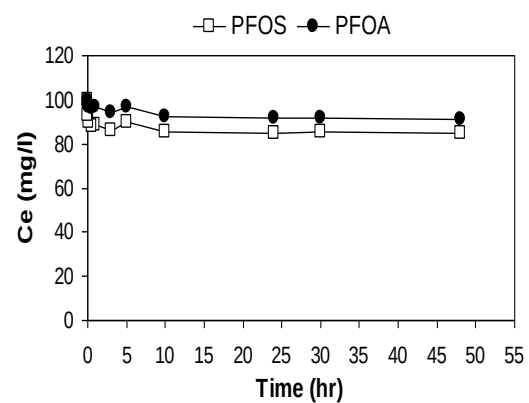
(e)



(f)

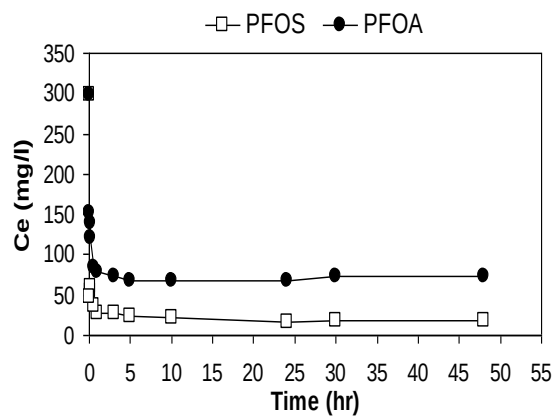


(g)

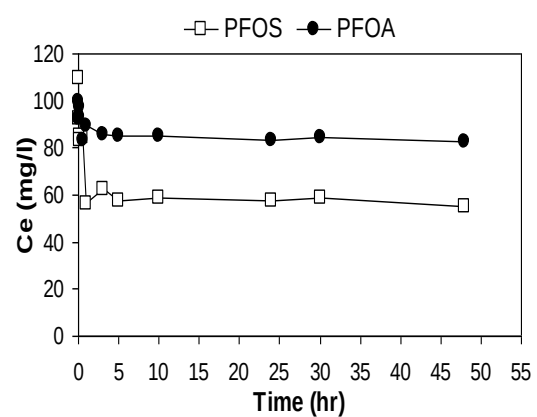


(h)

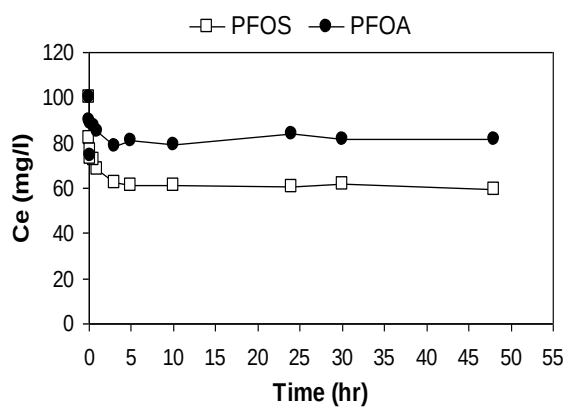
รูปที่ 5.14 (ต่อ) จลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ของ (a) PAC (b) HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) OD-HMS (f) Ti-HMS (g) NaY (h) HY ที่ pH เริ่มต้นเท่ากับ 5, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



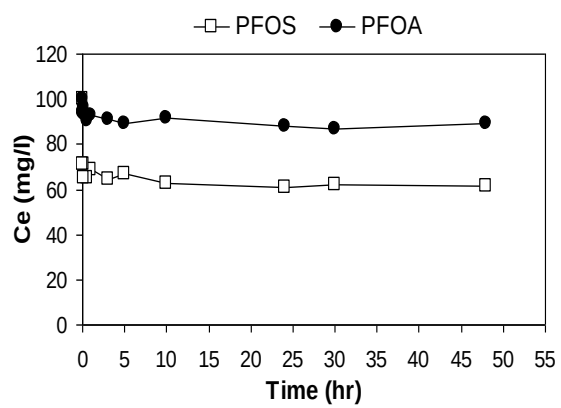
(a)



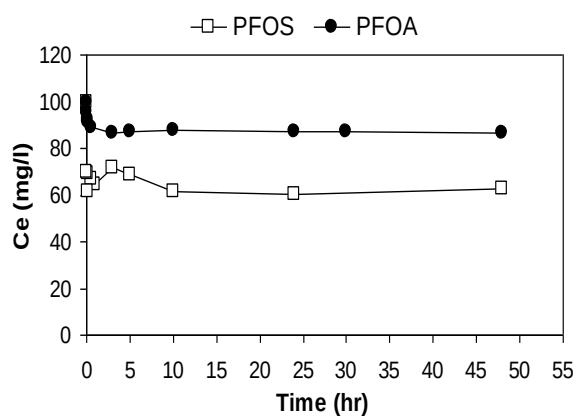
(b)



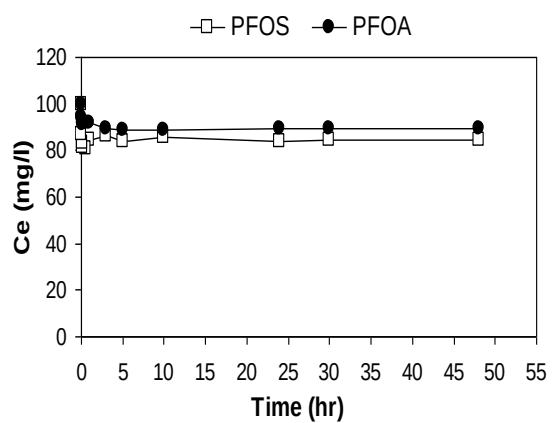
(c)



(d)

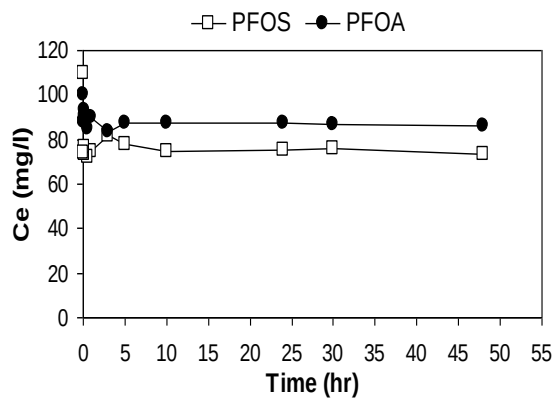


(e)

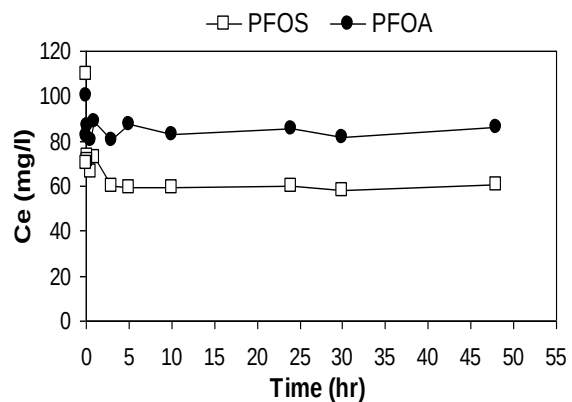


(f)

รูปที่ 5.15 จลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ของ (a) PAC (b) HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) OD-HMS (f) Ti-HMS (g) NaY (h) HY ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

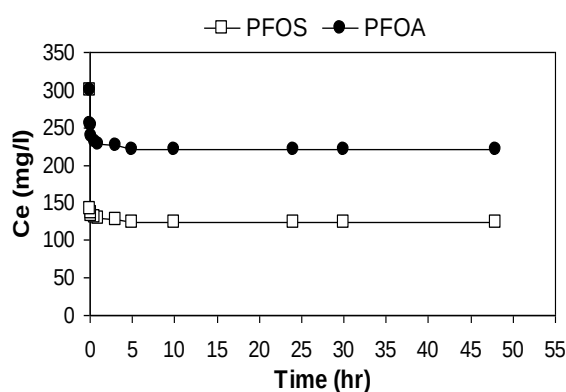


(g)

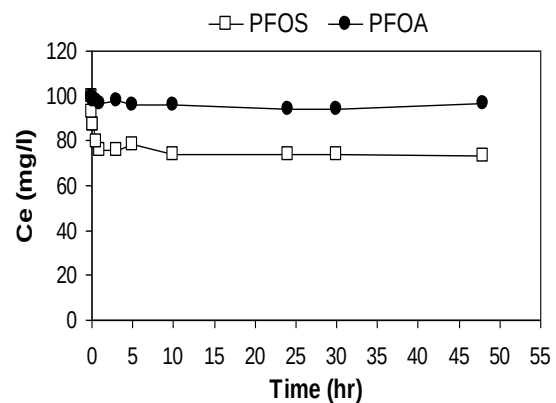


(h)

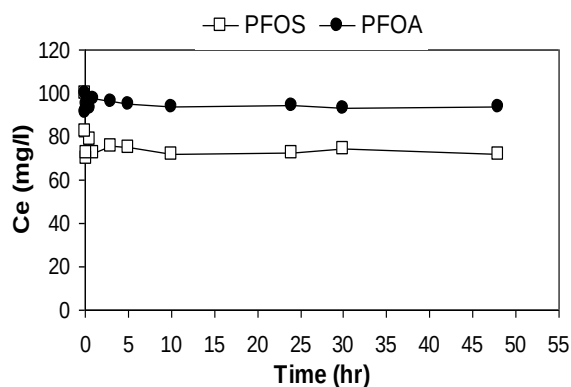
รูปที่ 5.15 (ต่อ) จลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ของ (a) PAC (b) HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) OD-HMS (f) Ti-HMS (g) NaY (h) HY ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



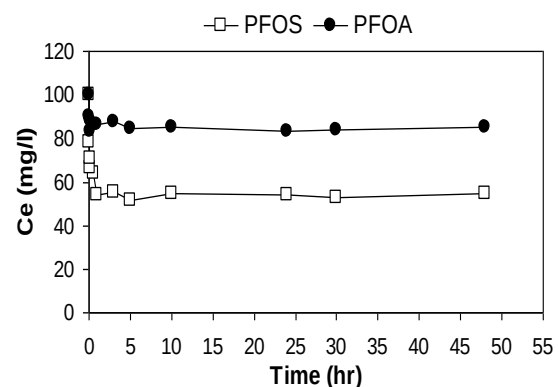
(a)



(b)

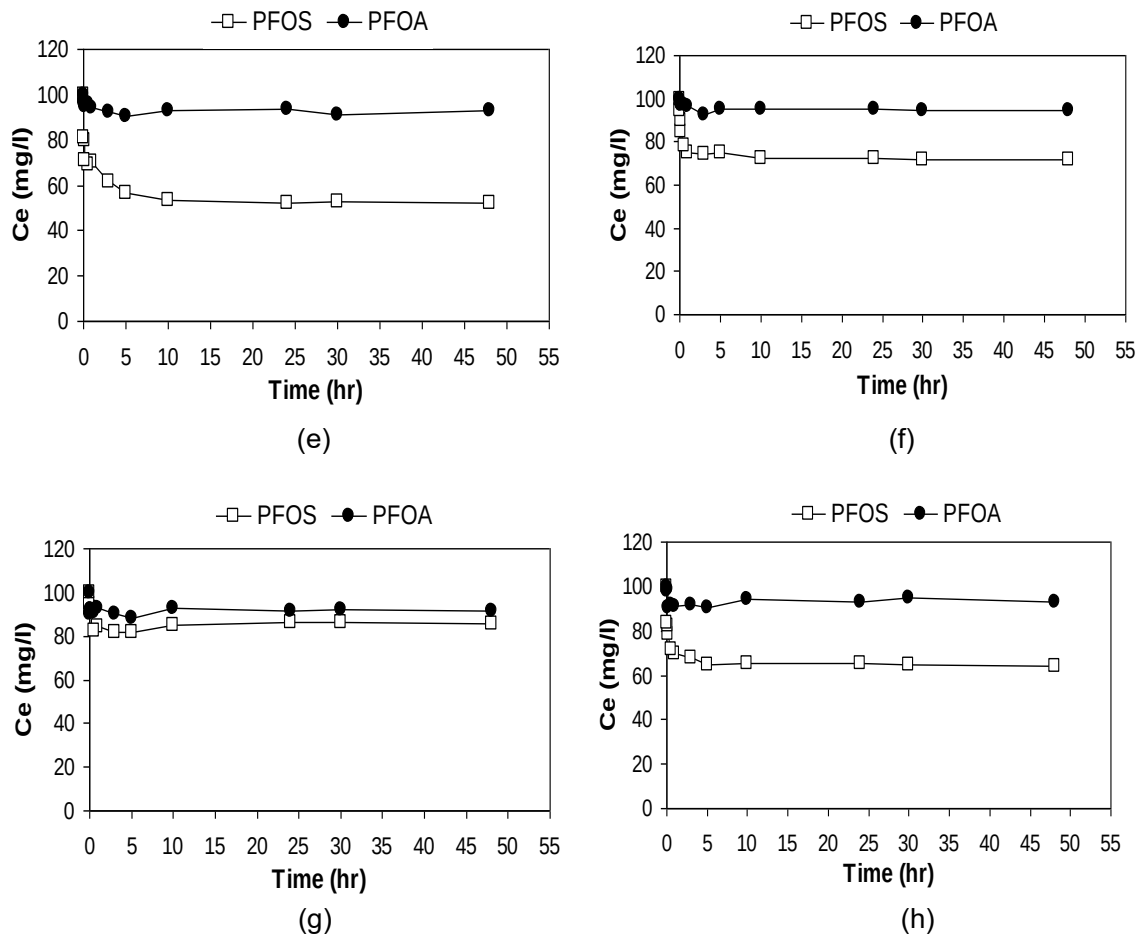


(c)



(d)

รูปที่ 5.16 จลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ของ (a) PAC (b) HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) OD-HMS (f) Ti-HMS (g) NaY (h) HY ควบคุม pH เท่ากับ 9, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 5.16 (ต่อ) จลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ของ (a) PAC (b) HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) OD-HMS (f) Ti-HMS (g) NaY (h) HY ควบคุม pH เท่ากับ 9, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

เพื่อความเข้าใจต่อจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ การวิเคราะห์อัตราเร็วในการดูดซับ ใช้สมการปฏิกริยาอันดับที่หนึ่งเทียม (Pseudo-First Order Equation) ของ Lagergren

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

สมการปฏิกริยาอันดับที่สองเทียม (Pseudo-Second Order Equation) ของ Lagergren

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

เมื่อ k_1 = Lagergren rate constant (h^{-1})
 k_2 = Pseudo-second-order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
 q_e = ปริมาณของกรดฮาโลอะซิติกที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)

$$q_t = \text{ปริมาณของกรดฮาโลอะซิติกที่ถูกดูดซับที่เวลาต่างๆ (mg/g)}$$

และอัตราเร็วในการดูดซับสามารถคำนวณได้จาก กำลังสองของปริมาณมลสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุลจากการคำนวณคูณกับค่า k_2 ดังสมการ

$$h = k_2 q_e^2$$

โดยที่ h คืออัตราเร็วในการดูดซับ (mg/g h)

ค่าตัวแปรต่างๆทางจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.4 ถึง 5.9 พบว่าจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ PFOA และ PFOS เป็นไปตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม และมีค่า r^2 สูง ($r^2 > 0.98$) เมื่อเทียบกับสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order) ค่า k_2 คำนวณจากสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) ถ้าค่า k_2 มีค่าน้อยที่สุด สามารถบอกได้ว่าตัวกลางดูดซับสามารถดูดซับกรดมลสารได้ดีกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่น เมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับ 1 กรัม คือ ใช้สารตัวกลางดูดซับ ในปริมาณน้อย แต่สามารถดูดซับมลสารได้ในปริมาณมาก ในทางกลับกันถ้าค่า k_2 มีค่าสูงสุด ตัวกลางดูดซับสามารถดูดซับกรดมลสารได้น้อยกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่น เมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับ 1 กรัม คือ ใช้สารตัวกลางดูดซับในปริมาณมาก แต่สามารถดูดซับมลสารได้ในปริมาณน้อย จากตารางที่ 5.4 และ 5.8 พบว่าที่พีเอชต่างกัน PAC มีค่า k_2 ต่ำกว่าตัวกลางดูดซับอื่นๆ

จากการคำนวณพบว่า PAC มีอัตราการดูดซับสูงสุด จากรูปที่ 5.10-5.12 พบว่าความเข้มข้นของ PFOA และ PFOS ลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 30 นาที และลดลงอย่างช้าๆ จนกระทั่งเข้าสู่สภาวะสมดุลที่ 10 ชั่วโมง

แบบจำลองเส้นตรงปฏิกิริยาอันดับที่สองเทียม ของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับต่างๆ ที่พีเอชต่างๆ แสดงดังรูปที่ 5.17

ตารางที่ 5.4 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับ PFOA บน PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY ที่พีเอช 5

สาร ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo First-order				Pseudo Second-order				
	R^2	k_1 (h^{-1})	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	อัตราเร็ว ในการดูด ซับ (mg/g h)
PAC	0.6378	0.5113	50.83	236.32	1.0000	0.0002	236.12	236.32	12.33
HMS	0.9103	0.2073	14.32	17.93	0.9977	0.0029	18.31	17.93	0.97
A-HMS	0.6045	0.1244	20.83	57.71	0.9995	0.0007	57.97	57.71	2.39
M-HMS	0.7807	0.1105	21.93	32.38	0.9861	0.0081	32.96	32.38	8.84
OD-HMS	0.9022	0.1382	46.04	77.64	0.9973	0.0002	78.70	77.64	1.30
Ti-HMS	0.8233	0.0967	22.63	38.57	0.9985	0.0013	38.51	38.57	1.86
NaY	0.6462	0.0553	15.48	41.71	0.9993	0.1708	20.83	20.82	74.11
HY	0.8740	0.0829	16.71	25.81	0.9976	0.0018	25.60	25.81	1.17

ตารางที่ 5.5 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับ PFOS บน PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY ที่พีเอช 5

สาร ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo First-order				Pseudo Second-order				
	R^2	k_1 (h^{-1})	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	อัตราเร็ว ในการดูด ซับ (mg/g h)
PAC	0.5342	1.0364	113.82	540.50	1.0000	0.0001	539.78	540.49	38.46
HMS	0.7606	0.1658	30.33	58.74	0.9993	0.0013	58.73	58.74	4.3169
A-HMS	0.8383	0.4836	63.61	98.13	0.9997	0.0006	98.41	98.12	5.5208
M-HMS	0.6612	0.1519	35.92	92.25	0.9996	0.0007	91.83	92.25	5.9488
OD-HMS	0.7344	0.3178	63.67	118.54	0.9985	0.0002	119.43	118.53	2.6051
Ti-HMS	0.8543	0.3455	46.64	71.38	0.9979	0.0004	71.60	71.38	2.1926
NaY	0.8980	0.0829	14.41	22.96	0.9909	0.0041	22.18	22.96	1.9944
HY	0.7052	0.0829	18.90	44.64	0.9938	0.0017	44.04	44.64	3.2329

ตารางที่ 5.6 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับ PFOA บน PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY ที่พีเอช 7

สาร ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo First-order				Pseudo Second-order				
	R^2	k_1 (h^{-1})	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	อัตราเร็ว ในการดูด ซับ (mg/g h)
PAC	0.9557	2.3352	165.38	449.26	0.9999	0.0007	450.46	449.26	144.64
HMS	0.5366	0.0691	6.32	13.83	0.9983	0.0187	12.86	13.83	3.10
A-HMS	0.4843	0.0553	23.21	55.41	0.9985	0.0044	56.00	55.41	13.88
M-HMS	0.5972	0.1520	16.14	32.38	0.9870	0.0017	34.96	32.38	2.07
OD-HMS	0.4001	0.0829	17.03	68.08	0.9977	0.0285	68.26	68.08	133.00
Ti-HMS	0.6995	0.7185	13.37	32.73	0.9996	0.0381	32.35	32.73	39.91
NaY	0.3509	0.0553	3.39	11.17	0.9983	0.2399	10.37	11.17	25.82
HY	0.6615	0.3593	6.15	11.09	0.9941	0.1010	11.76	11.09	13.96

ตารางที่ 5.7 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับ PFOS บน PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY ที่พีเอช 7

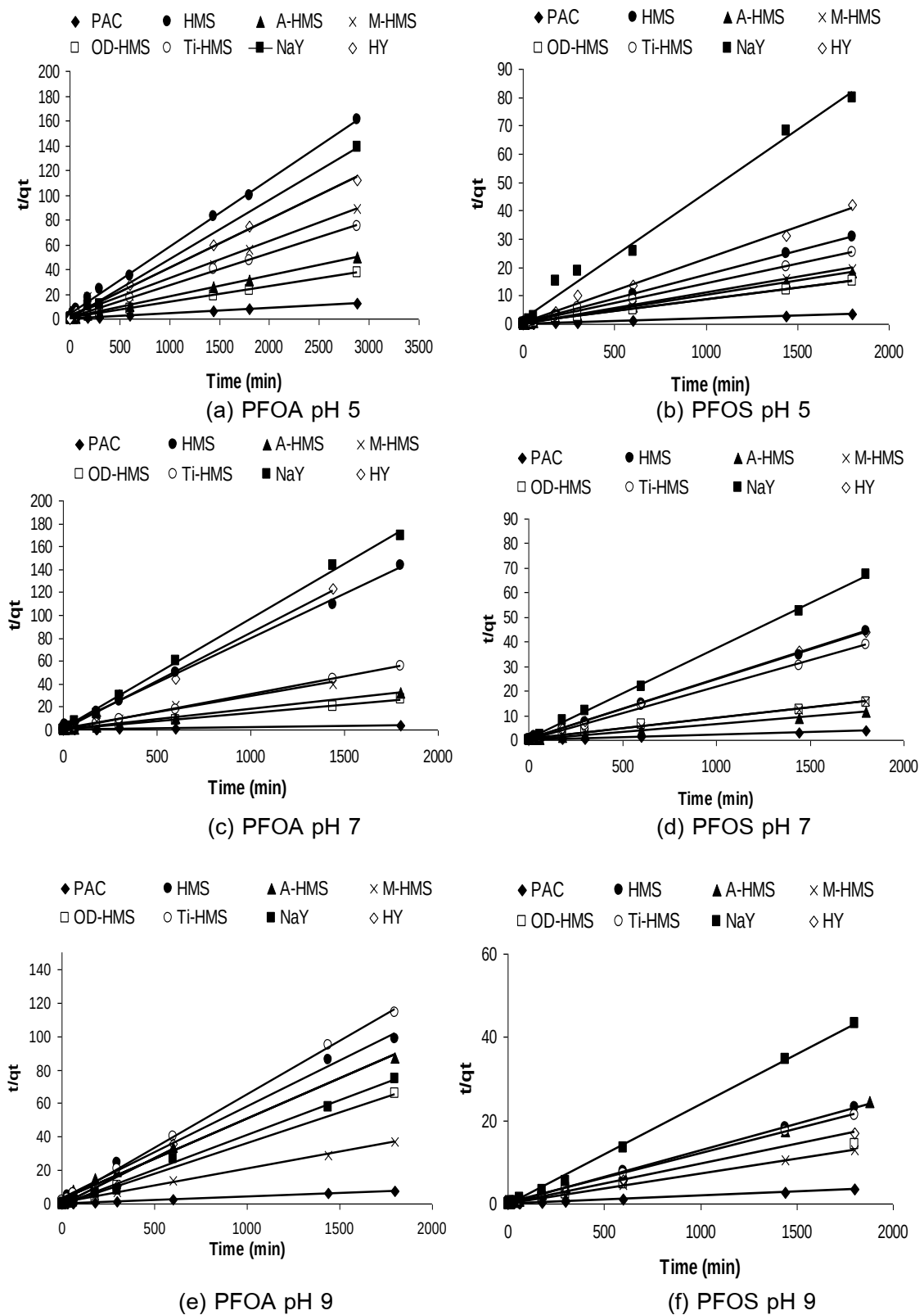
สาร ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo First-order				Pseudo Second-order				
	R^2	k_1 (h^{-1})	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	อัตราเร็ว ในการดูด ซับ (mg/g h)
PAC	0.4810	0.2625	62.70	486.33	1.0000	0.0001	486.92	486.33	17.73
HMS	0.3061	0.0691	11.85	43.46	0.9995	0.0043	41.10	43.46	7.21
A-HMS	0.3554	0.0967	40.79	159.25	0.9988	0.0003	157.41	159.25	7.75
M-HMS	0.6941	0.1105	24.07	114.63	0.9999	0.0004	115.27	114.63	4.92
OD-HMS	0.055	0.0553	23.94	111.57	0.9932	0.0002	116.59	111.57	1.98
Ti-HMS	0.4174	0.1520	15.85	46.67	0.9987	0.0050	46.63	46.67	11.09
NaY	0.3062	0.0553	6.05	29.00	0.9991	0.0186	27.03	29.00	13.59
HY	0.6503	0.0829	10.45	38.95	0.9996	0.0052	40.68	38.95	8.57

ตารางที่ 5.8 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับ PFOA บน PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY ที่พีเอช 9

สาร ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo First-order				Pseudo Second-order				
	R^2	k_1 (h ⁻¹)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	อัตราเร็ว ในการดูด ซับ (mg/g h)
PAC	0.8350	0.6771	89.90	238.63	1.0000	0.0002	238.96	238.63	11.68
HMS	0.1573	0.2625	5.43	10.72	0.9829	0.1037	10.24	10.72	10.87
A-HMS	0.4366	0.0553	7.80	18.77	0.9940	0.0112	17.03	18.77	3.24
M-HMS	0.1664	0.3178	12.50	44.00	0.9959	0.0060	44.07	44.00	11.56
OD-HMS	0.5858	0.0967	11.15	21.45	0.9959	0.0064	19.49	21.45	2.44
Ti-HMS	0.8427	0.2487	9.42	15.95	0.9982	0.0192	15.60	15.95	4.67
NaY	0.1809	0.0415	4.97	25.78	0.9963	0.0090	24.05	25.78	5.21
HY	0.6317	0.0553	14.04	20.32	0.9864	0.0229	19.84	20.32	8.99

ตารางที่ 5.9 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับ PFOS บน PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, ซีโอไลต์ NaY และซีโอไลต์ HY ที่พีเอช 9

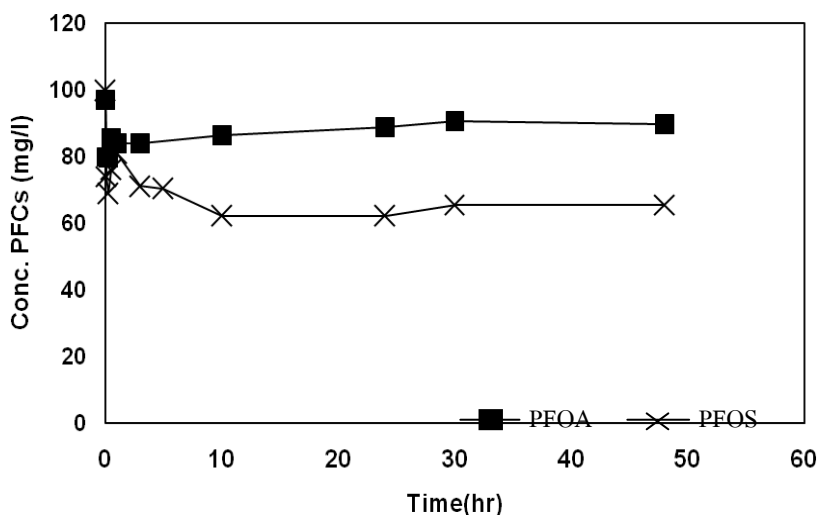
สาร ตัวกลาง ดูดซับ	Pseudo First-order				Pseudo Second-order				
	R^2	k_1 (h ⁻¹)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	จากการ คำนวณ q_e (mg/g)	จากการ ทดลอง q_e (mg/g)	อัตราเร็ว ในการดูด ซับ (mg/g h)
PAC	0.6282	0.6633	60.64	526.91	1.0000	0.0002	527.12	526.91	50.33
HMS	0.7552	0.1105	40.52	134.65	0.9997	0.0005	133.42	134.65	8.41
A-HMS	0.5530	0.0829	24.09	83.26	0.9993	0.0014	82.32	83.26	9.44
M-HMS	0.5236	0.4145	48.09	135.93	0.9987	0.0016	136.65	135.93	30.19
OD-HMS	0.7922	0.5942	69.48	128.11	0.9997	0.0004	126.36	128.11	6.58
Ti-HMS	0.8432	0.3869	83.98	148.14	0.9992	0.0001	149.98	148.14	3.03
NaY	0.9456	0.0967	27.43	43.62	0.9982	0.0020	41.27	43.62	3.38
HY	0.5580	0.1105	26.15	106.79	0.9999	0.0007	105.73	106.79	8.09



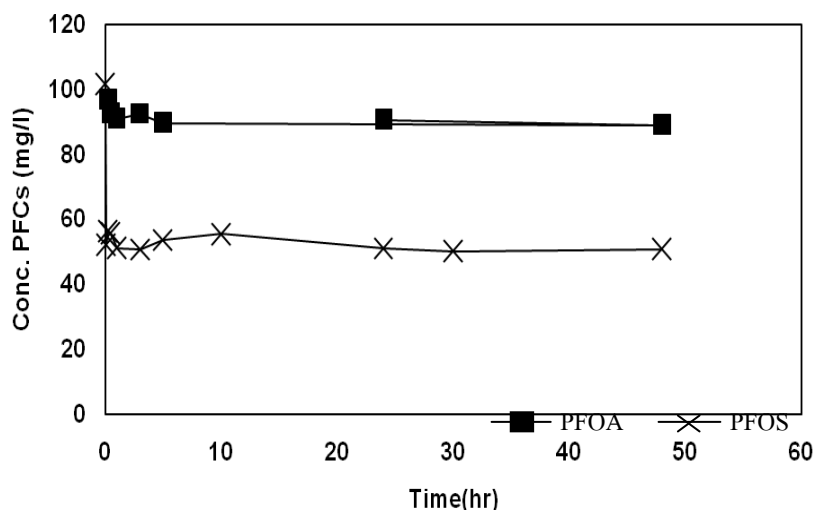
รูปที่ 5.17 แบบจำลองเส้นตรงปฏิกิริยาอันดับที่สองเทียมของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับต่างๆ ที่พีเอชต่างๆ

5.2.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

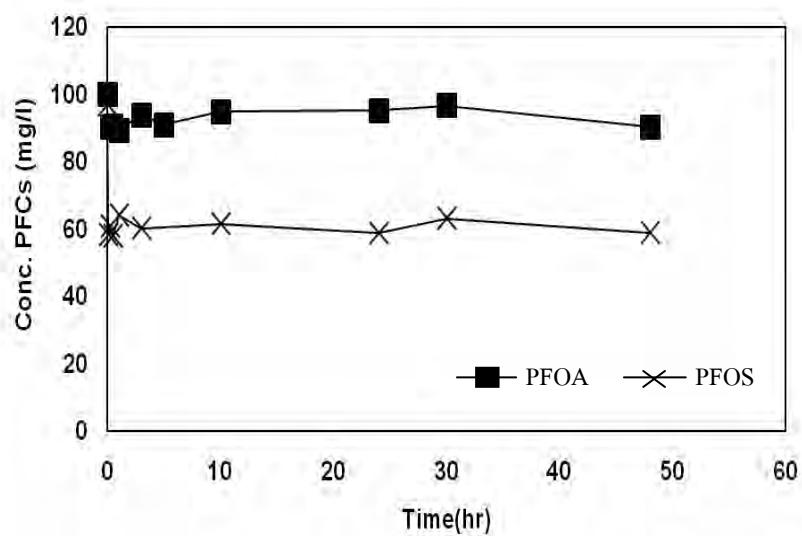
การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนต ด้วยตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด และถ่านกัมมันต์ชนิดผง เพื่อหาเวลาที่สมดุลการดูดซับโดยแปรค่าระยะเวลาสัมผัสที่ 0 – 48 ชั่วโมง ในการทดลองแบบที่ละเท ได้ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ แสดงดังรูปที่ 5.18 – 5.22



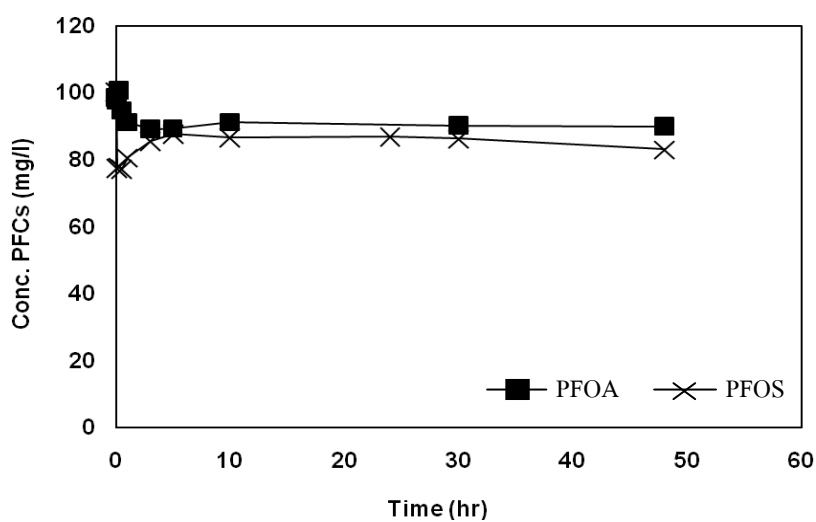
รูปที่ 5.18 จลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตของตัวกลางดูดซับ SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)



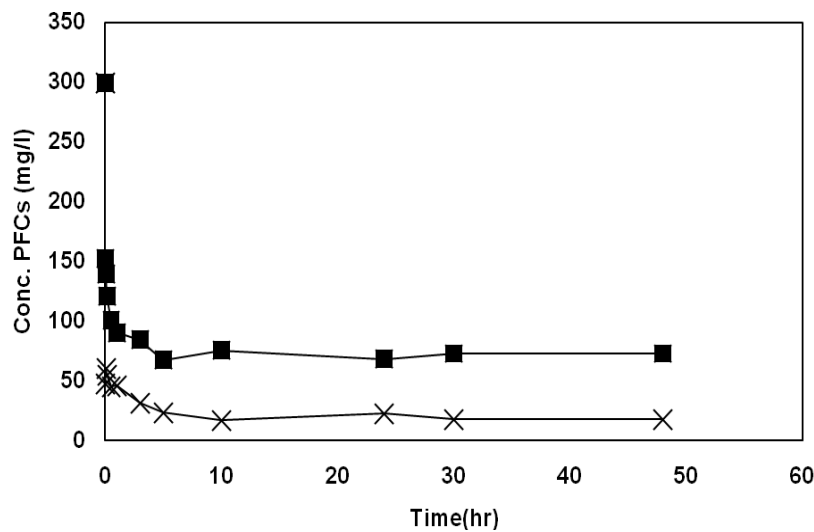
รูปที่ 5.19 จลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตของตัวกลางดูดซับ A-SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)



รูปที่ 5.20 จลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของตัวกลางดูดซับ M-SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)



รูปที่ 5.21 จลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของตัวกลางดูดซับ OD-SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)



รูปที่ 5.22 จลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของตัวกลางดูดซับ PAC (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากการทดลองพบว่า เวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนททั้งสองชนิดของ SCP ทุกชนิดใช้เวลาประมาณ 10 ชั่วโมง โดยการดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 30 นาทีแรก ส่วน PAC จะมีเวลาที่เข้าสู่จุดสมดุลการดูดซับใกล้เคียงกับตัวกลางดูดซับ SCP โดยตัวกลางดูดซับทุกชนิดมีความสามารถในการดูดซับ PFOS ได้สูงกว่า PFOA ซึ่งเกิดจากขนาดโครงสร้างโมเลกุลที่ใหญ่กว่าของ PFOS และความสามารถในการละลายน้ำที่แตกต่างกันของสารทั้งสองชนิดเป็นปัจจัยสำคัญ โดยความสามารถในการละลายน้ำของ PFOS และ PFOA เท่ากับ 570 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 3,400 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ทำให้ PFOS สามารถใช้ตัวกลางดูดซับแยก ออกจากน้ำได้ง่ายกว่า PFOA นอกจากนี้หมู่ซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3^-$) ของ PFOS และหมู่คาร์บอกซิล ($-\text{COO}^-$) ของ PFOA ยังสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ฟังก์ชันซิลานอล อะมิโน และ เมอร์แคปโต ของ SCP, A-SCP และ M-SCP ได้ตามลำดับ ทำให้ตัวกลางดูดซับทั้งสาม ชนิดสามารถดูดซับ PFOS ได้มากกว่า OD-SCP ที่ไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้อย่างชัดเจน ส่วน PAC ซึ่งเป็นตัวกลางดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวหลายชนิด และมีพื้นที่ผิวมากจึงทำให้มีอัตราการดูดซับสารทั้งสองชนิดสูง โดยเมื่อพิจารณาเวลาที่เข้าสู่สมดุลการดูดซับที่ใกล้เคียงกับตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแสดงให้เห็นว่า สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทสามารถแพร่ผ่านรูพรุนของถ่านกัมมันต์และดูดซับบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ได้ดี

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท ได้มีการเลือกใช้แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first-order model) และแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo second-order model) มาอธิบายถึงอัตราเร็วของการดูด

ชั้นเดียวกัน ค่าคงที่ของการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ PFOS และ PFOA แสดงผลดังตารางที่ 5.10 และตารางที่ 5.11

ตารางที่ 5.10 ค่าคงที่ของการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสาร PFOS ของตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

Adsorbent	q_e [exp] (mg/g)	Pseudo first-order model			Pseudo Second-order model			h (mg/g-h)
		q_e [cal] (mg/g)	k_1 (g/mg-h)	R^2	q_e [cal] (mg/g)	k_2 (g/mg-h)	R^2	
SCP	112.97	71.43	0.251	0.6981	105.26	0.028	0.9976	312.50
A-SCP	152.40	30	0.123	0.2121	153.85	0.021	0.9996	500
M-SCP	114.95	18.98	0.117	0.1460	111.11	0.058	0.9960	714.29
OD-SCP	40.57	7.58	0.377	0.2284	48.31	0.014	0.9811	32.90
PAC	548.91	107.08	0.770	0.7763	555.56	0.016	1.0000	5000

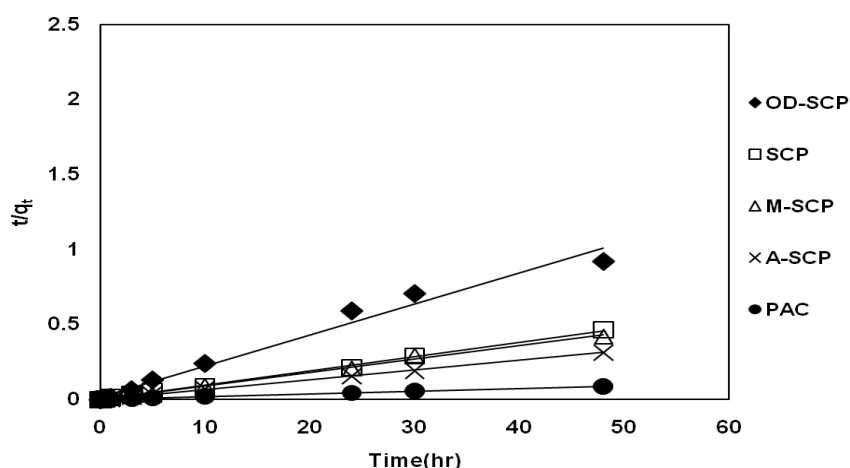
ตารางที่ 5.11 ค่าคงที่ของการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสาร PFOA ของตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

Adsorbent	q_e [exp] (mg/g)	Pseudo first-order model			Pseudo Second-order model			h (mg/g-h)
		q_e [cal] (mg/g)	k_1 (g/mg-h)	R^2	q_e [cal] (mg/g)	k_2 (g/mg-h)	R^2	
SCP	24.50	6.42	0.251	0.6981	24.50	0.036	0.9859	16.08
A-SCP	20.04	5.22	0.123	0.2121	26.18	0.008	0.8987	5.19
M-SCP	14.10	7.44×10^{-1}	0.117	0.1460	11.06	0.039	0.9601	4.80
OD-SCP	25.04	34.03	0.572	0.5396	25.04	0.124	0.9075	81.97
PAC	458.56	89.94	0.770	0.7763	454.55	0.035	0.9999	7142.86

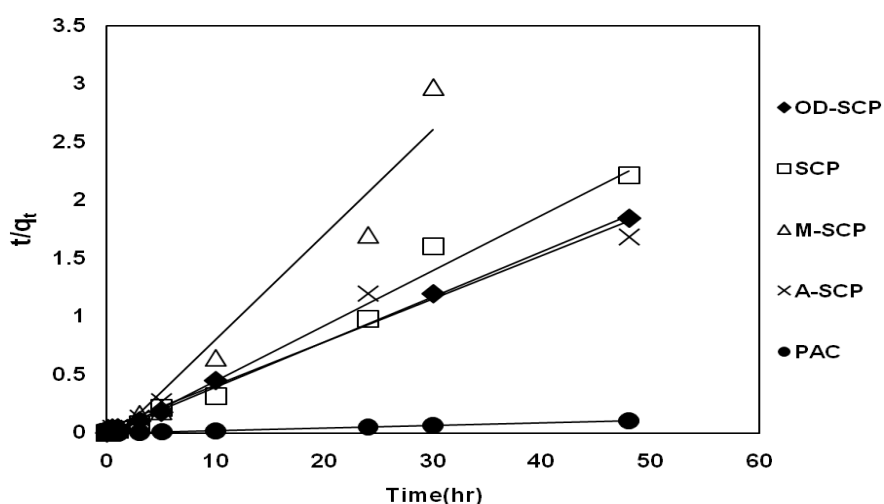
จากผลการศึกษาค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับพบว่า แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองสามารถใช้ในการอธิบายอัตราเร็วของการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตทั้งสองชนิดได้ดี โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ที่มีความเป็นเส้นตรงสูง และความสามารถในการดูดซับ (q_e) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองมีความใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตทั้งสองชนิด (PFOS และ PFOA) โดยตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง จึงมีความสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเหมือนกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นน่าจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางเคมี เช่น การเกิดพันธะ

ไฮโดรเจน ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับจำนวนของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ และจำนวนสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล

จากการคำนวณค่าอัตราการดูดซับเริ่มต้น (h) จะเห็นได้ว่า PAC มีค่าอัตราการดูดซับเริ่มต้นที่สูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ และอัตราการดูดซับเริ่มต้นของตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติ ซูเปอร์พาราแมกเนติกของการดูดซับ PFOS มีค่ามากกว่า PFOA ทุกตัวกลางดูดซับ ยกเว้น OD-SCP ที่มีค่าอัตราการดูดซับเริ่มต้นของ PFOA สูงกว่า PFOS โดยกราฟความสัมพันธ์ของแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเหมือน แสดงดังรูปที่ 5.23 และ 5.24



รูปที่ 5.23 แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเหมือน ของการดูดซับสาร PFOS โดยใช้ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง



รูปที่ 5.24 แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเหมือน ของการดูดซับสาร PFOA โดยใช้ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

5.3 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ

ในการศึกษาไอโซเทอร์ม จะทำการศึกษาความสามารถการดูดซับ PFOA และ PFOS ด้วยตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบกับความสามารถในการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดผง จากการศึกษาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของ ตัวกลางดูดซับ จะนำผลที่วิเคราะห์ได้มาอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในการดูดซับด้วย

5.3.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับชนิดมีโซพอร์สซิลิเกต

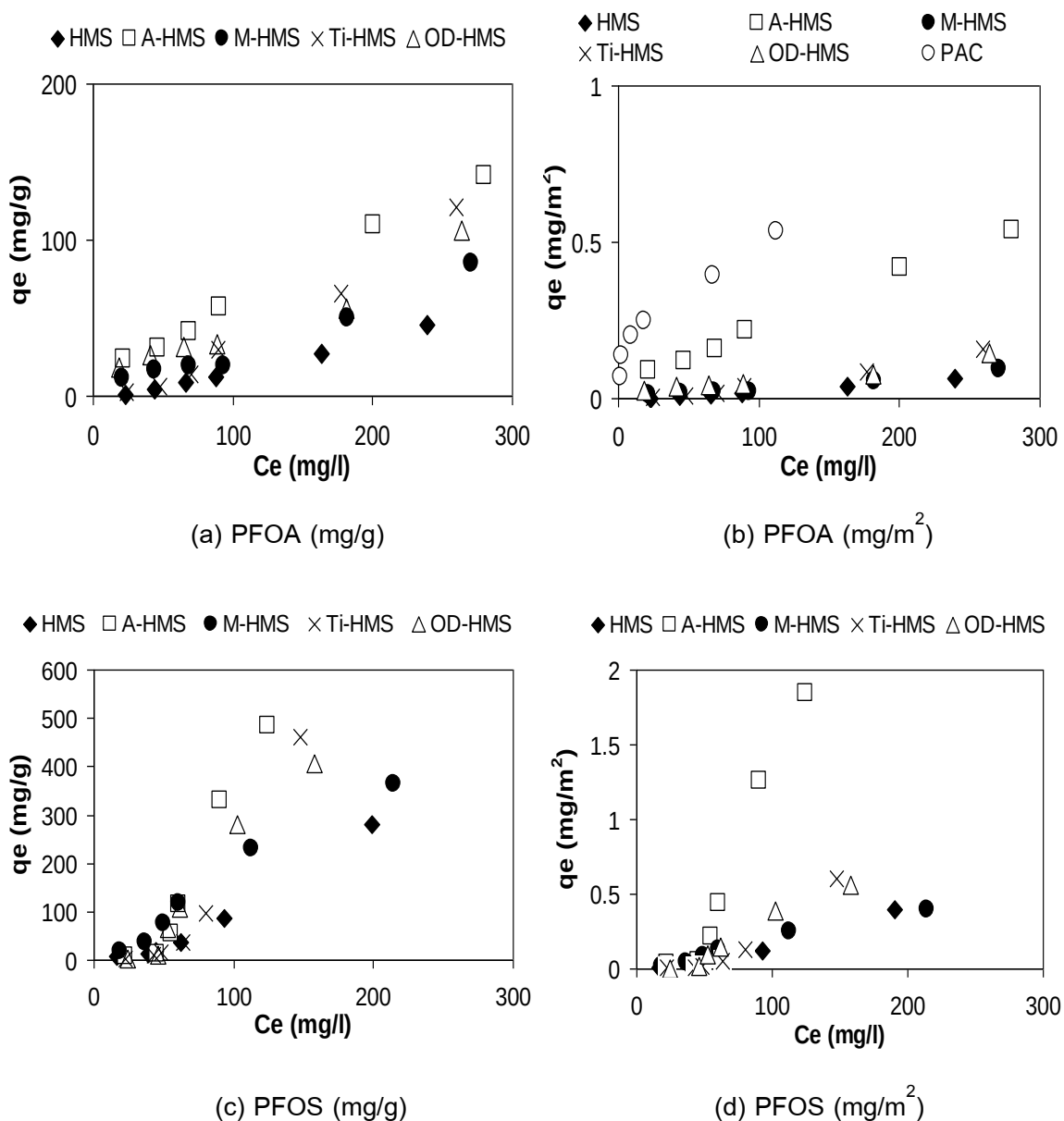
5.3.1.1 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดูดซับ

ในการทดลองเพื่อศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ PFOA และ PFOS ทำการควบคุมพีเอชให้อยู่ในช่วง 6.0 - 7.5 ทั้ง PFOA และ PFOS มีค่า pK_a ต่ำเท่ากับ 2.8 และ - 3.27 ตามลำดับ จึงบอกได้ว่า PFOA และ PFOS เป็นกรดแก่ (โดยเฉพาะอย่างยิ่ง PFOS) นั้นจะสามารถ แตกตัว ให้คาร์บอกซิเลตไอออน และซัลโฟเนตไอออน ได้เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ในสารละลายนี้ อาจมีผลทำให้พีเอชลดลงหลังจากที่ทำปฏิกิริยา

รูปที่ 5.25 แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับ HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS and Ti-HMS ควบคุมพีเอชให้อยู่ในช่วง 6.0 - 7.5 เขียนกราฟระหว่าง C_e (mg/l) กับ q_e (mg/g) นอกจากนี้แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับต่างๆ เขียนกราฟระหว่าง C_e (mg/l) กับ q_e (mg/m²) ในการทดลองนี้ให้พีเอชเท่ากับ 7 เนื่องจากทั้ง HMS และ M-HMS มีประจุลบน้อยหรือเกือบจะเป็นกลางที่พีเอช 6.5-7.0 แต่ OD-HMS มีประจุลบมาก ซึ่งเกิดแรงประจุทางไฟฟ้าระหว่างประจุบวกบนพื้นผิวกับประจุลบของมลสารอาจไม่เกิดขึ้น สำหรับตัวกลางดูดซับ HMS, M-HMS และ OD-HMS ในทางกลับกัน ที่พีเอชนี้ A-HMS และ Ti-HMS มีประจุบนพื้นผิวเป็นบวก จึงเกิดการดูดซับเนื่องจากแรงประจุทางไฟฟ้า

รูปที่ 5.25 พบว่าความสามารถในการดูดซับ ของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับ มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ นั้น A-HMS > Ti-HMS > OD-HMS > M-HMS > HMS ตามลำดับ จากผลการทดลองการดูดซับทั้ง PFOA และ PFOS บน A-HMS และ Ti-HMS ซึ่งมีสมบัติความชอบน้ำสูงและมีประจุบนพื้นผิวเป็นบวก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง A-HMS มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่ามีโซซิลิเกตชนิดอื่น (HMS, OD-HMS และ M-HMS) อาจเป็นผลเนื่องมาจาก แรงประจุทางไฟฟ้าและพันธะไฮโดรเจนของ A-HMS และ Ti-HMS อย่างไรก็ดีตามพบว่าการดูดซับของทั้ง PFOA และ PFOS บนพื้นผิว A-HMS นั้นมีประสิทธิภาพสูงขึ้นขณะที่ความเข้มข้นของมลสารในสารละลายสูงขึ้น ในทางกลับกัน การดูดซับของทั้ง PFOA และ PFOS บนพื้นผิว HMS นั้นมีประสิทธิภาพต่ำกว่า เมื่อเทียบกับ มีโซพอร์สซิลิเกตที่ปรับปรุง

พื้นผิวด้วยการดูดซับหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ (A-HMS, Ti-HMS, OD-HMS และ M-HMS) เนื่องจากเกิดเพียงพันธะไฮโดรเจน ไม่มีแรงทางไฟฟ้ามาสนับสนุน นอกจากนี้ Ti-HMS นั้นมีความสามารถในการดูดซับสูงเมื่อเทียบกับ HMS เนื่องจากไทเทเนียมซิลิเกตสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (OD-HMS และ M-HMS) พบว่าแรงทางประจุไฟฟ้าและพันธะไฮโดรเจนไม่มีผล โดยเฉพาะอย่างยิ่งบนพื้นผิวของ OD-HMS อย่างไรก็ตามการดูดซับของทั้ง PFOA และ PFOS บน OD-HMS และ M-HMS เกิดขึ้นสูงกว่า HMS ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าแรงแวนเดอร์วาลส์อาจเป็นแรงหลักสำหรับ M-HMS และ OD-HMS

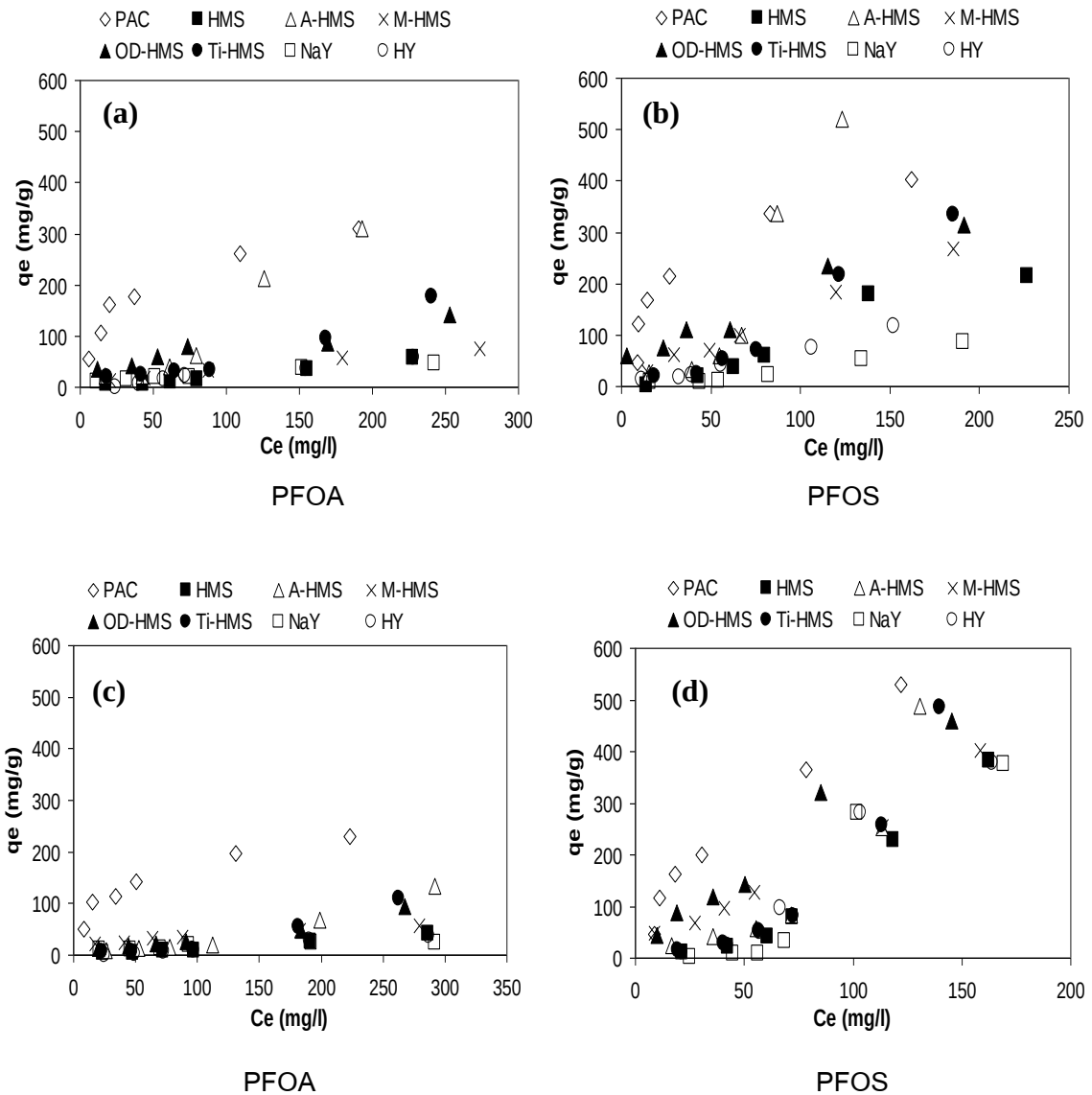


รูปที่ 5.25 ความสามารถในการดูดซับของ PFOA และ PFOS บน HMS, A-HMS, M-HMS, Ti-HMS และ OD-HMS ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ 25±2°C

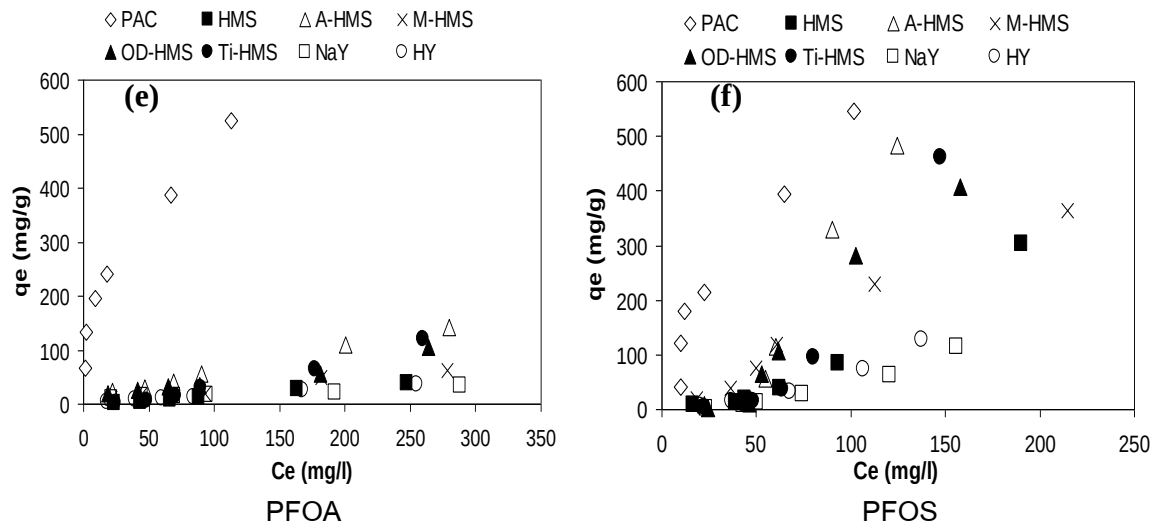
นอกจากนี้ขนาดโมเลกุลของ PFOS มีความกว้างประมาณ 1.3 นาโนเมตร และยาว 1 นาโนเมตร ส่วนโมเลกุล PFOA มีด้านกว้างสั้นกว่า PFOS คือสั้นกว่า 1.3 นาโนเมตร แต่ความยาวเท่ากันกับ PFOS คือ 1 นาโนเมตร (Erkoc และ Erkoc, 2001; Johnson และคณะ, 2007) อาจกล่าวได้ว่าขนาดโมเลกุลของ PFOA และ PFOS นั้นมีขนาดเล็กกว่าขนาดรูพรุนของมิโซซิลิกาทั้งหมด

5.3.1.2 ผลของโครงสร้างของ PFCs ต่อความสามารถในการดูดซับ

จากการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับทั้งหมด พบว่าการดูดซับของ PFOS สูงกว่า PFOA ดังรูปที่ 5.26 แม้ว่า PFOA และ PFOS จะมีความยาวสายเปอร์ฟลูออโร คาร์บอนเท่ากัน จากสมบัติของ PFCs พบว่า PFCs แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ เปอร์ฟลูออโรคาร์บอกซิเลต (PFCA) และเปอร์ฟลูออโรอัลคิลซัลโฟ เนต (PFAS) โมเลกุลประกอบด้วยสายเปอร์ฟลูออโรคาร์บอนเนตคาร์บอน 1 สาย และหมู่ฟังก์ชันพิเศษ 1 หมู่ หมู่ฟังก์ชันได้แก่ คาร์บอกซิล (COOH) และ ซัลโฟนิล (SO_3H) ซึ่งมีประจุลบและทำให้ PFCs ชอบน้ำ PFOA มีความสามารถในการละลายในน้ำสูงกว่า PFOS ความสามารถในการละลายในน้ำของ PFOA และ PFOS เท่ากับ 570 mg/l และ 3400 mg/l ตามลำดับ อาจ เพราะว่าหมู่คาร์บอนิลของ PFOA สามารถละลายในน้ำได้มากกว่าหมู่ซัลโฟนิลของ PFOS นอกจากนี้ อาจกล่าวได้ว่าหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันและส่วนที่ชอบน้ำอาจมีผลโดยตรงต่อการดูดซับ อาจเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่คาร์บอกซิลหรือหมู่ซัลโฟนิลของมลสาร กับหมู่ซิลานอล (Si-OH) บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลของ PFOA มีส่วนที่ชอบน้ำและมีอะตอมออกซิเจน สามารถเกิดแรงดึงดูดกับโมเลกุลน้ำ ซึ่งเกิดง่ายกว่าหมู่ซัลโฟนิลของ PFOS ดังนั้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริการดูดซับนั้นเกิดการแข่งขันการเกิดพันธะไฮโดรเจน โดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมออกซิเจนบนหมู่คาร์บอนิลของ PFOA กับโมเลกุลน้ำ เป็นสาเหตุของการลดลงของการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมออกซิเจนบนหมู่คาร์บอนิลของ PFOA กับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ อาจกล่าวได้ว่าหมู่ไฮดรอกซิลในน้ำไปรบกวนการดูดซับของ PFOA บนพื้นผิวซิลานอลของตัวกลางดูดซับได้ง่ายกว่าการดูดซับของ PFOS โดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมออกซิเจนบนหมู่คาร์บอนิลของ PFOA กับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับนั้นเกิดได้น้อยลง จากเหตุผลนี้จึงเห็นว่าการดูดซับของ PFOA อ่อนกว่าการดูดซับของ PFOS



รูปที่ 5.26 ไอโซเทอรั่มของการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับทั้งหมด : (a) ควบคุมพีเอชเท่ากับ 5 ; (b) ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ; (c) และ (d) ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ; (e) และ (f) ควบคุมพีเอชเท่ากับ 9, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^\circ\text{C}$



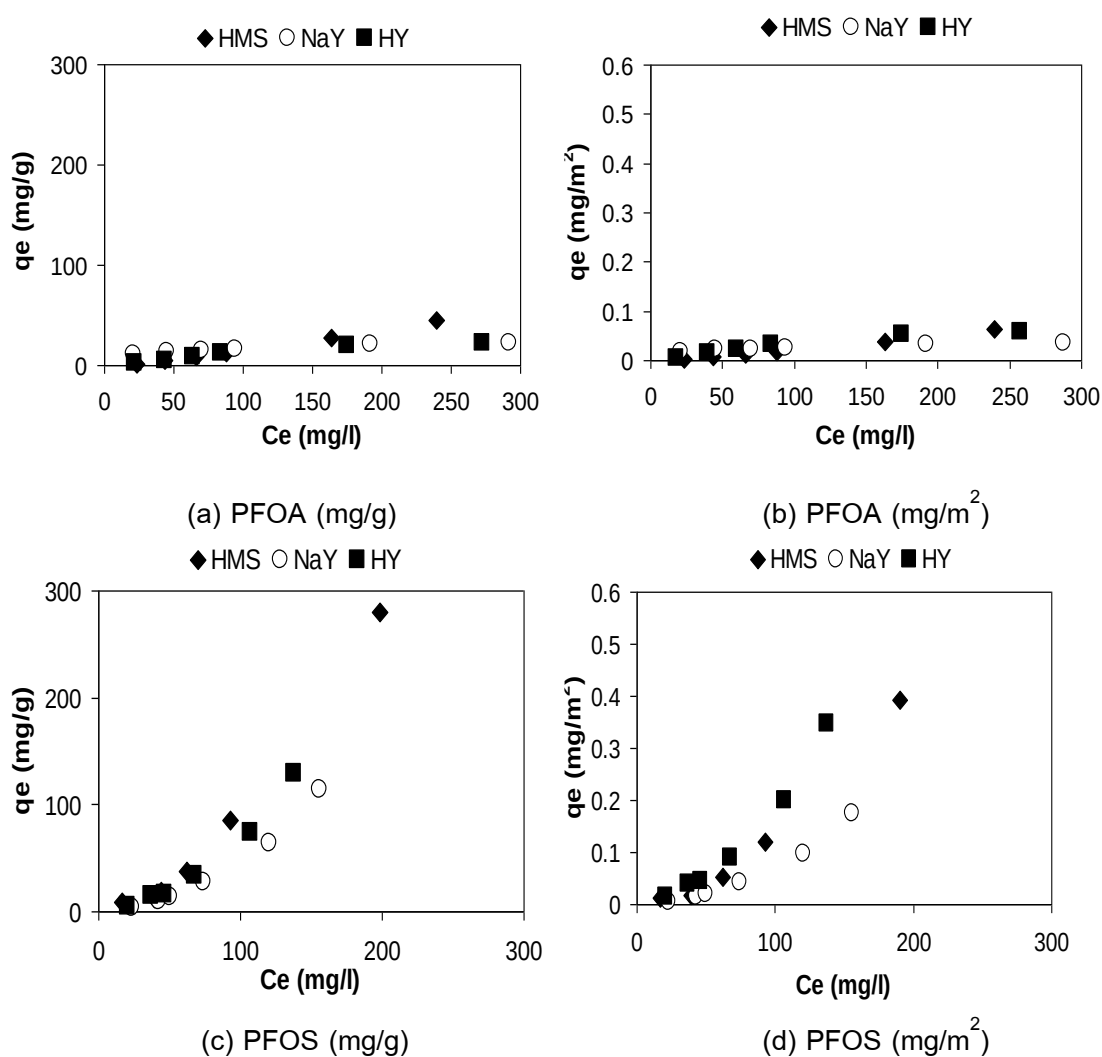
รูปที่ 5.26 (ต่อ) ไอโซเทอรั่มของการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับทั้งหมด : (a) ความคุมพีเอชเท่ากับ 5 ; (b) ความคุมพีเอชเท่ากับ 7 ; (c) และ (d) ความคุมพีเอชเท่ากับ 7 ; (e) และ (f) ความคุมพีเอชเท่ากับ 9, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

5.3.1.3 ผลของโครงสร้างผลึก

เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างผลึก ได้นำวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก (ซีโอไลต์ NaY และ HY) มาใช้เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับของ PFOA และ PFOS กับวัสดุรูพรุนขนาดกลาง (HMS) ทำการทดลองโดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 รูปที่ 5.16 แสดงไอโซเทอรั่มการดูดซับของ PFOA และ PFOS บน HMS, NaY และ HY

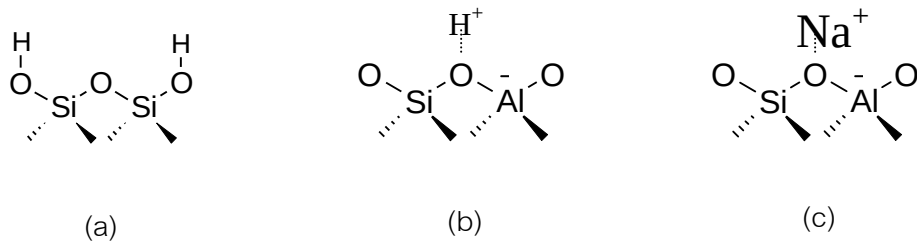
จากข้อมูลข้างต้น ขนาดโมเลกุลของ PFOS มีความกว้างประมาณ 1.3 นาโนเมตร และยาว 1 นาโนเมตร ส่วนโมเลกุล PFOA มีด้านกว้างสั้นกว่า PFOS คือสั้นกว่า 1.3 นาโนเมตร แต่ความยาวเท่ากันกับ PFOS คือ 1 นาโนเมตร (Erkoc และ Erkoc, 2001; Johnson และคณะ, 2007) เมื่อเทียบกับโครงสร้างรูพรุนของตัวกลางดูดซับ พบว่าโมเลกุลของ PFOA และ PFOS ไม่สามารถเข้าไปถึงพื้นที่ผิวภายในของ NaY และ HY ได้ อย่างไรก็ตามของ PFOA และ PFOS สามารถเข้าไปถึงพื้นที่ผิวภายในของวัสดุรูพรุนขนาดกลางอย่าง HMS ได้ ดังนั้นโครงสร้างผลึกที่มีรูพรุนขนาดเล็กมีผลต่อการดูดซับของ PFOA และ PFOS ทำให้การดูดซับลดลง ความสามารถในการดูดซับ PFOA ของรูพรุนขนาดเล็ก (NaY และ HY) ไม่แตกต่างจาก HMS อย่างชัดเจน มีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกัน การดูดซับของ PFOA บน HMS, HY และ NaY เท่ากับ 45.49 mg/g, 23.07 mg/g และ 21.89 mg/g ตามลำดับ ดังรูปที่ 5.16 ในทางกลับกัน HMS มีความสามารถในการดูดซับ PFOS (230.43 mg/g) มากกว่าโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็กอย่างชัดเจน เช่น HY (128.67 mg/g) และ NaY (114.01 mg/g) จากการทดลองที่ความเข้มข้นสมดุลของ PFOS ต่ำ ความสามารถในการดูดซับของ

HMS, HY และ NaY ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับที่ความเข้มข้นสมดุลสูง ดังรูปที่ 5.27



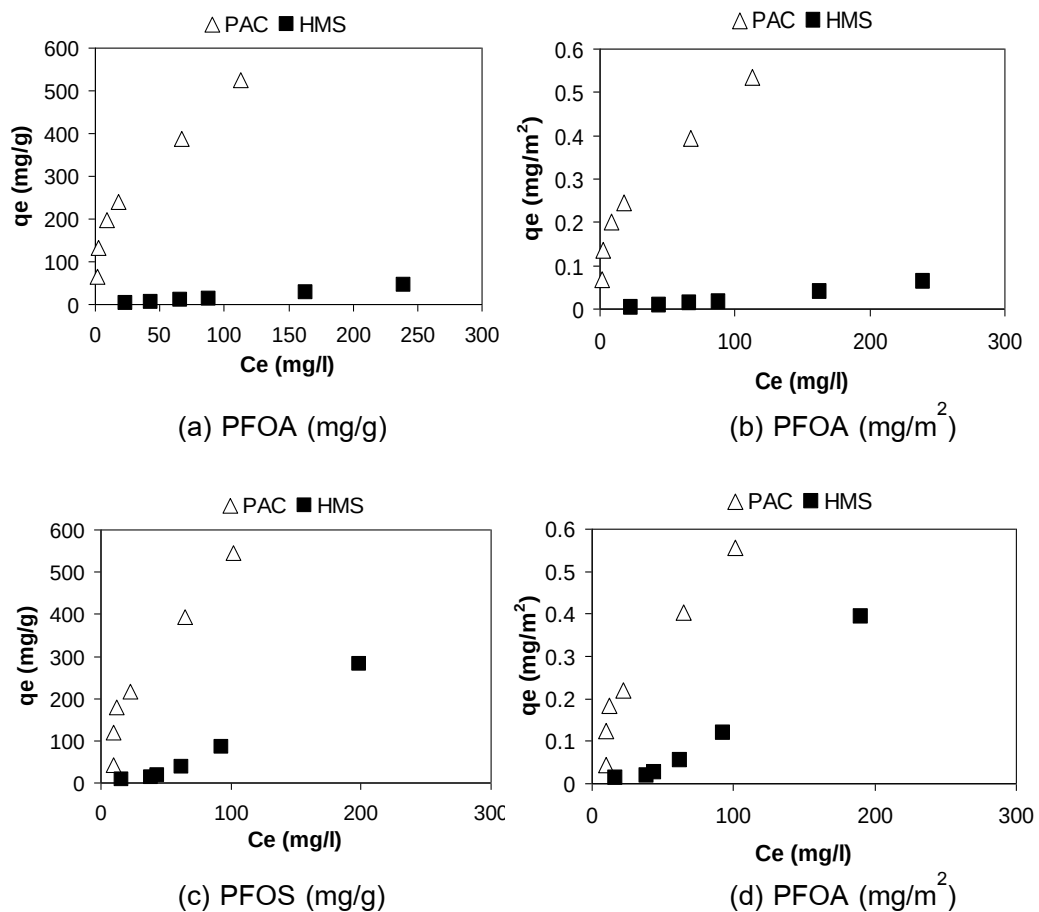
รูปที่ 5.27 ไอโซเทอรั่มการดูดซับของ PFOA และ PFOS บน HMS, NaY และ HY ควบคุมพีเอชเท่ากับ , ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^\circ\text{C}$

นอกจากนี้หมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของ HMS, NaY และ HY สามารถเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับหมู่คาร์บอกซิลและซัลโฟนิลของ PFOA และ PFOS ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม NaY และ HY มีหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวน้อยกว่า HMS เนื่องจากมีส่วนของกรตบรอนสเตดอยู่ด้วย อะตอมอลูมิเนียมภายในโครงสร้างซิลิเกตของ Faujasite Y สามารถแสดงประจุลบบนอะตอมออกซิเจน และอาจจะมีประจุบวกที่ counter ion (เช่น Na^+ , H^+ และ K^+) เป็นสาเหตุให้มีหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวน้อยกว่า HMS (ดังรูปที่ 5.28)



รูปที่ 5.28 โครงสร้างพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชัน (a) HMS (silanol groups); (b) HY zeolite (Brønsted acid); (c) NaY zeolite

จากรูปที่ 5.27 HY มีความสามารถมากกว่า NaY เล็กน้อยแม้ว่าโครงสร้างผลึกจะเหมือนกัน สังเกตว่า counter ion บนพื้นผิวของซีโอไลต์อาจมีผลต่อความสามารถในการดูดซับของ PFCs โปรตอนของซีโอไลต์ HY มีประจุบวกคล้ายกับโซเดียมไอออนบน NaY แต่ขนาดของโปรตอนเล็กกว่าโซเดียมไอออน อาจกล่าวได้ว่า HY มีความหนาแน่นของประจุมากกว่า NaY ทำให้ HY มีความสามารถในการดูดซับมากกว่า NaY



รูปที่ 5.29 ไอโซเทอร์มการดูดซับของ PFOA และ PFOS บน PAC และ HMS ความเข้มข้นพีเอชเท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^\circ\text{C}$

จากรูปที่ 5.29 PAC มีความสามารถในการดูดซับมากกว่า HMS อาจเพราะว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลาย รวมทั้งอาจเกิดแรงดึงดูดที่หลากหลาย เช่น แรงทางประจุไฟฟ้า แรงแวนเดอร์วาลส์ และพันธะโคเวเลนต์

5.3.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

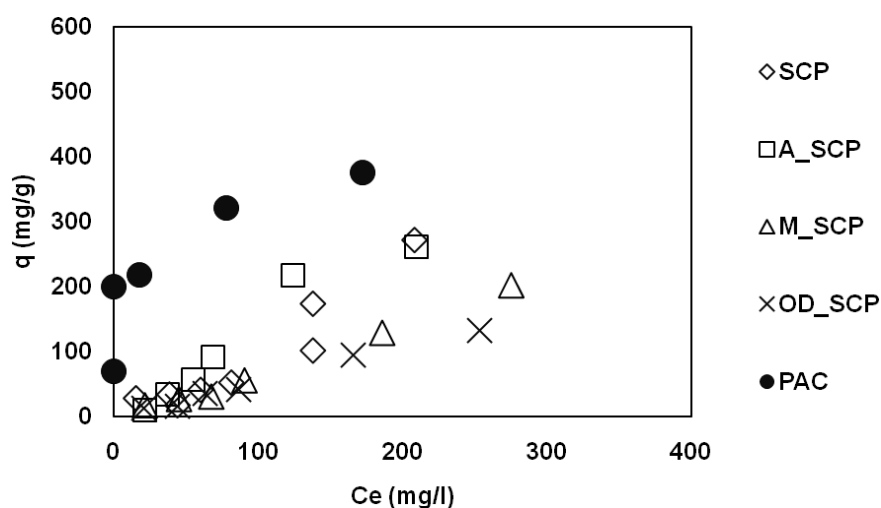
5.3.2.1 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดูดซับ

สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตมีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุลบ เป็นสารที่มีค่า pKa ต่ำ โดย PFOS และ PFOA มีค่า pKa เท่ากับ 2.5 และ -3.27 ตามลำดับ ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) ซึ่งคือส่วนของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล ($-\text{COO}^-$) หรือซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3^-$) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) คือส่วนของสายพันธะคาร์บอนกับฟลูออรีน ในการศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มีการปรับปรุงพื้นผิวดูดซับ การดูดซับของหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง

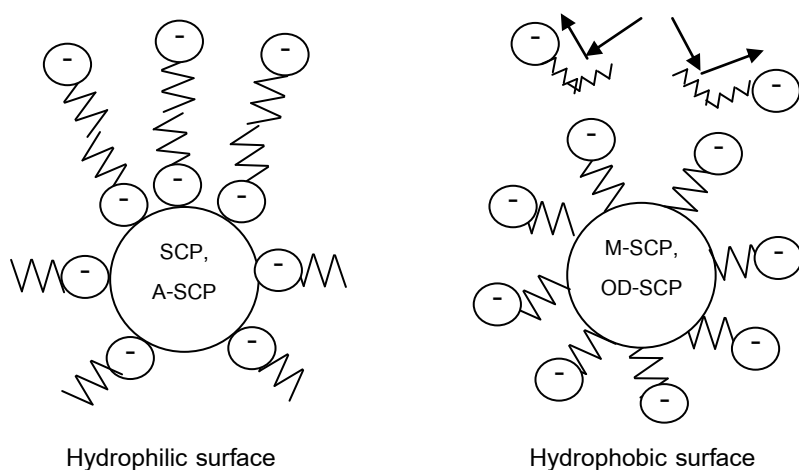
จากผลการทดลองหาความสามารถในการดูดซับ พบว่า PFOS ถูกดูดซับได้มากกว่า PFOA ทุกชนิดตัวกลางดูดซับ ซึ่งเป็นผลจากสมบัติการละลายน้ำของสารทั้งสองชนิดที่ต่างกันมาก โดย PFOS และ PFOA มีค่าการละลายน้ำอยู่ที่ 570 และ 3,400 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า PFOA มีความสามารถในการละลายน้ำได้สูงมาก ทำให้การแยกสารชนิดนี้ออกจากน้ำเป็นไปได้ยาก ประสิทธิภาพในการดูดซับจึงมีค่าต่ำกว่าการดูดซับ PFOS และพบว่า PAC มีความสามารถในการดูดซับสาร PFOA และ PFOS ใกล้เคียงกัน และมีความสามารถในการดูดซับสูงที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ เนื่องมาจากการมีพื้นที่ผิวมาก และยังมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายทำให้ PFOA และ PFOS สามารถเข้าทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวได้หลายรูปแบบ สามารถแสดงผลเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ได้ดังรูปที่ 5.30 และรูปที่ 5.32-5.36

จากผลการทดลองศึกษาการดูดซับสาร PFOS ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอช 5 พบว่า ตัวกลางดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวแบบชอบน้ำคือ A-SCP และ SCP มีความสามารถในการดูดซับ PFOS ได้ใกล้เคียงกัน โดยที่ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า SCP เล็กน้อย ในขณะที่ตัวกลางดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำคือ M-SCP และ OD-SCP มีความสามารถในการดูดซับ PFOS ได้ต่ำกว่าตัวกลางดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวแบบชอบน้ำ โดย M-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า OD-SCP เล็กน้อย ซึ่งแรงหลักที่สำคัญในการดูดซับบนพื้นผิวที่ชอบน้ำของ SCP และ A-SCP คือพันธะไฮโดรเจน ที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันซิลานอล (Si-OH) หรือหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (Si-NH_2) ทำปฏิกิริยากับหมู่ซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3^-$) ของ PFOS ในขณะที่ตัวกลางดูดซับที่มีพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำจะเกิด

การดูดซับส่วนที่ไม่ชอบน้ำของ PFOS ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์เป็นหลัก โดยเมื่อพิจารณาการดูดซับบนพื้นผิวแบบชอบน้ำที่สามารถเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นได้ น่าจะเป็นปัจจัยที่ทำให้ SCP และ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับสาร PFOS ได้สูงกว่า M-SCP และ OD-SCP โดยลักษณะการดูดซับบนพื้นผิวแบบชอบน้ำและ พื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำของสารลดแรงตึงผิวประจุลบ (PFOS และ PFOA) แสดงดังรูปที่ 5.31



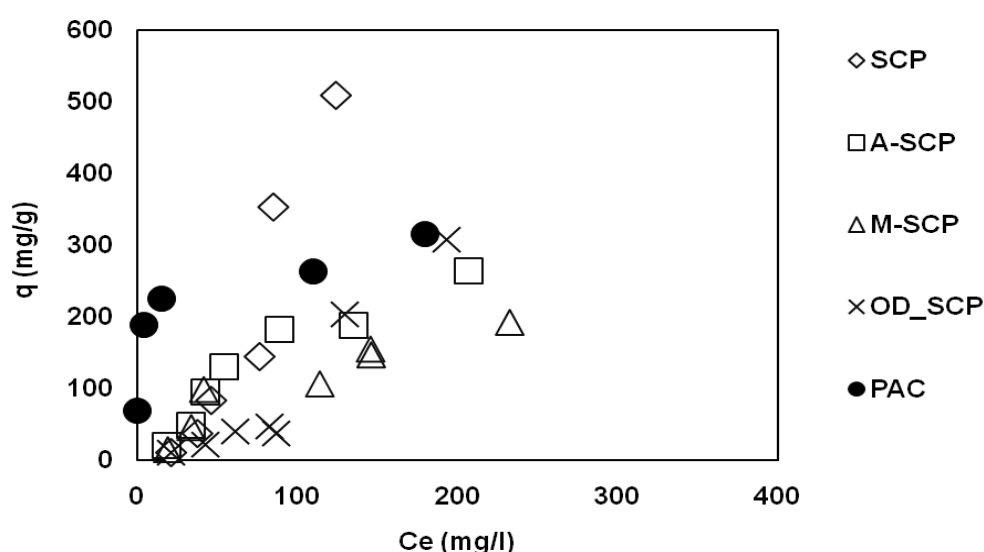
รูปที่ 5.30 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ ต่อการดูดซับ PFOS (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 5 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)



รูปที่ 5.31 ลักษณะการดูดซับบนพื้นผิวแบบชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของ PFOS และ PFOA บนตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์ฟาราแมกเนติกชนิดต่างๆ

นอกจากนี้จากผลการทดลองพบว่า ที่พีเอช 5 ความแรงประจุบวกของ A-SCP (Si-NH_3^+) มีมากกว่า SCP (Si-OH_2^+) ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ PFOS ของ A-

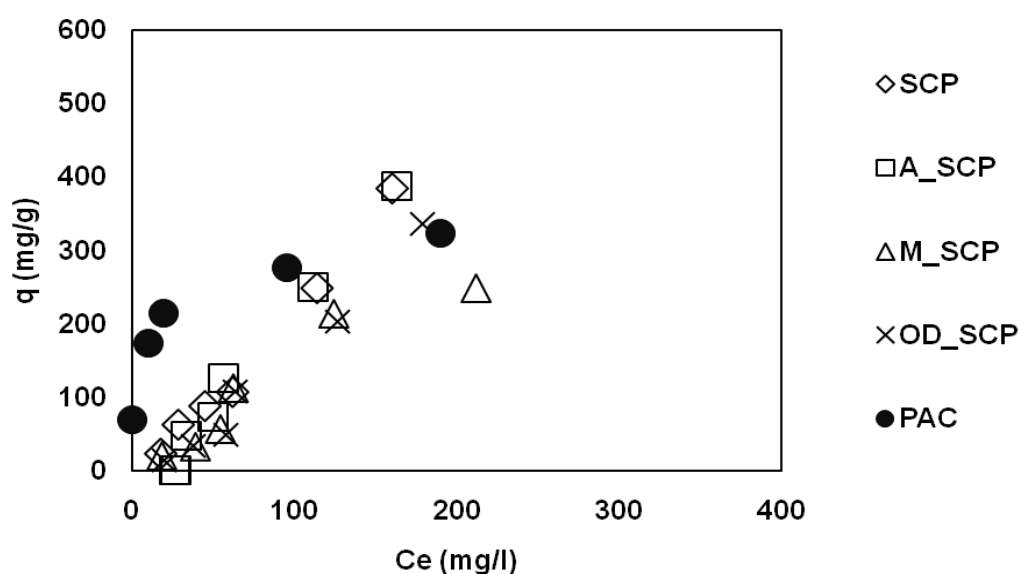
SCP มีมากกว่า SCP ในขณะที่ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า OD-SCP เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันเมอร์แคปโต (-SH) ของ M-SCP มีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ และมีพื้นผิวที่มีประจุเป็นกลาง ในขณะที่ OD-SCP มีหมู่ฟังก์ชันที่ไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มีประสิทธิภาพการดูดซับ PFOS ต่ำที่สุด ซึ่งการดูดซับที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ OD-SCP จะเกิดขึ้นเนื่องจากแรง แวนเดอร์วาลส์เป็นหลัก นอกจากนี้ OD-SCP ยังมีประจุบนพื้นผิวเป็นลบที่จะผลักกับ PFOS ที่มีประจุลบได้อีกด้วย จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น



รูปที่ 5.32 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดักจับต่อการดูดซับ PFOS (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

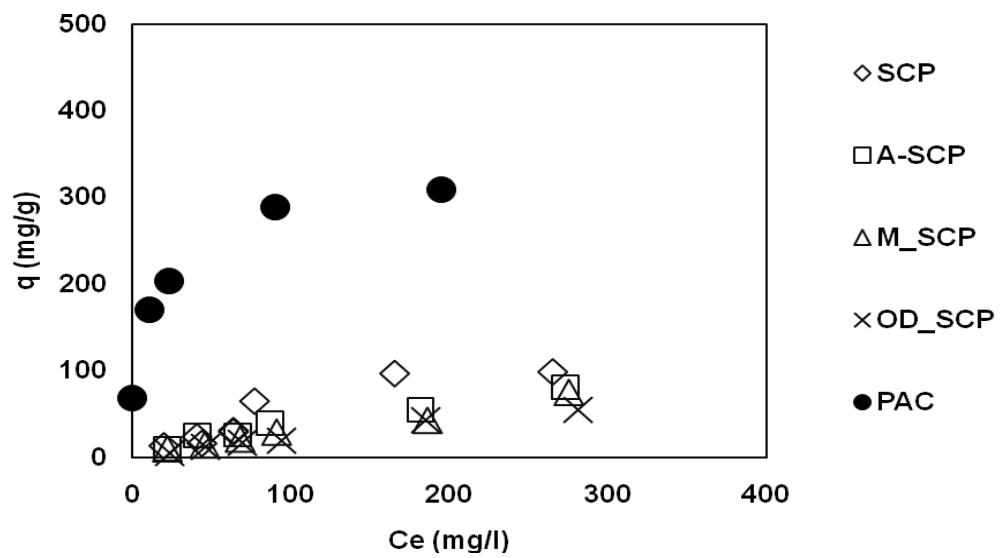
จากผลการทดลองหาความสามารถในการดูดซับสาร PFOS ที่พีเอช 7 พบว่า ตัวกลางดูดซับ SCP ดูดซับสาร PFOS ได้สูงและมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่า PAC เมื่อความเข้มข้น PFOS สูงขึ้น โดยสามารถดูดซับ PFOS ได้สูงถึง 509 มิลลิกรัมต่อกรัม ในขณะที่ PAC มีความสามารถในการดูดซับที่ความเข้มข้นต่ำได้ดี โดย PAC มีความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่ 316 มิลลิกรัมต่อกรัม ความสามารถที่สูงขึ้นของ SCP น่าจะเกิดจากการดูดซับแบบหลายชั้นบนพื้นผิวแบบชอบน้ำที่มีสูงขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ PFOS สูง ในขณะที่ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงที่ความเข้มข้นต่ำ และมีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า M-SCP เล็กน้อย ซึ่งเมื่อพิจารณาด้าน แรงทางประจุพบว่า SCP มีประจุลบเล็กน้อย แต่ยังมีสามารถในการดูดซับสูง เนื่องจากการดูดซับบนพื้นผิวของ SCP ขึ้นอยู่กับพันธะไฮโดรเจนเป็นสำคัญ และน่าจะเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นได้ดีที่พีเอช 7 ในขณะที่เมื่อพิจารณาดักจับ A-SCP ที่มีพื้นผิวเป็นประจุเป็นกลางที่พีเอชในช่วงประมาณ 7-8 ทำให้โอกาสเกิดการดูดซับด้วยแรงทางประจุน้อย นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสามารถเกิดพันธะ

ไฮโดรเจนของ A-SCP ที่มีความแรงกว่า SCP แต่มีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่า SCP ทั้งนี้พบว่าความแรงพันธะไฮโดรเจนไม่ได้เป็นปัจจัยที่สามารถส่งเสริมการดูดซับของ A-SCP ให้สูงขึ้นได้ เนื่องจากความยาวของหมู่ฟังก์ชันอะมิโนที่ ติดติดบนพื้นผิวของ SCP มีโอกาสเกิดพันธะไฮโดรเจนด้วยตัวเอง รวมถึงเกิดกับหมู่ฟังก์ชัน ซิลานอลที่หลงเหลืออยู่ ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ PFOS น้อยลง ส่วนตัวกลางดูดซับ OD-SCP มีความสามารถในการดูดซับต่ำที่ความเข้มข้นต่ำ แต่ที่ความเข้มข้นสูงความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้นใกล้เคียงกับ PAC ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากที่ความเข้มข้นสูง OD-SCP มีโอกาสในการเกิดการดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์มีมากขึ้น

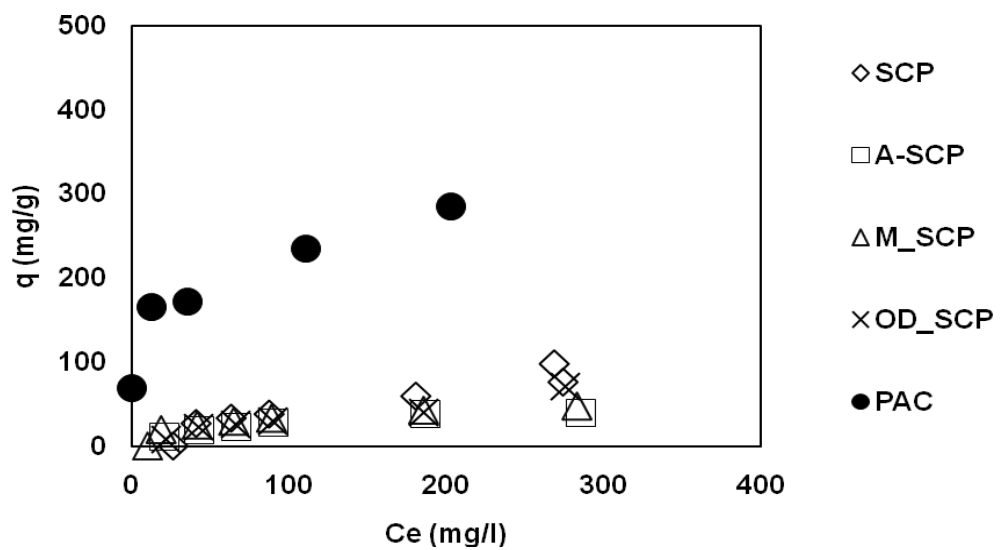


รูปที่ 5.33 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดูดซับต่อการดูดซับ PFOS (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 9 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

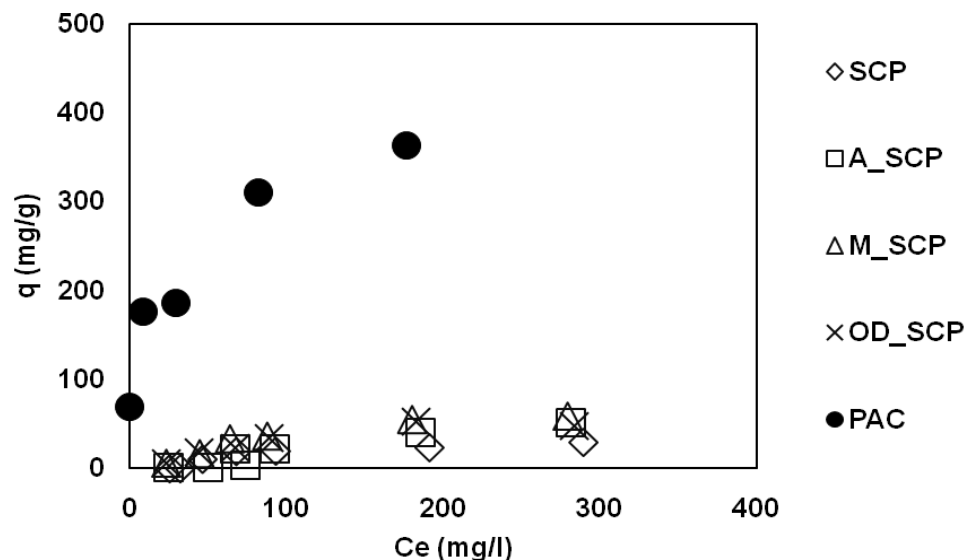
จากผลการทดลองศึกษาการดูดซับสาร PFOS ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอช 9 พบว่า ตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ มีความสามารถในการดูดซับสูงใกล้เคียงกับ PAC โดยที่ตัวกลางดูดซับที่มีพื้นผิวแบบชอบน้ำคือ SCP และ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าตัวกลางดูดซับที่มีพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำคือ M-SCP และ OD-SCP และที่ความเข้มข้น PFOS มากกว่า 200 มิลลิกรัมต่อลิตร SCP และ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับมากกว่า PAC โดยมีความสามารถในการดูดซับสูงสุดประมาณ 385 และ 388 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งแรงหลักที่สำคัญในการดูดซับบนพื้นผิวที่ชอบน้ำของ SCP และ A-SCP คือพันธะไฮโดรเจน ในขณะที่ตัวกลางดูดซับที่มีพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำจะเกิดการดูดซับส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ของ PFOS ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งผลการทดลองมีความคล้ายคลึงกับการทดลองที่พีเอช 5 และพีเอช 7



รูปที่ 5.34 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับต่อการดูดซับ PFOA (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 5 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)



รูปที่ 5.35 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับต่อการดูดซับ PFOA (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)



รูปที่ 5.36 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับต่อการดูดซับ PFOA (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 9 ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลอง ศึกษาการดูดซับสาร PFOA ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 5.34 – 5.46 พบว่าความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด มีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่พีเอช 5 (รูปที่ 5.34) หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ คือ SCP และ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ โดยพบว่าที่การเพิ่มประจุบวกบนพื้นผิวไม่ได้เป็นปัจจัยหลักในการส่งเสริมการดูดซับ PFOA ของ A-SCP ด้วยแรงทางประจุ โดยพบว่า A-SCP ที่มีแรงทางประจุบวกมากกว่า SCP แต่มีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำกว่า SCP และเมื่อทำการเพิ่มค่าพีเอชเป็น 7 ความสามารถในการดูดซับ PFOA ของ OD-SCP ที่ความเข้มข้นสูงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากโอกาสในการดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์มีมากขึ้น นอกจากนี้ การเพิ่มประจุลบบนพื้นผิวมีผลต่อการดูดซับบนพื้นผิวแบบชอบน้ำของ SCP แสดงได้จากการเพิ่มค่าพีเอชเป็น 9 ความสามารถในการดูดซับของ SCP จะลดลงจนต่ำกว่า M-SCP และ OD-SCP ส่วน A-SCP จะมีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกันที่พีเอชต่างๆ และมีค่าใกล้เคียงกับ M-SCP และ OD-SCP

5.3.3 ไอโซเทอร์มโมเดล

5.3.3.1 ตัวกลางดูดซับชนิดมีซอร์สซิลิเกต

เมื่อนำผลการทดลองมาพิจารณาโดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ของไอโซเทอร์ม 2 แบบ คือ สมการไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ และสมการไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรันทซ์ลิช ได้ผลการดูดซับสาร PFOS ที่เมื่อพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2)

ของแบบจำลองการดูดซับทั้งสอง พบว่าไอโซเทอร์มแบบฟรุนดริชเหมาะกับการดูดซับนี้ ดังนั้นปรากฏการณ์การดูดซับของ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับทั้งหมดเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น จากตารางที่ 5.12-5.13 ค่า n คือค่าคงที่ฟรุนดริช ถ้าค่า $1/n$ เท่ากับ 1 แสดงว่าไอโซเทอร์มการดูดซับเป็นไอโซเทอร์มแบบเส้นตรง ถ้าค่า $1/n > 1$ หมายความว่าบริเวณพื้นที่จำเพาะบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับมากพอสำหรับการดูดซับมลสาร และถ้าค่า $1/n < 1$ หมายความว่าบริเวณพื้นที่จำเพาะบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีจำกัด (Qiang Yu และคณะ, 2009)

ตารางที่ 5.12 พารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์และฟรุนดริช สำหรับการดูดซับ PFOA บน PAC, HMS, HMS ที่ดัดแปลงฟังก์ชัน NaY และ HY ควบคุมพีเอชเท่ากับ 5, 7 และ 9

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
pH	q_m	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
PAC						
5	384.615	0.0272	0.9873	29.614	0.4707	0.9147
7	434.783	0.1299	0.9089	54.891	0.4786	0.9944
9	250.000	0.0323	0.9525	14.737	0.5800	0.9995
HMS						
5	9.066	0.0047	0.9709	0.018	1.534	0.9903
7	7.843	0.0064	0.9333	0.033	1.1504	0.9976
9	33.003	0.0052	0.9071	0.058	1.1587	0.9993
A-HMS						
5	80.000	0.0048	0.8897	3.612	4.0883	0.9874
7	69.930	0.0222	0.8984	5.639	0.5470	0.9949
9	21.459	0.0036	0.9606	0.010	1.6302	0.9860
M-HMS						
5	76.923	0.0088	0.9337	1.684	0.6894	0.9591
7	48.077	0.0130	0.8710	1.248	0.6989	0.9944
9	78.125	0.0187	0.8506	1.3546	0.7522	0.9753
OD-HMS						
5	169.492	0.0010	0.9398	10.917	0.4543	0.9855
7	64.516	0.0204	0.8618	2.477	0.6675	0.9878
9	19.342	0.0063	0.8542	0.038	1.2738	0.9839
Ti-HMS						
5	37.313	0.0592	0.8939	0.233	1.0990	0.9431
7	76.923	0.0114	0.8936	0.144	1.4643	0.9998
9	20.704	0.0059	0.87574	0.0506	2.1237	0.9977
NaY						
5	32.258	0.0416	0.832	2.142	0.5579	0.9999
7	24.039	0.0231	0.7703	0.072	1.0871	0.9892
9	20.080	0.0506	0.6228	3.505	0.4170	0.9998
HY						
5	29.674	0.0100	0.9526	0.161	0.9197	0.9792
7	33.333	0.0117	0.9578	0.599	0.7340	0.9946
9	7.698	0.0050	0.9726	0.009	1.5033	0.9925

ตารางที่ 5.13 พารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์และฟรอนด์ริช สำหรับการดูดซับ PFOS บน PAC, HMS, HMS ที่ดัดแปลงฟังก์ชัน NaY และ HY ควบคุมพีเอชเท่ากับ 5, 7 และ 9

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
pH	q_m	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
PAC						
5	1428.571	0.0058	0.6191	63.988	0.3672	0.9948
7	50000	0.0002	0.4998	65.418	0.4032	0.9980
9	5000	0.0013	0.8011	25.562	0.6262	0.9940
HMS						
5	24.096	0.0083	0.9780	0.6017	0.2581	0.9860
7	7.9239	0.0064	0.9321	0.0663	1.4331	0.9926
9	33.003	0.0052	0.9071	0.0583	1.4283	0.9993
A-HMS						
5	121.951	0.0043	0.8372	0.0605	1.7676	0.9998
7	18.975	0.0133	0.9910	6.984	3.5979	0.9966
9	74.074	0.0075	0.9479	0.046	1.8736	0.9859
M-HMS						
5	91.743	0.0286	0.5519	2.937	0.8161	0.9801
7	172.414	0.0055	0.9828	0.410	1.3403	0.9922
9	227.273	0.0281	0.8222	1.534	1.1264	0.9953
OD-HMS						
5	277.778	0.0293	0.9444	26.749	0.4383	0.9675
7	196.078	0.0279	0.8137	5.646	1.5210	0.9921
9	45.6621	0.0119	0.8072	0.159	1.6590	0.9921
Ti-HMS						
5	666.667	0.0015	0.8211	0.5156	1.2477	0.9989
7	15.674	0.0090	0.9749	0.007	2.0201	0.9895
9	166.667	0.0041	0.4773	0.0027	2.4079	0.9982
NaY						
5	31.250	0.0201	0.5292	0.026	1.5480	0.9994
7	20.704	0.0519	0.9163	1.159	1.8525	0.9990
9	6.473	0.0100	0.9324	0.032	2.7766	0.9980
HY						
5	73.529	0.0170	0.8177	1.682	0.8250	0.9927
7	33.113	0.0071	0.9811	0.036	1.6387	0.9924
9	51.546	0.0079	0.9793	0.048	1.7746	0.9949

5.3.3.2 ตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

เมื่อนำผลการทดลองมาพิจารณาโดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ของไอโซเทอร์ม และพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของแบบจำลองการดูดซับทั้งสอง พบว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ทั้งสองสมการมีค่าใกล้เคียงกัน โดย SCP, A-SCP, M-SCP และ PAC มีความสอดคล้องกับสมการการดูดซับแบบฟรอนด์ลิชมากกว่า ในขณะที่ OD-SCP มี

ความสอดคล้องกับสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่า ส่วนการดูดซับสาร PFOA ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ พบว่าเมื่อพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของแบบจำลองการดูดซับทั้งสองพบว่า A-SCP และ OD-SCP มีความสอดคล้องกับสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่า ในขณะที่ SCP, M-SCP และ PAC มีความสอดคล้องกับสมการการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับสาร PFOS และ PFOA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผงแสด ดังตารางที่ 5.14 และตารางที่ 5.15

ตารางที่ 5.14 ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับ PFOS ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผงแสด

Adsorbent pH	Langmuir			Freundlich		
	q_m	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
SCP						
5	114.94	0.0184	0.6977	1.080	0.951	0.7361
7	39.45	0.0098	0.9321	77.607	2.222	0.9701
9	256.41	0.0052	0.9374	1.0732	1.184	0.9772
A-SCP						
5	52.91	0.0080	0.9167	6.685	1.463	0.9529
7	192.31	0.0055	0.9309	1.526	1.015	0.8864
9	277.78	0.0045	0.9373	2.248	1.343	0.9561
M-SCP						
5	178.57	0.0055	0.9043	1.211	0.966	0.9245
7	285.71	0.0027	0.9306	1.337	1.074	0.9588
9	714.29	0.0014	0.9461	1.4571	1.141	0.9271
OD-SCP						
5	238.10	0.0024	0.9025	2.258	1.029	0.9633
7	166.67	0.0029	0.9934	10.710	1.488	0.9587
9	120.48	0.0055	0.9804	5.578	1.456	0.9681
PAC						
5	400.00	0.0683	0.9898	109.371	0.242	0.9961
7	277.78	0.5070	0.8476	160.583	0.126	0.9468
9	312.50	0.1194	0.9770	112.305	0.201	0.9846

ตารางที่ 5.15 ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับ PFOA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

Adsorbent pH	Langmuir			Freundlich		
	q_m	b	R^2	K_f	1/n	R^2
SCP						
5	147.06	0.0046	0.8308	1.1593	0.885	0.8758
7	111.11	0.0073	0.9378	2.1577	0.660	0.9627
9	46.51	0.0073	0.8641	2.2289	0.462	0.8235
A-SCP						
5	434.78	0.0011	0.9460	1.0356	0.782	0.9398
7	51.55	0.0134	0.9979	2.8714	0.489	0.9583
9	80.00	0.0050	0.8784	1.2975	0.649	0.9510
M-SCP						
5	81.30	0.0056	0.9636	1.4184	0.809	0.9808
7	44.44	0.0391	0.9264	7.3114	0.334	0.9981
9	88.50	0.0030	0.9394	1.7215	0.880	0.8694
OD-SCP						
5	153.85	0.0013	0.9779	4.2433	0.980	0.9825
7	909.09	0.0004	0.9312	1.0869	0.767	0.9098
9	84.75	0.0028	0.9228	1.8540	0.856	0.8663
PAC						
5	312.50	0.1029	0.9600	102.8253	0.216	0.9778
7	250.00	0.1338	0.6711	92.0874	0.203	0.9085
9	303.03	0.1454	0.6356	92.7898	0.259	0.8823

5.4 กลไกการดูดซับ

5.4.1 ผลกระทบของพีเอช

จากการทดลองผลกระทบของความเป็นประจุระหว่างตัวดูดซับกับความเป็นประจุลบของ PFOA และ PFOS โดยทำการศึกษาผลของพีเอชในความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับทั้งหมด โดยทำการทดลองที่น้ำ ตัวอย่างที่มีค่าพีเอช 5, 7 และ 9 โดยใช้ฟอสเฟสบัฟเฟอร์เป็นตัวควบคุม

5.4.1.1 ผลกระทบของพีเอชต่อการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับชนิดมิโซพอร์สซิลิเกต

ที่สารละลายพีเอช 5 พื้นที่ผิวของตัวดูดซับทั้งหมดจะมีความเป็นประจุบวกสูงมากกว่าในสารละลายที่มีพีเอช 7 ซึ่งควรจะสามารถในการดูดซับที่มากด้วยแรงไฟฟ้า

สัณยักระหว่างประจุบวกที่พื้นที่ผิวของตัวดูดซับกับประจุลบของโมเลกุล PFOA และ PFOS ในทางตรงกันข้าม พื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะเสียโปรตอน และเปลี่ยนเป็นประจุลบที่สารถละลาย
พีเอช 9

รูปที่ 5.37-5.20 pH_{zpc} ของพื้นผิว PAC จะอยู่ประมาณ 7 PAC สามารถดูดซับ PFOA และ PFOS ได้สูงสุดที่พีเอช 7 รองลงมาคือ 9 และ 5 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม การดูดซับ PFOA และ PFOS ด้วย PAC จะไม่มีผลต่อการลดลงของพีเอช ผลของแรงทางไฟฟ้าสถิตยจะไม่มีการดูดซับด้วย PAC แรงวัลเตอร์วาลเป็นแรงที่สำคัญในการดูดซับ PFOA และ PFOS บน PAC อย่างไรก็ตาม ที่พีเอช 5 ความสามารถในการดูดซับของ PAC จะต่ำที่สุด เนื่องจากผลของแรงทางไฟฟ้าสถิตยระหว่างไฮโดรเนียมไอออนของโมเลกุลของน้ำกับโมเลกุลของ PFOS น้ำสามารถเสียโปรตอนไปเป็นไฮโดรเนียมไอออน ซึ่งจะมีความเป็นประจุบวกที่แรง ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างประจุบวกของไฮโดรเนียมไอออนกับประจุลบของพื้นที่ผิวของ PAC จะถูกรบกวนด้วยแรงไฟฟ้าสถิตยที่รุนแรงระหว่างไฮโดรเนียมไอออน และ PFOS โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่พีเอชต่ำ

HMS มีความสามารถในการดูดซับ PFOA ที่พีเอช 5 ตามด้วยพีเอช 7 และ 9 ดังนั้นแรงทางไฟฟ้าสถิตยมีผลต่อกระบวนการดูดซับ PFOA บน HMS ที่พีเอช 5 การดูดซับ PFOS บน HMS จะลดลงเมื่อประจุของ HMS ไม่สามารถแลกเปลี่ยนได้อย่างมีนัยสำคัญที่พีเอช 4-6 สาเหตุมาจากแรงทางไฟฟ้าสถิตยระหว่างไฮโดรเนียมไอออนของโมเลกุลของน้ำกับโมเลกุลของ PFOS น้ำสามารถเสียโปรตอนเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรเนียมไอออน ซึ่งจะมีความเป็นประจุบวกที่แรง ดังนั้น ปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเนียมไอออนกับ PFOS จะเกิดได้เฉพาะที่พีเอชต่ำ

A-HMS สามารถดูดซับ PFOA และ PFOS ได้เป็นอย่างดีที่พีเอช 5 ตามด้วยพีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงว่า ประจุ บนพื้นที่ผิวของ A-HMS เป็นเหตุให้เกิดการลดลงของพีเอชในสารละลาย ไม่เพียงแค่นั้นไฮโดรเจนที่มีผลต่อการดูดซับ PFOA และ PFOS บน A-HMS แต่ยังคงมีผลมาจากแรงทางไฟฟ้าสถิตยอีกด้วย

M-HMS สามารถดูดซับ PFOA ได้ดีที่พีเอช 5 ตามด้วยพีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ แรงทางไฟฟ้าสถิตยมีผลต่อการดูดซับ PFOA ด้วย M-HMS ในทางตรงกันข้าม การดูดซับ PFOS ที่พีเอช 5 สามารถดูดซับได้ต่ำกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ ดังนั้นการลดลงของพีเอชสามารถเสริมแรงทางไฟฟ้าสถิตยระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำของ PFOS และไฮโดรเนียมไอออนของน้ำ ซึ่งมีผลโดยตรงต่อพื้นที่ผิวในส่วนที่ไม่ชอบน้ำของ M-HMS

OD-HMS มีความสามารถในการดูดซับ PFOA สูงสุดที่พีเอช 5 ตามมาด้วย พีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ แรงทางไฟฟ้าสถิตยมีผลต่อการดูดซับ PFOA ด้วย OD-HMS ในทางตรงกันข้ามที่พีเอช 5 การดูดซับ PFOS จะต่ำกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ ดังนั้น พี

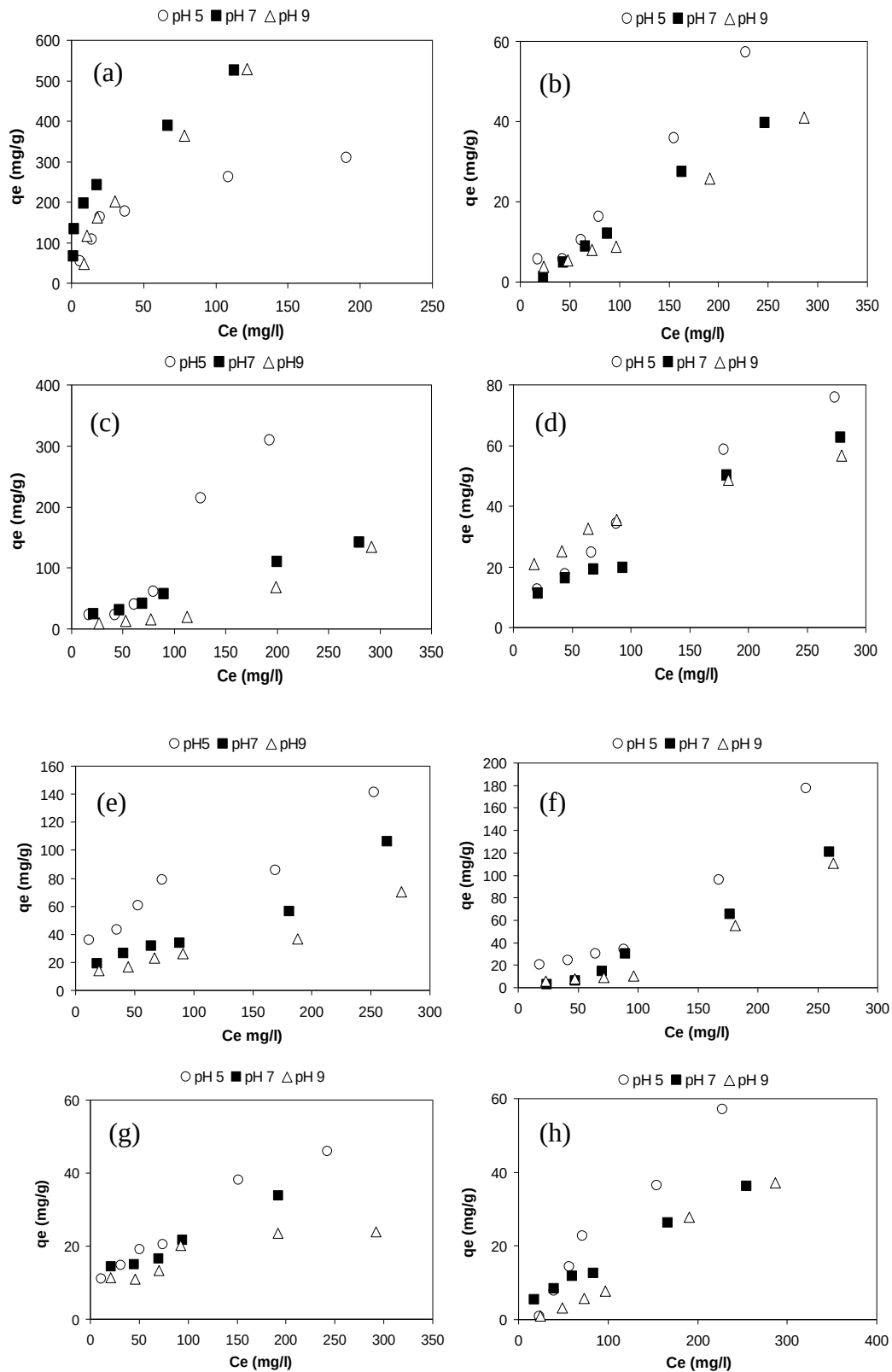
เอชที่ลดลงของสารละลายสามารถเสริมแรงทางไฟฟ้าสถิตระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำของ PFOS กับไฮโดรเนียมไอออนของน้ำ ซึ่งมีผลโดยตรงกับพื้นที่ผิวส่วนที่ไม่ชอบน้ำของ OD-HMS

Ti-HMS มีความสามารถในการดูดซับ PFOA สูงสุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือพีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ ผลของแรงไฟฟ้าสถิตอาจจะเป็นเหตุของการเพิ่มความสามารถในการดูดซับ PFOA ด้วย Ti-HMS ในทางตรงกันข้ามที่พีเอช 5 การดูดซับ PFOS จะต่ำกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อสารละลายมีพีเอชลดลงสามารถเพิ่มแรงทางไฟฟ้าสถิตระหว่างโมเลกุลของ PFOS และไฮโดรเนียมไอออนของน้ำ ซึ่งมีผลโดยตรงต่อพันธะไฮโดรเจนของ PFOS ด้วย หมู่ซิลานอลของ Ti-HMS

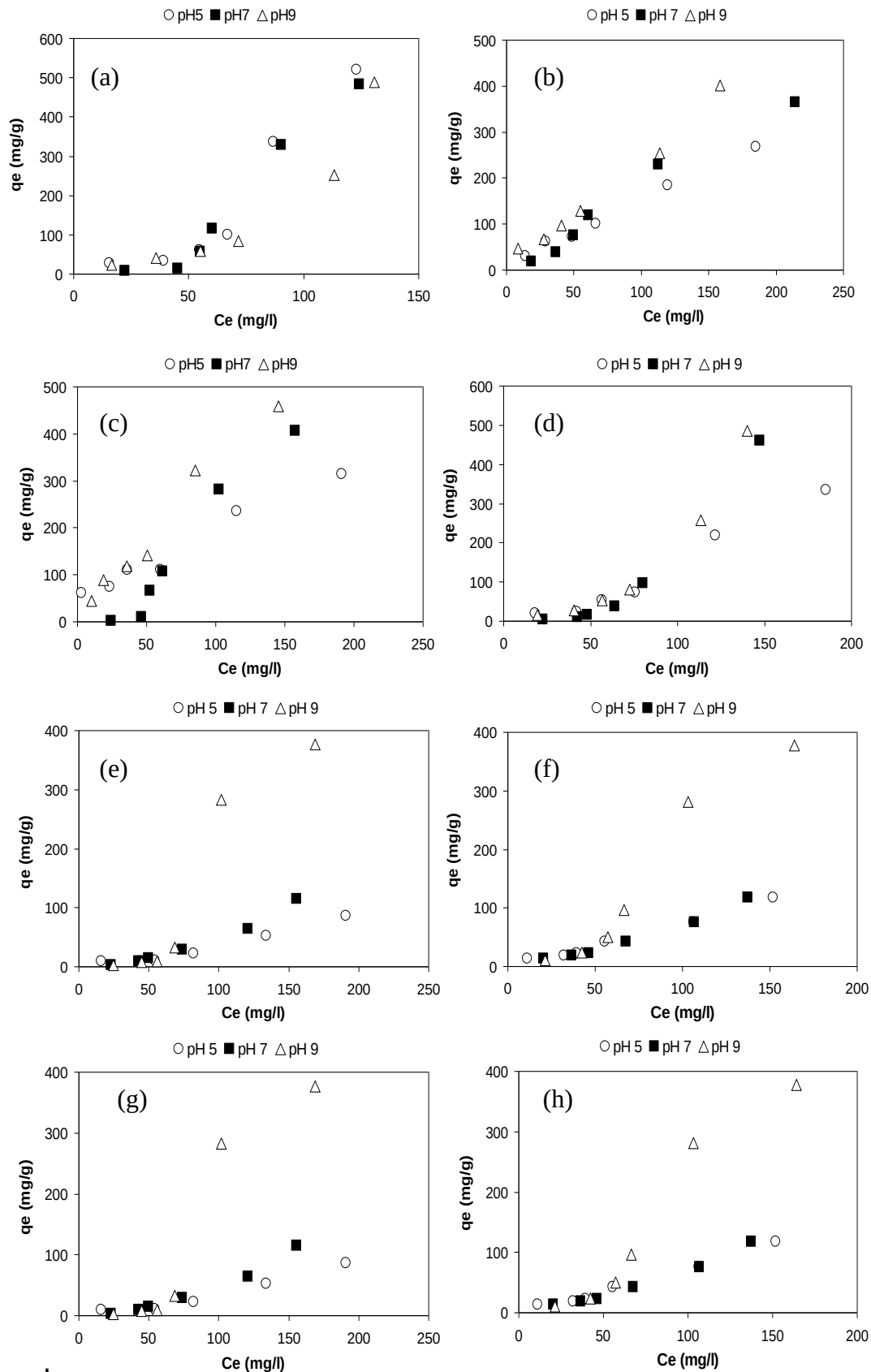
NaY มีความสามารถในการดูดซับ PFOA สูงสุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือพีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ ผลของแรงไฟฟ้าสถิตสามารถเพิ่มการดูดซับ PFOA ด้วย NaY ในทางกลับกัน การดูดซับ PFOS ที่พีเอช 9 จะมีความสามารถมากเมื่อเทียบกับที่พีเอช 7 และ 5 อย่างไรก็ตามที่พีเอช 5 และ 7 ประจุที่พื้นผิวของ NaY ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากมีค่าความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่พีเอช 7 เมื่อเทียบกับพีเอช 5 อาจบ่งชี้ได้ว่าที่พีเอชสูงจะเกิดแรงผลักระหว่างประจุลบของไฮดรอกไซด์ไอออนกับ PFOS เกิดการเพิ่มความสามารถในการดูดซับ PFOS ด้วย NaY

HY มีความสามารถในการดูดซับ PFOA สูงสุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือพีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ แรงทางไฟฟ้าสถิตอาจเพิ่มการดูดซับ PFOA ด้วย HY ในทางกลับกัน ที่พีเอช 9 การดูดซับ PFOS จะมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับที่พีเอช 7 และ 5 เหมือนกันของ NaY อาจบ่งชี้ได้ว่าที่พีเอชเพิ่มขึ้นแรงผลักระหว่างประจุลบของไฮดรอกไซด์ไอออนกับ PFOS จะเพิ่มความสามารถในการดูดซับ PFOS ด้วย HY

จากผลที่กล่าวมาแล้วนั้นอาจบ่งชี้ได้ว่า ความสามารถในการดูดซับ PFOA ด้วยตัวกลางดูดซับต่างๆ เช่น HMS, A-HMS, OD-HMS, NaY และ HY zeolite จะได้ผลจากแรงทางไฟฟ้าสถิตเนื่องจากการลดลงของพีเอช ยกเว้นความไม่ชอบน้ำและความชอบน้ำของตัวดูดซับเช่น PAC ในทางกลับกัน การดูดซับ PFOS ด้วยตัวดูดซับเกือบทั้งหมดจะไม่มีผลจากแรงทางไฟฟ้าสถิตเนื่องมาจากการลดลงของพีเอชในสารละลาย ยกเว้น A-HMS มีผลการทดลอง (Qiang Yu *et al.*, 2009) ที่บ่งชี้ว่า ผลของพีเอชของสารละลายที่เกิดขึ้นจากการลดลงของพีเอชมีอิทธิพลทำให้ความสามารถในการดูดซับ PFOA และ PFOS เพิ่มขึ้น



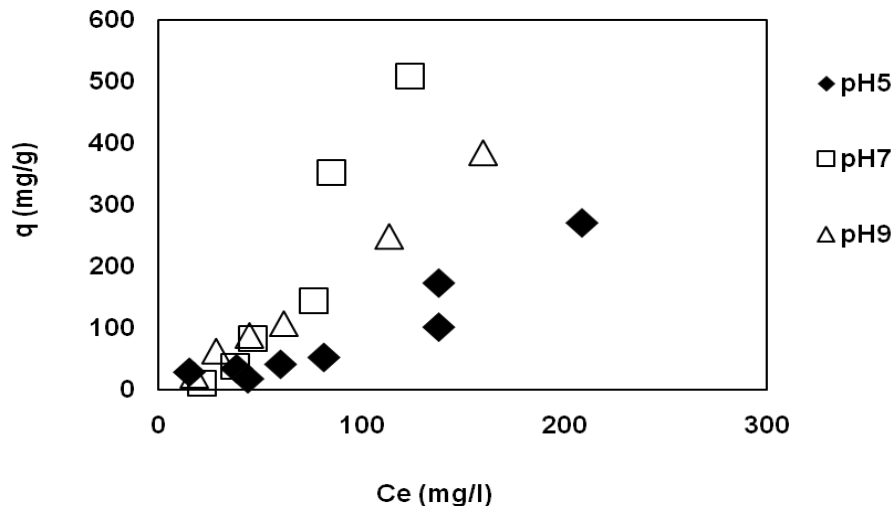
รูปที่ 5.37 ความสามารถในการดูดซับ PFOA บน (a) PAC, (b) HMS, (c) A-HMS, (d) M-HMS, (e) OD-HMS, (f) Ti-HMS, (g) NaY และ (h) zeolite ที่ ionic strength 0.01 M อุณหภูมิ $25 \pm 2^\circ\text{C}$



รูปที่ 5.38 ความสามารถในการดูดซับ PFOS บน (a) PAC, (b) HMS, (c) A-HMS, (d) M-HMS, (e) OD-HMS, (f) Ti-HMS, (g) NaY และ (h) zeolite ที่ ionic strength 0.01 M อุณหภูมิ $25 \pm 2^\circ\text{C}$

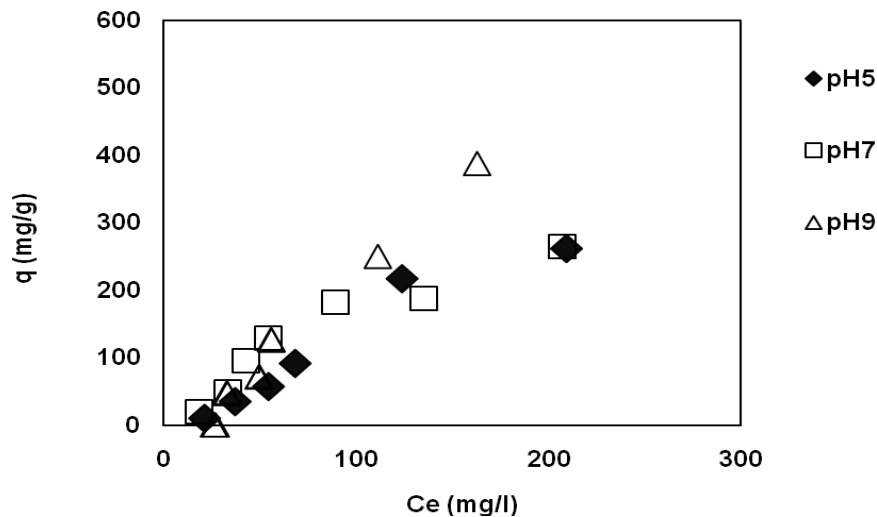
5.4.1.2 ผลกระทบของพีเอชต่อการดูดซับ PFOA และ PFOS บนตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

การศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยการทดลองหาความสามารถในการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทชนิด PFOS และ PFOA ที่พีเอช 5, 7 และ 9 ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 5.39 – 5.48



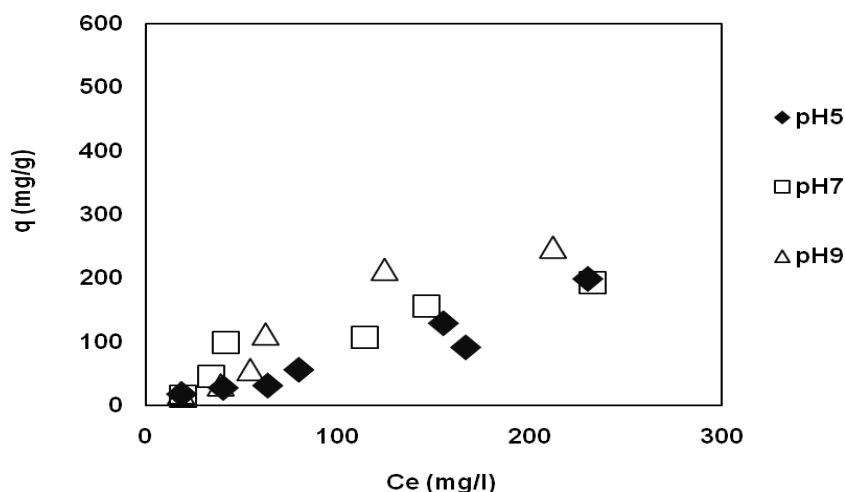
รูปที่ 5.39 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

เมื่อพิจารณาการดูดซับ PFOS ด้วยตัวกลางดูดซับ SCP พบว่า ที่พีเอช 7 SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุด รองลงมาคือพีเอช 9 และพีเอช 5 ซึ่งไม่สอดคล้องกับการดูดซับด้วยแรงทางประจุ เพราะในช่วงพีเอช 7 ประจุบนพื้นผิว SCP มีประจุลบไม่สามารถเกิดการดึงดูดด้วยแรงทางประจุกับสารลดแรงตึงผิวประจุลบอย่าง PFOS ได้ และที่พีเอช 5 หมู่ฟังก์ชันซิลานอลบนพื้นผิว SCP เป็นบวก (Si-OH_2^+) ซึ่งน่าจะดูดซับสารประจุลบได้ดี แต่กลับมีประสิทธิภาพการดูดซับต่ำที่สุด โดยสาเหตุที่ทำให้ความสามารถในการดูดซับ PFOS ที่พีเอช 7 มีประสิทธิภาพสูงน่าจะเกิดจากการดูดซับแบบหลายชั้นที่เกิดขึ้นได้ดี และที่พีเอช 9 มีแรงผลักทางประจุที่มีค่ามากกว่าพีเอช 7 จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่า โดยที่พีเอช 5 มีประจุบวกอิสระ (H_3O^+) ที่อยู่ในน้ำสูงทำให้สาร PFOS สามารถเข้าทำปฏิกิริยาและคงอยู่ในน้ำได้ดี จึงเป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับต่ำกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ถึงแม้จะมีพื้นผิวเป็นบวกที่ น่าจะส่งเสริมด้วยการดูดซับด้วยแรงทางประจุก็ตาม



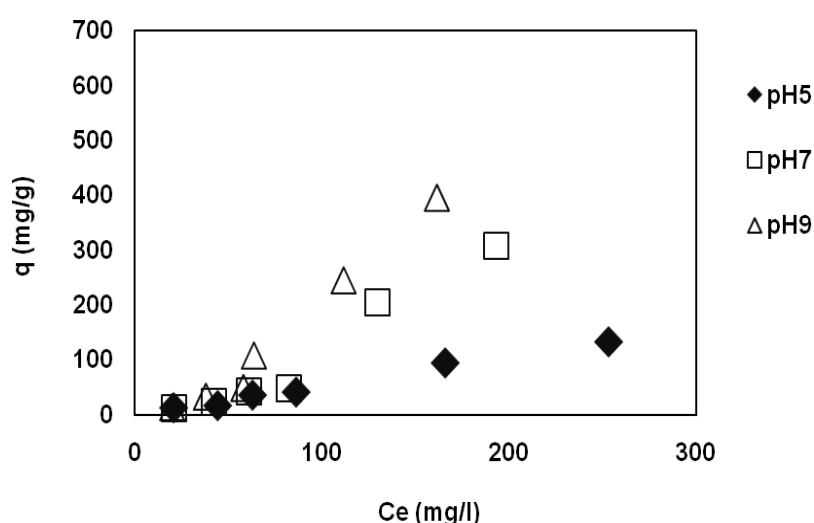
รูปที่ 5.40 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ A-SCP
(อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลองศึกษาการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ A-SCP พบว่า การดูดซับ PFOS ที่ความเข้มข้นต่ำมีประสิทธิภาพสูงที่พีเอช 7 และที่ความเข้มข้นสูงขึ้น A-SCP จะมีความสามารถในการดูดซับได้ดี ที่พีเอช 9 ซึ่งจากการพิจารณาพบว่ากลไกการดูดซับไม่สอดคล้องกับการดึงดูดด้วยแรงทางประจุ โดยปัจจัยหลักที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับน่าจะเป็นการดึงดูดกับประจุบวกอิสระในน้ำ (H_3O^+) ที่มีมากที่พีเอช 5 น่าจะเป็นอีกปัจจัยที่ทำให้ความสามารถในการดูดซับที่พีเอช 5 ลดลง เช่นเดียวกับในกรณีของ SCP



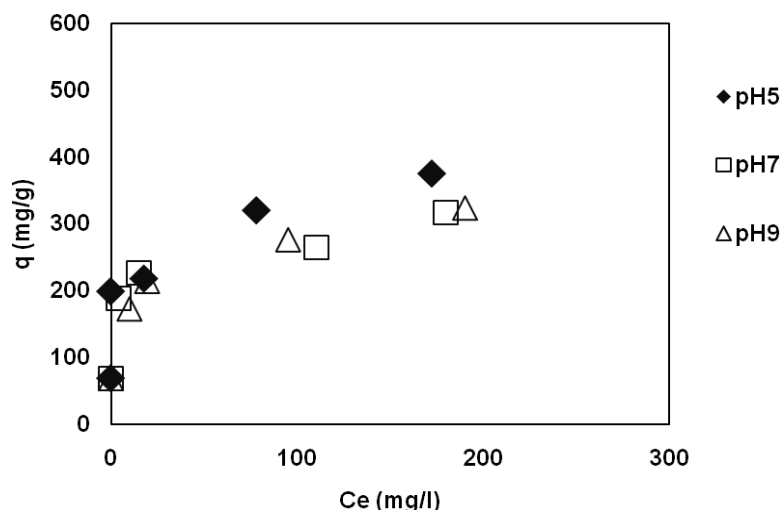
รูปที่ 5.41 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ M-SCP
(อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลองศึกษาความสามารถในการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ M-SCP พบว่า ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ M-SCP สามารถดูดซับ PFOS ได้ดีที่พีเอช 7 และที่ช่วงความเข้มข้นสูง M-SCP สามารถดูดซับ PFOS ได้ดีที่พีเอช 9 โดยที่พีเอช 5 มีประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำที่สุดถึงแม้ว่าที่พีเอช 5 พื้นผิวของ M-SCP จะมีประจุบวกที่น่าจะส่งเสริมการดูดซับ PFOS ที่เป็นสารประจุลบก็ตาม ซึ่งจากการวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวของ M-SCP น่าจะเป็นความสัมพันธ์ของพันธะไฮโดรเจน หรือแรงแวนเดอร์วาลส์ มากกว่าแรงทางประจุ



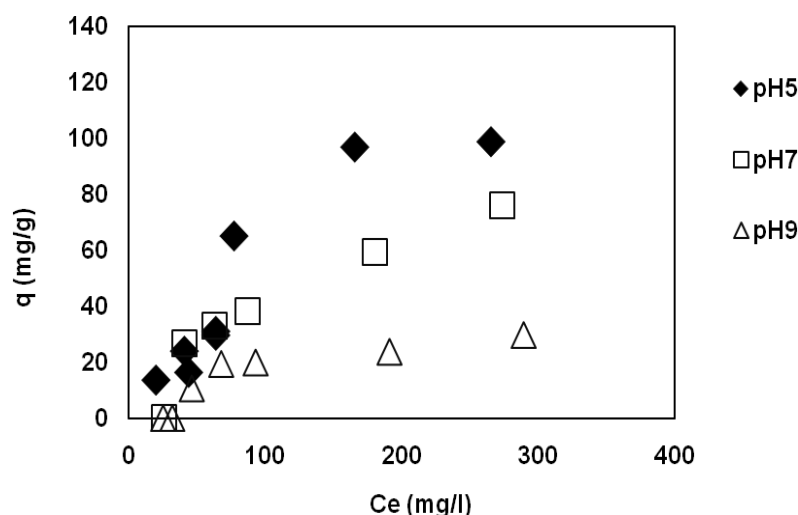
รูปที่ 5.42 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ OD-SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลองการศึกษาความสามารถในการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ OD-SCP พบว่า ตัวกลางดูดซับ OD-SCP มีความสามารถในการดูดซับ PFOS ได้ดีที่ช่วงความเข้มข้นสูง โดยเฉพาะที่พีเอชเท่ากับ 9 และ 7 ตามลำดับ โดยจากการวิเคราะห์ค่าทางประจุพบว่า บนพื้นผิวของ OD-SCP มีค่าเป็นลบ ซึ่งไม่สามารถส่งเสริมให้เกิดการดูดซับด้วยแรงทางประจุได้ โดยแรงหลักที่เกิดขึ้นในการดูดซับ PFOS ของ OD-SCP เป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำ รวมถึงการมี ประจุบวกอิสระ (H_3O^+) สูงที่พีเอช 5 ทำให้สาร PFOS สามารถเข้าทำปฏิกิริยาและคงอยู่ในน้ำได้ดีขึ้น จึงเป็นผลทำให้ความสามารถในการดูดซับต่ำกว่าที่พีเอช 7 และ 9



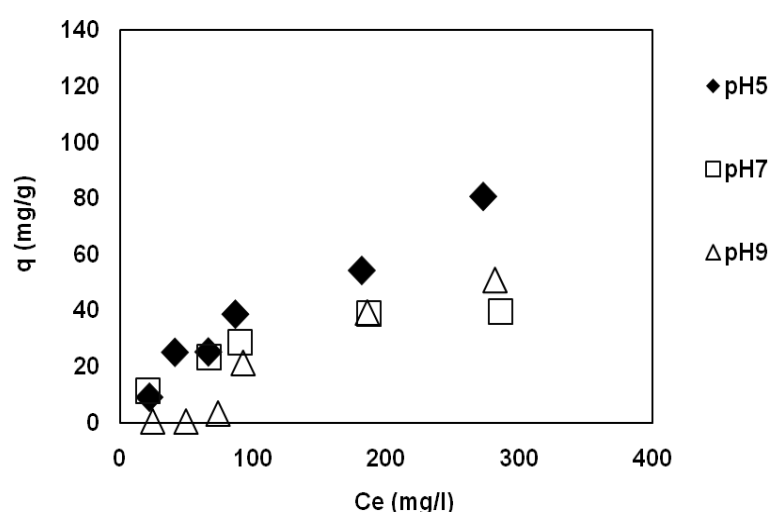
รูปที่ 5.43 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOS ของตัวกลางดูดซับ PAC (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลองพบว่า PAC มีความสามารถในการดูดซับ PFOS สูงที่ความเข้มข้นต่ำ และมีค่าประสิทธิภาพในการดูดซับใกล้เคียงกันที่พีเอชต่างๆ โดยจากการวิเคราะห์การดูดซับ PFOS บนพื้นผิวของ PAC พบว่า เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ และการมีพื้นที่ผิวมากเป็นหลัก รวมทั้งมีหมู่ฟังก์ชันหลายชนิดทำให้ PFOS สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้หลายแบบ โดยที่แรงทางประจุมีสวนในการช่วยส่งเสริมความสามารถในการดูดซับของ PAC ได้ โดยที่พีเอช 5 PAC มีพื้นผิวเป็นบวกสามารถส่งเสริมประสิทธิภาพการดูดซับ PFOA ให้สูงกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ที่มีพื้นผิวเป็นลบ



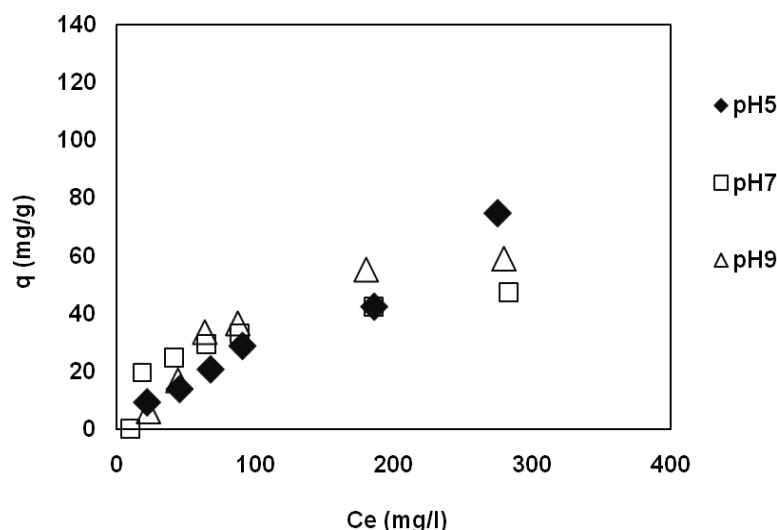
รูปที่ 5.44 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลองการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ SCP พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับมีความสัมพันธ์ความสอดคล้องกับการดูดซับด้วยแรงทางประจุ โดยพบว่าที่พีเอช 5 พื้นผิวของ SCP มีประจุบวก (Si-OH_2^+) ที่สามารถส่งเสริมให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้ากับ PFOA ได้ โดยสามารถดูดซับ PFOA ได้มากที่สุด นอกจากนี้ยังมีโอกาสที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มากกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ในขณะที่พีเอช 9 ที่มีค่าประจุบนพื้นผิวเป็นลบ (Si-OH^-) ทำให้เกิดแรงผลัทางไฟฟ้ากับ PFOA ที่มีประจุลบ ทำให้มีความสามารถในการดูดซับที่พีเอช 9 ต่ำที่สุด นอกจากนี้ ถึงแม้ว่าประจุบนพื้นผิวของ SCP ที่พีเอช 7 และ 9 จะมีความเป็นลบเหมือนกัน แต่ค่าความแรงของประจุลบไม่เท่ากัน จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับที่พีเอช 7 และพีเอช 9 แตกต่างกัน



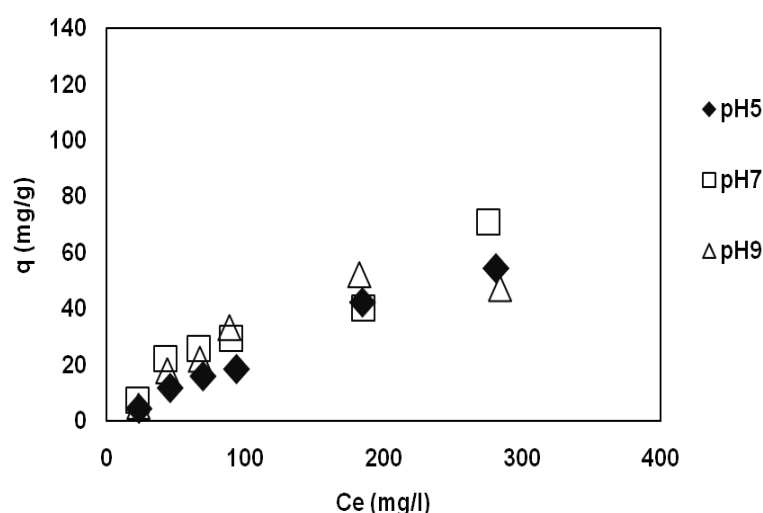
รูปที่ 5.45 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ A-SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลองการศึกษาการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ A-SCP พบว่า ความสามารถในการดูดซับของ A-SCP มีความสอดคล้องกับการดูดซับด้วยแรงทางประจุ โดย A-SCP มีความสามารถในการดูดซับ PFOA สูงสุดที่พีเอช 5 ซึ่งเป็นช่วงพีเอชที่พื้นผิว A-SCP มีประจุบวก (Si-NH_3^+) ทำให้สามารถเกิดการดึงดูด ด้วยแรงทางประจุได้และยังมีโอกาสในการเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มากที่สุด จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูง ส่วนการดูดซับ PFOA ที่พีเอช 7 และพีเอช 9 มีความสามารถในการดูดซับในช่วงความเข้มข้นสูงใกล้เคียงกัน และพบว่าที่พีเอช 7 A-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงที่ความเข้มข้นต่ำ แต่ที่พีเอช 9 กลับมีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำมาก ซึ่งจะเห็นได้ว่าในช่วงความเข้มข้นต่ำแรงทางประจุ และพันธะไฮโดรเจนจะมีผลต่อการดูดซับของ A-SCP มากกว่าในช่วงความเข้มข้นสูง



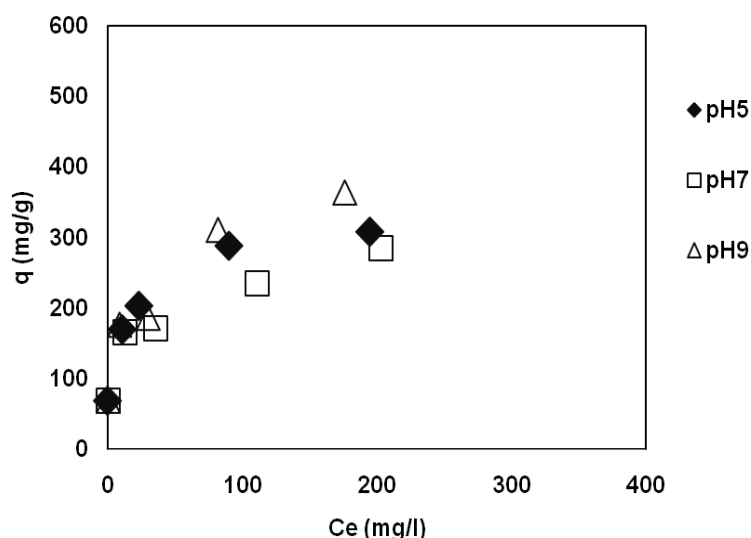
รูปที่ 5.46 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ M-SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

จากผลการทดลองศึกษาความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ M-SCP พบว่า ที่พีเอชต่างๆ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกัน โดยที่แรงทางประจุมีส่วนในการช่วยส่งเสริมความสามารถในการดูดซับที่ความเข้มข้นสูง เป็นสาเหตุทำให้ช่วงความเข้มข้นสูง ที่พีเอช 5 ตัวกลางดูดซับ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าที่พีเอชอื่น เนื่องจากที่พีเอช 5 ประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ M-SCP มีค่าเป็นบวกเล็กน้อยจึงส่งเสริมให้เกิดการดูดซับด้วยแรงทางประจุได้



รูปที่ 5.47 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ OD-SCP (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

ผลการทดสอบความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ OD-SCP พบว่า ที่ค่าพีเอชต่างๆ กัน ไม่พบความสัมพันธ์ของความสามารถในการดูดซับกับประจุบนพื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงไป โดยที่ช่วงค่าพีเอชต่างๆ ความสามารถในการดูดซับ PFOA ของ OD-SCP มีความใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าความสามารถในการดูดซับของ OD-SCP ขึ้นอยู่กับแรงแวนเดอร์วาลส์เป็นปัจจัยหลัก



รูปที่ 5.48 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับ PAC (อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า Ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

การศึกษาการดูดซับสาร PFOA ของ PAC พบว่า PAC มีความสามารถในการดูดซับ PFOA สูง โดยปัจจัยด้านแรงทางประจุไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับสาร PFOA ของ PAC โดยเมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับที่พีเอช 9 พบว่า PAC มีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุด ซึ่งเป็นช่วงที่มีประจุบนพื้นผิวเป็นลบ ดังนั้นความสามารถในการดูดซับของ PAC น่าจะเกิดจากแรง แวนเดอร์วาลส์ที่สามารถดูดซับส่วนที่ไม่ชอบน้ำของ PFOA ไว้บนพื้นผิวของ PAC ได้ดี ในขณะที่ที่พีเอช 5 พีเอช 7 มีความสามารถที่ใกล้เคียงกัน ถึงแม้จะมีค่าประจุบนพื้นผิวที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์ปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับน่าจะเกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งมีความโดดเด่นสำคัญต่อการดูดซับสูงมากกว่าสมบัติทางประจุทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับของ PAC มีค่าใกล้เคียงกัน

5.5 ประสิทธิภาพการนำกลับของ PFOS ที่ถูกดูดซับด้วย HMS, M-HMS และ PAC โดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

การศึกษาประสิทธิภาพการนำกลับของ PFOS โดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย ในงานวิจัยนี้ HMS ถูกเลือกเป็นตัวแทนของตัวดูดซับที่ชอบน้ำ ส่วน OD-HMS และ M-HMS ถูกใช้เป็นตัวแทนของตัวดูดซับที่ไม่ชอบน้ำ นอกจากนี้ตัวกลางดูดซับที่มีพื้นที่ผิวทั้งชอบและไม่

ชอบน้ำจะถูกเปรียบเทียบกับ PAC จะเลือกเอทานอลเป็นตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด PFOS ออกจากผิวของตัวดูดซับ

จากตารางที่ 5.16-5.19 แสดงประสิทธิภาพการกักเก็บของ PFOS ที่ถูกดูดซับจาก HMS, M-HMS, OD-HMS และ PAC โดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย เป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่ อุณหภูมิ 25°C สำหรับ HMS ทำการผสมกับเอทานอลในอัตราส่วน 5:5 (Punyapalakul and Takizawa, 2004) จากตารางที่ 5.11-5.14 ประสิทธิภาพการกักเก็บของ PFOS ด้วย HMS, M-HMS, OD-HMS และ PAC จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างตัวทำละลายและน้ำเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการกักเก็บ PFOS ด้วย HMS และ OD-HMS อาจถึง 100% ถึงแม้ว่าจะใช้อัตราส่วนตัวทำละลายต่อน้ำที่สูงที่สุด นอกจากนี้ ประสิทธิภาพการกักเก็บ PFOS ของ PAC จะไม่ถึง 100% ถึงแม้จะใช้ตัวทำละลายอย่างเดียว เหตุที่เป็นแบบนี้อาจเป็นเพราะว่า PAC มีพื้นที่ผิวที่มีความซับซ้อน อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของเมทานอลที่ใช้สกัด PFOS จาก M-HMS และ PAC เพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการสกัด เพิ่มขึ้น ไฮดรอกซิลของโมเลกุลของแอลกอฮอล์เป็นตัวที่สำคัญในการแข่งกับ HMS ในการสร้างพันธะไฮโดรเจน พันธะไฮโดรเจนในส่วนที่ชอบน้ำ (หมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิล) ของ PFOS และหมู่ซิลานอลของ HMS ถูกทำให้แตกออกและแทนที่ด้วยโมเลกุลของแอลกอฮอล์ ในทางตรงกันข้าม แร่วัลเดอรัวาล จะเข้าทำกับสายเพอร์ฟลูออรัลคิลของ PFOS ที่เกาะอยู่บน PAC และส่วนที่ไม่ชอบน้ำของ HMSs (OD-HMS และ M-HMS)

ตาราง 5.16 อัตราส่วนการกักเก็บ PFOS บน HMS

Solvent : Water	Recovery ratio % (100 mg/50 ml of mixture)
10:0	108.272
7:3	105.136
5:5	114.157
4:6	74.744
3:7	71.504
2:8	68.472
1:9	58.689

ตาราง 5.17 อัตราส่วนการกักเก็บ PFOS บน M-HMS

Solvent : Water	Recovery ratio % (100 mg/50 ml of mixture)
10:0	87.190
7:3	86.947
5:5	87.985
4:6	47.250
3:7	41.861
2:8	35.236
1:9	30.774

ตาราง 5.18 อัตราส่วนการกักเก็บ PFOS บน OD-HMS

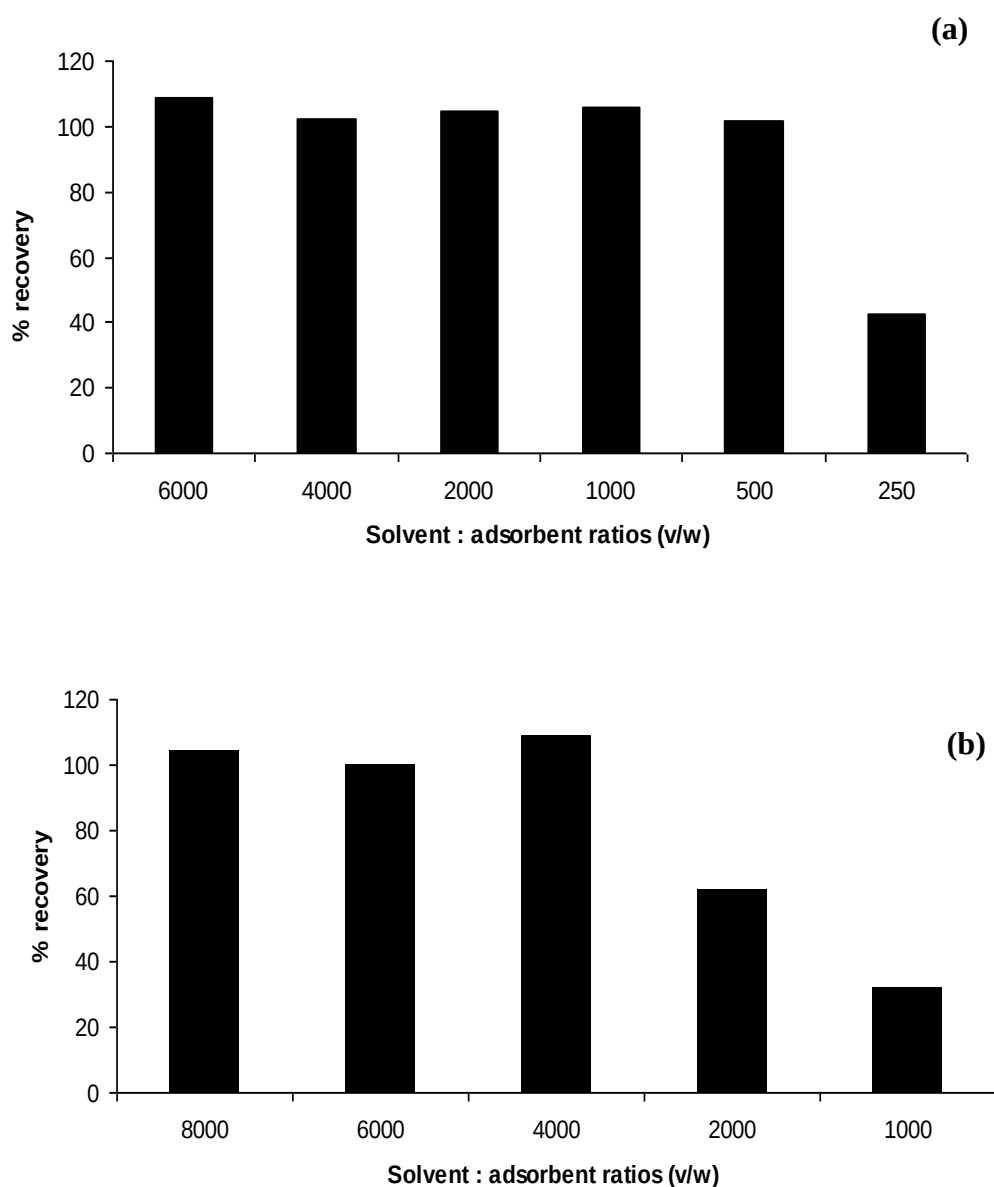
Solvent : Water	Recovery ratio % (100 mg/50 ml of mixture)
10:0	103.119
7:3	100.717
5:5	107.319
4:6	61.701
3:7	66.066
2:8	60.977
1:9	57.898

ตาราง 5.19 อัตราส่วนการกักเก็บ PFOS บน PAC

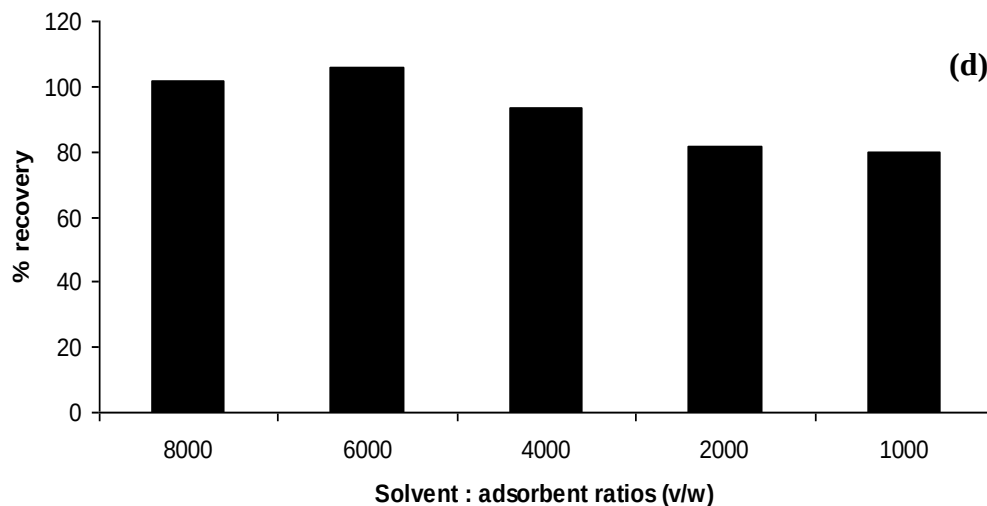
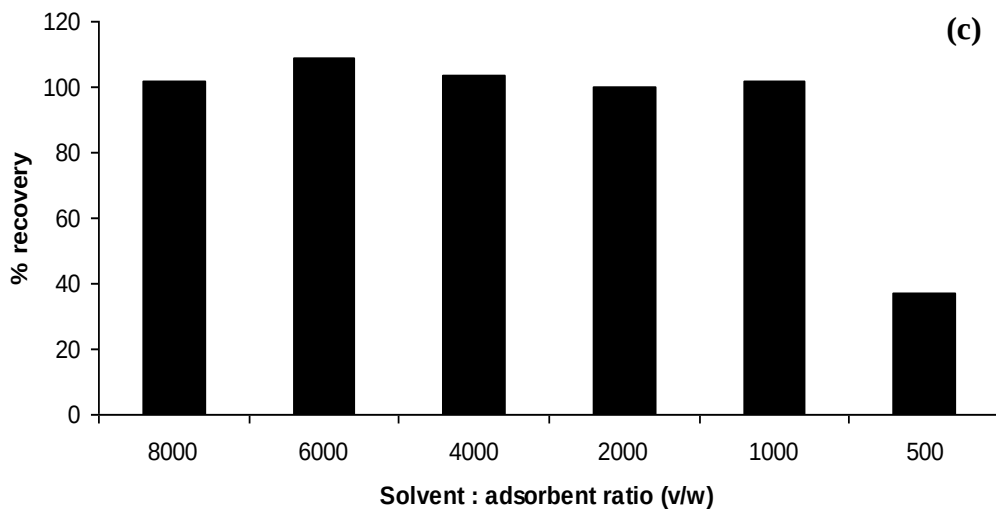
Solvent : Water	Recovery ratio % (100 mg/50 ml of mixture)
10:0	75.409
7:3	87.410
5:5	94.578
4:6	81.459
3:7	80.959
2:8	55.155
1:9	45.222

5.5.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาตรสารละลายผสมและปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการนำกลับ PFOS

สำหรับตัวกลางดูดซับทั้งหมดจะใช้สารละลายผสมของเอทานอลและน้ำที่อัตราส่วน 5:5 v/v ในการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาตรสารละลายผสมและปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการนำกลับ PFOS อัตราส่วนระหว่างสารละลายผสมกับตัวดูดซับจะแปลงค่าระหว่าง 250 ถึง 8000 v/w และทำการกวนผสมที่อุณหภูมิ $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง รูปที่ 5.49 แสดงประสิทธิภาพการนำกลับของแต่ละตัวดูดซับที่แปลงค่าอัตราส่วนสารละลายผสมที่ใช้สกัด



รูปที่ 5.49 ผลของอัตราส่วนระหว่างสารละลายผสมกับ PFOS ที่ถูกดูดซับด้วยตัวทำละลาย (mg/l) ต่อประสิทธิภาพการนำกลับของ PFOS (a) HMS; (b), M-HMS; (c), OD-HMS; (d) PAC



รูปที่ 5.49 (ต่อ) ผลของอัตราส่วนระหว่างสารละลายผสมกับ PFOS ที่ถูกดูดซับด้วยตัวทำละลาย (มก./ล.) ต่อประสิทธิภาพการนำกลับของ PFOS (a) HMS; (b), M-HMS; (c), OD-HMS; (d) PAC

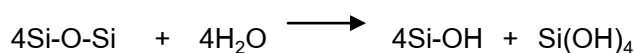
จากผลในรูปที่ 5.49 (a) และ (c) อัตราการนำกลับของ HMS และ OD-HMS อาจถึง 100% ที่อัตราส่วนของสารสกัดตัวดูดซับสูงถึง 500 v/w% และ 1,000 v/w% ตามลำดับ ที่อัตราส่วนของ PFOS 200 มก./ล. และ 500 มก./ล. ประสิทธิภาพการนำกลับของ HMS และ OD-HMS อยู่ที่ 42% และ 37% ตามลำดับ ประสิทธิภาพการนำกลับของ M-HMS อาจถึง 100% ที่อัตราส่วนของสารสกัดตัวดูดซับสูงมากกว่า 4,000 v/w% ที่อัตราส่วนของ PFOS 1,000 มก./ล. และ 2,000 มก./ล. ประสิทธิภาพการนำกลับ PFOS บน M-HMS เท่ากับ 32% และ 62% ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการนำกลับของ PFOS บน PAC (รูปที่ 5.49(d)) ลดลงเมื่ออัตราส่วนของสารสกัดตัวดูดซับถูกใช้น้อยกว่า 6,000 มก./ล. จากผลการ

ทดลองสามารถสรุปได้ว่า PFOS บนพื้นผิว HMS, OD-HMS และ M-HMS สามารถนำกลับมาได้ง่ายกว่าบนพื้นผิวของ PAC ซึ่งอาจเป็นเพราะพื้นผิวของ PAC มีความซับซ้อนหลากหลาย จึงทำให้โครงสร้างของ HMS, M-HMS และ OD-HMS ต้องการสลายสัณฐานที่น้อยกว่า PAC ในประสิทธิภาพการนำกลับที่เท่ากัน

5.5.2 ประสิทธิภาพการนำ HMS และ PAC กลับมาใช้ใหม่

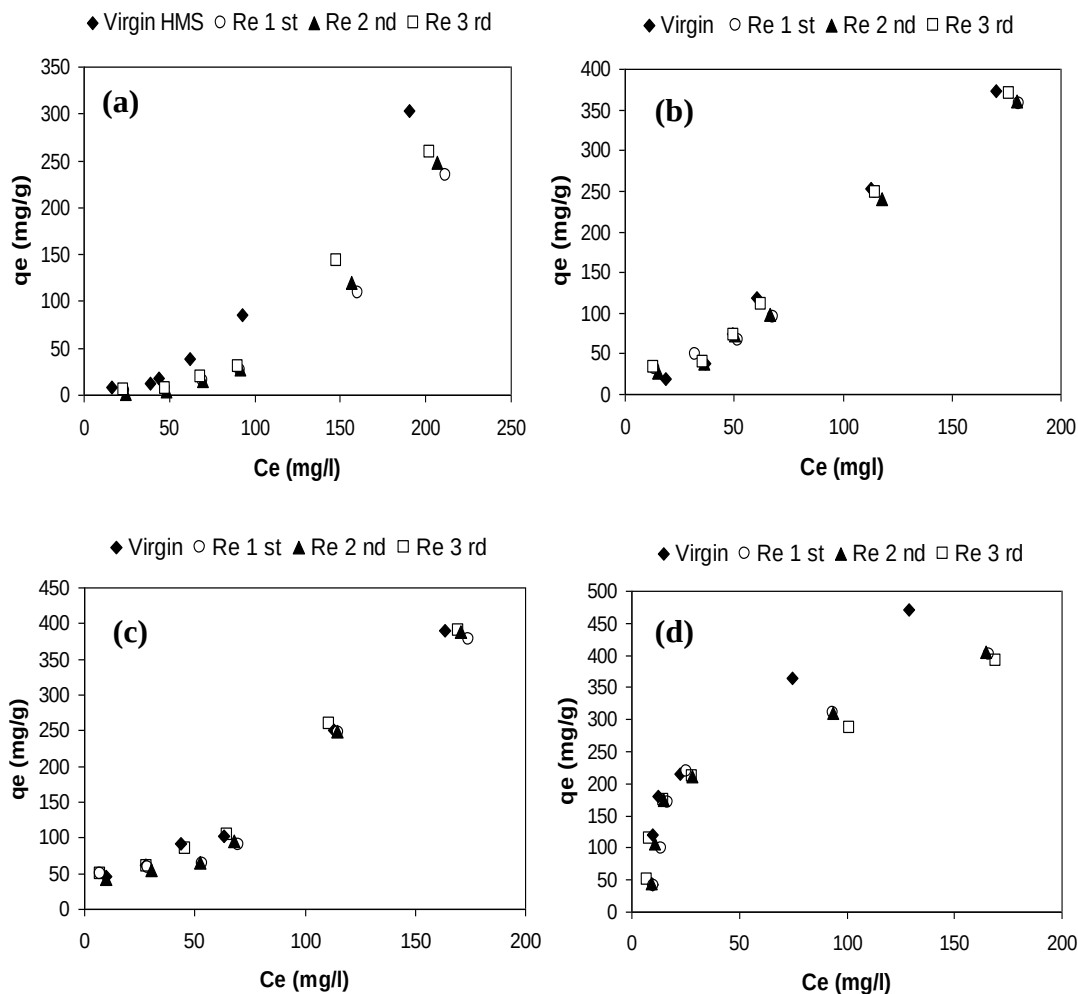
ไอโซเทอร์มการดูดซับ PFOS ด้วยตัวดูดซับที่บริสุทธิ์ ตัวดูดซับที่ถูกฟื้นฟูสภาพแล้ว แสดงในรูปที่ 5.50 โดยมีการใช้ตัวทำละลายในการฟื้นฟูสภาพ HMS, M-HMS, OD-HMS และ PAC 3 รอบ จากรูปที่ 5.50 แสดงความสามารถในการดูดซับที่ลดลงของ HMS และ PAC แต่เมื่อทำการฟื้นฟูสภาพซ้ำถึง 3 รอบ ค่าความสามารถของการดูดซับ ของ HMS และ PAC ไม่มีความเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามค่าการดูดซับ PFOS ด้วยตัวดูดซับที่มีการฟื้นฟูประเภท HMS ที่มีการดูดซับสูง (M-HMS และ OD-HMS) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับตัวดูดซับที่บริสุทธิ์ที่ใช้ดูดซับในครั้งแรก พมูฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำสามารถป้องกันการพังทลายของโครงสร้างด้วยการจับกับส่วนที่ชอบน้ำ ของหมู่ซิลานอล ด้วยพันธะ Si-O-Si จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งเป็นผลให้มีความเสถียรภาพมากขึ้น

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นสาเหตุที่ทำให้ปริมาณของเอทานอลที่เหลืออยู่ถูกดูดซับบนพื้นผิว และทำลายโครงสร้างของ HMS ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับการลดลงของความสามารถในการดูดซับถึง 30% เนื่องมาจากเอทานอลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของ HMS ด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ซิลานอลกับหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุล เป็นสาเหตุให้มีความดูดซับลดลง เอทานอลในกระบวนการสกัดจะทำให้เกิดกระบวนการไฮโดรไลซิส ซึ่งเป็นเหตุให้เกิดการชะของ Si ออกจากโครงสร้างตามสมการ



Shylesh and coworker (2008) รายงานไว้ว่า โครงสร้างที่ถูกทำลายของมีโซพอร์ซิลิกาเกิดในรูปของน้ำเนื่องจาก OH^- กระตุ้นการไฮโดรไลซิสของซิลิกา ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนไปเป็นสารอื่น ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนในสถานะที่เป็นกลางและสถานะที่เป็นด่างจะเป็นเหตุให้เกิดการสูญเสียมีโซพอร์ซิลิกาเกิด

นอกจากนี้ปริมาณเอทานอลที่เหลือนอยู่บนพื้นผิวของ PAC จะเป็นสาเหตุให้เกิดการลดค่าความสามารถในการดูดซับของ PAC ถึง 21% เพราะฉะนั้นจึงเป็นข้อสนับสนุนที่ว่าค่าความสามารถของการดูดซับหลังจากมีการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับด้วยตัวทำละลายแล้วมีค่าลดลงจากการดูดซับสลายตัวที่ชะที่ติดอยู่บนพื้นผิว และทำลายโครงสร้างของตัวดูดซับ



รูปที่ 5.50 เปรียบเทียบไอโซเทอร์มของการดูดซับ PFOS ด้วยตัวดูดซับที่บริสุทธิ์และตัวดูดซับที่ทำการฟื้นฟูสภาพแล้ว (ครั้งที่ 1-3) (a), HMS; (b), M-HMS; (c), OD-HMS, (d), PAC ที่สารละลายพีเอช 7 ionic strength 0.01 โมล อุณหภูมิเท่ากับ $25 \pm 2^\circ\text{C}$

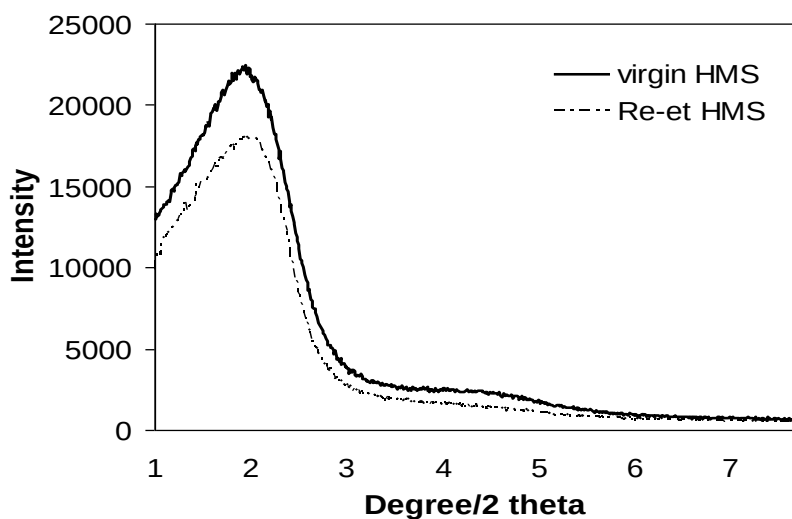
5.5.3 ลักษณะทางกายภาพของ HMS, M-HMS และ OD-HMS ที่ฟื้นฟูสภาพแล้ว และผลต่อความสามารถในการดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับของ HMS ลดลงหลังจากสกัดด้วยตัวทำละลาย PFOS ถูกนำกลับได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ไม่มี PFOS เหลืออยู่บนพื้นผิวดักกลางดูดซับ ดังนั้น โครงสร้างผลึกและลักษณะรูพรุนของ HMS, M-HMS และ OD-HMS มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ

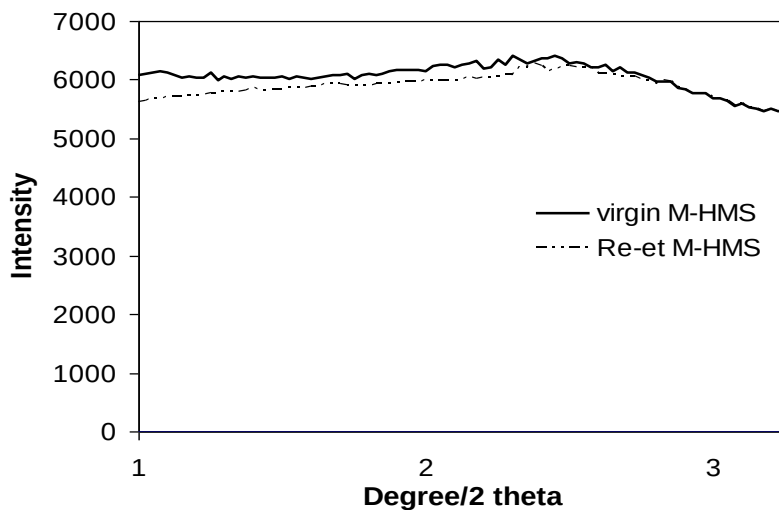
5.5.3.1 โครงสร้างผลึก

จากการวิเคราะห์ XRD ของ HMS, M-HMS และ OD-HMS ที่บริสุทธิ์ และที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยเอทานอล แสดงในรูป 5.51-5.53 สำหรับ XRD ของ HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยเอทานอลมี 2 พีคที่ intensity ลดลง สเปกตรัมที่ $2\theta = 2.31^\circ$ และ 2θ

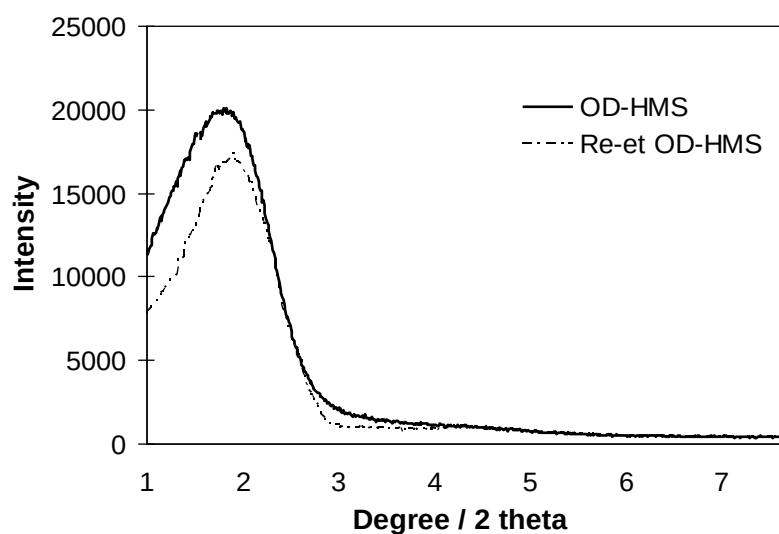
= 4.34° ในทางกลับกัน M-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยเอทานอล และ OD-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยเอทานอล มีพีคที่ intensity ลดลง 1 พีค สเปกตรัมที่ $2\theta = 2.4^\circ$ and 2.24° อาจเพราะโครงสร้างหกเหลี่ยมพังลง (Peter และคณะ, 1994; Bagshaw และคณะ, 1995; Tanev และ Pinnavaia, 1996; Liu และคณะ, 2006) อย่างร้ก้ตามโครงสร้างของ OD-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วส่งผลเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 5.51 XRD ของ HMS ที่บริสุทธิ์ และ Re-et-HMS



รูปที่ 5.52 XRD ของ M-HMS ที่บริสุทธิ์ และ Re-et-M-HMS



รูปที่ 5.53 XRD ของ OD-HMS ที่บริสุทธิ์ และ Re-et-OD-HMS

5.5.3.2 การวัดพื้นที่ผิวและโครงสร้างรูพรุนด้วยไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจน

โครงสร้างพื้นที่ผิวของตัวดูดซับแต่ละตัวสามารถคำนวณได้จากตารางที่ 5.15 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของ HMS และ M-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูแล้ว จะลดลงเมื่อเทียบกับ HMS และ M-HMS ที่บริสุทธิ์ แต่ปริมาตรรูพรุนของ M-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูแล้วจะไม่มีแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจาก M-HMS ที่บริสุทธิ์ การเพิ่มขึ้นของขนาดรูพรุนของ HMS และ M-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูแล้วถูกตรวจวัดจากโครงสร้างตัวดูดซับและการลดลงของพื้นที่ผิว ในทางตรงกันข้ามผลของ OD-HMS บ่งบอกได้ว่าการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน เมื่อเปรียบเทียบกับ OD-HMS ที่บริสุทธิ์

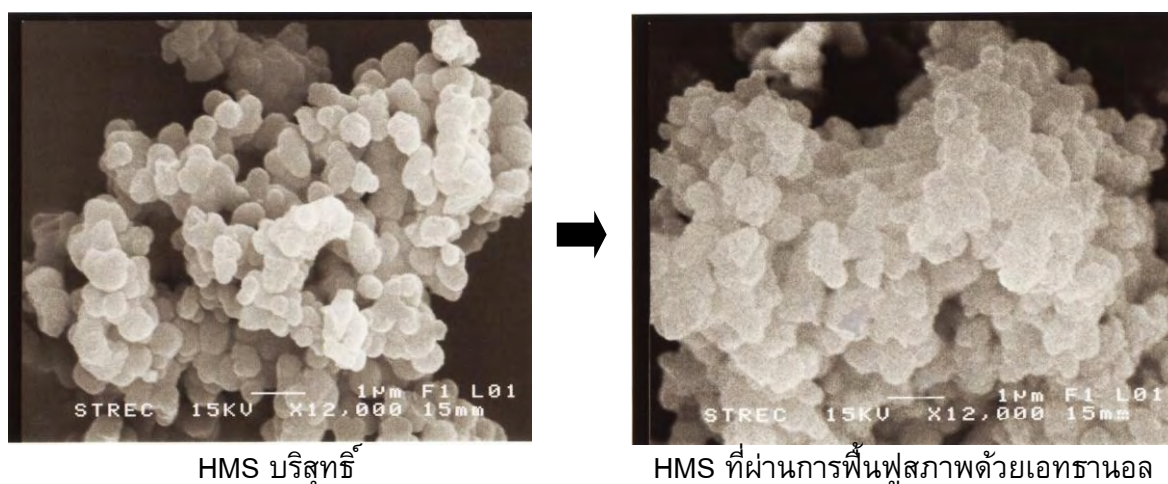
ตารางที่ 5.20 โครงสร้างพื้นที่ผิวของ HMS, M-HMS และ OD-HMS ที่บริสุทธิ์และที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ

Sample	BET surface area (m ² /g)	Average Pore Size (nm)	Pore Volume (mm ³ /g)
Virgin HMS	712.24	2.60	773.42
Re-et-HMS	628.2	3.82	696.00
Virgin M-HMS	912.68	2.48	433.47
Re-et-M-HMS	688.3	2.56	439.80
Virgin OD-HMS	723.0	4.87	879.5
Re-et-OD-HMS	941.3	5.20	1,223.00

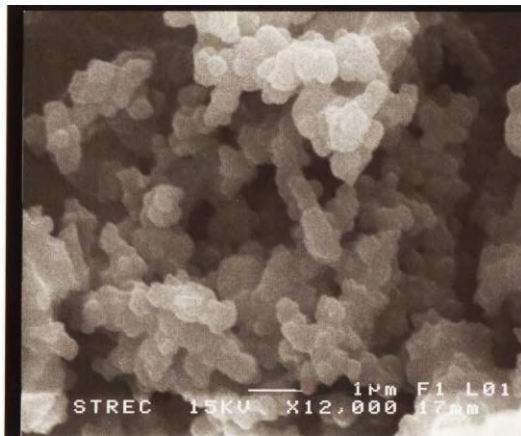
การลดลงของพื้นที่ผิวของ HMS จะวัดจากการลดลงของค่าความสามารถการดูดซับ PFOS ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 5.20 ค่าความสามารถการดูดซับของ HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพมีค่าลดลงเล็กน้อย ถึงแม้ว่าพื้นที่ผิวของ M-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพนั้นมีการลดลงอย่างมีนัยสำคัญ จากผลของการดูดซับ PFOS ยังไม่ชัดเจน นอกจากนี้ OD-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วมีค่าความสามารถในการดูดซับไม่ลดลงหลังจากผ่านการฟื้นฟูสภาพ อย่างไรก็ตาม ค่า XRD ของ OD-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วสามารถพิสูจน์ได้จากโครงสร้างที่ถูกทำลาย การดูดซับ PFOS ของ OD-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วไม่เปลี่ยนแปลงจากเดิมเมื่อเทียบกับ OD-HMS ที่บริสุทธิ์ ซึ่งจะบอกได้ว่าสารละลายผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำเป็นเหตุให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างโครงสร้างของซิลิกเกตกับน้ำโดยเฉพาะที่ Si-O-Si เป็นเหตุให้เกิดการทำลายโครงสร้างของมีโซพอร์ส ซึ่งสามารถวัดได้จากคุณสมบัติทางกายภาพ

5.5.3.3 ลักษณะพื้นผิว

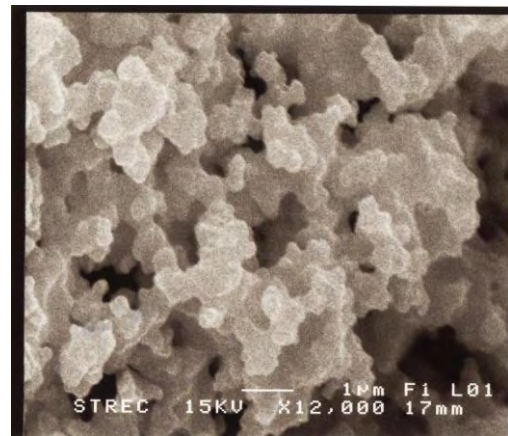
รูปที่ 5.54 เป็นภาพตัวอย่างของการส่อง SEM ของ HMS บริสุทธิ์ และ HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ กับ M-HMS บริสุทธิ์ และ M-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ เมื่อพิจารณา ผลของ XRD และไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจนจะเห็นว่า HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วโครงสร้างมีการถูกทำลายเพียงเล็กน้อยเมื่อผ่านการฟื้นฟูสภาพได้ 3 ครั้ง อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่ถูกทำลายของ OD-HMS และ M-HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ไม่สามารถบอกได้ชัดจากการส่องด้วย SEM



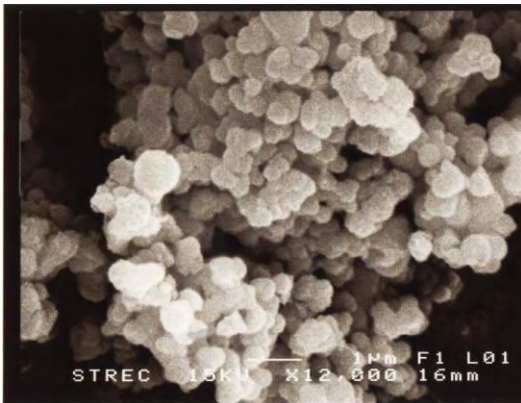
รูปที่ 5.54 เปรียบเทียบ SEM บริสุทธิ์กับ HMS ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยเอทานอล



M-HMS บริสุทธิ์



M-HMS ที่ผ่านการพ่นพลาสมาด้วยเอทานอล



OD-HMS บริสุทธิ์



OD-HMS ที่ผ่านการพ่นพลาสมาด้วยเอทานอล

รูปที่ 5.54 (ต่อ) เปรียบเทียบ HMS บริสุทธิ์กับ HMS ที่ผ่านการพ่นพลาสมาด้วยเอทานอล

5.6 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดความขุ่นของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

การศึกษการใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกในการกำจัดความขุ่นของน้ำเสีย โดยอาศัยสมบัติการช่วยรวมตะกอนและการแยกอนุภาคด้วยแรงแม่เหล็ก โดยศึกษาผลของพีเอช ปริมาณที่เหมาะสม และผลของการมีอยู่ของสาร PFOS ในน้ำเสียต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็กของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ซึ่งในการทดลองได้เลือกใช้ตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก 2 ชนิด คือ SCP และ M-SCP โดยทำการคัดเลือกตัวกลางดูดซับที่เป็นตัวแทนของหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (SCP) และตัวแทนของหมู่

ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (M-SCP) จากการทดสอบไอโซเทอร์มการดูดซับ ที่มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับสาร PFOS ได้ดีที่สุด

5.6.1 ผลของพีเอชต่อการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็ก

การศึกษาผลของพีเอชต่อการตกตะกอนด้วยแรงจากสนามแม่เหล็กของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก โดยทำการทดสอบที่ค่าพีเอชที่แตกต่างกัน พบว่า SCP สามารถตกตะกอนได้ดีที่พีเอช 2 มีประสิทธิภาพการตกตะกอนที่ประเมินด้วยค่าความขุ่นที่เหลือในน้ำเทียบกับเวลาดีที่สุด โดยสามารถลดปริมาณความขุ่นในน้ำได้ 99.49 % ในเวลาหนึ่งชั่วโมง ซึ่งสามารถลดความขุ่นในน้ำได้จาก 1294 NTU เหลือเพียง 6.63 NTU ในขณะที่ค่าพีเอชอื่นๆ สามารถลดความขุ่นให้เหลือเพียงประมาณ 30-50 NTU ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลการตกตะกอนเมื่อไม่ใช้แรงจากสนามแม่เหล็กที่สามารถลดความขุ่นในน้ำได้เพียง 82.5 % ที่พีเอช 2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้แรงแม่เหล็กช่วยในการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกสามารถลดความขุ่นในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าการทิ้งให้ตกตะกอนด้วยแรงโน้มถ่วงทั่วไปอย่างชัดเจน และเมื่อทดสอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (M-SCP) พบว่าสามารถลดปริมาณความขุ่นได้ดีทุกค่าพีเอช โดยที่ช่วงพีเอช 2-7 ประสิทธิภาพการตกตะกอนของอนุภาคไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่ง M-SCP สามารถลดความขุ่นลงจากประมาณ 800 NTU เหลือเพียงประมาณ 1-4 NTU โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 5.21 – 5.23

ตารางที่ 5.21 ประสิทธิภาพการตกตะกอนที่พีเอชต่างๆ ของ SCP

SCP (0.2g/100 ml)	ความขุ่น (NTU)						
เวลา (นาที)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 12
0	1294	1283	1322	1302	1270	1281	1283
30	14.23	44.50	55	73.50	80	74	79
60	6.63	30.75	44	56.50	57.50	55	54.25
eff. %	99.49	97.60	96.67	95.66	95.47	95.70	95.77

ตารางที่ 5.22 ประสิทธิภาพการตกตะกอนที่พีเอชต่างๆ ของ M-SCP

M-SCP (0.1g/100 ml)	ความขุ่น (NTU)						
เวลา (นาที)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 12
0	812	716	734	812	764	770	834
30	3.70	8.35	4.35	6.83	6.93	19.5	26.25
60	1.88	5	2.15	4.13	1.13	12.73	15.25
eff. %	99.77	99.30	99.71	99.49	99.85	98.35	98.17

ตารางที่ 5.23 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็ก และกรณีที่ไม่ใช้แรงแม่เหล็กของ SCP และ M-SCP

SCP:pH 2 (0.1g/100 ml)	ความขุ่น (NTU)		M-SCP:pH 7 (0.1g/100 ml)	ความขุ่น (NTU)	
เวลา (นาที)	3500 เกาส์	-	เวลา (นาที)	3500 เกาส์	-
0	781	763	0	764	841
30	14.20	156	30	6.93	183
60	5.30	136	60	1.13	163
eff. %	99.32	82.5	eff. %	99.85	80.52

จากการวิเคราะห์ผลการทดลอง อนุภาคของ SCP ในน้ำจะมีแรง 4 ชนิดกระทำบนอนุภาคซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญของการตกตะกอน คือ

- 1) แรงดึงดูดระหว่างแมกเนไทต์ภายในอนุภาค SCP กับแม่เหล็ก
- 2) แรงโน้มถ่วงของโลก
- 3) แรงระหว่างประจุของตัวอนุภาค
- 4) แรงของแม่เหล็กที่กระทำต่ออนุภาคที่มีประจุไฟฟ้าตามกฎของลอเรนซ์ (Lorentz force) โดยแรงลอเรนซ์สามารถอธิบายได้ดังสมการดังต่อไปนี้

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

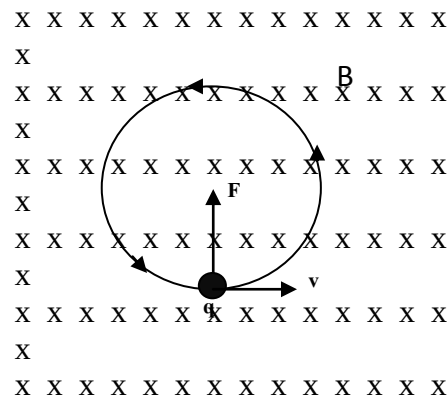
เมื่อ

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \text{แรงลอเรนซ์ (นิวตัน)} \\ q &= \text{ประจุไฟฟ้า (คูลอมป์)} \\ \vec{v} &= \text{ความเร็วของอนุภาค } q \text{ (เมตรต่อวินาที)} \end{aligned}$$

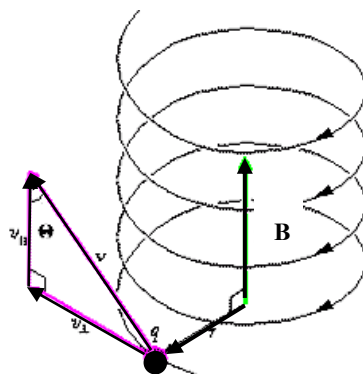
เวกเตอร์ $\times$ = สัญลักษณ์แสดง cross product ของ

$\vec{B}$ = ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (เทสลา)
(1 เกาส์ เท่ากับ 10^{-4} เทสลา)

จากสมการจะเห็นว่า ขนาดของแรงแม่เหล็กแปรผันตรงกับขนาดและอัตราเร็วของประจุ ซึ่งทิศทางของแรงที่กระทำต่ออนุภาคจะขึ้นกับทิศทางของความเร็วและทิศทางของสนามแม่เหล็กที่เป็นไปตามกฎมือขวา โดยที่ชนิดของประจุจะมีผลต่อทิศทางของแรงแม่เหล็กที่กระทำต่ออนุภาคเท่านั้น โดยเส้นทางการเคลื่อนที่ของประจุขึ้นอยู่กับมุมของการเคลื่อนที่กับทิศของสนามแม่เหล็กบริเวณนั้น ซึ่งแบ่งได้เป็นสองลักษณะคือ ประจุไฟฟ้าเคลื่อนที่เป็นวงกลมหรือส่วนโค้งของวงกลม และประจุไฟฟ้าเคลื่อนที่เป็นรูปเกลียวในสนามไฟฟ้า ดังรูปที่ 5.55 และรูปที่ 5.44



รูปที่ 5.55 อนุภาคมีประจุเคลื่อนที่เป็นวงกลมในสนามแม่เหล็ก
ที่มา: http://www.rmutphysics.com/charud/virtual_experiment



รูปที่ 5.56 อนุภาคมีประจุเคลื่อนที่เป็นเกลียวในสนามแม่เหล็ก เมื่อความเร็วของประจุทำมุมใดๆ กับสนามแม่เหล็ก (ที่มา: http://www.rmutphysics.com/charud/virtual_experiment)

ถ้าแรงกระทำต่ออนุภาคทำให้อนุภาคเคลื่อนที่เป็นเกลียว หรือ แบบวงกลม จะได้แรงกระทำจากสนามแม่เหล็ก = แรงสู่ศูนย์กลาง ระยะเวลาในการเคลื่อนที่เป็นดังสมการที่ 5.4

$$T = 2\pi m / qB$$

เมื่อ

T = คาบการเคลื่อนที่เป็นวงกลม (นาทีย)
m = มวลของอนุภาค
B = ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (เทสลา)
q = ประจุไฟฟ้า (คูลอมป์)

จากสมการที่ 5.4 พบว่าถ้าเพิ่มความแรงของประจุไฟฟ้า q จะทำให้เวลาในการเคลื่อนที่ของอนุภาคลดลง ดังนั้นจากการทดลองที่พีเอชต่างๆ จะทำให้ประจุบนพื้นผิวมีค่าเปลี่ยนแปลง โดยที่ความแรงประจุน้อยๆ (พีเอช 5-7) อนุภาค SCP จะมีประสิทธิภาพการตกตะกอนน้อยกว่าที่พีเอชต่ำมากๆ หรือพีเอชสูง มากๆ และเมื่อเปรียบเทียบกันแล้วกรณีที่มีประจุบวกมากๆ (พีเอช 2) เป็นช่วงที่มีประสิทธิภาพการตกตะกอนดีที่สุด ส่วนตัวกลางดูดซับ M-SCP มีการตกตะกอนได้ดีมากทุกช่วงค่าพีเอชเมื่อเทียบกับ SCP โดยมีหลักการตกตะกอนที่เหมือน SCP แต่เนื่องจากสมบัติความไม่ชอบน้ำบนพื้นผิว ของอนุภาคเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สามารถแยกอนุภาคออกจากน้ำได้ง่ายกว่า SCP ที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวแบบชอบน้ำ ซึ่งสมบัติดังกล่าวมีอิทธิพลต่อการตกตะกอนมากกว่าแรงทางประจุอย่างชัดเจน ทำให้ที่พีเอชต่างๆ ความสามารถในการตกตะกอนของอนุภาค M-SCP ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

5.6.2 ผลของปริมาณอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกต่อการแยกอนุภาคออกจากน้ำ

ปริมาณของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกมีผลต่อค่าความขุ่นในน้ำ ดังนั้นการหาปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับมลสาร และสามารถแยกออกจากน้ำได้มากที่สุดเป็นสิ่งสำคัญในการนำอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกมาประยุกต์ใช้งานจริง โดยพบว่าการแยกอนุภาคออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็กมีประสิทธิภาพสูงในระดับที่ใกล้เคียงกัน ผลการทดลองประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่นที่ปริมาณต่างๆ ของตัวกลางดูดซับ SCP และ M-SCP ดังแสดงในตารางที่ 5.24 และ 5.25

จากการทดลองพบว่าอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP) สามารถแยกออกจากน้ำได้ดี โดยที่ปริมาณอนุภาค ไม่ได้ส่งผลต่อการตกตะกอนของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่การเพิ่มปริมาณของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดชอบน้ำ (SCP) เมื่อมากกว่า 0.2 กรัมต่อน้ำ 100 มิลลิลิตร จะทำให้ความขุ่นที่คงเหลือในน้ำมีค่าสูงขึ้นมากจนอาจส่งผลกระทบต่อคุณภาพน้ำทิ้งได้ ทั้งนี้เนื่องจากการมีอยู่ของอนุภาค SCP

จำนวนมาก ทำให้แรงจากสนามแม่เหล็กที่กระทำต่ออนุภาคไม่ทั่วถึง และยังมีแรงผลักระหว่างประจุที่มากขึ้น ทำให้สามารถต้านทานต่อการตกตะกอนได้

ตารางที่ 5.24 ประสิทธิภาพการตกตะกอนที่ปริมาณต่างๆ ของ SCP

pH 2	ความขุ่น (NTU)					
	ปริมาณ SCP (กรัม) / 100 มิลลิลิตร					
เวลา (นาที)	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
0	404	781	1294	1590	3681	5896
30	5.20	14.20	14.23	47.00	67.50	41.95
60	3.50	5.30	6.63	46.50	31.00	29.75
eff. %	99.13	99.32	99.49	97.08	99.16	99.50

ตารางที่ 5.25 ประสิทธิภาพการตกตะกอนที่ปริมาณต่างๆ ของ M-SCP

pH 7	ความขุ่น (NTU)				
	ปริมาณ M-SCP (กรัม) / 100 มิลลิลิตร				
เวลา (นาที)	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6
0	382	763.8	1445	3468	4898
30	12.48	6.93	15.35	18.93	13.28
60	5.15	1.13	9.68	13.73	11.90
eff. %	98.65	99.85	99.33	99.60	99.76

5.6.3 ผลของสาร PFOS ต่อการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็ก

จากการทดลองศึกษาผลของการมีอยู่ของสาร PFOS ต่อการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกพบว่า การที่อนุภาคของ SCP หรือ M-SCP มีการดูดซับสาร PFOS ไว้บนพื้นผิวมีผลให้ประสิทธิภาพการตกตะกอนของอนุภาคลดลง เนื่องจากปัจจัยที่สำคัญคือ การลดแรงของแม่เหล็กที่เข้าไปดึงดูดแกนกลางแมกเนไทต์ของอนุภาค และการเปลี่ยนแปลงประจุบนพื้นผิวเมื่อมีการดูดซับ โดยอนุภาคของ PFOS ที่ถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับ SCP ที่เป็นพื้นผิวแบบชอบน้ำด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3^-$) กับหมู่ฟังก์ชันซิลานอล (Si-OH) จะทำให้ภายนอกอนุภาค SCP มีความเป็นประจุลดลง การตกตะกอนที่มีประสิทธิภาพสูงเมื่ออนุภาคมีประจุบวกมาก ๆ จึงลดลง ส่วนการดูดซับ PFOS บนพื้นผิว M-SCP ที่มีพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำ โดยการดูดซับจะเกิดที่ส่วนไม่ชอบน้ำของ PFOS กับพื้นผิวของ

M-SCP เป็นหลัก ทำให้ส่วนที่เป็นประจุลบของ PFOS หนีออกด้านนอก การตกตะกอนที่มีประสิทธิภาพสูงเมื่ออนุภาคมีประจุบวกมากๆ จึงลดลงเช่นเดียวกัน จากปัจจัยดังกล่าวทำให้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PFOS จึงทำให้ความสามารถในการตกตะกอนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทั้งสองชนิดด้วยแรงแม่เหล็กลดลง โดยประสิทธิภาพการตกตะกอนเมื่อมี PFOS 300 มิลลิกรัมต่อลิตรของ SCP และ M-SCP ลดลง 4.34 % และ 1.04 % ตามลำดับ ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 5.26 และ 5.27

ตารางที่ 5.26 ปริมาณของสาร PFOS ต่อประสิทธิภาพในการตกตะกอนของ SCP

SCP:pH 2 (0.1g/100 ml)	ความขุ่น (NTU)			
	ปริมาณ PFOS (มก./ล.)			
เวลา (นาที)	0	100	200	300
0	781	814	814	816
30	14.20	42.75	36.50	44.25
60	5.30	28.50	37.50	41.00
eff. %	99.32	96.50	95.39	94.98

ตารางที่ 5.27 ปริมาณของสาร PFOS ต่อประสิทธิภาพในการตกตะกอนของ M-SCP

M-SCP:pH 7 (0.1g/100 ml)	ความขุ่น (NTU)			
	ปริมาณ PFOS (มก./ล.)			
เวลา (นาที)	0	100	200	300
0	763.8	901	926	882
30	6.93	12.73	12.20	17.08
60	1.13	4.75	9.70	10.48
eff. %	99.85	99.47	98.95	98.81

5.6.4 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่นของน้ำเสียสังเคราะห์

น้ำเสียสังเคราะห์ที่มีส่วนผสมของดินขาว (Kaolin) ที่มีสูตรโครงสร้างคือ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ได้ถูกนำมาทำการศึกษาประสิทธิภาพการตกตะกอนที่พีเอชต่างๆ โดยจากการทดลองพบว่า น้ำเสียสังเคราะห์มีความสามารถในการตกตะกอนได้ดี โดยที่พีเอช 2 สามารถตกตะกอนได้ดีที่สุด ซึ่งจากการทดลองที่พีเอช 2 สามารถตกตะกอนได้จาก 100 NTU เหลือประมาณ 60 NTU ในขณะที่เมื่อทำการทดลองที่ค่าพีเอชสูงขึ้นสามารถตกตะกอนความขุ่นได้น้อยมาก ดังแสดงผลในตารางที่ 5.28

ตารางที่ 5.28 ประสิทธิภาพการตกตะกอนที่พีเอชต่างๆ ของน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความขุ่น 100 NTU

เวลา (นาที)	ความขุ่น (NTU)						
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 12
0	107	105	105	106	103	105	104
30	79.25	73.25	104.25	102.25	95.25	103.5	95.25
60	61.00	63.50	101.80	91.50	97.00	96.50	93.50
eff. %	42.99	39.23	2.63	13.27	5.37	8.10	10.31

จากการวิเคราะห์ค่าทางประจุของดินขาวโดยการวัดความต่างศักย์ไฟฟ้า (Zbik, Smart และ Morris, 2008) พบว่า ที่พีเอช 2 ประจุบนพื้นผิวของดินขาวมีค่าใกล้เคียงกับศูนย์ ในขณะที่เมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าประจุบนพื้นผิวมีค่าลบมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการผลักรันของอนุภาคที่มีประจุเหมือนกันในน้ำ อนุภาคจึงสามารถแขวนลอยอยู่ในน้ำได้นานมากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการตกตะกอนที่พีเอชสูงขึ้นมีค่าลดลง

5.6.5 ผลของปริมาณความขุ่นของน้ำเสียสังเคราะห์ต่อการแยกอนุภาคออกจากน้ำ

จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มค่าความขุ่นของน้ำเสียสังเคราะห์จะทำให้สามารถตกตะกอนแยกออกจากน้ำได้ดีขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณความขุ่นมากขึ้น อนุภาคในน้ำสามารถรวมตัวกันจนมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้มีความสามารถในการตกตะกอนได้ดีขึ้น ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 5.29

ตารางที่ 5.29 ประสิทธิภาพการตกตะกอนของน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความขุ่นต่างๆ

เวลา (นาที)	ความขุ่น (NTU)			
	ความขุ่นของน้ำเสียสังเคราะห์ (NTU), พีเอช 2			
	100	200	300	400
0	108	205.75	304.5	404.75
30	77	184.3	183.3	159
60	60	88.25	81.75	73.00
eff. %	44.44	57.11	73.15	81.96

5.6.6 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่นน้ำเสียสังเคราะห์ โดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

การทดสอบประสิทธิภาพการใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกในการช่วยตกตะกอนน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความขุ่นสูง โดยอาศัยสมบัติการแยกออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็กเพื่อรวมอนุภาคแขวนลอยในน้ำ ซึ่งจากการทดลองพบว่า การใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทั้งสองชนิด (SCP และ M-SCP) สามารถช่วยลดความขุ่นในน้ำได้ แต่ยังไม่สามารถช่วยในการตกตะกอนอนุภาคความขุ่นได้ทั้งหมด โดยจากการทดลองพบว่าที่พีเอช 2 อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทั้งสองชนิดมีประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่นดีที่สุด และ SCP สามารถช่วยในการตกตะกอนความขุ่นได้ดีกว่า M-SCP โดยสามารถลดค่าความขุ่นในน้ำให้เหลือ 16.18 NTU จากค่าเริ่มต้นที่ 1251 NTU มีประสิทธิภาพ 98.71 % โดยที่ช่วงค่าพีเอช 4-12 ไม่สามารถช่วยลดค่าความขุ่นในน้ำได้ในขณะที่ M-SCP สามารถลดค่าความขุ่นในน้ำให้เหลือ 50.30 NTU จากค่าเริ่มต้น 1346 NTU มีประสิทธิภาพ 96.27 % และยังสามารถช่วยลดค่าความขุ่นน้ำเสียได้ที่ ช่วงค่าพีเอชอื่นๆ ได้เล็กน้อย ดังแสดงในตารางที่ 5.30 และ 5.31

ตารางที่ 5.30 ประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่นที่พีเอชต่างๆ ของ SCP ในน้ำเสียสังเคราะห์

เวลา (นาที)	ความขุ่น (NTU) (ดินขาว 400 NTU: SCP 0.1g: 100 ml)						
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 12
0	1251	1203.25	1195.75	1279	1169	1223	1271
30	87.25	219.5	440.5	373.5	421.75	415.5	478.5
60	16.18	218	387	356	396.75	404.25	419
eff. %	98.71	81.88	67.64	72.17	66.06	66.95	67.03

ตารางที่ 5.31 ประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่นที่พีเอชต่างๆ ของ M-SCP ในน้ำเสียสังเคราะห์

เวลา (นาที)	ความขุ่น (NTU) (ดินขาว 400 NTU: M-SCP 0.1g: 100 ml)						
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 12
0	1346	1438	1386	1371	1339	1561	1559
30	77.25	195	314.80	284.25	353.25	363.50	400.75
60	50.30	156.25	257.25	270	333.25	337.00	341.75
eff. %	96.27	89.14	81.43	80.31	75.10	78.40	78.07

ปัจจัยที่มีผลต่อการตกตะกอนเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าซึ่งเมื่ออนุภาคดินขาวในน้ำมีประจุเป็นลบที่พีเอชมากกว่า 2 การปรับค่าพีเอชของน้ำให้น้อยกว่า pH_{zpc} ของ SCP หรือ M-SCP (6.2 และ 5.6 ตามลำดับ) จะทำให้ประจุบนพื้นผิว SCP และ M-SCP มีประจุบวก โดยที่พีเอชยังมีค่าน้อยจะทำให้ความแรงประจุบวกของอนุภาคมีมากขึ้น สามารถดึงดูดอนุภาคความขุ่นในน้ำที่มีประจุลบได้ดียิ่งขึ้น ทำให้สามารถรวมตะกอนให้มีขนาดใหญ่และส่งเสริมความสามารถในการตกตะกอนสูงขึ้น จากการวิเคราะห์จะเห็นว่า การใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกมาช่วยในการตกตะกอนความขุ่นของน้ำเสียยังไม่สามารถลดค่าความขุ่นของน้ำให้อยู่ในระดับที่ต่ำได้ และยังมีข้อจำกัดด้านการใช้งานที่พีเอชที่ต่ำมากซึ่งเป็นการยากที่จะใช้งานในสภาวะจริงได้

5.6.7 ประสิทธิภาพการใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ในการกำจัดความขุ่นจากน้ำเสียที่มีสาร PFOS

การมีอยู่ของสาร PFOS มีผลทำให้ประสิทธิภาพการตกตะกอนความขุ่นของ SCP ลดลง ในขณะที่การมีอยู่ของสาร PFOS ส่งผลกระทบบต่อการตกตะกอนความขุ่นของ M-SCP เพียงเล็กน้อย สอดคล้องกับการทดลองข้อที่ 5.4.3 โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 5.32

ตารางที่ 5.32 ประสิทธิภาพการใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกในการกำจัดความขุ่นจากน้ำเสียที่มีสาร PFOS

pH 2	ความขุ่น (NTU)	
	ความขุ่นน้ำเสีย 400 NTU : PFOS 100 mg/l	
เวลา (นาที)	SCP (0.1g/100 ml)	M-SCP (0.1g/100 ml)
0	1232	1253
30	80	63.25
60	33.75	45.75
eff. %	97.26	96.35

6. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

6.1 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกตทั้งชนิดรูพรุนและชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกเปรี ยบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง

- ถ่านกัมมันต์ชนิดผง มีประสิทธิภาพในการดูดซับสาร PFCs สูงสุดเนื่องจากมีความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชันและพื้นที่ผิวสูง

6.2 ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวและโครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับต่อประสิทธิภาพการดูดซับ สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท ของตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกต เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง

- การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทบนพื้นผิวแบบชอบน้ำมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่าการดูดซับบนพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำ
- ตัวกลางดูดซับที่ต่อติดด้วยหมู่อะมิโนให้ประสิทธิภาพการดูดซับ สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทมากกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น
- พันธะไฮโดรเจนและแรงประจุทางไฟฟ้าเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับ สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท

6.3 ศึกษาผลของโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทชนิดต่าง ๆ ต่อประสิทธิภาพการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกตแบบต่าง ๆ

- การดูดซับสารเพอร์ฟลูออโร ออคเทนซัลโฟเนท (PFOS) มีประสิทธิภาพมากกว่ากรดเพอร์ฟลูออโรอคาโนอิก (PFOA) ซึ่งสอดคล้องกับความสามารถการละลายน้ำของสารทั้งสองชนิด

6.4 ศึกษาผลของพีเอชต่อ ประสิทธิภาพการดูดซับ สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกต

- ประสิทธิภาพการดูดซับ PFCs มีความสัมพันธ์กับค่าพีเอช
- ในการทดลองหาประสิทธิภาพการดูดซับ PFOA ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุดที่พีเอช 5 ที่มีพื้นผิวเป็นประจุบวก ส่วนตัวกลางดูดซับทุกชนิดสามารถดูดซับ PFOS ได้ดีที่พีเอช 9

6.5 ศึกษาประสิทธิภาพในการฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับ ด้วยการชะละลาย และการนำกลับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกตทั้งที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันและไม่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน

- มีโซพอร์สซิลิเกต (HMSs) นั้นสามารถกักตุน PFOS กลับมาใช้ใหม่โดยใช้แอลกอฮอล์ได้มากที่สุดที่อัตราส่วนน้ำ : แอลกอฮอล์ที่ 5:5 ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าการนำกลับสารของ PAC
- การสกัดซ้ำโดยใช้ตัวทำละลายนั้นพบว่าไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFOS ในตัวกลางดูดซับชนิด HMS ที่ต่อติดด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic)
- ปฏิกิริยา hydrolysis ในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายส่งผล ให้ประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFOS ของ HMS ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีค่าลดลงถึง 30%
- ประสิทธิภาพการดูดซับของ PAC ที่นำกลับมาใช้ใหม่พบว่ามีประสิทธิภาพลดลงถึง 21% เมื่อเปรียบเทียบกับ PAC บริสุทธิ์
-

6.6 ศึกษาประสิทธิภาพการแยกตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกออกจากน้ำเสียด้วยแรงแม่เหล็ก

- ตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (ไม่ต่อติดหมู่ฟังก์ชัน) (SCP) สามารถตกตะกอนได้ดีที่สุดที่พีเอช 2 (99.49 %) และตัวกลางดูดซับ ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชัน เมอร์แคปโต (M-SCP) สามารถ ตกตะกอนได้ดีที่พีเอช 2-7 (> 99.30 %) ความขุ่นที่เหลือในน้ำน้อยกว่า 6 NTU
- การดูดซับสาร PFOS ไว้บนพื้นผิวและการเพิ่มความเข้มข้นของ PFOS ทำให้ความสามารถในการตกตะกอนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทั้งสองชนิดลดลง โดยที่ SCP จะได้รับผลกระทบมากกว่า M-SCP

6.7 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

- ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตด้วยตัวกลางดูดซับแบบต่างๆ โดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง
- ศึกษาความคงทนของคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับแบบต่างๆ เมื่อผ่านการใช้งานและกระบวนการฟื้นฟูสภาพ รวมถึงประสิทธิภาพการดูดซับของตัวกลางที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ
- ศึกษาประสิทธิภาพการแยกอนุภาค ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก จากน้ำโดยสนามแม่เหล็กร่วมกับระบบปฏิบัติการหน่วยแบบต่างๆ
- ศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้พื้นที่ผิวและการมีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในโครงสร้างผลึกร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันชนิดต่างๆ

7. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
 - Punyapalakul P., Suksomboon K., Prarat P. and Khaodhiar S. 2012. Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas. Separation Science and Technology. **(Major revision)** (ภาคผนวก ก.)
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)
ได้มีการพัฒนาการเรียนการสอนโดยนำองค์ความรู้เกี่ยวกับการกระบวนการดูดซับและการประยุกต์ใช้ตัวกลางดูดซับในกระบวนการบำบัดน้ำเสียไปบรรยายในรายวิชากระบวนการดูดซับสำหรับการผลิตน้ำประปาและการบำบัดน้ำเสีย ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และการบรรยายในหัวข้อเกี่ยวกับการผลิตน้ำ รวมถึงสร้างนักวิจัยใหม่ (นิสิตระดับปริญญาโท) โดยรายละเอียดดังนี้
 - นางสาวกุลริดา สุขสมบูรณ์ “Adsorption and recovery of perfluorinated compounds from synthetic wastewater” วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 - นางสาวพิชามญช์ พัฒรชนม์ “การจัดสรรประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทและความชุ่มชื้นในน้ำเสียสังเคราะห์โดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก” วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรม สิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. อื่น ๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
 - Punyapalakul P. and Suksomboon K. Adsorption and Recovery of Perfluorinated Surfactants from Synthetic Wastewater Using Functionalized Mesoporous Silicates. International Symposium on Environmental Management, SEM – Towards Sustainable Technologies (SEM2011),

Zagreb, Croatia, 26-28 October 2011. (Oral presentation)

(ภาคผนวก ข.)

- Perfluorinated Surfactants Removal by Adsorption on Functionalized Silica Coated Superparamagnetic particles and Porous Silicates. The 18th Symposium on Environmental Chemistry, Tsukuba, Japan, 9-11 June 2009) (Oral presentation) (ภาคผนวก ค.)
- กุลริดา สุขสมบูรณ์ และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล , การดูดซับและการนำกลับของสารลดแรงตึงผิวเปอร์ฟลูออรีเนตโดยเมโซพอร์สซิลิเกต , การประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติครั้งที่ 8 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา วันที่ 25-27 มีนาคม 2552 (ภาคผนวก ง.)
- พิชามณัฐ พัฒนชนม์ และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล , การกำจัดสารประกอบเปอร์ฟลูออรีเนตและความชุ่มชื้นในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก , การประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติครั้งที่ 8 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา วันที่ 25-27 มีนาคม 2552 (ภาคผนวก จ.)

- Bagshaw S A; Prouzet Ea; and Pinnavaia T J. 1995. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. Science. 269 (5228) : 1242–1244.
- 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.
- Erkoc S.; and Erkoc F. 2001. Structural and electronic properties of PFOS and LiPFOS. J. Mol. Struct. (Theochem) 549 : 289–293.
- Johnson R.L.; Anschutz A.J.; Smolen J.M.; Simcik M.F.; and Penn R.L. 2007. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. J. Chem. Eng. 52 : 1165–1170.
- Kim, D.H. 2006. Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies. Current Applied Physics. 681: 242-246.
- Liu Hong; Guanzhong Lu; Yanglong Guo; Yun Guo; and Junsong Wang. 2006. Synthesis of framework-substituted Fe-HMS and its catalytic performance for phenol hydroxylation. Nanotechnology 17 : 997-1003.
- 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., Guan, 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.
- Partif G.D.; and Rochester C.H. 1983. Adsorption of Small Molecules, Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface. Academic Press,

- Peter T.; Tanev Malama Chibwe; and Thomas Pinnavaia J. 1994. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. Nature 368 : 321-323.
- Punyapalakul P.; and Takizawa S. 2004. Effect of Organic Grafting Modification of Hexagonal Mesoporous Silicate on Haloacetic Acid Removal. Environmental Engineering Forum 44 : 247-256.
- Punyapalakul P.; and Takizawa S. 2004. Removal of Alkylphenol Polyethoxylates Using Hexagonal Mesoporous Silicate. Degree of Doctor of Philosophy Department of Urban Engineering Graduate School of Engineering The university of Tokyo Japan.
- Punyapalakul P.; and Takizawa S. 2006. Selective Adsorption of Nonionic Surfactant on Hexagonal Mesoporous Silicate (HMSs) in the presence of Ionic Dyes. Water research 40 : 3177-3184.
- Qiang Yu; Ruiqi Zhang; Shubo Deng; Jun Huang; and Gang Yu. 2009. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. water research : 1 – 9.
- Roy S.; Bandyopadhyay S.; and Chakravorty D. 1996. Sol-gel Synthesis of Colloidal Silica Using Cyclohexane. Journal of Materials Science Letter 15 : 1872-1874.
- Schulthess C.P.; and Sparks D.L. 1986. Back titration technique for proton isotherm modeling of oxide surfaces. Soil Sci. Soc. Am. J. 50 : 1406-1411.
- Shylesh S.; Prinson P.; Samuel; Sheetal Sisodiya; and Singh A. P. 2008. Periodic Mesoporous Silicas and Organosilicas: An Overview Towards Catalysis. Catal Surv Asia 12 : 266–282.
- Tanev P.T.; and Pinnavaia T.J. 1994. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. Letter to Nature 368 : 321-323.
- Tanev P.T.; and Pinnavaia T.J. 1996. Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. Chem. Mater. 8 : 2068-2079

http://www.rmutphysics.com/charud/virtual_experiment

ภาคผนวก ก.

Decision Letter (LSST-2012-6020)**From:** crames@rpi.edu**To:** patiparn.p@eng.chula.ac.th, p_patiparn@yahoo.com**CC:****Subject:** Separation Science and Technology - Decision on Manuscript ID LSST-2012-6020**Body:** Steven@@date to be populated upon sending@@

Dear Dr Punyapalakul:

Your manuscript entitled "Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas", which you submitted to Separation Science and Technology, has been reviewed. The reviewer comments are included at the bottom of this letter.

Several important points have been raised which must be addressed before your paper can be considered for publication in Separation Science and Technology. When you revise your manuscript please highlight the changes you make in the manuscript by using the track changes mode in MS Word or by using bold or coloured text.

To submit the revision, log into <http://mc.manuscriptcentral.com/lst> and enter your Author Center, where you will find your manuscript title listed under "Manuscripts with Decisions." Under "Actions," click on "Create a Revision." Your manuscript number has been appended to denote a revision. Please enter your responses to the comments made by the reviewer(s) in the space provided. This must include a detailed, itemized response to each comment of each reviewer as well as a description of specific changes that were made to the manuscript and/or reasons that you did not make the requested changes.

IMPORTANT: Your original files are available to you when you upload your revised manuscript. Please delete any redundant files before completing the submission. After the first revision, PDF files cannot be accepted. All revisions must be in .doc or .docx format with tables and figures uploaded as separate files.

Because we are trying to facilitate timely publication of manuscripts submitted to Separation Science and Technology, your revised manuscript should be uploaded as soon as possible. Please complete these revisions in the next four weeks so that we can make a decision on your manuscript as soon as possible (note: all revised manuscripts received after four weeks will be considered as a new submission).

Once again, thank you for submitting your manuscript to Separation Science and Technology and I look forward to receiving your revision.

Sincerely,
Steven Cramer, Ph.D.
Editor, Separation Science and Technology
crames@rpi.edu

Reviewer(s)' Comments to Author:

Reviewer: 1

Comments to the Author

This manuscript is well written and provides interesting discussion on the adsorption behaviors of perfluorinated compounds, i.e. PFOA and PFOS, in relation to porous characteristics and surface functionalities of synthetic adsorbents. However, I have concern and comments that should be verified prior to re-considering for publication with Sep Sci Technol.

1. Pp.3 line 41-43: The authors refer that current technologies for removal of PFCs are limited by the cost of operation, but this study promotes the use of synthetic micro- and mesoporous adsorbing materials that I guess the price is relatively high compared to conventional ones like activated carbon. Hence, the discussion on the economic and engineering applicability of the synthetic adsorbents should be provided.
2. Pp. 5: PAC manufacturer and particle size should be given.
3. Pp. 5: I am personally surprising about low purity of PFOS (40%) used in the study. What kind of impurities may present in this chemical and how could they affect the adsorption behavior of PFOS?

4. Pp. 6 Adsorption study: Although it is not practical to use LC/MS/MS for determining the concentrations of PFOA and PFOS in mg/L range, this manuscript employed HPLC to measure PFOA and TOC analyzer or ICP-AES analyzer to measure PFOS without appropriate citation on the methods employed. The correlation between PFOS concentrations measured by TOC and ICP-AES analyzers should be given. What is the standard for ICP-AES in determining PFOS?
5. Pp. 10 line 3-6: " This indicates that the adsorption rate....the pore size of adsorbent." I think that this sentence is only true for comparison between microporous zeolites and mesoporous HMS. Please verify.
6. Pp. 12 line 28: What does "the final solution" mean?
7. Pp. 13 line 3-5 "The Lewis acid....group on the pristine HMS." The reference is required.
- 8 Pp. 14 line 8: The authors refer several times that the larger adsorption capacity of PFCs with PAC than with HMSs is due to "the complexity of its surface functional groups". By seeing Table 2, PAC composed of carboxyl, phenyl and other surface functionalities. Which surface groups of PAC play important role in the adsorption of PFOA and PFOS?
9. Pp. 17 line 10-12: "The recovery efficiencies of PFOS from PAC never reached 100%." I think that not only the complexity of surface functional groups but also pore structure and pore shape that influence the recovery of PFOS from PAC. Please verify.
10. Pp. 18 line 8-14: "Hydrophobic organic functional groups...hydrolysis reactions." Reference is required.
11. What is the implication of this study for the adsorption behaviors at very high concentration range of 25 to 300 mg/L?

Reviewer: 2

Comments to the Author

Page 4, line 13. Delete "of".

Page 4, line 16. Delete "hence".

Page 6, line 10. Change "a phosphate buffer" to "phosphate buffer solution".

Page 6, line 11-12. How many time did you repeat these experiments?

Page 6, line 20. Change "Water (Japan)" to "Nihon Waters K.K., Tokyo, Japan".

Page 7, line 4. Remove ",," after "varied".

Page 7, line 22. Change "as following" to "as follows".

Page 8, line 7. Insert "than the pseud-first-order model" after "better fits". Delete "a" before "better fits".

Page 9, line 15. Change "As depicted, in the two differentiated" to "As depicted by the two differentiated".

Page 9, line 19-20. It is unclear what is the meant by the sentence starting with "Nevertheless,".

Page 10, line 12-14. Does this sentence agree with the sentence starting with "Nevertheless" on page 9, line 19-20?

Page 10, line 16. Change to "... intraparticle diffusion by identifying the actual ..."

Page 11, line 6. Change to "It showed ..."

Page 11, line 17. Change to "are in a size range of".

Page 13, line 9. Change to "the lower adsorption capacities".

Page 13, line 10. Change to "To the contrary, ".

Page 14, line 15. Change to "as follows".

Page 14, line 20. Change to "in the following order".

Page 15, line 8. Change to "as the solution pH increased".

Page 15, line 9. Change to "which is a strong evidence".

Page 16, line 6-7. From Fig. 5, it appears that PFOS adsorption is more affected by pH than PFOA except for PAC adsorption.

Page 16, line 9. Change to "solution pH, because the electrostatic"

Page 16, line 10-12. Unclear sentence. How can you say that PFOA is more hydrophilic than

PFOS? What leads to the marginal decrease?

Page 16, line 14-16. Conflicting sentences. Is 10% increase significant or not?

Editor's Comments

The English will have to be carefully edited.

We are currently receiving a very large number of manuscripts related to adsorption. The authors will have to make it clear in their response and the revised paper what the novelty of this work is as compared to the state of the art in the literature of other adsorption systems. This must include text related to either: 1) a novel material that has distinct advantages with respect to selectivity or capacity, 2) a novel theoretical treatment, and/or 3) an application that has not been addressed to date. It is not sufficient to describe another "low cost" adsorbent for another "standard application". Whatever the advantage of the adsorbent material is (capacity, selectivity, etc.) must be backed up with comparison data with the state of the art in the literature.

Date Sent: 04-Jun-2012

 Close Window



Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas

Journal:	<i>Separation Science and Technology</i>
Manuscript ID:	LSST-2012-6020
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	20-Feb-2012
Complete List of Authors:	Punyapalakul, Patiparn; Chulalongkorn University, Department of Environmental Engineering Suksomboon, Kuntida; Chulalongkorn University, Prarat, Panida; Thai industrial standard institute, Khaothiar, Sutha; Chulalongkorn University,
Keywords:	Perfluorinated compound, Porous structure, Surface functional group, Adsorption, Recovery

SCHOLARONE™
Manuscripts

**Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and
Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas**

PATIPARN PUNYAPALAKUL^A, KUNTIDA SUKSOMBODI^{B,C}, DANIDA PRADIT^B AND SUTHA KHAODHIAR^A

^ADEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, FACULTY OF ENGINEERING, CHULALONGKORN UNIVERSITY, BANGKOK 10330, THAILAND

^BINTERNATIONAL POSTGRADUATE PROGRAMS IN ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, GRADUATE SCHOOL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, CHULALONGKORN UNIVERSITY, BANGKOK 10330, THAILAND

^CCENTER OF EXCELLENCE FOR ENVIRONMENTAL AND HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT, FACULTY OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, CHULALONGKORN UNIVERSITY, BANGKOK 10330, THAILAND

^DTHAI INDUSTRIAL STANDARDS INSTITUTE, MINISTRY OF INDUSTRY, 75/42 RAMA 6 STREET, RANGSI, BANGKOK 10400, THAILAND

*CORRESPONDING AUTHOR :

PATIPARN PUNYAPALAKUL, PH.D.

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING,

FACULTY OF ENGINEERING, CHULALONGKORN UNIVERSITY,

BANGKOK , THAILAND, 10330

TEL: +662-218-6686; FAX: +662-218-6666;

E-MAIL: PATIPARN.P@ENG.CHULA.AC.TH

Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas

Short Title

Adsorption and Recovery of Perfluorinated compounds

Abstract

THE EFFECTS OF POROUS STRUCTURES AND SURFACE FUNCTIONAL GROUPS (3-AMINOPROPYLTRIETHOXY, 3-MERCAPTOPROPYLTRIMETHOXY, 3-CHLOROETHOXY AND TITANIUM SUBSTITUTION) ON PERFLUORINATED COMPOUNDS (PFCS) ADSORPTION AND RECOVERY WERE STUDIED. THE ADSORPTION OF PFCS ON ALL ADSORBENTS FOLLOWED THE PSEUDO-SECOND ORDER MODEL. THE ADSORPTION RATE WAS CONTROLLED BY THE PORE DIFFUSION, EXCEPT FOR MICROPOROUS ADSORBENTS. POWDER ACTIVATED CARBON (PAC), 3-AMINOPROPYLTRIETHOXY-GRAFTED HMS PRODUCED THE HIGHEST PFCS ADSORPTION CAPACITIES. PERFLUOROOCTANE SULFONIC ACID (PFOS) RECOVERY FROM ADSORBENTS (BY ETHANOL EXTRACTION) EFFICIENCIES WERE HIGHER THAN THOSE OF PERFLUOROOCTANE SULFONIC ACID (PFOS). HYDROPHOBIC ORGANIC FUNCTIONAL GROUPS CAN PROTECT MESOPOROUS ADSORBENTS FROM HYDROLYSIS REACTIONS IN ADSORPTION AND SOLVENT RECOVERY PROCESSES.

Keywords: PERFLUORINATED COMPOUND; POROUS STRUCTURE; SURFACE FUNCTIONAL GROUP; ADSORPTION; RECOVERY

1. Introduction

ENVIRONMENTALLY PERSISTENT PERFLUORINATED COMPOUNDS (PFCS) ARE USED IN A
PRODUCTS, FROM SURFACE PROTECTANTS AND FIRE-FIGHTING FOAMS TO TEFLON, LUB
INSECTICIDES. THESE COMPOUNDS ARE REGARDED AS POTENTIAL HAZARDS TO HUMAN HEA
PARTICULAR, IONIC PFCS HAVE BEEN DETECTED IN MUNICIPAL EFFLUENTS ALONG WITH SURF
GROUNDWATER IN VARIOUS COUNTRIES AT CONCENTRATIONS RANGING FROM TRACE LEVE
RANGE. IN A GERMAN RIVER WITHIN A HIGHLY INDUSTRIALIZED AREA, FOR EXAMPLE, PFC CO
AS HIGH AS 43348 NG L⁻¹ HAVE BEEN DETECTED (3), WITH PERFLUOROOCTANOIC ACID (PFOA) (3390
NG L⁻¹) AND PERFLUOROOCTANE SULFONIC ACID (PFOS) OCCURRING AT PARTICULARLY
ALARMING LEVELS. HIGHER PFC CONCENTRATIONS OF 1.65 μM IN THE VICINITY
OF FLUOROCHEMICAL MANUFACTURING PLANTS AND INDUSTRIAL ACTIVITIES THAT UTILIZE
TWO VARIETIES, PERFLUOROALKYL SULFONATES (PFASS) AND PERFLUOROALKYL CARBOXYL
ARE OF PARTICULAR CONCERN FROM ENVIRONMENTAL AND PUBLIC HEALTH PERSPECTIVES
WASTEWATER TREATMENT PROCESSES SEEM INCAPABLE OF EFFECTIVELY REMOVING THESE P
INDUSTRIAL EFFLUENTS.

THERE ARE SEVERAL ESTABLISHED METHODS FOR THE DEGRADATION OR REMOVAL OF
ENVIRONMENT, INCLUDING PHOTOLYSIS, BIODEGRADATION AND ADVANCED OXIDATION PROC
HOWEVER, IN MANY CASES, APPLYING THESE METHODS IS RESTRAINED BY A LIMITED C
TECHNICAL AND ECONOMIC CONSTRAINTS. HENCE, NOVEL ADSORPTION PROCESSES HAVE BE
PROVIDE POTENTIAL ALTERNATIVES THAT EXHIBIT GREATER EFFECTIVENESS AND SIMPL
CONVENTIONAL ADSORBENTS, SUCH AS ACTIVATED CARBON (AC) (4-6), ZEOLITES (4), RESIN (7)
OXIDES (8, 9) AS WELL AS BIOSORBENTS (10, 11) HAVE BEEN EXTENSIVELY STUDIED, IN PARTI
THEIR CAPABILITY TO ADSORB PFOA AND PFOS. PREVIOUS STUDIES HAVE REPORTED THAT TH
CHARGED SURFACE OF CHITOSAN-BASED ADSORBENTS COULD ENHANCE THE ADSORPTION CA
(12, 13). IN ADDITION, THE INCREASED ADSORPTION BY THE HYDROPHOBIC SURFACE CHARAC

2. Materials and Methods

2.1 Adsorbates

PERFLUOROOCTANOIC ACID (PFOA) AND PERFLUOROOCTANE SULFONATE (PFOS) WERE THE PERFLUORINATED COMPOUNDS (PFCS) CHOSEN AS THE REPRESENTATIVE COMPOUNDS FOR PFOA WITH A PURITY OF >90% AND PFOS WITH A PURITY OF 40% WERE PURCHASED FROM FLUOROCHEMICA (SWITZERLAND). THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE STUDIED PFOS AND PFOA ARE SHOWN IN TABLE 1.

2.2 Adsorbent synthesis

2.2.1 HMS and titanium-substituted HMS synthesis

THE SYNTHESIS OF HMS FOLLOWED A PREVIOUSLY PUBLISHED PROCEDURE (14). THE SYNTHESIS OF TITANIUM-SUBSTITUTED HMS (TI-HMS) WAS DESCRIBED IN PREVIOUS STUDIES (15,

2.2.2 Organo-functional group modified HMS synthesis

MODIFIED HMS WITH 3-AMINOPROPYLTRIETHOXY- (A-HMS) AND 3-MERCAPTOPROPYLTRIMETHOXY- (M-HMS) WERE PREPARED VIA THE CO-CONDENSATION METHOD. THE PROCEDURE DESCRIBED BY MOORE ET AL. (16). 3-MERCAPTOPROPYLTRIMETHOXY- (M-HMS) FOLLOWED THE PROCEDURE DESCRIBED BY MOORE ET AL. (16). 3-AMINOPROPYLTRIETHOXY- (A-HMS) WAS SYNTHESIZED VIA THE POST-GRAFTING METHOD (17).

2.2.3 Preparation of the NaY-zeolite and HY-zeolite

THE HY AND NAY ZEOLITES WERE PREPARED AS DESCRIBED IN THE PROCEDURE PREVIOUSLY PUBLISHED (18). BOTH NAY AND HY HAVE A SI/AL RATIO OF 1.8.

2.3 Characterization of the adsorbents

DETAILS OF THE CHARACTERIZATION METHODS OF AND THE RESULTING PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SYNTHESIZED ADSORBENTS WERE AS PREVIOUSLY REPORTED (16, 19) (ALSO SUMMARIZED IN SUPPLEMENTARY INFORMATION).

2.4 Adsorption study

ADSORPTION KINETICS WERE STUDIED BY VARYING THE EQUILIBRIUM CONTACT TIME FROM 10 TO 120 MIN UNDER BATCH CONDITIONS AT A PFOA OR PFOS CONCENTRATION OF 100 MG/L, WHICH USED A PFOA OR PFOS CONCENTRATION OF 100 MG/L AND AN ADSORBENT TO PFOA OR PFOS RATIO SET AT 0.067 G: 200 ML. THE PFOA AND PFOS ADSORPTION ISOTHERMS WERE INVESTIGATED BY VARYING THE INITIAL PFOA AND PFOS CONCENTRATION UNDER BATCH CONDITIONS. FOR BOTH THE ADSORPTION KINETICS AND ADSORPTION ISOTHERM EXPERIMENTS, INITIAL PH OF THE SOLUTION WAS VARIED (PH 5, 7, AND 9), WHILE THE IONIC STRENGTH REMAINED AT 0.01 M USING A PHOSPHATE BUFFER. ALL OF THE ADSORPTION EXPERIMENT SAMPLES WERE SHAKEN IN A SHAKING WATER BATH AT $25 \pm 2^\circ\text{C}$ AND 150 RPM. ALL EXPERIMENTS WERE REPEATED THREE TIMES AND THE AVERAGE VALUE WAS ADOPTED. AFTER THE ADSORPTION EXPERIMENTS, THE MIXTURES WERE FILTRATED BY GF/C FILTER. CONTROL EXPERIMENTS INDICATED THAT THE ADSORPTION OF PFOS OR PFOA ON THE ADSORBENTS WAS NEGLIGIBLE. THE CONCENTRATIONS OF PFOA AND PFOS WERE DETERMINED BY USING THE HPLC METHOD ADAPTED FROM THE PREVIOUS REPORTS (4, 7). A LC-10ADVP HPLC WITH A SPD-M10AVP DETECTOR FROM SHIMADZU (JAPAN) AND A TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) ANALYZER (TOC-VCPH) FROM TOC ANALYZER (TOC-VCPH) APPLIED TO MEASURE THE EQUILIBRIUM CONCENTRATION OF PFOA AND PFOS, RESPECTIVELY, WITH HIGH CORRELATION COEFFICIENTS (>0.9986). THE PORE SIZES (4.6 X 150 MM) FROM TOC ANALYZER (TOC-VCPH) WATER (JAPAN) WAS ADOPTED AND THE MIXTURE OF METHANOL (70/30 V/V FOR PFOA) WAS USED AS THE MOBILE PHASE AT 1.5 ML/MIN. THE CORRELATIONS BETWEEN DETECTED PARAMETERS AND PFOS (OR PFOA) CONCENTRATIONS WERE SHOWN IN FIG. S1 SUPPLEMENTARY INFORMATION.

2.5 Recovery method

ADSORBED PFOS ON HYDROPHILIC PRISTINE HMS, HYDROPHOBIC OD-HMS AND PAC WERE EXTRACTED BY VARYING THE ETHANOL AND MILLIQ WATER RATIOS, WHILE THE TEMPERATURE WAS CONSTANT AT 25 °C FOR 3 H. THE EXTRACTANT/ADSORBENT RATIOS WERE VARIED, FROM 250 TO 800 (ML G⁻¹). THE ETHANOL TO MILLI-Q WATER RATIO WAS SET AT 5:5 V/V FOR STUDYING THE EFFECT OF REGENERATION METHOD ON THE REUSE EFFICIENCY OF THE ADSORBENTS. THE PFOS CONCENTRATIONS FROM THE EXTRACTANTS WERE INVESTIGATED BY MEASURING THE AMOUNTS OF SULFUR USING A SULFUR ANALYZER (PERKIN ELMER MODEL PLASMA-1000).

3. Results and Discussion

3.1 Adsorption kinetics

3.1.1 Adsorption capacity-time profiles

FIG. 1 SHOWS THE ADSORPTION KINETICS OF PFOS AND PFOA ON THE EIGHT ADSORBENTS AND ARE PLOTTED AS ADSORPTION CAPACITY VERSUS TIME. NOTE THAT THE DATA FOR PFOS AND PFOA ON PAC ARE PLOTTED WITH A DIFFERENT SCALE TO THE OTHERS DUE TO THE MUCH HIGHER ADSORPTION CAPACITIES. THE KINETIC PROFILES OF PFOS AND PFOA WITH ALL THE ADSORBENTS WERE QUITE SIMILAR. THE ADSORPTION CAPACITIES INCREASED DRAMATICALLY IN THE FIRST 30 MINUTES. AFTER CA. 5 H THERE WAS NO FURTHER SIGNIFICANT RISE IN THE ADSORPTION OF PFOS AND PFOA. ADDITIONALLY, VARYING THE PH OF SOLUTION (FROM PH 5 TO 9) DID NOT AFFECT THE AMOUNT OF ADSORPTION. THE TIME NEEDED FOR THEIR ADSORPTION (FIG. S2 IN THE SUPPLEMENTARY INFORMATION).

TO FURTHER UNDERSTAND THE ADSORPTION KINETICS, THE PSEUDO-FIRST-ORDER OF LANGMUIR AND THE PSEUDO-SECOND-ORDER MODELS WERE EVALUATED BASED ON THE EXPERIMENTAL DATA. THEY CAN BE EXPRESSED AS FOLLOWING:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1t)) \tag{1}$$

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

WHERE q_e AND q_t (MG G) ARE THE AMOUNT OF PFOS OR PFOA ADSORBED ON THE ADSORBENTS AT EQUILIBRIUM AND t (H) IS THE LAGERGREN RATE CONSTANT (THE ADSORPTION RATE CONSTANT (G MG IN ORDER TO MEASURE THE INITIAL ADSORPTION RATE), CAN BE DETERMINED ACCORDING TO EQ. (3) AND THE HALF-LIFE CAN BE DETERMINED BY EQ. (4).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4)$$

AS SHOWN IN TABLE 3, THE PSEUDO-SECOND-ORDER MODEL PROVIDED A BETTER FITS FOR ADSORPTION KINETIC DATA, AS DETERMINED BY ITS RELATIVELY HIGH R^2 CORRELATION COEFFICIENT (0.920) EXCEPT FOR THE CASE OF PFOS AND PFOA ADSORPTION ON OD-HMS (0.894, RESPECTIVELY). THEREFORE, THE PSEUDO-SECOND-ORDER MODEL IS MORE SUITABLE TO DESCRIBE THE ADSORPTION KINETICS OF PFOS AND PFOA ON THESE POROUS ADSORBENTS AT A LOW CONCENTRATION EMPLOYED HEREIN. THE KINETIC RATE DATA (TABLE 3) INDICATED THAT OD-HMS HAD HIGHER INITIAL ADSORPTION RATE AND SHORTER HALF-LIFE TIME (THAT FOR A-HMS, MEANING THAT OD-HMS REQUIRED LESS TIME THAN A-HMS AND ALSO THE OTHER SYNTHESIZED HMSS FOR UPTAKING HALF AMOUNT OF THE PFOS. FOR PFOA ADSORPTION, THE OD-HMS HAD HIGHEST ADSORPTION CAPACITY AT INITIAL CONCENTRATION¹), 10 MG/L, LOWEST PSEUDO-SECOND-ORDER RATE CONSTANT AND THE HIGHEST INITIAL ADSORPTION RATE. (THE ADSORPTION CAPACITY AND THE INITIAL ADSORPTION RATES ON THE PRISTINE HMS AND FUNCTIONALIZED HMSS WERE CLEARLY HIGHER THAN THOSE OF PFOA INDICATING THAT FUNCTIONAL GROUPS ON ADSORBENT SURFACES HAVE A HIGH AFFINITY TOWARDS PFOS.

3.1.2 Intraparticle diffusion model (Weber and Morris)

IN THIS STUDY, THE INTRAPARTICLE DIFFUSION MODEL DEVELOPED BY WEBER AND MORRIS HAS BEEN USED AS THE FIRST APPROACH TO IDENTIFY THE RATE LIMITING STEP CONTROLLING PFOA ADSORPTION PROCESSES ON THE SYNTHESIZED ADSORBENTS, WHICH IS WRITTEN AS SHOWN IN EQUATION (5):

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + c \tag{5}$$

WHERE k_{id} IS THE INTRAPARTICLE DIFFUSION RATE CONSTANT ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) AND c IS A CONSTANT THAT INDICATES THE THICKNESS OF THE BOUNDARY LAYER.

THEORETICALLY, THERE ARE THREE MASS TRANSFER STEPS INVOLVED IN THE DIFFUSION MECHANISM OF THE SOLID-LIQUID ADSORPTION PROCESS ON POROUS MATERIALS: EXTERNAL FILM DIFFUSION (THE MOVEMENT OF ADSORBATE MOLECULES FROM BULK SOLUTION TO THE EXTERNAL SURFACE OF THE ADSORBENT), FOLLOWED BY INTRAPARTICLE DIFFUSION IN THE INTERIOR PORES OF THE ADSORBENT, AND FINALLY THE EQUILIBRIUM. ONE OR ANY COMBINATION OF THESE STEPS CAN BE THE RATE-LIMITING STEP IN THE ADSORPTION PROCESS. IN THE PRESENT STUDY, MULTI-LINEAR RELATIONSHIPS WERE OBSERVED ON BOTH PFOS AND PFOA ADSORPTION (FIG. 2), INDICATING THAT SEVERAL ADSORPTION STEPS OCCUR SIMULTANEOUSLY DURING THE ADSORPTION PROCESS. AS DEPICTED, IN THE TWO DIVERSE STAGES DISPLAYED BY ALL ADSORBENTS (IN BOTH PFOS AND PFOA ADSORPTION), THE FIRST STAGE SEEMS TO REFER TO THE INTRAPARTICLE DIFFUSION. THE LATER STEP CAN BE ATTRIBUTED TO THE EQUILIBRIUM STAGE FOR WHICH THE INTRAPARTICLE DIFFUSION STARTED TO SLOW DOWN AS THE ADSORBATE CONCENTRATION IN THE SOLUTION. NEVERTHELESS, THE FILM DIFFUSION MAY NOT BE OBSERVED AND COULD NOT BE OBSERVED.

THE INTRAPARTICLE DIFFUSION RATE CONSTANTS OF THE ADSORBENTS ARE LISTED IN TABLE 4, WHERE IT CAN BE SEEN THAT IN THE ORDER PAC >> A-HMS > M-HMS > OD-HMS > TI-HMS > NAY > HY FOR PFOS ADSORPTION, AND PAC >> OD-HMS > M-HMS >

A-HMS > TI-HMS > HMS > NAY $\cong$ HY FOR PFOA ADSORPTION. THIS INDICATES THAT THE ADSORPTION RATE OF PFOS AND PFOA MIGHT BE AFFECTED BY THE PORE SIZE OF ADSORBENTS. VALUES OF THE MICROPOROUS ZEOLITES (NAY AND HY) WERE LOWER THAN THAT OF THE M ADSORBENTS (HMS AND FUNCTIONALIZED HMSS) SUGGESTING THAT THE DIFFUSION OF P PFOA ARE RESTRICTED MAINLY BY THE POROUS/CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE ZEOLITE. INTRAPARTICLE DIFFUSION RATE CONSTANT AND HY SEEMS TO BE ATTRIBUTABLE TO THE STERIC EFFECT. THE MOLECULAR DIMENSIONS OF PFOS AND PFOA, CALCULATED USING ACD/CHEMS SOFTWARE, WERE FOUND TO BE APPROXIMATELY 1 NM (WIDTH) BY 1.3 NM (LENGTH). HENCE, T EFFECTS ON PFOS AND PFOA APPEAR TO BE MORE SIGNIFICANT, AS A CONSEQUENCE THE PORE AND HY BEING INACCESSIBLE DUE TO THE BLOCKAGE OF THE ADSORBED MOLECULES. THIS M IMPORTANT REASON FOR THEIR SLOW DIFFUSION RATES AND REDUCED ADSORBATE UPTAKE.

THE EXISTENCE OF THE FILM DIFFUSION EFFECT FOR ALL ADSORBENTS COULD BE INDICATED BY THE FACT THAT THE LINEAR PLOT AT THE FIRST STEP DOES NOT PASS THROUGH THE ORIGIN, SUGGESTING THAT INTRAPARTICLE DIFFUSION IS NOT THE ONLY RATE-LIMITING STEP FOR THE ADSORPTION OF PFOS AND PFOA.

3.1.3 Boyd kinetic model

TO DISTINGUISH BETWEEN FILM DIFFUSION AND INTRAPARTICLE DIFFUSION, IN ORDER TO IDENTIFY THE ACTUAL SLOWEST STEP IN THE ADSORPTION PROCESS, THE KINETIC DATA WERE FURTHER ANALYZED USING THE BOYD KINETIC EQUATION, AS DEFINED IN EQ. (6):

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp^{-Bt} \quad (6)$$

AND

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (7)$$

WHERE F REPRESENTS THE FRACTIONAL UPTAKE OF ADSORBATE (H), ADSORBED AT TIME t .
MATHEMATICAL FUNCTION. REARRANGEMENT BY SUBSTITUTING EQ. (7) IN EQ. (6) SIMPLIFIED TO
EQ. (8):

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \tag{8}$$

THE CALCULATED VALUES WERE PLOTTED AGAINST TIME FOR PFOS AND PFOA ON THE
ADSORBENTS, AS SHOWN IN FIG. 3. IT IS SHOWN THAT THE BOYD PLOTS ARE LINEAR BUT DO NOT
THROUGH THE ORIGIN IN ALL CASES. ACROSS BETWEEN -0.2334 AND 1.7932 FOR PFOS AND
BETWEEN -0.1632 AND 1.1473 FOR PFOA), SIGNIFYING THAT AT THE INITIAL STAGE OF ADSORPTION
PROCESS IS MAINLY GOVERNED BY THE EXTERNAL OR FILM DIFFUSION.

THE FILM DIFFUSION COEFFICIENT (D_1) CAN BE CALCULATED FROM THE SLOPE OF THE PLOTS OF
BOYD VALUE VERSUS TIME AND THE SLOPE OF THE PLOTS VERSUS TIME CAN BE USED TO
CALCULATE THE PORE DIFFUSION COEFFICIENT (D_2), WHICH IS WRITTEN AS SHOWN IN EQ.
(9):

$$B = \pi^2 \frac{D_2}{r^2} \tag{9}$$

WHERE r IS THE RADIUS OF THE ADSORBENT PARTICLE (μm).

THE ADSORBENT PARTICLE SHAPE ARE ASSUMED TO BE A SPHERE, AND THOSE SIZE USED IN
STUDY ARE SIZE RANGE OF 0.6-0.8 μm FOR THE HMS AND FUNCTIONALIZED HMSS, AND 36.54 μm
FOR PAC (FROM SEM ANALYSES). THE FILM DIFFUSION COEFFICIENT AND PORE DIFFUSION
COEFFICIENT VALUES ARE SUMMARIZED IN TABLE 4. IT WAS FOUND THAT FOR BOTH
PFOS AND PFOA ONTO THE HMS AND FUNCTIONALIZED HMSS AT PH 7 WERE SLOWER THAN THE
DIFFUSION COEFFICIENT, INDICATING THAT THE ADSORPTION PROCESS WAS CONTROLLED BY THE
FILM DIFFUSION. BY CONTRAST, THE FILM DIFFUSION WAS THE RATE-LIMITING STEP DURING ADSORPTION
OF PFOS AND PFOA ONTO PAC DUE TO A LOWER FILM DIFFUSION COEFFICIENT DUE TO
THE EXTERNAL DIFFUSION RATE BEING RELATED TO THE ADSORBENT'S PARTICLE SIZE (THE
EXTERNAL SURFACE AREA OF PAC, WITH ITS LARGER PARTICLES, IS LESS THAN THAT OF THE HMS).

OF THE HMSS). CONSEQUENTLY, THIS MIGHT MAKE IT DIFFICULT FOR THE PFOS AND PFOA MOLECULES TO DIFFUSE THROUGH THE BOUNDARY LAYER. FOR NAY AND HY, IT SHOULD BE NOTED THAT THE PFOS AND PFOA MOLECULES COULD NOT ACCESS INTO THE INTERNAL POROSITY OF BOTH ZEOLITE DUE TO BLOCKAGE, AS DISCUSSED ABOVE. THEREFORE, THE PORE DIFFUSION COEFFICIENT WAS NOT CALCULATED. SIMILAR BEHAVIOR WAS OBSERVED FOR PFOS AND PFOA ADSORPTION AT PH 5 AND 9 (TABLE S1 AND SUPPLEMENTARY INFORMATION).

3.2. Adsorption isotherms

3.2.1 Effects of surface functional groups and crystalline structure on PFOS and PFOA adsorption

FIG. 4 ILLUSTRATES THE ADSORPTION ISOTHERMS OF PFOS AND PFOA ON THE SYNTHESIZED HMSS, ZEOLITES, AND PAC FOR THE FINAL SOLUTION IN THE PH RANGE 6.8-7.0. FROM THE ADSORPTION ISOTHERMS OF PFOS, IT CAN BE SEEN THAT PAC HAD HIGHER ADSORPTION CAPACITY THAN THE SYNTHESIZED ADSORBENTS. HOWEVER, WHEN THE PFOS CONCENTRATIONS WERE HIGHER THAN 100 mg/L, THE ADSORPTION CAPACITY OF A-HMS BECAME GREATER THAN THAT OF PAC. A-HMS, WITH HYDROPHILICITY AND STRONGLY POSITIVELY CHARGED SURFACE (pH 6.8-7.0), EXHIBITED HIGHER ADSORPTION CAPACITIES OF BOTH PFOA AND PFOS. THIS COULD BE ASCRIBED TO THE ELECTROSTATIC INTERACTIONS BETWEEN ANIONIC GROUPS OF A-HMS AND THE CARBOXYLATE (COO^-) OR SULFONATE (SO_3^-) GROUPS OF PFOA AND PFOS, RESPECTIVELY. THIS RESULT IS CONSISTENT WITH PREVIOUS STUDIES THAT HAVE REPORTED ELECTROSTATIC INTERACTION BETWEEN AMINE GROUPS ON VARIOUS ADSORBENTS AND PFCS (12, 13). PFOS AND PFOA COULD BE ADSORBED EFFECTIVELY ON THE SURFACE OF TI-HMS THAN HMS. SINCE PFOS AND PFOA CONTAIN F ATOM EACH WITH THREE LONE PAIRS OF ELECTRONS (LEWIS BASE SITES) AND A HIGH ELECTROPHILICITY (NEGATIVE DIPOLE), BOTH ADSORBATES CAN BE ELECTROSTATICALLY ADSORBED ONTO THE CHARGED LEWIS ACID SITES ON TI-HMS, THEREBY INCREASING ADSORPTION CAPACITY. THE L

SITE ON THE TI-HMS SURFACE HAS STRONGER ACIDITY COMPARING WITH THE WEAKLY ACIDIC
GROUP ON THE PRISTINE HMS, WHICH STRONGLY AFFECT TO THE STRENGTH OF ION-DIPOLE
THE ADSORPTION CAPACITIES OF HYDROPHOBIC PFOS ON THE HYDROPHOBIC ADSORBENTS (NAY
AND M-HMS) WERE SIGNIFICANTLY HIGHER THAN THAT ON THE PRISTINE HMS, WITH ITS HYDROPHILIC
SURFACE. THIS SUGGESTS THAT HYDROPHOBIC VAN DER WAALS ATTRACTION MIGHT ACCOUNT FOR
THE INTERACTION FORCE.

THE ADSORPTION CAPACITIES OF THE MICROPOROUS ADSORBENTS (NAY AND HYDROPHILIC) WERE
SIGNIFICANTLY LOWER THAN THOSE OF THE OTHER SILANOL (SI-OH) GROUP-BASED MESOPOROUS
(HMS AND TI-HMS). THE LOWER ADSORPTIONS CAPACITIES OF THE ZEOLITES MIGHT HAVE BEEN CAUSED
BY POOR ACCESSIBILITY OF PFOS AND PFOA TO THE INTERNAL SURFACE. BY CONTRARY, THE
SIZES OF THE PFOA AND PFOS MOLECULES WERE SMALLER THAN THE PORE SIZES OF A
MESOSTRUCTURE SYNTHESIZED HMSS, HENCE, THE EFFECTS OF PORE BLOCKING ON ADSORPTION WERE
NEGATED. MOREOVER, THIS MIGHT BE CAUSED BY THE NAY AND HY ZEOLITES HAVING FEWER
HYDROXYL GROUPS ON THEIR SURFACES THAN HMS DID DUE TO BRÖNSTED ACID SITE (18, 22). MOREOVER,
ALUMINUM ATOM INSIDE THE SILICA STRUCTURE OF FAUJASITE Y (NAY) COULD HAVE EXERCISED A
NEGATIVE CHARGE ON THE OXYGEN ATOMS, WHICH COULD BE ELECTRICALLY BALANCED BY
(SUCH AS NH_4^+ AND K^+), THUS CAUSING IT TO HAVE FEWER SILANOL GROUPS THAN HMS.

ADSORPTION OF PFOS WAS HIGHER THAN THAT OF PFOA FOR ALL THE ADSORBENTS. THE
OBSERVED DISPARITY MAY RELATE TO THE GREATER HYDROPHOBICITY OF PFOS, A CONSEQUENCE OF
EXTRA -CF₂ UNIT IN ITS SLIGHTLY LONGER FLUOROCARBON CHAIN. MOREOVER, WANG AND SHEN (2007)
SUGGESTED THAT THE SULFONYL GROUP OF PFOS MIGHT HAVE HIGHER AFFINITY TOWARD HYDROPHILIC
OF HYDROPHILIC ADSORBENTS SUCH AS ALUMINA AND GOETHITE THAN THE CARBOXYLATES OF PFOA.
THIS OBSERVATION CAN SUGGEST THAT THE PRESENCE OF FUNCTIONAL GROUPS ON PFOS
AFFECTED THEIR DEGREE OF ADSORPTION.

THE ADSORPTION CAPACITY OF PAC WAS MUCH HIGHER THAN THAT OF HMSS (EXCEPT HMS AT HIGH CONCENTRATION). THIS MIGHT HAVE BEEN CAUSED BY PAC'S LARGER SURFACE AREA AND THE COMPLEXITY OF ITS SURFACE FUNCTIONAL GROUPS, LEADING TO A VARIETY OF NON-COORDINATE BONDS SUCH AS ELECTROSTATIC ATTRACTION AND VAN DER WAALS FORCE. TWO COMMONLY USED ADSORPTION MODELS, LANGMUIR AND FREUNDLICH EQUATIONS, WERE ADOPTED TO DESCRIBE THE EXPERIMENTAL DATA.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

WHERE q_e IS THE EQUILIBRIUM ADSORPTION AMOUNT (MG G⁻¹), C_e REPRESENTS THE EQUILIBRIUM CONCENTRATION OF THE ADSORBATE (MG L⁻¹), q_m IS THE MAXIMUM ADSORPTION CAPACITY (MG G⁻¹), K_L IS THE LANGMUIR COEFFICIENT RELATED TO THE AFFINITY BETWEEN THE ADSORBENT AND SORBATE, K_F IS THE FREUNDLICH COEFFICIENT RELATED TO THE AFFINITY BETWEEN THE ADSORBENT AND SORBATE, AND $1/n$ IS THE FREUNDLICH CONSTANT RELATED TO THE CONCENTRATION DEPENDENCE.

MOREOVER, THE SIPS MODEL INCORPORATES THE ADVANTAGE OF THE LANGMUIR AND FREUNDLICH MODELS, WHICH CAN BE APPLIED EITHER IN HOMOGENEOUS OR HETEROGENEOUS SYSTEM. THE SIPS EQUATION CAN BE REPRESENTED AS FOLLOWING:

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/n}}{1 + K_s C_e^{1/n}} \quad (12)$$

WHERE K_s IS THE SIPS ADSORPTION CONSTANT.

THE ADSORPTION ISOTHERM PARAMETERS OF PFOA AND PFOS ON THE EIGHT ADSORBENTS ARE SHOWN IN TABLE 5, THE CORRELATION COEFFICIENTS OF THE ISOTHERM MODELS INCREASE AS THE FOLLOWING ORDER: LANGMUIR $\leq$ FREUNDLICH $\leq$ SIPS. THE BEST FIT OF SIPS MODEL IS REASONABLE DUE TO ITS INCORPORATION OF LANGMUIR AND FREUNDLICH MODELS. AND THE VALUES OF FREUNDLICH $1/n$ (DEMONSTRATE THAT THE ADSORPTION PHENOMENON OF PFOA AND PFOS ON ALL ADSORBENTS RESEMBLES MULTI-LAYER ADSORPTION. IN ADDITION, THE ISOTHERM OF PFOS SEEMS TO DISPLAY Sigmoidal RESPONSE EVEN THOUGH THE ISOTHERM

ADSORPTION OF PFOS ON THE EIGHT ADSORBENTS DID NOT REACH THE EQUILIBRIUM PLATEAU. IT IS POSSIBLE TO SUGGEST THAT THE HEMI-MICELLES OF PFOS COULD BE FORMED ON THE EXTERIOR SURFACES OF THE ADSORBENTS, IN AGREEMENT WITH PREVIOUS REPORTS FOR OTHER ADSORBENTS (11, 20).

3.2.2 *Effect of solution pH on PFOS and PFOA adsorption*

THE PFOA AND PFOS ADSORPTION CAPACITIES OF ALL THE ADSORBENTS OVER PH RANGE 5-9 WERE EVALUATED (FIG. 5). IT WAS FOUND THAT PFOS ON 3-AMINOPROPYLTRIETHOXY-GRAPHTIC ACID (A-HMS) DISPLAYED THE HIGHEST ADSORPTION CAPACITY AT PH 5, FOLLOWED BY PH 7 AND 9, RESPECTIVELY. THE ADSORPTION OF PFOS ONTO A-HMS DECREASED AS ITS PH VALUE INCREASED DUE TO THE GRADUALLY DECREASING ABUNDANCE OF CATIONIC SITES ON THE SURFACE, STRONGLY SUPPORTING THE ELECTROSTATIC INTERACTION PLAYS A CRUCIAL ROLE IN PFOS ADSORPTION FOR A-HMS. THE ADSORPTION CAPACITIES OF PFOS ON HMS, TI-HMS, OD-HMS, M-HMS, NAY AND HYDROLYZED ZEOLITES EXHIBITED AN REVERSED DEPENDENCE (PH 9 > 7 > 5) EVEN THOUGH THE SURFACE OF THESE ADSORBENT WERE ALSO NEGATIVELY CHARGED SURFACE.

FOR THE PFOS ADSORPTION ON TI-HMS, NAY AND HY, THE LEWIS ACID SITES OF THESE ADSORBENTS - TITANIUM ON TI-HMS AND ALUMINA ON NAY AND HY - ARE CLEARLY LIKELY TO BE AN IMPORTANT FACTOR AFFECTING PFOS ADSORPTION. A HIGHER ADSORPTION CAPACITY AT PH 9 CAN BE ATTRIBUTED TO THE LEWIS ACID SITES' HIGH AFFINITY FOR THE LEWIS BASIC F ATOMS OF THE CARBON-FLUORINE MOLECULE. THE INCREASING PH COULD HAVE MINIMIZED THE REPULSIVE INTERACTION OF EACH PFOS MOLECULE WITH THE ADSORPTIVE SURFACES (LEWIS ACID SITE) DUE TO INCREASING OF HYDROXYL ION IN SOLUTION. IT COULD INCREASE PFOS ACCESS TO THE ACTIVE SITES OF TI-HMS AND ZEOLITES. FOR PRISTINE ZEOLITES, NON-ELECTROSTATIC INTERACTIONS WERE LIKELY TO BE THE PREDOMINANT MECHANISM FOR PFOS ADSORPTION ON TO SILICA SURFACE. EVEN THOUGH A STRONG EVIDENCE IS NOT PROVIDED BY PREVIOUS STUDIES, ONE POSSIBLE EXPLANATION IS THAT THE REMAINING NEUTRAL SILANOL GROUPS COULD BE THE

HMS, WHICH IS HYDROPHILIC OVERALL, MIGHT INTERACT WITH A HIGH ELECTRONEGATIVITY ATOMS VIA HYDROGEN BONDING.

FOR HYDROPHOBIC SURFACE (OD-HMS AND M-HMS), IT IS POSSIBLE THAT ELECTROSTATIC INTERACTIONS MIGHT NOT BE INVOLVED IN THE ADSORPTION AT HIGH PH, THE ADSORPTION CAPACITIES OF BOTH ADSORBENTS THEN BEING DOMINATED BY THE VAN DER WAALS FORCE.

FOR PFOA ADSORPTION (FIG. 5), PFOA UPTAKE BY THE SYNTHESIZED ADSORBENTS SEEMED MORE STRONGLY DEPENDENT ON PH THAN PFOS ADSORPTION. AS A RESULT, THE ADSORPTION CAPACITIES OF PFOA ON A-HMS, OD-HMS AND TI-HMS WERE SIGNIFICANTLY AFFECTED BY THE SOLUTION PH, DUE TO THE ELECTROSTATIC INTERACTION DEPENDS UPON THE DENSITY OF CHARGED SURFACE. THIS MIGHT BE POSSIBLE THAT PFOA IS MORE HYDROPHILIC ADSORBATE THAN PFOS, WHICH LEADS TO MARGINAL DECREASE IN HYDROPHOBIC NON-ELECTROSTATIC INTERACTION DENSITY. ELECTROSTATIC ATTRACTION IS LIKELY TO BE THE PRIMARY MECHANISM FOR PFOA ADSORPTION ON THESE ADSORBENTS. HOWEVER, ADSORPTION CAPACITIES OF PFOA ON THE PRISTINE HMS, M-HMS, NAY-100 AND HY DID NOT SIGNIFICANTLY DEPEND ON THE CHANGING OF PH, WHICH THERE WAS NO SIGNIFICANT INCREASE OF ADSORPTION CAPACITIES WITHIN THE PH RANGE OF 5 TO 9, AND THEY WERE SLIGHTLY INCREASED (< 10% ADSORPTION CAPACITY ENHANCEMENT) AT PH 5. THE WEAK PH DEPENDENCE OF PFOA ADSORPTION SUGGEST THAT THE ELECTROSTATIC INTERACTION PLAYS SOME MINOR ROLE ON ADSORPTION OF PFOA. THE SLIGHTLY INCREASED PFOA ADSORPTION CAPACITY AT PH 5 WAS LIKELY DUE TO THE REDUCTION OF SURFACE ELECTROSTATIC REPULSION FOR A MORE POSITIVELY CHARGED SURFACE.

IN CASE OF PAC, THE OBSERVED ADSORPTION CAPACITY OF BOTH PFOS AND PFOA AT PH 7 WAS HIGHER THAN AT PH 9 AND PH 5 ON PAC. HOWEVER, BOTH THE EFFECT OF PH ON THE COMPOSITION OF SURFACE FUNCTIONAL GROUPS OF PAC AND THEIR INTERACTIONS WITH PFOS AND PFOA REMAIN TO BE UNDERSTOOD.

3.3 PFOS recovery efficiencies

THE RECOVERY EFFICIENCY OF PFOS FROM HMS, OD-HMS AND PAC WERE FOUND TO INCREASE AS THE RATIO OF ETHANOL TO WATER INCREASED (TABLE 6). THE PFOS RECOVERY OF HMS AND OD-HMS REACHED 100% WHEN THE RATIO OF THE MIXTURE EXCEEDED 5:5 (V/V). HOWEVER, THE RECOVERY EFFICIENCIES OF PFOS FROM PAC NEVER REACHED 100%, EVEN WHEN ETHANOL WAS APPLIED. THIS MIGHT HAVE BEEN CAUSED BY THE COMPLEXITY OF THE PAC SURFACE WHICH CAUSES STRONGER AND MORE COMPLICATED BONDING WITH PFOS MOLECULES THAN THE UNIFORM SURFACE FUNCTIONAL GROUPS OF BOTH SYNTHESIZED HMSS (HMS AND OD-HMS). THE HYDROXYL GROUP OF ETHANOL WAS EXPECTED TO PLAY AN IMPORTANT ROLE IN HYDROLYSIS AND COMPETITION FOR PFOS MOLECULES AT THE SILANOL GROUP ON HMS SURFACE. ON THE OTHER HAND, THE COMPETITION OF VAN DER WAALS INTERACTION BETWEEN PERFLUOROALKYL CHAIN OF PFOS AND HMS IS SUGGESTED FOR PAC AND OD-HMS.

THE RECOVERY RATES OF HMS AND OD-HMS REACHED 100% AT EXTRACTANT/ADSORBENT RATIO THAT WERE HIGHER THAN 500 V/W AND 1000 V/W, RESPECTIVELY (DATA NOT SHOWN). HOWEVER, THE PFOS RECOVERY EFFICIENCIES OF PAC DECREASED WHEN THE EXTRACTANT/ADSORBENT RATIO WAS REDUCED TO LESS THAN 6000 V/W. THESE FINDINGS SUGGEST THAT PFOS ADSORBED ON EITHER HMS OR OD-HMS CAN BE RECOVERED MORE EASILY THAN PFOS ADSORBED ON PAC DUE TO HMSS' UNIFORM SURFACE FUNCTIONAL GROUPS.

FIG. 6 SHOWS THE PFOS ADSORPTION ISOTHERMS OF VIRGIN ADSORBENTS COMPARED TO REGENERATED ADSORBENTS (RE-ADSORBENTS). SLIGHTLY DECREASED PFOS ADSORPTION CAPACITIES WERE DETECTED FOR REUSED HMS AND REUSED PAC. HOWEVER, REPEATING THE REGENERATION UP TO THREE TIMES DID NOT SIGNIFICANTLY CHANGE THE ADSORPTION CAPACITIES OF REGENERATED HMS AND PAC. ON THE CONTRARY, THE ADSORPTION CAPACITIES OF PFOS ON REGENERATED HYDROPHOBIC FUNCTIONAL GRAFTED HMS (OD-HMS) DID NOT CHANGE SIGNIFICANTLY WHEN COMPARED TO THE VIRGIN ADSORBENT. IT CAN BE SUGGESTED THAT THE HYDROLYSIS CAUSED THE COLLAPSE OF THE HMS SILICA STRUCTURE (24), WHICH HELPS TO EXPLAIN THE

1
2
3 ADSORPTION CAPACITY (OF UP TO APPROXIMATELY 20%). RESIDUAL ETHANOL AND REMAINE
4
5 THE REGENERATED PAC SURFACE MIGHT HAVE REDUCED THE PFOS ADSORPTION CAPACITY OF
6
7 TO APPROXIMATELY 55%. HYDROPHOBIC ORGANIC FUNCTIONAL GROUPS ON A SILICA SURFACE
8
9 PREVENTED THE COLLAPSE OF THE SILICA CRYSTALLINE STRUCTURE BY CAPPING THE HYD
10
11 GROUP, WHICH WOULD HAVE PREVENTED SI-O-SI BONDS FROM UNDERGOING DESTRUCTIVE
12
13 REACTIONS.
14
15
16
17

18 4. Conclusions

19
20 THE ADSORPTION CAPACITIES OF THE STUDIED PERFLUORINATED COMPOUNDS (PFCS)
21
22 INORGANIC POROUS MATERIALS WERE SIGNIFICANTLY AFFECTED BY BOTH THE SURFACE FUNCTIONAL
23
24 OF THE ADSORBENTS AND THE MOLECULAR STRUCTURE OF THE PFCS THEMSELVES. THE ADSORPTION
25
26 OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE (PFOS) WAS HIGHER THAN THAT OF PERFLUOROOCTANE ACID
27
28 TO EXTRA₂-UNIT. PAC DISPLAYED THE HIGHEST ADSORPTION AFFINITY FOR PFCS BECAUSE OF THE
29
30 COMPLEXITY OF ITS SURFACE FUNCTIONAL GROUPS. 3-AMINOPROPYLTRIETHOXY FUNCTIONALIZED
31
32 ADSORBENTS EXHIBITED HIGHER PFCS ADSORPTION CAPACITIES. HYDROGEN BONDING, VAN DER WAALS
33
34 INTERACTION, AND ELECTROSTATIC ATTRACTION SEEM TO PLAY IMPORTANT ROLES IN THE ADSORPTION
35
36 ONTO INORGANIC ADSORBENTS. THE RECOVERY EFFICIENCIES OF PFOS ON SILICA SURFACES
37
38 EXTRACTION WERE BETTER THAN THOSE OF PAC AND STABLE AT NEARLY 100%. IT CAN BE CONCLUDED
39
40 GRAFTING HYDROPHOBIC ORGANIC FUNCTIONAL GROUPS ONTO SILICA MATERIAL CAN PROTECT THE
41
42 STRUCTURE FROM HYDROLYSIS REACTIONS DURING ADSORPTION AND SOLVENT RECOVERY PROCESS.
43
44
45
46
47
48

49 Acknowledgements

50
51 THE AUTHORS ARE GRATEFUL FOR FINANCIAL SUPPORT FROM THE RATCHADAPHISEK SOMPHOT
52
53 CHULALONGKORN UNIVERSITY FUND (RATCHADAPHISEK SOMPHOT ENDOWMENT FUND)
54
55 THAILAND RESEARCH FUND, THAILAND UNDER GRANT NO. MRG5380172. THIS WORK WAS CAR
56
57
58
59
60

AS A PART OF THE RESEARCH CLUSTER “FATE AND REMOVAL OF EMERGING MICROPOLLUTANTS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT” GRANTED BY THE CENTER OF EXCELLENCE FOR ENVIRONMENTAL AND HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT (EHWM) OF CHULALONGKORN UNIVERSITY AND SPECIAL TASK FORCE FOR ACCELERATED RESEARCH (STAR) OF CHULALONGKORN UNIVERSITY. TECHNICAL SUPPORT FROM DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, FACULTY OF ENGINEERING, CHULALONGKORN UNIVERSITY IS GRATEFULLY ACKNOWLEDGED.

References

1. YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; TANIYASU, S.; HORII, Y.; PETRICK, G.; GAMO, T. (2005) A GLOBAL SURVEY OF PERFLUORINATED MONOBIPHENYLS. *Chemosphere*, 61: 658.

2. HARADA, K.; SAITO, N.; INOUE, K.; YOSHINAGA, T.; WATANABE, T.; SASAKI, S.; KAMIYAMA, S.; KOIZUMI, A. (2004) THE INFLUENCE OF TIME, SEX AND GEOGRAPHIC FACTORS ON LEVELS OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE AND PERFLUOROOCTANOATE IN HUMAN SERUM OVER 10 YEARS. *Occup. Health*, 46: 141.

3. SCHROEDER, H.F.; MEESTERS, R.J.W. (2005) STABILITY OF FLUORINATED SURFACTANTS IN ADVANCED OXIDATION PROCESSES--A FOLLOW UP OF DEGRADATION PRODUCTS USING FLOW INJECTION ANALYSIS, LIQUID CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY AND LIQUID CHROMATOGRAPHY-ION CHROMATOGRAPHY. *Chemosphere*, 61: 1082: 110.

4. OCHOA-HERRERA, V.; SIERRA-ALVAREZ, R. (2008) REMOVAL OF PERFLUORINATED SURFACTANTS BY ADSORPTION ONTO GRANULAR ACTIVATED CARBON, ZEOLITE AND SODIUM-BASED CLAY. *Chemosphere*, 71: 1588.

5. SENEVIRATHNA, S.T.M.L.D.; TANAKA, S.; FUJII, S.; KUNACHEVA, C.; HARADA, H.; ARIYADAS, B.H.A.K.T.; SHIVAKOTI, B.R. (2010) ADSORPTION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE (N-PFOS) ONTO NON ION-EXCHANGE POLYMERS AND GRANULAR ACTIVATED CARBON: BATCH AND COLUMN STUDIES. *Desalination*, 260: 29.

6. QU, Y.; ZHANG, C.; LI, F.; BO, X.; LIU, G.; ZHOU, Q. (2009) EQUILIBRIUM AND KINETICS STUDY ON THE ADSORPTION OF PERFLUOROOCTANOIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTION ON ACTIVATED CARBON. *J. Hazard. Mater.*, 169: 146.
7. YU, Q.; ZHANG, R.; DENG, S.; HUANG, J.; YU, G. (2009) SORPTION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE AND PERFLUOROOCTANOATE ON ACTIVATED CARBONS AND RESIN: KINETIC STUDY. *Water Res.*, 43: 1150.
8. WANG, F.; SHIH, K. (2011) ADSORPTION OF PERFLUOROOCTANESULFONATE (PFOS) AND PERFLUOROOCTANOATE (PFOA) ON ALUMINA: INFLUENCE OF SOLUTION PH AND CATION. *Water Res.*, 45: 2925.
9. TANG, C.Y.; SHIANG FU, Q.; GAO, D.; CRIDDLE, C.S.; LECKIE, J.O. (2010) EFFECT OF SOLUTION CHEMISTRY ON THE ADSORPTION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE ON SURFACES. *Water Res.*, 44: 2654.
10. ZHOU, Q.; DENG, S.; ZHANG, Q.; FAN, Q.; HUANG, J.; YU, G. (2010) SORPTION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE AND PERFLUOROOCTANOATE ON ACTIVATED SLUDGE. *Chemosphere*, 81: 453.
11. CHEN, X.; XIA, X.; WANG, X.; QIAO, J.; CHEN, H. (2011) A COMPARATIVE STUDY ON SORPTION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE (PFOS) BY CHAR, ASH AND CARBON MATERIALS. *Chemosphere*, 83: 1313.
12. ZHANG, Q.; DENG, S.; YU, G.; HUANG, J. (2011) REMOVAL OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE FROM AQUEOUS SOLUTION BY CROSSLINKED CHITOSAN BEADS: SORPTION KINETICS AND MECHANISM. *Sci. Res. Technol.*, 102: 2265.
13. YU, Q.; DENG, S.; YU, G. (2008) SELECTIVE REMOVAL OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE FROM AQUEOUS SOLUTION USING CHITOSAN-BASED MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER. *Water Res.*, 42: 3089.

14. LEE, B.; KIM, Y.; LEE, H.; YI, J. (2001) SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED POROUS SILICAS VIA
 TEMPLATING METHOD AS HEAVY METAL ION ADSORBENTS: THE INTRODUCTION OF
 HYDROPHILICITY ONTO THE SURFACE. *Microadsorbents Mater.*, 50: 77.
15. TANEV, P.T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T.J. (1994) TITANIUM-CONTAINING MESOPOROUS
 MOLECULAR SIEVES FOR CATALYTIC OXIDATION OF AROMATIC COMPOUNDS.
Angew. Chem., 106: 321.
16. PUNYAPALAKUL, P.; TAKIZAWA, S. (2006) SELECTIVE ADSORPTION OF NONIONIC SURFACE
 HEXAGONAL MESOPOROUS SILICATES (HMSS) IN THE PRESENCE OF ANIONIC DYES.
Water Res., 40: 3177.
17. INUMARU, K.; NAKANO, T.; YAMANAKA, S. (2006) MOLECULAR SELECTIVE ADSORPTION OF
 ALKYLPHENOLS AND ALKYLANILINES FROM WATER BY ALKYL-GRAFTED MESOPOROUS
 COMPARATIVE STUDY TO ALKYL-GRAFTED MESOPOROUS SILICA. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 95:
 279.
18. PUNYAPALAKUL, P.; SOONGLERDSONGPHA, S.; KANLAYAPRASIT, C.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, S. (2009) EFFECTS OF CRYSTALLINE STRUCTURES AND SURFACE FUNCTIONALIZATION ON THE ADSORPTION OF HALOACETIC ACIDS BY INORGANIC MATERIALS.
Org. Chem. Mater., 1: 91.
19. PRARAT, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; KHAODHIAR, S.; PUNYAPALAKUL, P. (2011) ADSORPTION CHARACTERISTICS OF HALOACETONITRILES ON FUNCTIONALIZED SILICA-BASED POROUS MATERIALS IN AQUEOUS SOLUTION. *Hard. Mater.*, 192: 1210.
20. WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. (1963) KINETICS OF ADSORPTION ON CARBON FROM SOLUTION. *J. Sani. Eng. Div. ASCE*, 89: 31.
21. AUGUSTINE E, O. (2011) INTRAPARTICLE DIFFUSION PROCESS FOR LEAD(II) BIOSORPTION ON MANSONIA WOOD SAWDUST. *Biores. Technol.*, 101: 5868.
22. WARD, J.W. (1967) THE NATURE OF ACTIVE SITES ON ZEOLITES : II. TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE INFRARED SPECTRA OF HYDROGENATED ZEOLITE.

- 1
2
3 23. JOHNSON, R.L.; ANSCHUTZ, A.J.; SMOLEN, J.M.; SIMCIK, M.F.; PENN, R.L. (2007) THE
4 ADSORPTION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE ONTO SAND, CLAY, AND IRON OXIDE
5
6 *Chem.Eng. Data*, 52: 1165.
7
8
9
10 24. SHYLESH, S.; SAMUEL, P.; SISODIYA, S.; SINGH, A. (2008) PERIODIC MESOPOROUS SILICAS AND
11 ORGANOSILICAS: AN OVERVIEW TOWARDS CATALYSIS, 266.
12
13 25. KISSA, E. (2001) *Fluorinated Surfactants and Repellents*; MARCEL DEKKER.
14
15 26. BROOKE, D.; FOOTITT, A.; NWAOGU, T.A. (2004) *Environmental Risk Evaluation Report:*
16 *Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)*; UK ENVIRONMENT AGENCY.
17
18
19
20 27. US EPA (2002) *Revised Draft Hazard Assessment of Perfluorooctanoic Acid and its*
21 *Salts*; US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Table 1
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ANIONIC SURFACTANTS

Surfactant	MW (g mol ⁻¹)	pK _a	Solubility in water (mg L ⁻¹)	Molar volume (cm ³ mol ⁻¹)	CMC (mg L ⁻¹)
PERFLUOROOCTANOIC ACID (PFC CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	414.17	2.5 ^C	3,400 ^C	256 ^A	15,696
PERFLUOROOCTANE SULFONIC A (PFOS) CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	500.13	-3.27 ^B	570 ^B	257 ^A	4,573

^ACALCULATED BY SPARC, [HTTP://IBMLC2.CHEM.UGA.EDU/SPARC](http://IBMLC2.CHEM.UGA.EDU/SPARC)

^BREFERENCE (25, 26)

^CREFERENCE (27)

Table 2**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SYNTHESIZED ADSORBENTS AND PAC**

Adsorbents	Pore diameter (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (mm ³ /g)	pH _{zpc}	Contact angle (°)	Nitrogen content (%)	Sulfur content (%)	Surface functional groups	Surface characteristic
HMS	2.60 ^A	712 ^A	773 ^A	4.5	45.06 ^C	-	-	SILANOL	HYDROPHILIC
A-HMS	3.95 ^A	262 ^A	147 ^A	8.8	40.18 ^C	1.48	-	AMINO, SILANO	HYDROPHILIC
M-HMS	2.48 ^A	912 ^A	433 ^A	6.2	89.65 ^C	-	9.92	MERCAPTO, SIL	HYDROPHOBIC
OD-HMS	2.36 ^B	476 ^B	499 ^B	4.0	89.83 ^C	-	-	OCTYL, SILANO	HYDROPHOBIC
TI-HMS	3.18 ^B	766 ^B	1276 ^B	4.5	30.90	-	-	LEWIS ACID ANI SILANOL	HYDROPHILIC
NAY-ZEOLITE	0.74 ^A	653 ^A	326 ^A	6.6	20.43	-	-	LEWIS ACID ANI SILANOL	HYDROPHILIC
HY-ZEOLITE	0.74 ^A	370 ^A	201 ^A	4.1	-	-	-	LEWIS ACID ANI SILANOL	HYDROPHILIC
PAC	1.90 ^A	980 ^A	276 ^A	6.9	58.34 ^C	-	-	CARBOXYL, PHE AND OTHERS	HYDROPHOBIC

^A REFERENCE (18).^B REFERENCE (16)^C REFERENCE (18).

Table 3
KINETIC PARAMETERS OF PFOA AND PFOS ADSORPTION ONTO HMS, FUNCTIONALIZED HMSS, ZEO
AND PAC AT PH 7, 0.01 M IONIC STRENGTH, AND 25 ± 2

Adsorbents	AdsorbateS	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order					
		k_1 (h ⁻¹)	R^2	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)
PAC ^a	PFOA	17.005	0.957	458.57	453.54	0.065	0.994	13425.71	0.034
	PFOS	38.864	0.973	486.34	477.07	0.163	0.995	37050.25	0.013
HMS ^b	PFOA	7.577	0.802	13.84	12.21	0.906	0.894	135.01	0.090
	PFOS	2.611	0.762	40.45	40.18	0.147	0.869	237.97	0.169
A-HMS ^b	PFOA	14.490	0.792	55.41	53.42	0.392	0.888	1117.09	0.048
	PFOS	3.799	0.851	154.49	156.05	0.045	0.920	1088.50	0.143
M-HMS ^b	PFOA	9.183	0.924	32.38	30.80	0.482	0.947	457.67	0.067
	PFOS	44.714	0.927	113.44	108.25	0.777	0.961	9110.39	0.012
OD-HMS ^b	PFOA	11.133	0.938	68.08	70.48	0.280	0.972	1393.28	0.051
	PFOS	49.884	0.933	111.58	110.00	0.842	0.966	10185.77	0.011
Ti-HMS ^b	PFOA	16.074	0.856	32.73	31.34	0.780	0.921	766.34	0.041
	PFOS	30.501	0.990	46.68	47.15	1.340	0.994	2977.92	0.016
NaY ^b	PFOA	39.141	0.958	10.62	10.51	7.918	0.968	874.93	0.012
	PFOS	39.170	0.980	29.01	28.11	3.690	0.965	2916.25	0.010
HY ^b	PFOA	27.148	0.874	14.09	13.64	3.051	0.939	568.002	0.024
	PFOS	28.916	0.879	38.96	38.80	1.146	0.949	1725.02	0.022

^A INITIAL PFOS AND PFOA CONCENTRATIONS WERE 300 MG L

^B INITIAL PFOS AND PFOA CONCENTRATIONS WERE 100 MG L

Table 4

INTRAPARTICLE RATE PARAMETERS (WEBER AND MORRIS MODEL), FILM AND PORE DIFFUSION COEFFICIENTS (BOYD MODEL) OF PFOS AND PFOA AT 0.01 M IONIC STRENGTH, AND 25 ± 2

Adsorbents	PFOS					PFOA				
	Weber and Morris model			Boyd model		Weber and Morris model			Boyd model	
	k_{id} (mg/g h ^{0.5})	Intercept (c)	R^2	Film diffusion $D_1 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)	Pore diffusion $D_2 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)	k_{id} (mg/g h ^{0.5})	Intercept (c)	R^2	Film diffusion $D_1 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)	Pore diffusion $D_2 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)
PAC	122.69	358.47	0.813	0.1308	7.3788	224.64	238.83	0.860	0.3146	8.4964
HMS	12.94	13.85	0.944	0.2984	0.0607	3.44	5.25	0.892	0.2073	0.0489
A-HMS	99.46	34.76	0.861	0.1647	0.1133	20.22	26.35	0.963	0.2081	0.0599
M-HMS	24.99	82.54	0.911	0.5320	0.0773	27.58	8.36	0.732	0.3797	0.0758
OD-HMS	12.86	89.17	0.890	0.1388	0.0980	48.39	29.25	0.651	0.7207	0.1584
TI-HMS	8.49	38.76	0.688	0.1333	0.0891	7.69	17.29	0.972	0.2096	0.0620
NAY	8.33	24.22	0.887	0.0832	-	5.58	7.13	0.776	0.2143	-
HY	8.35	26.60	0.896	0.2489	-	2.85	9.09	0.945	0.2872	-

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

Table 5
ISOTHERM PARAMETERS OF THE LANGMUIR, FREUNDLICH AND SIPS MODELS FOR THE ADSORPTION OF PFOS AND PFOA AT PH 7, 0.01 M
25 ± 2 °C

Adsorbents	Langmuir						Freundlich						Sips							
	PFOA			PFOS			PFOA			PFOS			PFOA				PFOS			
	q_m	K_L	R^2	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K_F	$1/n$	R^2	q_m	K_s	$1/n$	R^2	q_m	K_s	$1/n$	R^2
PAC	434.8	0.130	0.909	714.3	0.0002	0.941	76.81	0.400	0.979	24.65	0.670	0.944	1016.4	0.0798	0.486	0.979	2242.4	0.0089	0.773	0.926
HMS	7.8	0.006	0.933	7.9	0.006	0.932	0.07	1.150	0.990	0.021	1.824	0.999	72.1	1.08E-04	1.695	0.999	594.1	2.66E-06	2.450	0.999
A-HMS	69.9	0.022	0.898	19.0	0.013	0.991	1.40	0.820	0.994	0.000	9.280	0.999	645.7	0.0016	0.915	0.993	1182.4	2.18E-15	7.848	0.970
M-HMS	48.1	0.013	0.871	172.4	0.006	0.983	0.64	0.818	0.953	0.706	1.226	0.985	187.1	0.0020	0.973	0.955	592.5	7.49E-05	1.952	0.997
OD-HMS	64.5	0.020	0.862	196.1	0.028	0.814	0.83	0.853	0.898	1.009	1.165	0.977	361.2	0.0029	0.855	0.974	820.8	0.0005	1.443	0.964
Ti-HMS	76.9	0.011	0.894	15.7	0.009	0.975	0.03	1.520	0.993	0.001	2.731	0.998	250.6	2.48E-05	1.864	0.996	675.6	1.57E-09	4.213	0.999
NaY	24.0	0.023	0.770	20.7	0.052	0.916	2.09	0.474	0.874	0.006	1.963	0.996	88.8	0.0035	0.890	0.979	238.7	4.05E-06	2.413	0.987
HY	33.3	0.012	0.958	33.1	0.007	0.981	0.40	0.812	0.988	0.012	1.886	0.995	94.3	0.0022	1.013	0.990	197.6	3.37E-06	2.633	0.977

Table 6

RECOVERY PERCENTAGES OF PFOS FROM HMS, OD-HMS AND PAC

Ethanol : water	Recovery (%) ^a		
	HMS	OD-HMS	PAC
10:0	≈100	≈100	75.4
7:3	≈100	≈100	87.4
5:5	≈100	≈100	94.6
4:6	74.7	61.7	81.5
3:7	71.5	66.1	81.0
2:8	68.5	61.0	55.7
1:9	58.7	57.9	45.2

^aTHE MASS TO SOLUTION MIXTURE RATIO WAS 100 MG/50 ML.

Figure captions:

Fig. 1: Adsorption kinetics of (a) PFOS and (b) PFOA adsorption onto HMS, functionalized HMSs, HY, NaY, and PAC at pH solution of 7; an ionic strength of 0.01 M; and a temperature of 25 ± 2 °C

Fig. 2: Intraparticle diffusion model (Weber and Morris) for the adsorption of (a) PFOS and (b) PFOA adsorption onto HMS, functionalized HMSs, HY, NaY, and PAC

Fig. 3: Boyd plot of (a) PFOS and (b) PFOA adsorption onto HMS, functionalized HMSs, HY, NaY, and PAC

Fig. 4: Adsorption capacities of PFOA and PFOS on HMS, functionalized HMSs, HY, NaY, and PAC at a solution pH of 7, ionic strength of 0.01 M, and a temperature of 25 ± 2 °C. Dash lines represent the Freundlich fitting.

Fig. 5: Effects of pH on the adsorption of PFOA and PFOS on HMS, functionalized HMSs, HY, NaY, and PAC at an ionic strength of 0.01 M and a temperature of 25 ± 2 °C.

Fig. 6: Comparison of the PFOS adsorption isotherms of virgin adsorbents and (1st - 3rd) regenerated adsorbents of HMS, OD-HMS, and PAC at an ionic strength of 0.01 M and a temperature of 25 ± 2 °C.

Fig. 1

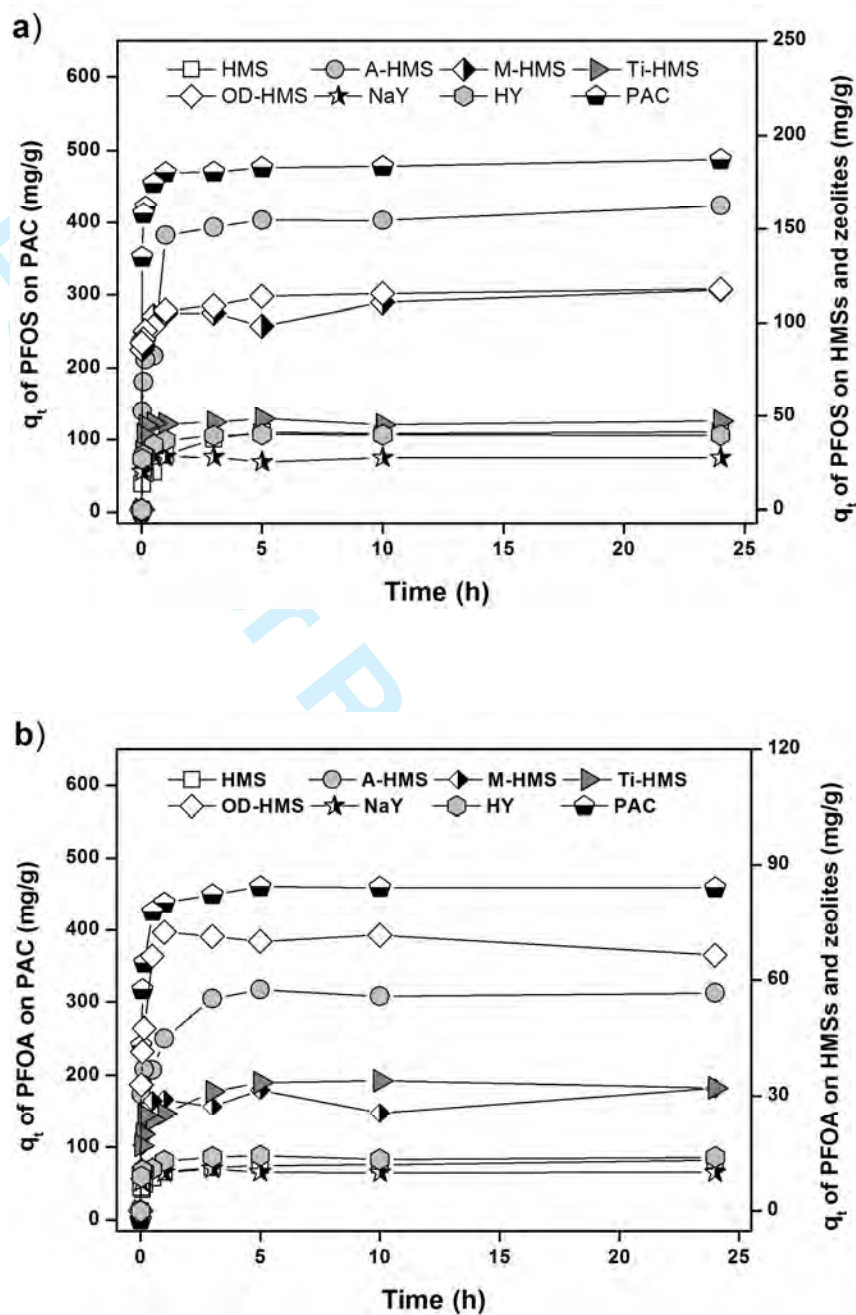


Fig. 2

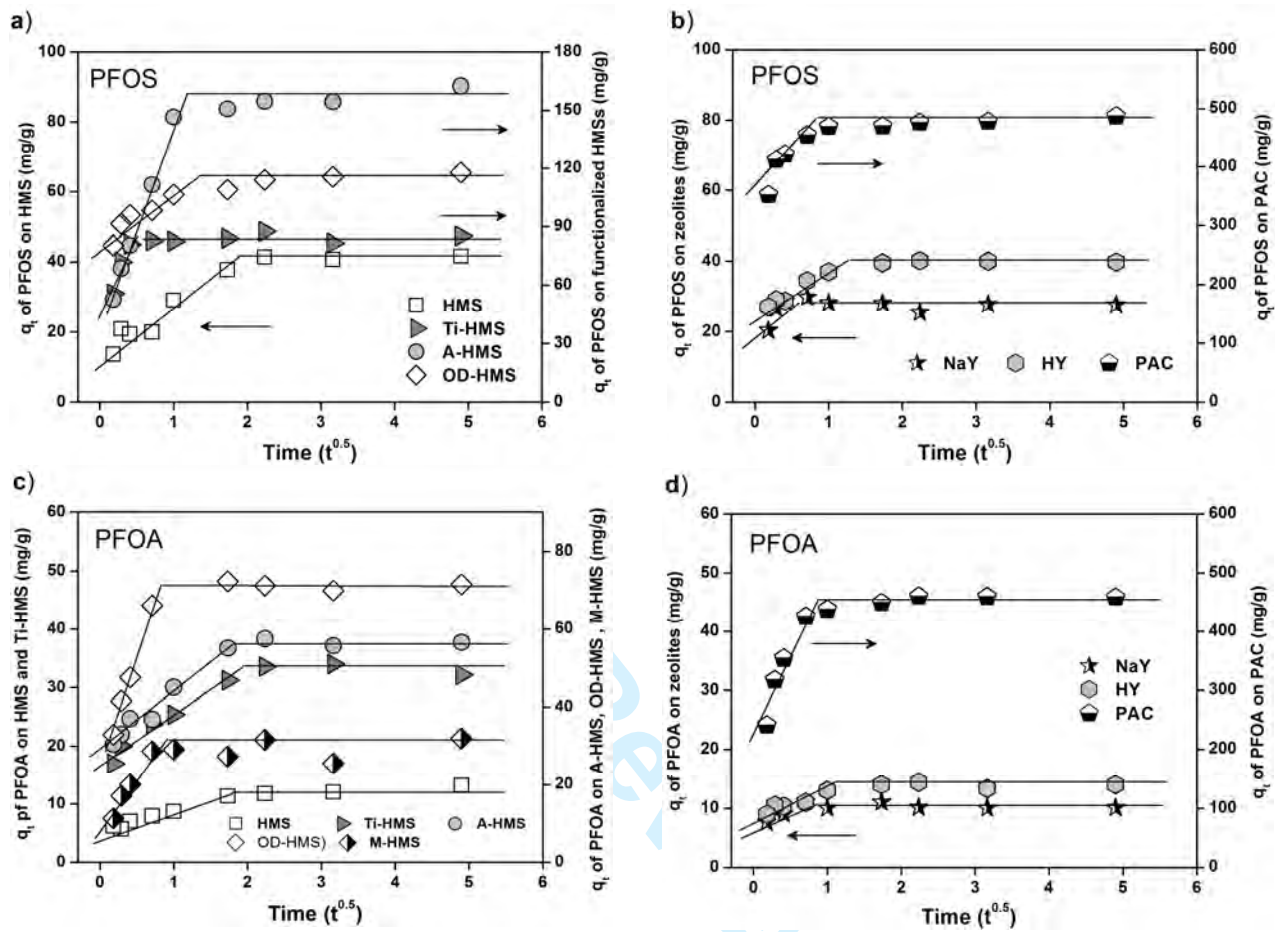


Fig. 3

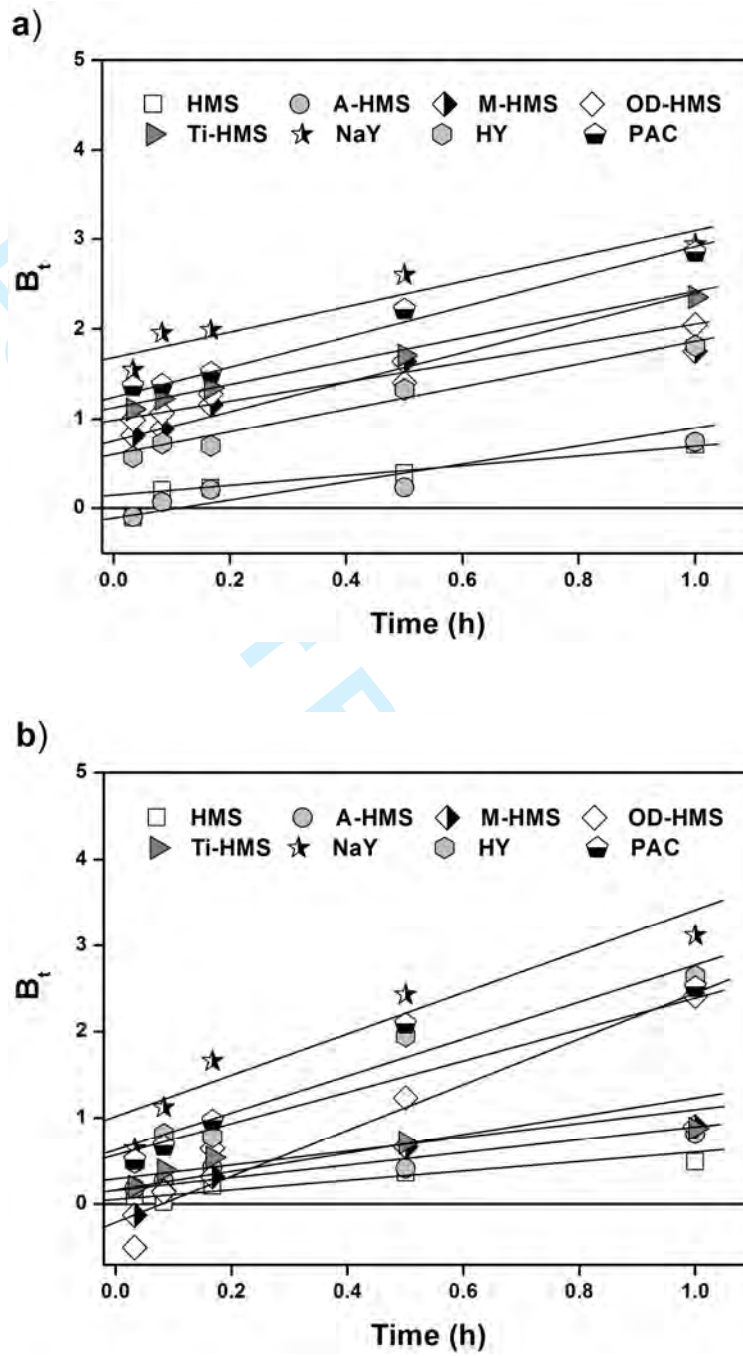


Fig. 4

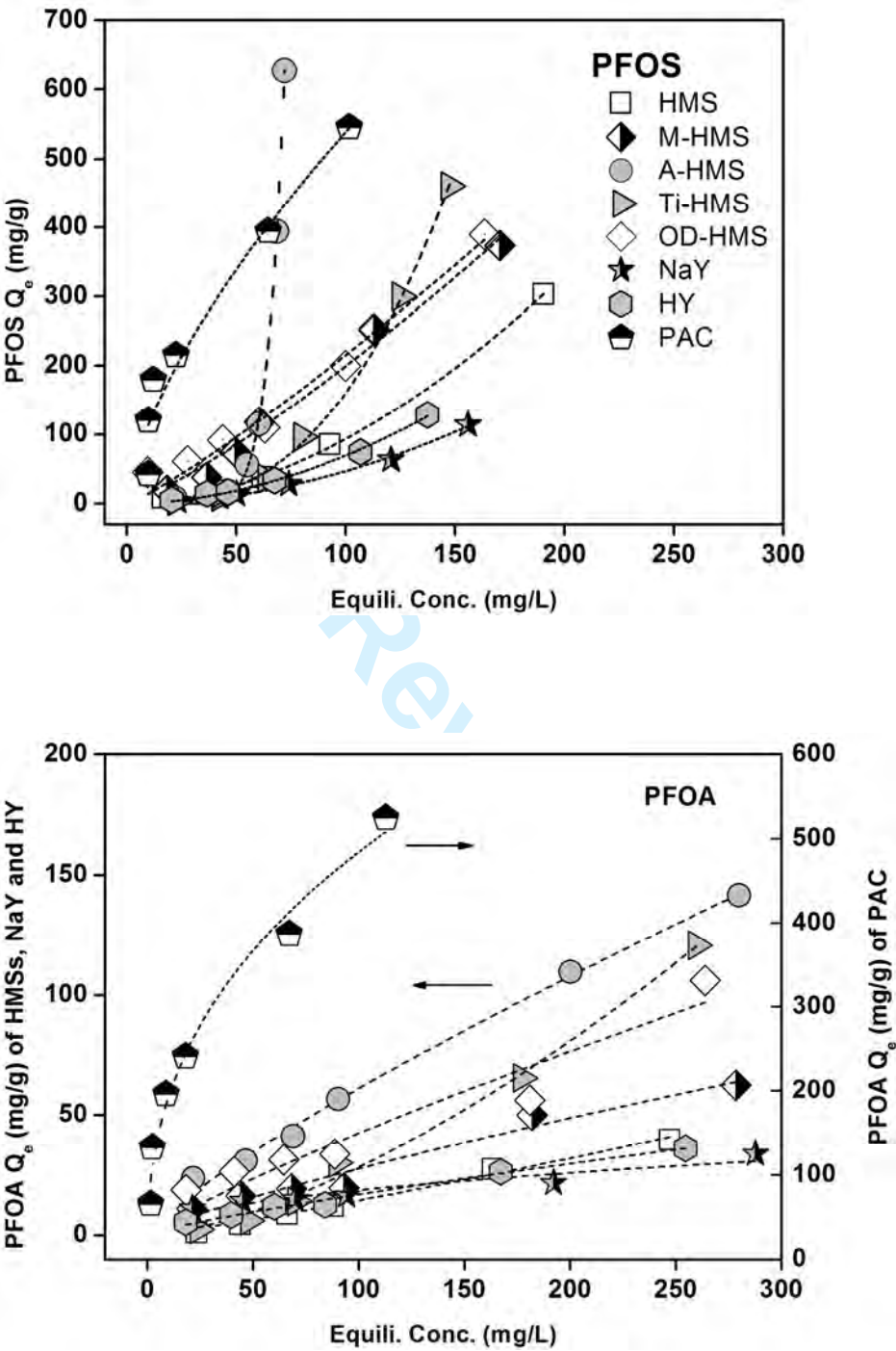


Fig. 5

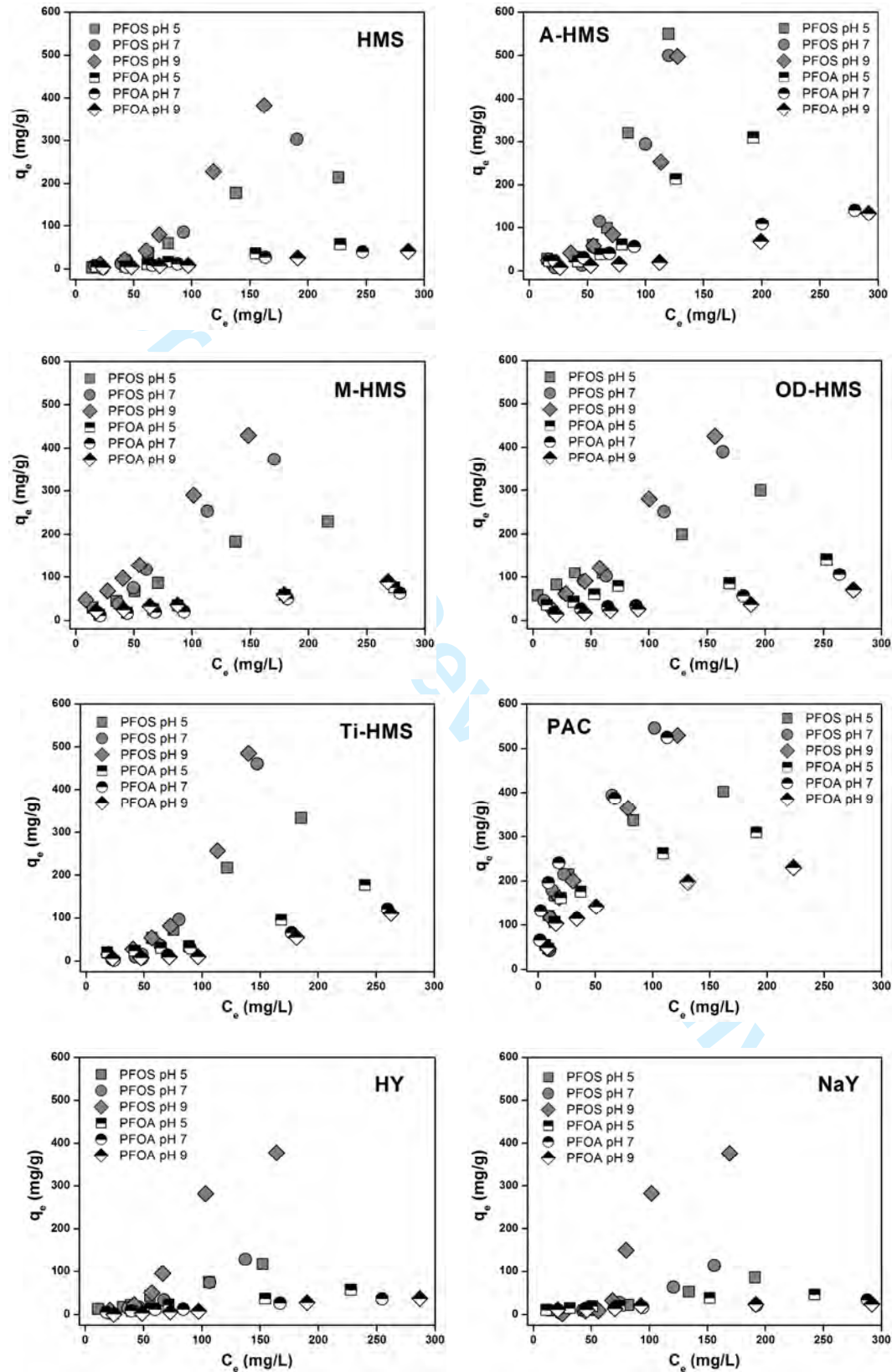
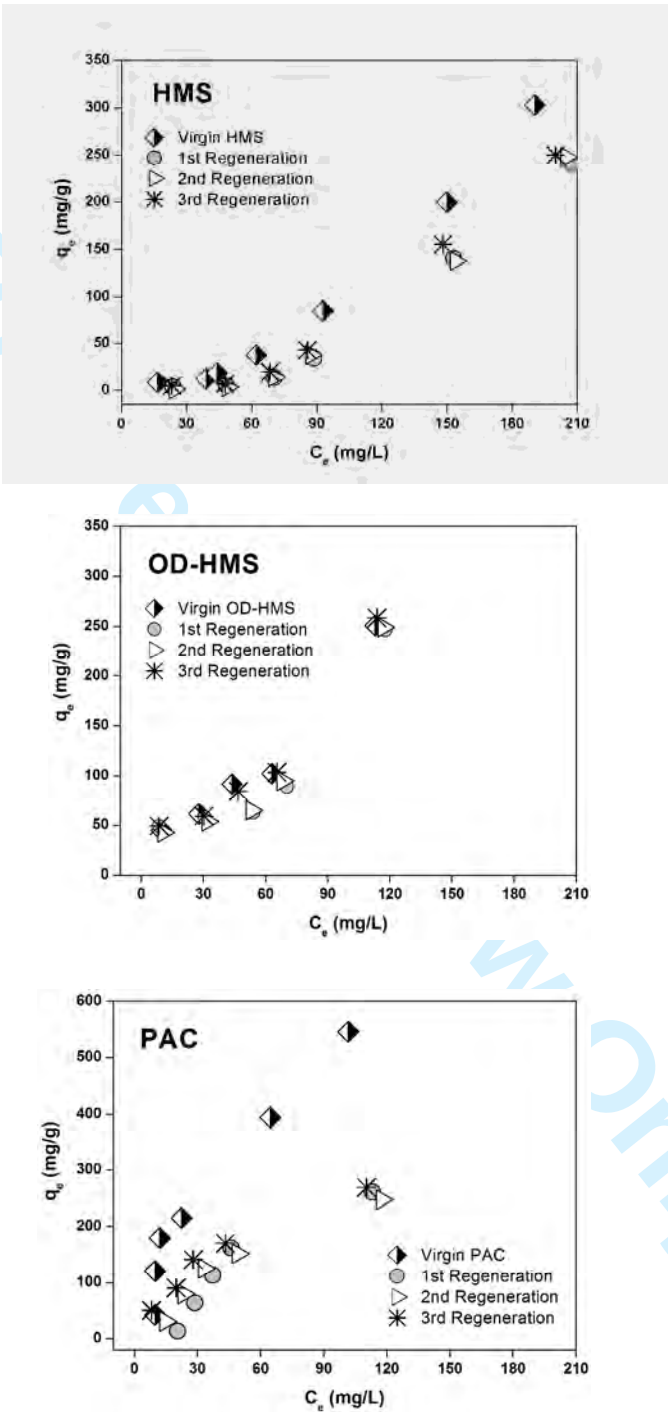


Fig. 6



Supplementary Information

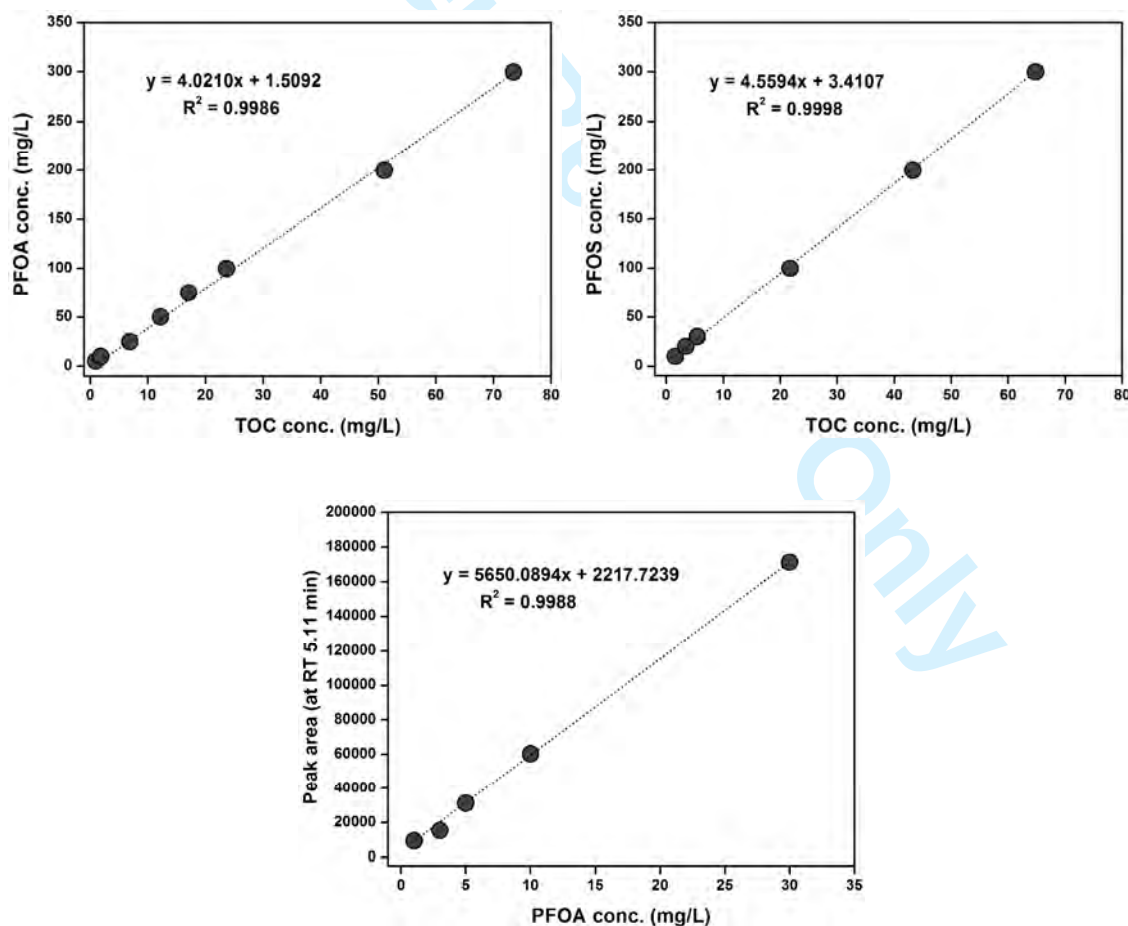
Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous SilicasPATIPARN PUNYAPAT^A, KUNTIDA SUKSOMB^B, PANIDA PRAD^C AND SUTHA KHAODHIAR^D^A DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, FACULTY OF ENGINEERING, CHULALONGKORN UNIVERSITY, BANGKOK, THAILAND^B INTERNATIONAL POSTGRADUATE PROGRAMS IN ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, GRADUATE SCHOOL, CHULALONGKORN UNIVERSITY, BANGKOK, THAILAND^C CENTER OF EXCELLENCE FOR ENVIRONMENTAL AND HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT (EHWM), CHULALONGKORN UNIVERSITY, BANGKOK, THAILAND^D THAI INDUSTRIAL STANDARDS INSTITUTE, MINISTRY OF INDUSTRY, 75/42 RAMA 6 STREET, RATCHATHEWI, BANGKOK, THAILAND**Fig. S1: CORRELATIONS BETWEEN DETECTED PARAMETERS AND PFOS (OR PFOA) CONCENTRATIONS**

Fig. S2: ADSORPTION KINETICS OF (A) PFOS AND (B) PFOA ADSORPTION ONTO HMS, FUNCTIONALIZED HMSS, HY, NAY, AND PAC AT PH SOLUTIONS OF 5 AND 9; AN IONIC STRENGT 0.01 M; AND A TEMPERATURE OF $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$

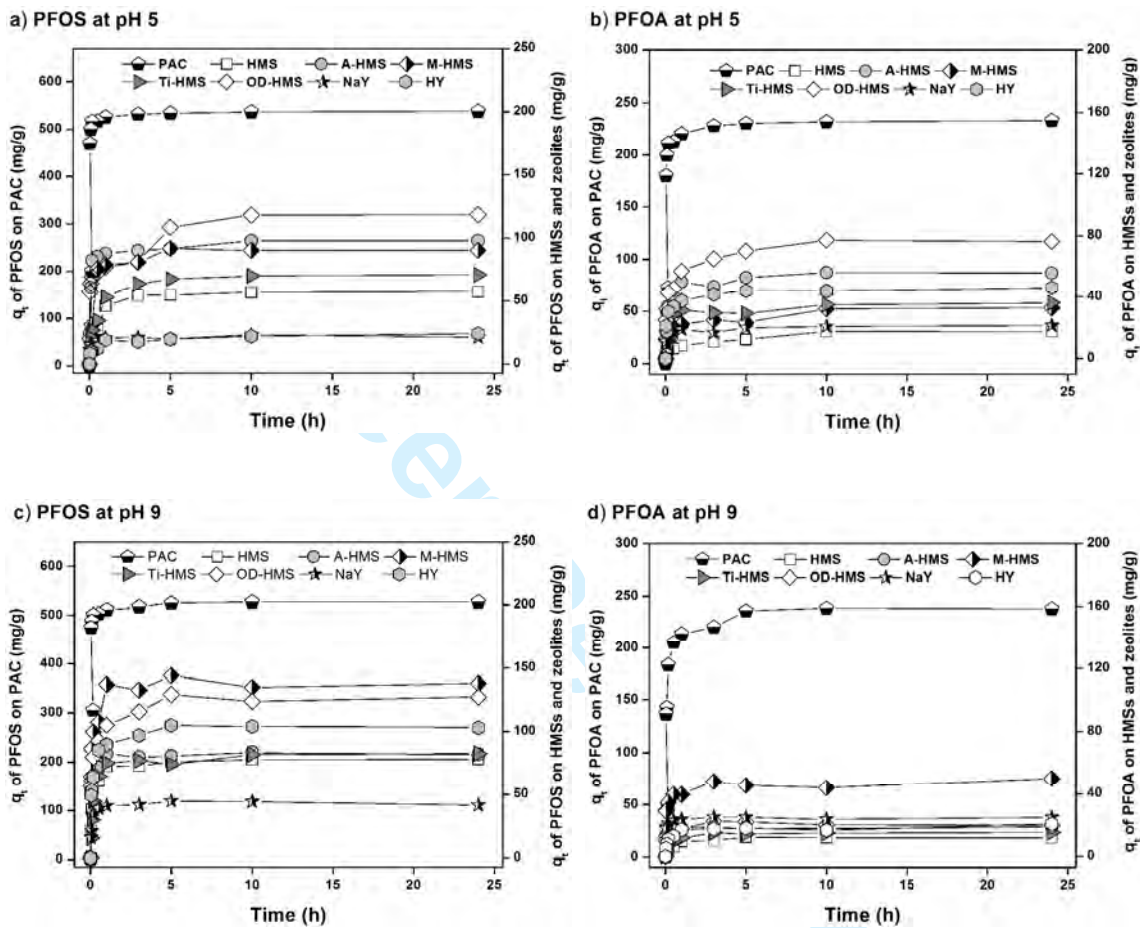


Table S1

INTRAPARTICLE RATE PARAMETERS (WEBER AND MORRIS MODEL), FILM AND PORE DIFFUSION COEFFICIENTS (BOYD MODEL) OF PFOS AND PFOA

Adsorbents	PFOS							PFOA					
	Weber and Morris model						Boyd model		Weber and Morris model			Boyd model	
	k_{id1} (mg/g h ^{0.5})	c_1	R^2	k_{id1} (mg/g h ^{0.5})	c_2	R^2	Film diffusion $D_1 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)	Pore diffusion $D_2 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)	k_{id} (mg/g h ^{0.5})	Intercept (c)	R^2	Film diffusion $D_1 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)	Pore diffusion $D_2 \times 10^{-8}$ (cm ² /h)
pH 5													
PAC	904.16	195.39	0.584	-	-	-	0.0727	4.3137	408.69	63.65	0.655	0.1404	6.2191
HMS	23.95	15.17	0.927	-	-	-	0.4317	0.0642	4.34	3.15	0.955	0.2704	0.0467
A-HMS	255.77	19.27	0.965	5.101	81.314	0.964	0.4528	0.0570	32.82	17.75	0.923	0.4493	0.0958
M-HMS	111.26	7.03	0.935	9.344	68.549	0.845	0.7233	0.0600	5.10	15.20	0.875	0.2266	0.0571
OD-HMS	19.93	56.92	0.883	-	-	-	0.1390	0.0352	24.31	27.01	0.880	0.3613	0.0896
Ti-HMS	31.57	13.12	0.945	-	-	-	0.4967	0.0364	25.84	7.60	0.919	0.5210	0.0930
NaY	9.59	11.55	0.897	-	-	-	0.3274	-	12.35	7.23	0.876	0.4261	-
HY	11.67	5.97	0.896	-	-	-	0.4443	-	13.60	20.88	0.723	0.4004	-
pH 9													
PAC	553.12	303.50	0.574	-	-	-	0.0549	5.8306	97.83	125.71	0.859	0.3139	6.9424
HMS	59.59	15.43	0.952	-	-	-	0.5926	0.1045	3.86	3.94	0.862	0.4369	0.0839
A-HMS	32.48	50.34	0.947	-	-	-	0.3135	0.1618	6.89	11.39	0.947	0.2950	0.1170
M-HMS	76.80	59.30	0.922	-	-	-	0.4397	0.1349	14.45	27.03	0.861	0.2281	0.0724
OD-HMS	32.99	60.54	0.899	-	-	-	0.3660	0.1030	8.26	10.27	0.799	0.2357	0.0862
Ti-HMS	71.37	9.25	0.943	-	-	-	0.6598	0.1141	8.29	3.65	0.928	0.4116	0.0773
NaY	29.73	15.12	0.786	-	-	-	0.5097	-	6.88	17.37	0.911	0.2059	-
HY	53.44	40.78	0.942	-	-	-	0.3929	-	13.14	4.07	0.952	0.5505	-

ภาคผนวก ข.

ADSORPTION AND RECOVERY OF PERFLUORINATED SURFACTANTS FROM SYNTHETIC WASTEWATER USING FUNCTIONALIZED MESOPOROUS SILICATES

Patiparn Punyapalakul^{1,2,*}, Kuntida Suksomboon²

¹ Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok, 10330, Thailand

² National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

*e-mail: patiparn.p@eng.chula.ac.th, tel: +662 218 6686, fax: +662 218 6666

Abstract

Perfluorinated surfactants (PFSs) appeared in the list of Persisted Organic Pollutants (POPs) due to their toxicity, extraordinary stability, and bioaccumulation. Hexagonal mesoporous silicate (HMS) can be modified by various methods, e.g., organic ligand modification, to enhance specific physico-chemical characteristics for Perfluorinated surfactants (PFSs) adsorption and recovery processes. Pristine HMS, 3-aminopropyltriethoxy and 3-mercaptopropyltrimethoxy functionalized HMSs were synthesized and characterized physico-chemical characteristics. Adsorption capacities of perfluorooctane sulfonate (PFOS) were investigated in batch adsorption experiments. Hydrophobic surfaces had higher PFOA adsorption capacities than hydrophilic surfaces. 3-aminopropyltriethoxy- grafted HMS gave higher adsorption capacity compared with other silicate adsorbents. Adsorption of both PFOS at had highest adsorption capacities at pH 7 (pH 5-9). Hydrogen bonding and electrostatic interaction might play the important role for PFCs adsorption on silicate adsorbents. The most effective ratio between ethanol and water for PFOS recovery was 5:5. Recovery efficiencies of PFOS on silicate surfaces were easier and stable nearly 100%.

Keywords: perfluorinated surfactant, mesoporous silicate, surface functional group, adsorption

1. INTRODUCTION

The environmentally persistent Perfluorinated Compounds (PFCs) has been found to accumulate and biomagnify through food webs all over the world. Because of PFCs are used in a variety of products such as surface protectants, fire-fighting foams to the production of Teflon, lubricants, and insecticides. These compounds are regarded as potential hazards to human health [1,2]. There are several technologies for degradation or removal of PFCs contaminated in environment such as photolysis, biodegradation processes, and Advanced Oxidation Processes (AOPs). However, in many cases, these methods have proven to be ineffective [3]. Hence, some physical technologies including adsorption process by adsorbed onto Granular Activated Carbon (GAC) was investigated [4]. They found that adsorption capacity of PFOS and PFOA onto GAC were detected at 230 mg g⁻¹ and 57 mg g⁻¹, respectively. However, activated carbon is microporous material which has low removal efficiency and selectivity for some kinds of PCFs.

To solve these problem, Hexagonal mesoporous silicates (HMS) having been studied extensively in adsorption and catalytic fields because it has mesoscale pore and uniform surface functional groups. Silanol group on HMS surface is expected to have high affinity to sulfonyl groups in PFOS molecules. Moreover, effects of surface functional groups, crystalline structure, as well as pH on PFCs removal from aqueous phase by adsorption have not been studied. Hence, adsorption of PFCs on three different types of surface functional groups (3-aminopropyltriethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and silanol group) grafted onto Hexagonal Mesoporous Silicate (HMS) was investigated.

2. ELABORATION

2.1. Materials and Methods

2.1.1. Adsorbate

In this study an anionic Perfluorinated Compounds (PFCs), Perfluorooctane sulfonate (PFOS), were chosen as representative compounds. PFOS with a purity of 40% will be purchased from Fluka Chemical (Switzerland).

2.1.2. Preparation of Adsorbents

2.1.2.1. Synthesis of HMS

A direct co-condensation method was performed for organic functionalization of mesoporous materials by using dodecylamine as a template and tetraethoxysilane (TEOS) as a silica precursor by mix 29.6 mol of water with 0.27 mol of dodecylamine and 9.09 mol of ethanol to form as organic template of HMS. Add 1.0 mol of tetraethoxysilane (TEOS) in the mixture and were then mixed under vigorous stirring. The reaction mixture was aged at an ambient temperature for 18 hours. The resulting mixture was filtered and air-dried on a glass plate. The product was calcinated in air under static condition at 650°C for 4 hours to remove organic template [5].

2.1.2.2. Synthesis of HMS

Mix 50 mol of water with 0.25 mol of dodecylamine and 10.25 mol of ethanol to form as organic template of HMS. Add 1.0 mol of tetraethoxysilane (TEOS) in the mixture and were then mixed under vigorous stirring for 30 min. Then 0.25 mol of 3-aminopropyltriethoxysilane or 3-mercaptopropyltrimethoxysilane was added in the mixture (A-HMS and M-HMS, respectively). The reaction mixture was vigorously stirred for 20 hours at ambient temperature and the resulting were filtered and air-dried on a glass plate for 24 hours. Residual organosilane and organic template were removed by solvent extraction for 72 hours with ethanol [6].

2.1.3. Physico-Chemical Characterization for Adsorbents

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized adsorbents were recorded on a powder diffractometer equipped with Cu K α radiation (Bruker AXS Model D8 Discover). BET specific surface area was calculated from nitrogen adsorption isotherms measured at 77 K by an ASAP 2020 micromeritic surface area and porosity analyzer. Pore diameter and mesopore volume were calculated by D-H method. Surface functional groups were investigated after drying at 105 °C for 4 hours by FT-IR spectrophotometer. Surface charges of all adsorbents were determined by acid-base titration with HCl and NaOH as in the methods previously describe [5]. Elemental analysis, the amount of nitrogen and sulfur in synthesized HMSs were measured by UV adsorption technique and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), respectively.

2.1.4. Adsorption Experiments

Adsorption kinetic was performed by varying the equilibrium contact time from 0 to 48 hours under batch condition at concentration of PFOS 100 mg L⁻¹, and the amount ratio of adsorbent to PFOS solution were set at 0.067 g: 200 mL. The PFOS adsorption isotherm was performed by varying initial PFOS concentration from 25, 50, 75, 100, 200, 300 mg L⁻¹ under batch condition. Fixed initial pH solution at 7 and ionic strength at 0.01 M by phosphate buffer. For adsorption isotherm, the initial pH of solution was varied at pH 5, 7 and 9 and fixed ionic strength at 0.01 M by phosphate buffer. All of adsorption experiments, samples were shaken in shaking water bath at 25±2°C, 150 rpm. All experiments were conducted twice and the average value was adopted.

2.1.5. PFOS Recovery

Adsorbed PFOS on hydrophilic pristine HMS was extracted by varying the ethanol and MilliQ water ratios, while the temperature remained constant at 25 °C for 3 hours. The PFOS concentrations from the extractants were investigated by measuring the amounts of sulfur using ICP-AES.

2.1.6. PFOS determination

After the adsorption experiments, the mixture was filtrated by filter paper no.42. The control experiments indicated that the adsorption of PFOS on the membrane was negligible due to their high concentrations in solution. The concentration of PFOS was determined by using Total Organic Carbon (TOC) Analyzer (TOC-VCPh) which is determining the total organic carbon of surfactant. A 20 mL of sample was adding into glass vial for measured. The sample volume injected was 50 μ L. The sorption amount was calculated according to the difference of PFOS concentrations before and after sorption.

2.3. Results and Discussion

2.3.1. Physico-Chemical Characterization

In this study, physico-chemical characteristics of synthesized HMSs were investigated. Obtained data were combined with adsorption experiment results for study relationships between physico-chemical characteristics (crystalline structure, surface characteristics, hydrophilicity, surface charges, etc.) and PFOS adsorption phenomenon. Fig. 1. presents the X-ray Powder Diffraction (XRD) pattern of synthesized HMSs According to the XRD pattern, synthesized pristine HMS (pure silica HMS) exhibited a strong sharp single diffraction peak corresponding to the (100) plane at $2\theta = 2.22^\circ$ or d-spacing = 4.01

nm and weak diffraction peak corresponding to the (200) plane at $2\theta = 4.3^\circ$ or d-spacing = 2.06 nm as an evidence of the hexagonal crystalline structure which is characteristic of HMS materials. XRD pattern of functionalized HMS (A-HMS and M-HMS) founded that crystalline structure was lost by co-condensation method compared with pristine HMS result.

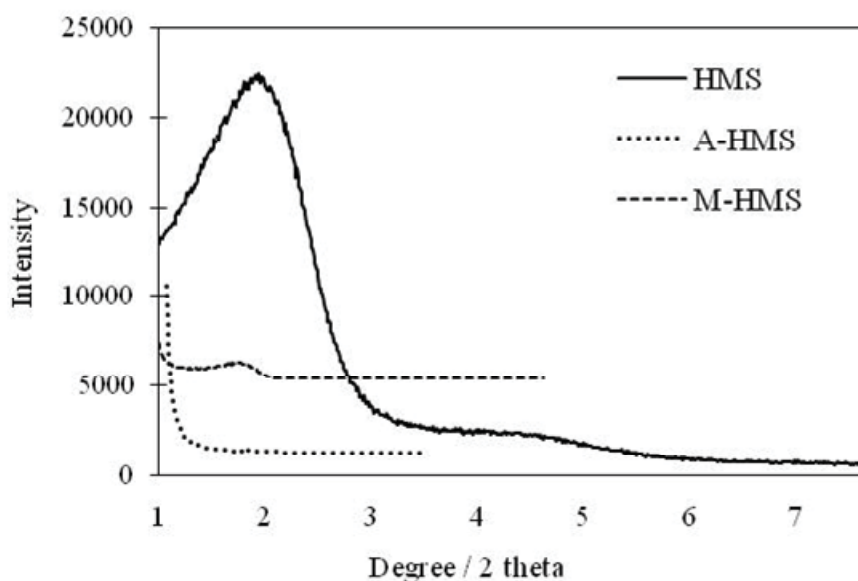


Figure 1. XRD Patterns of synthesized HMSs

Table 1. Physico-chemical characteristics of synthesized adsorbents (HMS, A-HMS and M-HMS)

Adsorbents	Pore diameter (nm)	BET Surface Area (m^2/g)	Pore volume ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$)	pH_{zpc}	Elemental (%N)	Elemental (%S)	Surface functional groups	Surface characteristic
HMS	2.60	712	773	4.0-6.00	-	-	Silanol	Hydrophilic
A-HMS	3.95	262	147	8.8	1.48	-	Amino, Silanol	Hydrophilic
M-HMS	2.48	912	433	3.97-6.14	-	9.92	Mercapto, Silanol	Hydrophobic

The BET surface areas, pore volumes, and pore size distributions of HMS, and functionalized HMSs were shown in Table 1. The results showed that specific surface areas of organosilane functionalized HMSs were decreased due to increasing of amino functional group. Obviously, amino-functional groups considerably affect the structure of mesoporous silicate which is indicative of decrease of BET surface area. On contrary, the specific surface area of M-HMS is larger than HMS indicating mercapto-functional groups do not affect disorder of mesostructure.

2.3.2. Adsorption Kinetic

Fig. 2 shows the adsorption kinetics of PFOS on the three adsorbents. The obtained results demonstrated that all the adsorption processes were time dependent. The adsorption of PFOS onto all adsorbents showed increase dramatically in first 30 minutes and reached equilibrium stage around 10 hours. To further understand the adsorption kinetics, the pseudo-first-order equation of Lagergren and the pseudo-second-order rate were evaluated base on the experimental data. These models have been successfully used in many adsorption processes over the whole time range, which can be expressed as follows [7]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

where q_e and q_t are the amount of PFOS adsorbed on the adsorbents at equilibrium and time t (min); k_1 is Lagergren rate constant (min^{-1}); k_2 is the adsorption rate constant ($(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$).

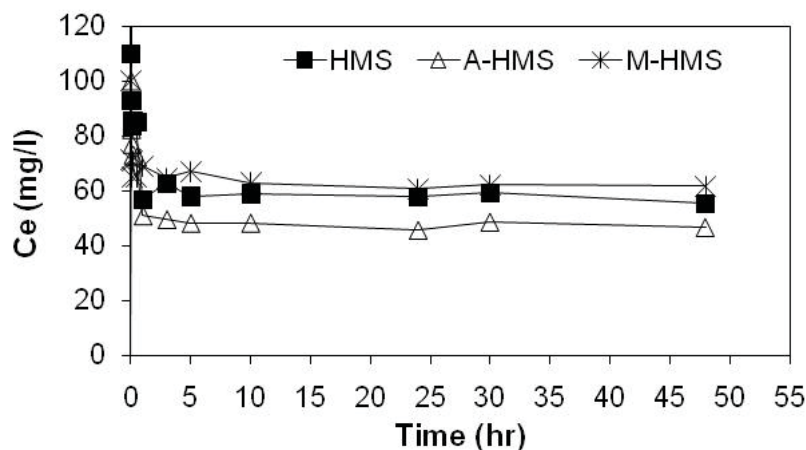


Figure 2. Adsorption kinetics of PFOS on synthesized HMSs at pH 7, IS 10 mM and 25 °C.

As shown in Table 2, the pseudo-second-order model fitted all the adsorption data well according to the relatively high correlation coefficients ($R^2 > 0.98$), comparing with pseudo first order model.

Table 2. Kinetic parameters of PFOS adsorption onto HMS, A-HMS and M-HMS at pH 7.

Adsorbents	Pseudo First-order		Pseudo Second-order			
	R^2	k_1 (h^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Calculated q_e (mg g^{-1})	Experimental q_e (mg g^{-1})
HMS	0.3061	0.0691	0.9995	0.0043	41.10	43.46
A-HMS	0.3554	0.0967	0.9988	0.0003	157.41	159.25
M-HMS	0.6941	0.1105	0.9999	0.0004	115.27	114.63

2.3.3. Adsorption Isotherms

Fig. 3 illustrated adsorption isotherms of PFOS on pristine HMS, A-HMS and M-HMS at final pH solution in range of 6.5-7.0.

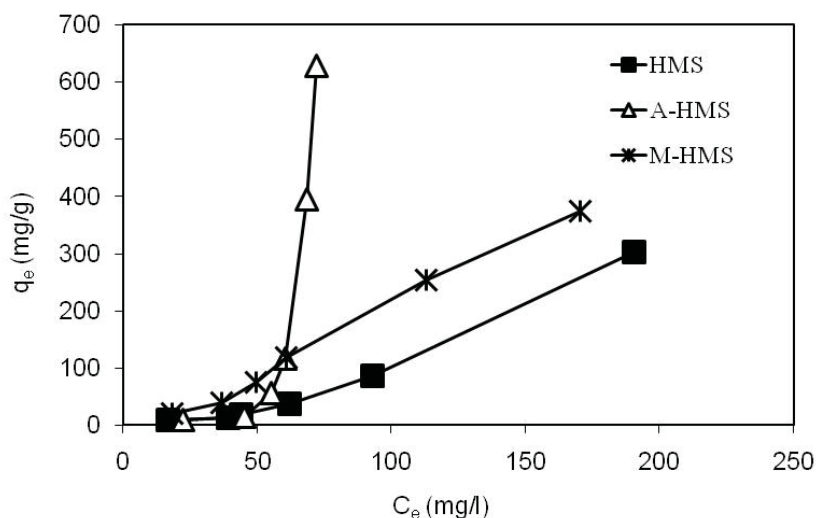


Figure 3. Adsorption isotherms of PFOS on synthesized HMSs at pH 7, IS 10 mM and 25 °C

The adsorption capacities of PFOS on A-HMS was highest followed with M-HMS and HMS, respectively. Adsorption of PFOS on A-HMS, which had both of high hydrophilicity and positively charged on surface comparing with silanol group on pristine HMS. On the contrary, hydrophobic interaction or van der Waals force might be the main interaction force for hydrophobic adsorbents (M-HMS). In this study, it found that effect of crystalline structure, surface area and pore volume of these synthesized HMSs did not affected adsorption of PFOS.

Two commonly used models, the Langmuir and Freundlich equations were adopted to describe the experimental data, which can be expressed respectively as:

$$q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

where q_e = equilibrium adsorption amount (mg g^{-1}), C_e represents the equilibrium concentration of adsorbate (mg L^{-1}), q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), b is a Langmuir coefficient related to the affinity between the sorbent and sorbate, k is Freundlich coefficient related to the affinity between the sorbent and sorbate, $1/n$ is Freundlich constants related to the concentration dependence. As shown in Table 3, the adsorption isotherms of PFOS on the three adsorbents can be fitted better by the Freundlich model than the Langmuir model with very high correlation coefficients ($R^2 > 0.98$). Hence, it might be indicated that adsorption phenomenon of PFOS on all adsorbents was multi-layer adsorption. According to the results of Freundlich fitting, all the isotherms are nonlinear as the values of $1/n$. Nonlinearity may result from many causes such as the sorption site heterogeneity and sorbate–sorbate interactions [8]. Moreover, the sorbate–sorbate interactions such as electrostatic repulsion and hydrogen bonds may affect to the nonlinearity since the high concentrations of PFOS.

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherms parameters of PFOS.

Adsorbents	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
HMS	7.9239	0.0064	0.9321	0.0663	1.4331	0.9926
A-HMS	18.975	0.0133	0.9910	6.984	3.5979	0.9966
M-HMS	172.414	0.0055	0.9828	0.410	1.3403	0.9922

2.3.4. Effect of pH

The effects of pH on the adsorption capacity of all adsorbents were investigated by varying pH of solution from 5, 7 and 9 controlled by phosphate buffer (Fig. 4.).

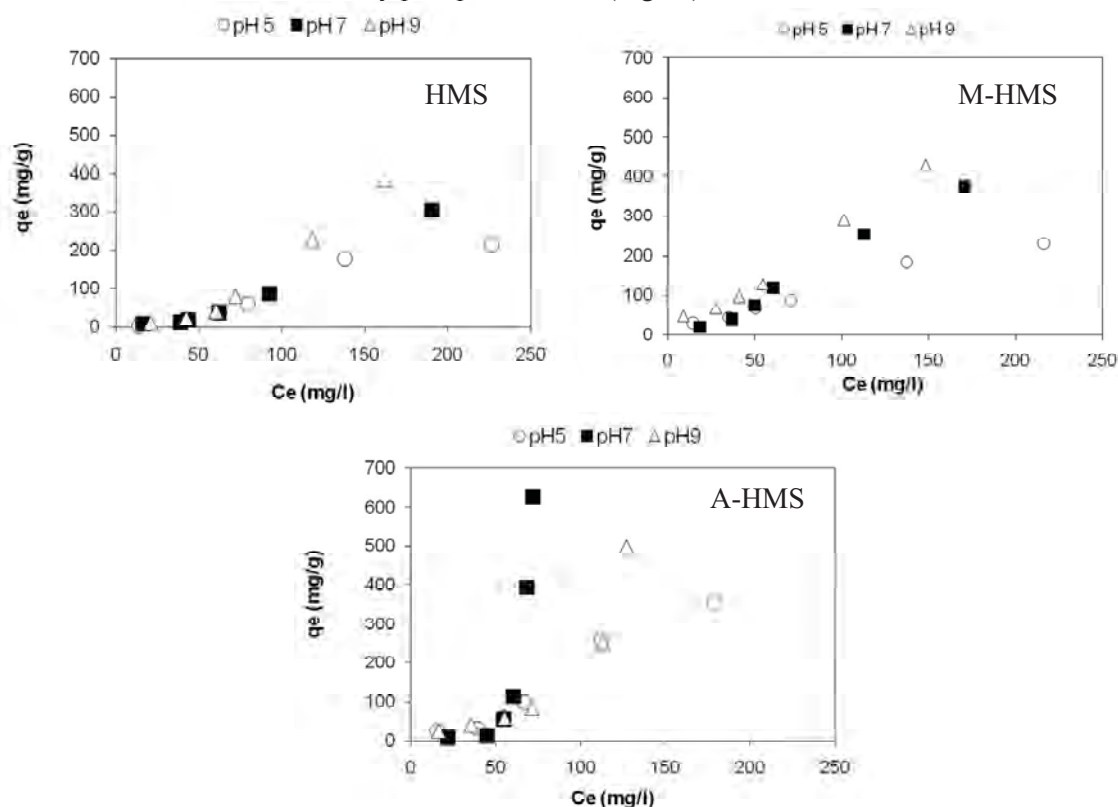


Figure 4. Effects of pH on adsorption of PFOS on synthesized HMSs

Increasing of positive charge on surface by decreasing of pH could enhance adsorption capacity of PFOS. However, it was found that at pH 9 adsorption capacities of PFOS adsorbed onto HMS and M-HMS were highest followed by pH 7 and 5, respectively. Hence, adsorption capacity of PFOS adsorbed onto these adsorbents was not affected by pH solution due to electrostatic interaction. For A-HMS, the obtained result showed consistent with surface charge of A-HMS caused by decreasing of pH solution. Moreover, at initial pH 5, adsorption capacity of HMS and M-HMS was lowest. It might be caused by electrostatic interaction between hydronium ion for water molecule and PFOS molecule which might interfere PFOS adsorption, especially at low pH solution.

2.3.5. PFOS recovery

From Table 4 recovery efficiency of PFOS from HMS increased when ratio between solvent and water was increased.

Table 4. Recovery ratio of PFOS for HMS

Solvent : Water	Recovery ratio % (100 mg/50 ml of mixture)
10:0	102
7:3	104
5:5	102
4:6	75
3:7	71.5
2:8	68.4
1:9	58.7

PFOS recovery efficiency of HMS was reached 100% when ratio of mixture was exceeded 5:5. Hydroxyl group of alcohol molecule is expected to play an important role in hydrogen bonding competition with HMS surface. Hydrogen bonding of hydrophilic part (sulfonyl functional group) of PFOS and silanol groups of HMS was suggested to be broken and replaced by alcohol molecule in the mixtures.

3. CONCLUSIONS

PFOS adsorption capacities adsorbed onto HMS and functionalized HMS at high level concentration were significantly affected by surface functional groups of adsorbents. 3-aminopropyltriethoxy-grafted HMS gave higher adsorption capacity compared with other silicate adsorbents. Adsorption of both PFOS at had highest adsorption capacities at pH 7 (pH 5-9). Hydrogen bonding and electrostatic interaction might play the important role for PFCs adsorption on silicate adsorbents. The most effective ratio between ethanol and water for PFOS recovery was 5:5. Recovery efficiencies of PFOS on silicate surfaces were easier and stable nearly 100%. Furthermore, crystalline structure might affect to PFOS adsorption capacities.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support from the 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund), the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management (NCE-EHWM) of Chulalongkorn University, from the “Fate and Removal of Emerging Micropollutants in Environment” project under the Special Task Force for Activating Research (STAR) of Chulalongkorn University, including the Thailand Research Fund, Thailand under grant no. MRG5380172. The technical support from Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, are also acknowledged.

REFERENCES

- [1] N. Yamashita, G. Petrick, K. Kannan, S. Taniyasu, T. Gamo, Y. Horii, A global survey of perfluorinated acids in oceans, *Mar. Pollut. Bull.* 51 (2005) 658-668.

- [2] K. Harada, A. Koizumi, K. Inoue, N. Saito, S. Kamiyama, S. Sasaki, T. Watanabe, T. Yoshinaga, The influence of time, sex and geographic factors on levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in human serum over the last 25 years, *J. Occup. Health.* 46 (2004) 141-147.
- [3] H. F. Schröder, R. J. W. Meesters, Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1082 (1) (2005) 110-119.
- [4] V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 70(10) (2008) 1588-93.
- [5] P. Punyapalakul, S. Takizawa, Effect of Organic Grafting Modification of Hexagonal Mesoporous Silicate on Haloacetic Acid Removal, *Environmental Engineering Forum* 44 (2004) 247-256.
- [6] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068-2079.
- [7] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Protect.* 76 (1998) 332-340.
- [8] C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Water Res.* 35 (2001) 605-612.

ภาคผนวก ค.

Perfluorinated Surfactants Removal by Adsorption on Functionalized Silica Coated Nanoparticle and Porous Silicates

○ Patiparn Punyapalakul ^{1,2}, Kuntida Suksomboon ², Pichamon Pattarachon ¹

(¹ Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok, 10330, Thailand,

² National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.)

1. Introduction

Persisted organic pollutants (POPs) have been concerned for decades and recently perfluorinated surfactants (PFSs) appeared in the list of POPs, because of their extraordinary thermal, chemical stability, bioaccumulation, and toxicological effects on humans and other animals. PFSs are used in a variety of products such as surface protectants, fire-fighting foams to the production of Teflon, lubricants, and insecticides. According to their limitations and among inherent disadvantages of activated carbon, the recent discovery of silica coated superparamagnetic nanoparticle (SCP) has simulated a renewed interest in adsorbent and catalyst design. SCP is based on the formation of magnetic iron oxide nanoparticles embedded in silica matrix. They have high mechanical rigidity, resistance to solvents, long shelf life and removable by using low energy magnetic field. Moreover, these magnetic supports, including functional groups modified surface, might enhance covalently interaction with affinity ligands of PFSs. However, adsorption characteristics of PFSs affected by surface functional groups have not yet been studied. The objectives of this research was to investigate the effects of surface functional groups and silicate crystalline structure on adsorption of PFSs on silica coated superparamagnetic nanoparticles, comparing with surface modified micro- and meso-porous silicate from synthetic wastewater, including study effect of surface complexity and uniformity on recovery efficiency of PFSs by solvent extraction comparing with powdered activated carbon (PAC).

2. Methods

Nanosize magnetite (Fe_3O_4) was synthesized by co-precipitation method between ferrous and ferric salt (Fe^{2+} and Fe^{3+}) at ratio 1:2 in basic solution and nitrogen flow to prevent oxidization. Then linolenic acid was applied to prevent agglomeration and stabilized suspension of superparamagnetic nanoparticle. Silica coating process was conducted under mechanical stirring for 6 hrs after adding TEOS as silica precursor. Silanol groups on SCP were grafted by silanization of 3-aminopropyltriethoxysilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane at 85-90 °C. (A-SCP and M-SCP, respectively) (Ma et al., 2006).

Mesoporous silicates HMS, 3-aminopropyltriethoxy and 3-mercaptopropyltrimethoxy functional groups modified HMS (A-HMS and M-HMS), including Ti-substituted HMS (Ti-HMS) were synthesized by using the methods described by Punyapalakul, et al. (2006). HY microporous zeolites were prepared by exchanging of sodium ion of NaY zeolite with ammonium ion by adding 1 M ammonium nitrate at the solid to liquid ratio of 1:20 (Punyapalakul et al., 2008).

All synthesized adsorbents were characterized physico-chemical characteristics such as crystalline structure, surface and pore structure, surface charge density, existence of surface functional groups, and particle size, etc. by XRD pattern, nitrogen adsorption isotherms, acid-base titration, FT-IR and SEM, etc. Adsorption experiments were conducted by varying initial concentrations between 0 and 400 mg/L of perfluorooctane

sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) at 25 °C under pH 5-9 controlled by phosphate buffer at ionic strength 0.01 M. Concentration of all PFSs were investigate by TOC. Adsorbed PFOS on HMSs were extracted by mixture of ethanol and water. Ratios of solvents and water were set at 10:0 to 1:9 under varying ratios of amount of volume of mixture and used adsorbents (v/w) between 250 and 8000.

3. Results and discussion

Grafted organic functional groups on silanol groups of SCP didn't affect to surface area and particle size of SCP and M-SCP and A-SCP significantly. Grafted organic moieties didn't affect to the surface charge of SCP significantly comparing with porous silicate. However, collapse of crystalline structure of mesoporous silicate after silinization of 3-aminopropyltriethoxysilane was proved by XRD pattern. Ti-HMS had a larger surface area and also higher uniformity of pore size than pristine HMS. All surface functional groups was proved by FT-IR and elemental analysis.

According to SCPs adsorption isotherm results, silanol groups on SCP had highest adsorption capacities of PFSs at high level concentration around 400 mg/g and 100 mg/g of PFOS and PFOA, respectively. PAC had higher PFSs adsorption capacities comparing with all silicate adsorbents, except adsorption of PFOS on SCP at high level concentration. Microporous silicates (NaY and HY zeolite) had lowest PFSs adsorption canapcities. From comparing between adsorption capacities of SCPs and all porous adsorbents, it might be concluded that adsorption of PFSs can be occurred just only onto external surface of all porous adsorbents. Hydrophilic surfaces had higher adsorption capacities than hydrophobic surfaces. Sulfonic groups of PFOS had higher adsorption capacity than carboxylic group of PFOA, due to lower water solubility. Hydrogen bonding and electrostatic interaction between PFSs and Si-OH_2^+ group on adsorbent surface could enhance adsorption capacities of PFOA on hydrophilic adsorbents. However, PFOS adsorption capacities of SCPs didn't related to electrostatic interaction due to surface charge.

Grafting of organic functional groups can increased PFSs adsorption capacities of HMS, especially for 3-aminopropyltriethoxy functional groups, however, adsorption capacities on SCPs were decreased. Recovery efficiencies of PFOS on pristine HMS were stable nearly 100% until ratios of solvent mixture (ethanol and water) and adsorbents were decreased to 250 (v/w) by ethanol and water ratio at 5:5. However, PFOS recovery of PAC and organic functional groups modified HMS required the ratio of solvent mixture and adsorbent higher than 4000 (v/w). Hydrolysis reaction from solvent mixture might cause the collapse of silicate structure, resulting to the decrease of PFOS adsorption efficiency of reused HMS.

4. Conclusions

SCPs and HMSs are favorable for use as adsorbent for removal and recovery of PFSs, especially for PFOS, because of high adsorption efficiency, specific molecular selectivity and high PFOS recovery rate. Moreover, separation of SCPs from wastewater can easily be enhanced and controlled direction by adding low energy magnetic field.

References

- 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.
- Punyapalakul P. and Takizawa S. (2006). Selective Adsorption of Nonionic Surfactant on Hexagonal Mesoporous Silicate (HMSs) in the Present of Ionic Dyes . *Water research*, **40**, 3177-3184.
- Punyapalakul P., Soonglerdsongpha S. and Ngamcharussrivichai C. (2008) Effects of surface functional groups on haloacetic acid adsorption by porous materials. In Proc. of the 5th IWA Leading-Edge Conference, Zurich, 1-4 June.

ภาคผนวก ง.



การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยเมโซพอร์สซิลิเกต

Adsorption of Perfluorinated Compounds from Synthetic Wastewater Using Mesoporous Silicates

กุนติดา สุขสมบุญ^{1*} และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล²

Kuntida Suksomboon^{1*} and Patiparn Punyapalukul²

^{1*}นิสิตบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

²อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

*โทรศัพท์ : 089-697-4062, โทรสาร : 0-2218-6666, E-mail : k_suksomboon@hotmail.com

บทคัดย่อ

สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนต (PFCs) จัดเป็นสารพิษตกค้างยาวนาน ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการกำจัด PFCs โดยวิธีการดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ชนิดเมโซพอร์สซิลิเกต (HMS) โดยได้ศึกษาถึงคุณลักษณะเฉพาะทางเคมี-กายภาพของทุกตัวกลางดูดซับ ผลของการดูดซับหมู่ฟังก์ชันต่างๆ (หมู่ซิลานอล หมู่อะมิโน หมู่เมอร์แคปโต และหมู่อัลคิล) บนพื้นผิวของ HMS ต่อประสิทธิภาพการดูดซับและเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC), ซีโอไลต์ และ HMS ที่ถูกแทนที่ด้วยโลหะไททานเนียมในโครงสร้าง และผลของ pH ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ จากการศึกษาประสิทธิภาพของตัวกลางดูดซับทั้งหมดพบว่า ผลของโครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับนั้นส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการดูดซับอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามพบว่า PAC ยังคงมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเนื่องจากมีความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชัน ตามด้วย HMS ที่ดูดซับหมู่ฟังก์ชัน, HMS, HY zeolite และ NaY zeolite ตามลำดับ การดูดซับหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพื้นผิว HMS และโครงสร้างโมเลกุลของ PFCs ส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการดูดซับ การลดค่า pH ไม่มีผลต่อการดูดซับสาร PFCs ยกเว้นตัวกลางดูดซับชนิด NaY ซีโอไลต์ จากผลการทดลองที่ได้รับสามารถสรุปได้ว่าพันธะไฮโดรเจนและคุณสมบัติความชอบน้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับ PFCs

คำสำคัญ : สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนต; เมโซพอร์สซิลิเกต; หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว; การดูดซับ

Abstract

Perfluorinated Compounds (PFCs) has been found to accumulate through food webs all over the world. Removal of PFCs by adsorption on Hexagonal Mesoporous Silicate (HMS) were investigated. In this study, physico chemical characterization of all adsorbents, effects of different surface functional groups (silanol groups, 3-aminopropyltriethoxy-, 3-mercaptopropyl-, and Octyldichloroethoxy-) compared with powdered activated carbon (PAC), microporous zeolites and Ti substituted in HMS crystalline structure and effects of pH were investigated. From the results of adsorption isotherm found that the effect of crystalline structure of adsorbents could directly affect to adsorption capacity. However, PAC showed the highest adsorption affinity of PFCs because it have complexity of surface functional groups following with functionalized HMS, pristine HMS, HY and NaY zeolites, respectively. Thus, this result showed that grafting of surface functional groups on HMS and molecular structure of PFCs could directly affect to adsorption capacities. Furthermore, the obtained results also found that adsorption capacities of PFCs did not affected by decreasing of pH, except adsorption on NaY zeolite. It might be suggested that hydrogen bonding and hydrophilicity were the major interaction force.

Keywords : Perfluorinated Compounds; Mesoporous silicates; Surface functional groups; Adsorption

Introduction

The environmentally persistent Perfluorinated Compounds (PFCs) has been found to accumulate and biomagnify through food webs all over the world. Because of PFCs are used in a variety of products such as surface protectants, fire-fighting foams to the production of Teflon, lubricants, and insecticides. These compounds are regarded as potential hazards to human health [1]. Although, there are several technologies for degradation or removal of PFCs contaminated in environment such as photolysis, biodegradation processes, and Advanced Oxidation Processes (AOPs). However, in many cases, these methods have proven to be ineffective [2]. Hence, some physical technologies including adsorption process by adsorbed onto Granular Activated Carbon (GAC) was investigated [3]. They found that adsorption capacity of PFOS and PFOA onto GAC were detected at 230 mg/g and 57 mg/g, respectively. However, activated carbon is microporous material which has low removal efficiency and selectivity for some kinds of PCFs. To solve these problem, Hexagonal mesoporous silicates (HMS) having been studied extensively in adsorption and catalytic fields because it has mesoscale pore and uniform surface functional groups. Silanol group on HMS surface is expected to have high affinity to the carboxyl and sulfonyl groups in PFOA and PFOS molecules. Moreover, effects of crystalline structure, surface functional groups as well as pH on PFCs removal from aqueous phase by adsorption have not been studied. Hence, adsorption of PFCs on two types of crystalline structure (mesoporous and microporous structures) and five different types of surface functional groups (3-aminopropyltriethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, Octyldichloroethoxysilane) grafted onto Hexagonal Mesoporous Silicate (HMS) were investigated comparing with powdered activated carbon (PAC).

Materials and Method

Contaminants

In this study an anionic Perfluorinated Compounds (PFCs), Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perfluorooctane sulfonate (PFOS) were chosen as representative compounds. PFOA with a purity of >90% and PFOS with a purity of 40% will be purchased from Fluka Chemica (Switzerland). These compounds were hydrophilicity compounds. CMC value of PFOA and PFOS were 8 mM and 8.7-9.0 mM, respectively.

Preparation of Adsorbents

1) Synthesis of HMS and Ti- HMS

A direct co-condensation method was performed for organic functionalization of mesoporous materials by using dodecylamine as a template and tetraethoxysilane (TEOS) as a silica precursor by mix 29.6 mol of water with 0.27 mol of dodecylamine and 9.09 mol of ethanol to form as organic template of HMS. Add 1.0 mol of tetraethoxysilane (TEOS) in the mixture and were then mixed under vigorous stirring. The reaction mixture was aged at an ambient temperature for 18 hrs. The resulting mixture was filtered and air-dried on a glass plate. The product was calcined in air under static condition at 650 °C for 4 hrs to remove organic template. Ti-HMS was prepared following the same protocol as that of HMS, except that adding Ti precursor [4, 5].

2) Synthesis of modified-HMS

Mix 50 mol of water with 0.25 mol of dodecylamine and 10.25 mol of ethanol to form as organic template of HMS. Add 1.0 mol of tetraethoxysilane (TEOS) in the mixture and were then mixed under vigorous stirring for 30 min. Then 0.25 mol of 3-aminopropyltriethoxysilane or 3-mercaptopropyltrimethoxysilane was added in the mixture. The reaction mixture was vigorously stirred for 20 hrs at ambient temperature and the resulting were filtered and air-dried on a glass plate for 24 h. Residual organosilane and organic template were removed by solvent extraction for 72 hrs with ethanol [4]. Except Octyldichlorosilane grafted onto HMS was performed by using post-grafting method [6].

3) Preparation of NaY-zeolite and HY-zeolite

NaY-zeolite were activated by temperature at 400°C at a rate of 1 °C/min and hold for 3 hrs. HY-zeolite was prepared by exchanging of sodium ion of NaY zeolite with ammonium ion by adding 1 M ammonium nitrate at the solid to liquid ratio of 1:20 [7].

Physico-Chemical Characterization for Adsorbents

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized adsorbents were recorded on a powder diffractometer equipped with Cu K α radiation (Bruker AXS Model D8 Discover). BET specific surface area was calculated from nitrogen adsorption isotherms measured at 77 K by a ASAP 2020 micromeritic surface area and porosity analyzer. Pore diameter and mesopore volume were calculated by D-H method. Surface functional groups were investigated after drying at 105°C for 4 hours by FT-IR spectrophotometer. Surface charges of all adsorbents were determined by acid-base titration with HCl and NaOH as in the methods previously describe [4].

Adsorption Experiments

Adsorption Kinetic was performed by varying the equilibrium contact time from 0 to 48 h under batch condition at concentration of PFOA and PFOS 100 mg/l. The PFOA and PFOS adsorption isotherm was performed by varying PFOA concentration and PFOS concentration from 25 to 300 mg/l under batch condition. To study the adsorption mechanism (effect of pH) for PFOA and PFOS adsorption was performed by varying pH from 5 to 9 controlled by phosphate buffer and the ionic strength was fixed at 0.01 M by NaCl solution under batch condition by varying PFOA and PFOS concentration from 25-300 mg/l. All of three adsorption experiments, the amount ratio of adsorbent to PFOA or PFOS solution were set at 0.01g : 30ml. The pH of solution was fixed at pH 7 by phosphate buffer. Samples were shaken in shaking water bath at 25°C, 150 rpm. After that they were filtered by filter paper no.42. And, the concentration of PFOA and PFOS was determined by using Total Organic Carbon (TOC) Analyzer (TOC-VCPh) which is determine the total organic carbon of surfactant.

Results and Discussion

1. Physico-Chemical Characterization

In this study, physico-chemical characteristics of synthesized HMS, Zeolites were investigated comparing with PAC. Obtained data were combined with adsorption experiment results for study relationships between physico-chemical characteristics (crystalline structure, surface characteristics, hydrophilicity, surface charges, etc.) and PFCs adsorption phenomenon.

1.1 Pore Structure

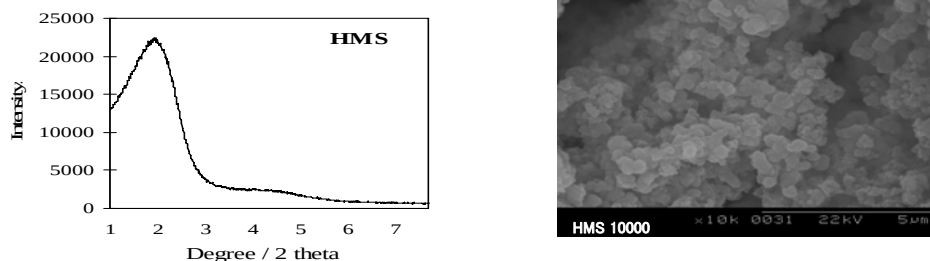


Figure 1.1 XRD patterns of HMS and Scanning Electron Microscope (SEM) of HMS

Figure 1.1 presents the X-ray Powder Diffraction (XRD) pattern and Scanning Electron Microscope (SEM) of pristine HMS. According to the XRD pattern, synthesized pristine HMS (pure silica HMS) exhibited a strong single diffraction peak at $2\theta = 2.22^\circ$ and weak peak around 4.3° as an evidence of the hexagonal crystalline structure. However, XRD pattern of functionalized HMS founded that crystalline structure was lost by co-condensation method and grafting method compared with pristine HMS result.

1.2 Surface Area and Pore Size

The BET surface areas, pore volumes, and pore size distributions of PAC, HMS, functionalized HMSs, NaY, and HY zeolite were shown in Table 1.1. The BET surface area of PAC is higher than other adsorbents, which might cause highest adsorption capacity. Furthermore, the results showed that specific surface areas of organosilane functionalized HMSs were decreased due to increasing of amino functional group. Obviously, amino-functional groups considerably affect the structure of mesoporous silicate which is indicative of decrease of BET surface area. On contrary, the specific surface area of M-HMS is larger than HMS indicating mercapto-functional groups do not affect disorder of mesostructure. For HMS and functionalized HMSs, their average pore sizes are in the range of 2-50 nm which indicates that structure of adsorbents are mesoporous structures. However, presence of organo-functional groups on HMS affects to the average pore size. It can be concluded that presence of amino-functional groups might deform hexagonal mesostructure which might cause increasing of average pore size. Average pore size of PAC, HY and NaY zeolite were classified to microporous structure.

Table 1.1 BET surface area, pore volume, and pore diameter of PAC, HMS, functionalized HMSs, NaY, and HY zeolite.

Adsorbents	Pore diameter (nm)	BET Surface Area (m^2/g)	Pore volume (mm^3/g)	pHzpc	Surface functional groups	Surface characteristic
HMS	2.60	712.24	773.42	4-6	Silanol	Hydrophilic
A-HMS	3.95	262.28	147.26	8.80	Amino	Hydrophilic
M-HMS	2.48	912.68	433.37	6.14	Mercapto	Hydrophobic
OD-HMS	2.36	476.56	499	4.01*	Octyl	Hydrophobic
Ti-HMS	3.18	766.15	1276	7.39	Silanol	Hydrophilic
NaY-Zeolite	0.74	653.13	326.46	5.49-6.57	Silanol	Hydrophilic
HY-Zeolite	0.74	370.22	201.61	4.08	Silanol	Hydrophilic
PAC	1.90	980.46	276.00	6.87	Carboxyl, Phenyl and others	Hydrophobic

Note: *[6]

1.3 Surface Functional Groups

Surface functional groups of HMS and functionalized HMSs were investigated by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy. It deals with the vibration of chemical bonds in a molecule at various frequencies depending on the elements and types of bonds. The FT-IR spectra of HMS and functionalized HMSs were illustrated in Figure 1.2. All of them exhibit O-H stretching peak at wave number of 3746 cm^{-1} . It indicates that they still have silanol groups on surface of materials. For functionalized HMSs, they express C-H stretching peak at wave number of $2930\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$. Moreover, A-HMS at wave number of $3482\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ exhibits two of N-H stretching peak (hydrogen bonding) which indicates the presence of NH_2 on surface of HMS.

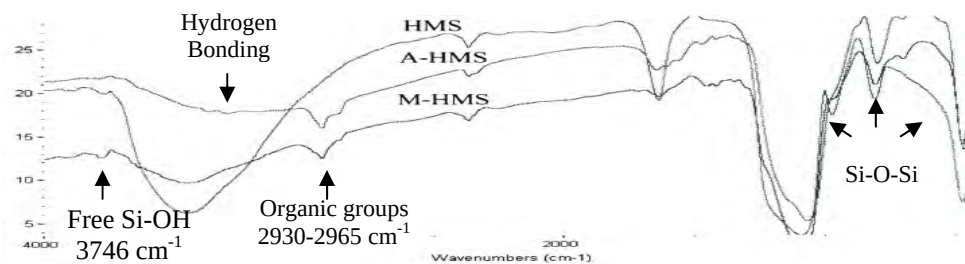


Figure 1.2 FT-IR spectra of HMS, A-HMS, and M-HMS

1.4 Elemental Analysis

In addition to the evidence given by FT-IR spectra, amount of N and S in A-HMS, M-HMS, Ti-HMS and OD-HMS were investigated for confirming the presence of N and S. Amount of N in A-HMS was quantified as 1.48%. S in M-HMS was detected as 9.92%. Obtained results and combination with FT-IR spectra of A-HMS and M-HMS can confirmed the presence of amino and mercapto functional groups on the surfaces of A-HMS and M-HMS, respectively.

1.5 Surface Charge

Acid/base titration technique was used to determine the surface charge of materials. The ionic strength was fixed at 0.01 M by NaCl solution. After equilibrium, pH of solutions were measured and plotted against surface charges. The surface charge density of PAC, HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, O-HMS, NaY zeolite and HY zeolite as function of pH were shown in figure 1.3.

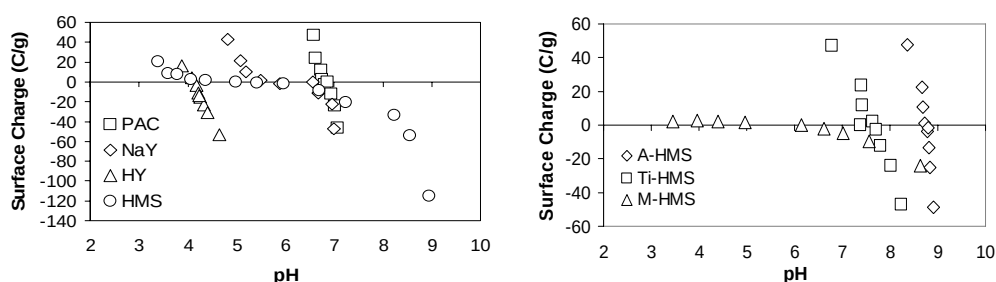


Figure 1.3 Surface charge of PAC, NaY, HY, and functionalized HMS as a function of pH

The zero point of charge (pH_{zpc}) of HMS, A-HMS, M-HMS, OD-HMS, Ti-HMS, PAC, NaY and HY zeolite was 4-6, 8.80, 6.14, 4.01, 7.39, 6.87, 5.49-6.57 and 4.08, respectively. The amino-functional groups presented on HMS gave a higher pH_{zpc} than pristine HMS. The amino groups are protonated and become positive charges on surface. Furthermore, surface charge of M-HMS did not change significantly at pH in range of 4-6.

2. Adsorption Kinetic

The adsorption rate of PFOA and PFOS onto all adsorbents increased approximate dramatically in first 30 minutes - 1 hour and then slowly decrease until equilibrium stage at 10 hrs.

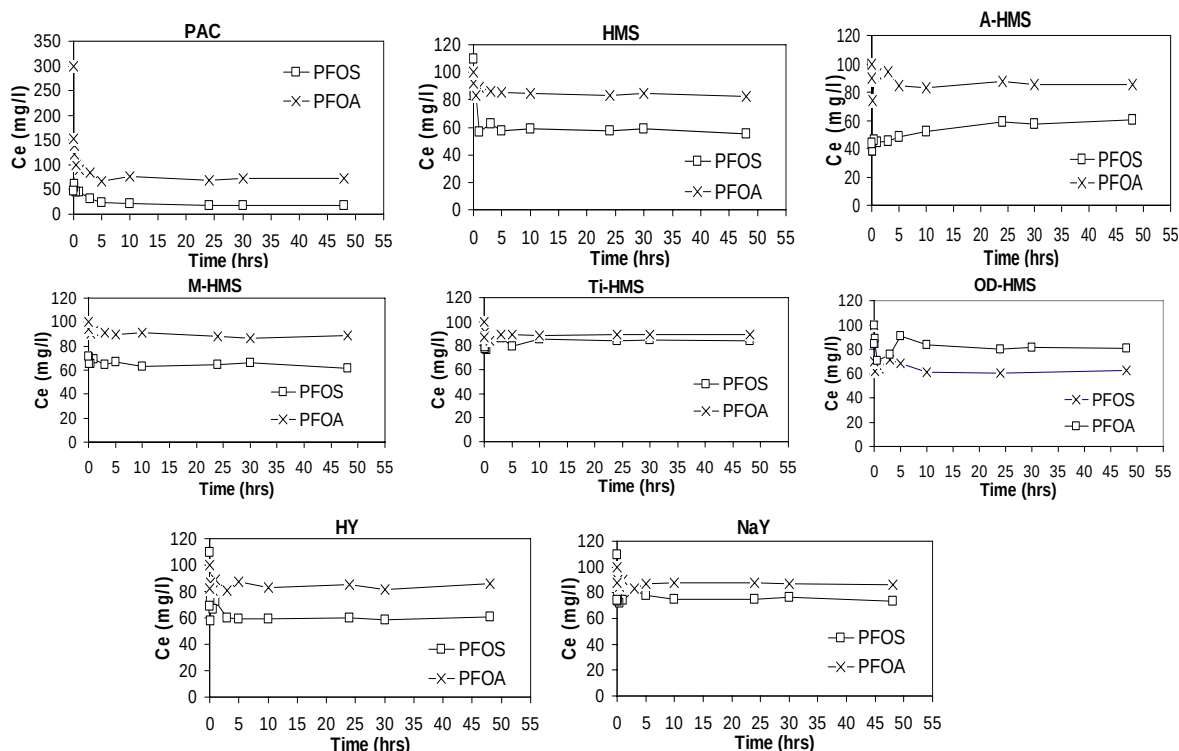


Figure 1.4 Adsorption kinetic of PFOA and PFOS onto PAC, HMS, functionalized HMS, NaY and HY zeolite

3. Adsorption Isotherm

In this study, adsorption mechanisms of PFOA and PFOS from aqueous solution onto synthesized HMS and Zeolite were investigated. Their adsorption capacities were compared with PAC. Moreover, the experimental results were fitted to Langmuir and Freundlich Equations.

3.1 Effect of Surface Functional Groups

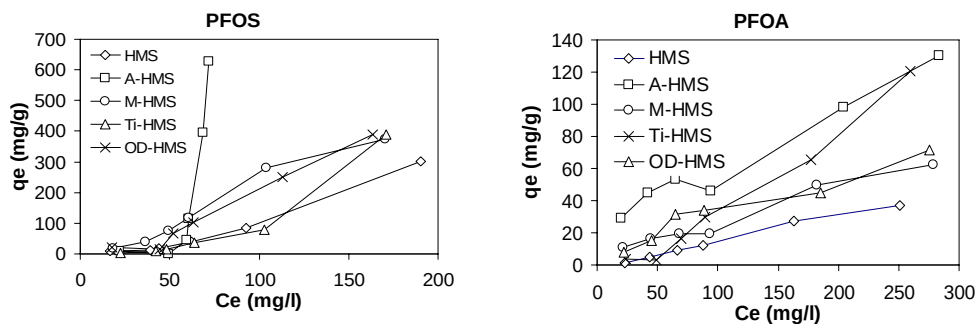


Figure 1.5 Adsorption capacities of HMS, A-HMS, M-HMS, Ti-HMS and OD-HMS

The adsorption experiments were conducted at pH 6.2-7.0. Therefore, PFOA and PFOS have pK_a at 2.8 and 3.27 can dissociate to carboxylate anion and sulfonate anion almost 100 percent. Thus, 3-aminopropyltriethoxy- grafted on A-HMS which exhibits positive charge and high hydrophilicity could enhance adsorption capacity for PFOA and PFOS due to attractive electrostatic attraction between negative charge of PFCs and positive charged on surface. Moreover, adsorption capacities of PFOS on hydrophobic HMSs (M-HMS and OD-HMS) were higher than hydrophilic silanol groups on HMS and

Ti-HMS. For PFOA, titanium substitution in crystalline structure could enhance adsorption capacity. And silanol groups grafted HMS had lowest PFCs adsorption capacities. Obtained results also found that PFOS had adsorption capacity higher than PFOA, although, PFOA and PFOS have equal perfluorocarbon chain length.

3.2 Effect of Crystalline Structure

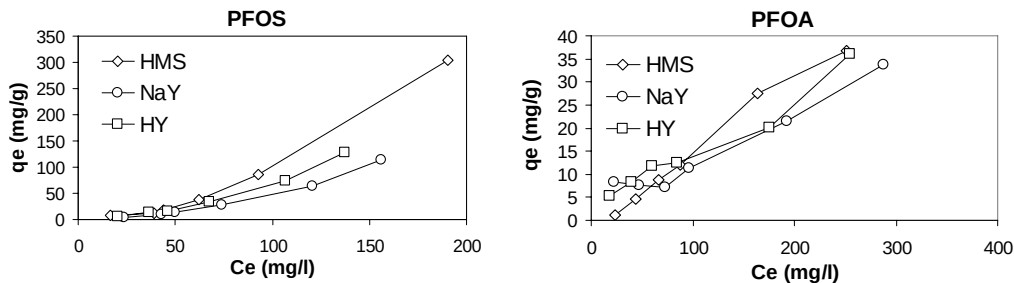


Figure 1.6 Adsorption capacities of HMS, NaY, and HY zeolite

This result showed that HMS had adsorption capacity of PFOA and PFOS higher than NaY and HY zeolite. It might caused by hydrogen bonding. Because of the presence of silanol group (Si-OH) on HMS could directly interact with carboxylic and sulfonic group on the hydrophilic part of PFOA and PFOS. Moreover, small amounts of silanol group on NaY and HY zeolite comparing with HMS. Hence, it can be suggested that crystalline structure might affect to adsorption capacity of PFOA and PFOS.

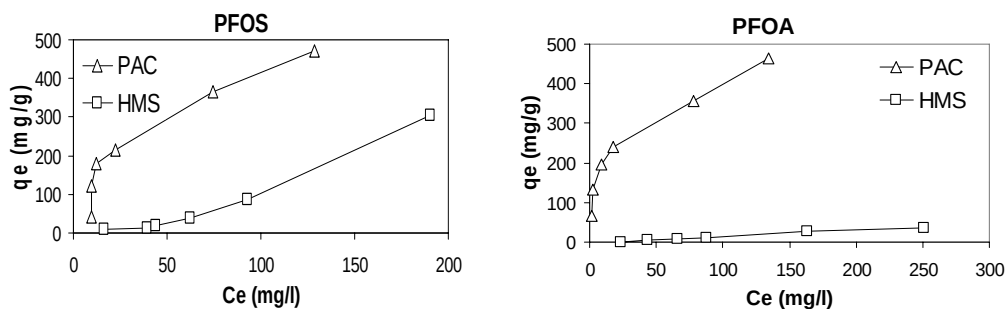


Figure 1.7 adsorption capacities of PAC and HMS

From figure 1.7, PAC showed much higher adsorption capacity than HMS. It might be caused by surface complexity of PAC inducing many interaction forces involved such as electrostatic force, van der Waals force and covalent bonding. Furthermore, the parameters and correlation coefficients of Langmuir and Freundlich isotherm model were calculated by using experimental data through linear regression. It was found that obtained data Freundlich isotherm can be fitted to the data with very high correlation coefficients.

3.3 Effect of pH

To reveal the effect of the electrostatic interaction between adsorbents and negative charge PFOA and PFOS, the effects of pH on the adsorption capacities of all adsorbents were investigated by varying pH of solution from 5-9 controlled by phosphate buffer. Theoretically, increase of positive charge on surface by decreasing of pH could enhance adsorption capacity of PFOA and PFOS. From obtained results, it was found that at pH 9 adsorption capacities of PFOS adsorbed onto PAC, HMS, functionalized HMS, NaY and HY zeolite were highest following with pH 7 and 5, respectively. Exception of A-HMS, at pH 5 had highest adsorption capacity followed by pH 9 and 7, respectively. Hence, effect of electrostatic interaction between PFOS and adsorbents surfaces might be neglected. In case of PFOA, adsorption capacities of PFOA onto PAC, HMS, functionalized HMS and HY zeolite could not be affected by changing of pH, except NaY. It might also be noted that

the major interaction of PFOS and PFOA adsorption on all adsorbents was hydrogen bonding, except PFOA adsorbed onto NaY which electrostatic interaction could affect to adsorption capacity significantly.

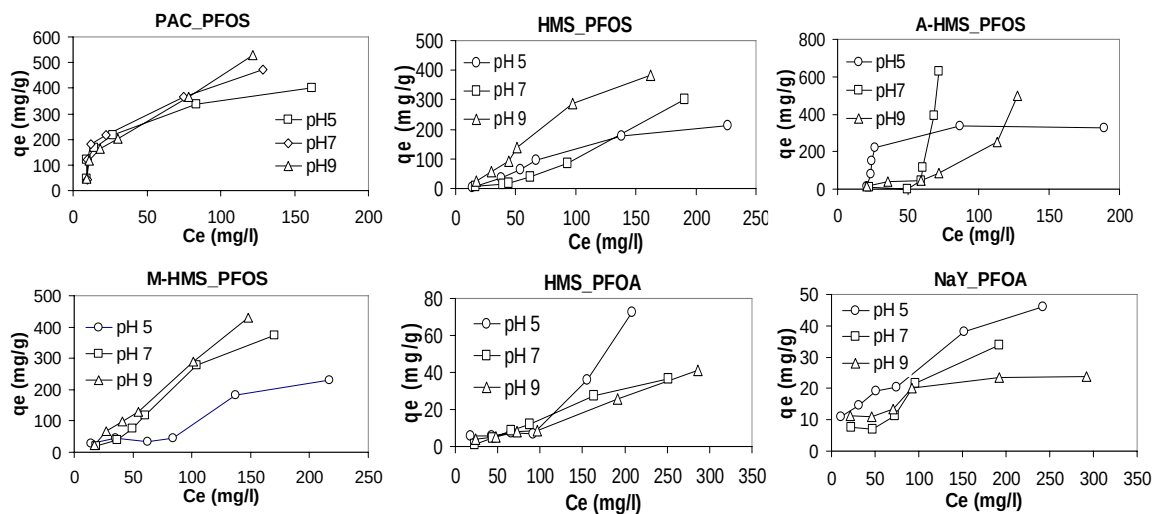


Figure 1.8 Adsorption capacities of PFOA and PFOS of each adsorbent at different pH

Conclusion

PFOA and PFOS adsorption capacities adsorbed onto HMS and functionalized HMS at high level concentration were significantly affected by surface functional groups of adsorbents and molecular structure of PFCs. But, the adsorption capacities of PFOA and PFOS did not affected by pH and surface charge significantly. It might be concluded that hydrogen bonding between silanol group and carboxyl or sulfonyl group on PFOA and PFOS play an important role for adsorption of PFOA and PFOS on all adsorbents. Furthermore, crystalline structure might affect to PFOA and PFOS adsorption capacities. Although, PFOA and PFOS had equal perfluorocarbon chain length, however, obtained results showed that PFOS had higher adsorption capacities than PFOA.

Reference

- [1] Harada K., Koizumi A., Inoue K., Saito N., Kamiyama S., Sasaki S., Watanabe T. and Yoshinaga T. 2004. The influence of time, sex and geographic factors on levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in human serum over the last 25 years. *Occup. Health* 46(2): 141-147.
- [2] Schröder, H. F. and Meesters R. J. W. 2005. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1082(1): 110-119.
- [3] Valeria Ochoa-Herrera, Reyes Sierra-Alvarez . 2008. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*.
- [4] Punyapalakul P. and Takizawa S. 2004. Effect of Organic Grafting Modification of Hexagonal Mesoporous Silicate on Haloacetic Acid Removal. *Environmental Engineering Forum* 44: 247-256.
- [5] Tanev P.T. and Pinnavaia T.J. 1996. Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. *Chem. Mater.* 8: 2068-2079.
- [6] Yurong Ma, Limin Qi, Jiming Ma, Yongqing Wu, Ou Liu and Humin Cheng. 2003. Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 229: 1-8.
- [7] Suwat. 2006. Removal of Haloacetic acid by adsorption on mesoporous silicates. Degree of Master of Science Program in Environmental Management Graduate School., Chulalongkorn University.



ทำเนียบวิทยากร

ชื่อบทความ	การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทในน้ำเสียสังเคราะห์โดยเมโซพอร์ซิลิกา Adsorption of Perfluorinated Compounds from Synthetic Wastewater Using Mesoporous Silicates
ผู้นำเสนอบทความ	นางสาวกุลธิดา สุขสมบูรณ์
สถานที่ทำงาน	นิสิตปริญญาโท หลักสูตรสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (การจัดการของเสียอันตราย) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
โทรศัพท์	089-697-4062
ประวัติการศึกษา	- ปริญญาตรี วท.บ. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม) คณะสิ่งแวดล้อมและ ทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล (2546-2549) - ปริญญาโท หลักสูตรสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2550-2552) (กำลังศึกษา)

ภาคผนวก จ.

การกำจัดสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทจากน้ำเสียสังเคราะห์

โดยใช้อุณหภูมิที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

Removal of Perfluorinated Compounds from Synthetic Wastewater by Superparamagnetic Particles

พิชามณัฐ พัฒรชนม์¹ และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล^{2*}

Pichamon Pattarachon¹ and Patiparn Punyapalakul^{2*}

¹นิสิตบัณฑิตศึกษา ; ²อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

*โทรศัพท์ : 086-965-9989, โทรสาร : 0-2218-6666, E-mail : patiparn.p@eng.chula.ac.th

บทคัดย่อ

สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท (PFCs) เป็นสารเคมีตกค้างยาวนานที่มีความเป็นพิษ (POPs) งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัด PFCs สองชนิดได้แก่กรดเพอร์ฟลูออโรออกทาโนอิก (PFOA) และสารเพอร์ฟลูออโรออกเทนซัลโฟเนต (PFOS) โดยการดูดซับด้วยอนุภาคนาโนของแมกเนไทต์เคลือบซิลิกาที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SCP) ที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่างกัน 4 ชนิดได้แก่ หมู่ซิลานอล หมู่อะมิโน หมู่เมอร์แคปโต และหมู่อัลคิล เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) นอกจากนี้ SCP สามารถแยกออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ ได้โดยการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็ก จากการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับ PFCs ที่ความเข้มข้นสูง (25-300 มก./ล.) พบว่า PFOS ถูกดูดซับได้สูงกว่า PFOA โดย PAC มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่า SCP เนื่องจากพื้นที่ผิวสูงและมีหมู่ฟังก์ชันหลายชนิด และพบว่าสมบัติความชอบน้ำ (พันธะไฮโดรเจน) ประจุบนพื้นผิว และโครงสร้างของ PFCs เป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ นอกจากนี้ พบว่าที่พีเอชต่ำสามารถแยก SCP ออกจากน้ำได้ดี โดยที่ความแรงของสนามแม่เหล็กและปริมาณของ SCP ไม่มีผลต่อการแยกอนุภาค SCP ออกจากน้ำ แต่พบว่า PFOS ที่ความเข้มข้นสูงทำให้ประสิทธิภาพการตกตะกอน SCP ลดลง

คำสำคัญ : สารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนท; การดูดซับ; อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก; หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

Abstract

Perfluorinated compounds (PFCs) are persistence organic pollutants (POPs). Removal of two types of PFCs i.e., perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by adsorption onto superparamagnetic magnetite nanoparticles which were modified surface by coating silica (superparamagnetic silica coated particles; SCP) were investigated comparing with powder activated carbon (PAC). In addition, SCP surface functional groups were modified by grafting with 3 organic functional groups that are amino, mercapto and alkyl group. Moreover, SCPs can be removed from synthetic wastewater by sedimentation under magnetic force. From adsorption study, PFOS can be adsorbed on all adsorbent surfaces higher than PFOA, and PAC had highest removal efficiencies. Hydrophilicity (Hydrogen bonding), surface charge and PFCs molecular structures were the important factors for adsorption efficiency. In the separation study, pH played an important role than magnetic field strength and SCP concentration. But PFOS adsorbed on SCPs surfaces decreased separation efficiency.

Keywords : Perfluorinated compounds; Adsorption; Superparamagnetic particles; Surface functional group

บทนำ

สารเคมีพวกกลุ่มสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนต (perfluorinated compounds: PFCs) ถูกผลิตและใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากกว่า 50 ปี ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม เช่น เป็นสารลดแรงตึงผิว สารดับเพลิง การเคลือบผิวบรรจุภัณฑ์อาหารและรูปถ่าย เป็นต้น [1] โดยกลุ่มของ PFCs สองตัวสำคัญที่พบมากได้แก่ กรดเพอร์ฟลูออโรอิก ทาโนอิก (Perfluorooctanoic acid: PFOA) และสารเพอร์ฟลูออโรอิกเทนซัลโฟเนต (Perfluorooctane sulfonate: PFOS) ซึ่งสารกลุ่มนี้ไม่สามารถย่อยสลายในธรรมชาติได้ ทำให้กระบวนการดูดซับซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยทั่วไปและมีประสิทธิภาพสูง ถูกนำมาใช้ศึกษาเพื่อกำจัดสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนต โดยการเลือกใช้ตัวกลางดูดซับอนุภาคนาโนของแมกเนไทต์ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ซึ่งมีลักษณะเฉพาะในการสามารถแยกอนุภาคออกจากน้ำได้ง่ายโดยใช้แรงดึงดูดของสนามแม่เหล็ก [2] นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเคลือบซิลิกา (SCP) และต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ให้เหมาะสมต่อการดูดซับ คือหมู่อะมิโน (Superparamagnetic amino-silane silica coated particle: A-SCP) หมู่เมอร์แคปโต (Superparamagnetic mercapto-silane silica coated particle: M-SCP) และหมู่อัลคิล (Superparamagnetic octyl-silane silica coated particle: OD-SCP)

งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการนำอนุภาค SCP เป็นตัวกลางดูดซับ PFCs สองชนิดคือ PFOA และ PFOS โดยมีการปรับปรุงพื้นผิวของตัวกลางดูดซับด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิด โดยทำการศึกษาไอโซเทอรั่ม จลนพลศาสตร์และผลของพีเอชต่อการดูดซับบนอนุภาค SCP แต่ละชนิดเพื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง และการศึกษาการใช้อนุภาค SCP ในการดูดซับ PFOS พร้อมทั้งกำจัดความขุ่นของน้ำเสีย โดยการศึกษาผลของพีเอช และผลของการมีอยู่ของสาร PFOS ในน้ำเสียต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็กของอนุภาค SCP

อุปกรณ์และวิธีการ

1. การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดแมกเนไทต์ (Fe_3O_4) [3], [4] ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในอัตราส่วน 1:2 ภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง ทำให้เกิดเป็นแมกเนไทต์ (Fe_3O_4) ขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร จากนั้นต่อติดหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของอนุภาคโดยการเคลือบด้วยซิลิกา (Tetraethyl orthosilicate; TEOS) และต่อติดหมู่ฟังก์ชันที่ผิวได้แก่ หมู่อะมิโน (3-aminopropyltriethoxysilane) [5] หมู่เมอร์แคปโต (3-mercaptopropyltrimethoxysilane) [5] และหมู่อัลคิล (n-octyldimethylchloro silane) [6]

2. การศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ

โดยทำการวิเคราะห์ (1) ลักษณะของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) (2) พื้นที่ผิวโดยใช้ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนโดยหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากการสมการของ BET (3) ประจุบนพื้นผิว [6] (4) หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยใช้ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และ (5) ปริมาณธาตุองค์ประกอบ [6]

3. การศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับสาร PFCs ของ SCP แต่ละชนิด และถ่านกัมมันต์ชนิดผง ที่ความเข้มข้นของ PFOS และ PFOA 100 มก./ล. โดยการทดลองแบบที่ละเทที่อัตราส่วนตัวกลางดูดซับ 0.1 ก. ต่อน้ำเสีย 300 มล. ปั่นกวนด้วยความเร็ว 250 รอบต่อนาที ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยเก็บตัวอย่างตามเวลาดังต่อไปนี้ 0- 48 ชั่วโมง วิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตที่เหลืออยู่ในสารละลาย เพื่อหาเวลาที่จุดสมดุลการดูดซับ ด้วยวิธีการหาปริมาณสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมดในน้ำ (Total Organic Carbon :TOC) ด้วยเครื่อง TOC analyzer

4. การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสาร PFOS และ PFOA ของ SCP แต่ละชนิด และถ่านกัมมันต์ชนิดผง (ไอโซเทิร์มการดูดซับ) โดยการทดลองแบบที่ละเท ที่ความเข้มข้นสาร PFOS และ PFOA 25-300 มก./ล. โดยใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับ 0.01 ก. ต่อน้ำเสีย 30 มล. เขย่าเชิงกลด้วยความเร็ว 250 รอบต่อนาที จนเข้าสู่เวลาที่สมดุลการดูดซับ และทำการทดลองที่พีเอช 5, 7 และ 9 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส วิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนตที่เหลืออยู่ในสารละลาย เพื่อหาเวลาที่จุดสมดุลการดูดซับ ด้วยวิธีการหาปริมาณสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมดในน้ำ (Total Organic Carbon: TOC) ด้วยเครื่อง TOC analyzer

5. การศึกษาการแยกของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็ก

- ศึกษาผลของพีเอช ที่พีเอช 2, 3, 4, 5, 7 และ 9 โดยใช้ปริมาณ SCP 0.2 ก. ต่อน้ำ 0.1 ลิตร ควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ที่ความเข้มข้นแม่เหล็ก 3,500 เกาส์ เก็บตัวอย่างวัดความขุ่นที่ 0, 30 และ 60 นาที

- ศึกษาหาปริมาณ SCP ที่เหมาะสมโดยแปรค่าปริมาณ SCP ตั้งแต่ 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 กรัม ในน้ำ 0.1 ลิตร ที่ความเข้มข้นแม่เหล็ก 3,500 เกาส์ ควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร โดยเก็บตัวอย่างวัดความขุ่นที่ 0, 30 และ 60 นาที เพื่อหาปริมาณ SCP ที่สามารถตกตะกอนได้ดีที่สุด โดยควบคุมพีเอชของสารละลายที่ทำให้การแยก SCP ออกจากน้ำได้ดีที่สุดจากการทดลองขั้นก่อน

- ศึกษาผลของ PFOS ต่อการแยก SCP ออกจากน้ำ โดยใช้ PFOS ที่ความเข้มข้น 100, 200 และ 300 มก./ล. ในน้ำ 0.1 ลิตร ที่ความเข้มข้นแม่เหล็ก 3,500 เกาส์ ปริมาณและพีเอชที่ทำให้การแยก SCP ออกจากน้ำได้ดีที่สุดจากการทดลองขั้นก่อน ควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร เก็บตัวอย่างวัดความขุ่นที่ 0, 30 และ 60 นาที

ผลการทดลองและวิจารณ์

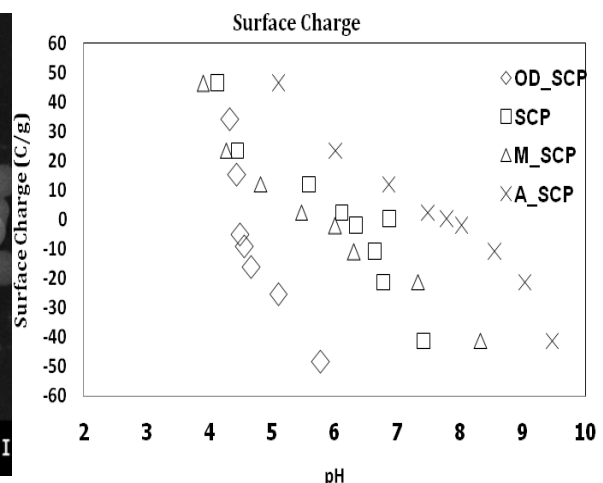
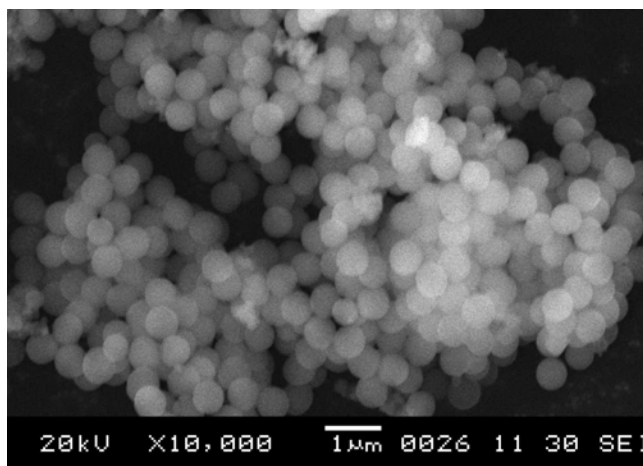
สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

การศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ SCP และ SCP ที่มีการดัดดัดหมู่ฟังก์ชันทั้ง 3 ชนิด พบว่า ลักษณะและขนาดอนุภาคของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นมีขนาดใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยเมื่อทำการดัดดัดหมู่ฟังก์ชันจะทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อย ส่วนค่าของ pH_{zpc} ของ SCP, A-SCP, M-SCP และ OD-SCP มีค่าเท่ากับ 6.2, 7.8, 5.6 และ 5 ตามลำดับ โดยที่ A-SCP มีค่า pH_{zpc} สูงที่สุด โดยการวิเคราะห์การมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง FT-IR ร่วมกับการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ N และ S ของหมู่อะมิโน ($-NH_2$) และเมอร์แคปโต ($-SH$) ตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ SCP แต่ละชนิดได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

ตัวกลางดูดซับ	ขนาดอนุภาค (nm)	พื้นที่ผิว (m^2/g)	pH_{zpc}	หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	สมบัติบนพื้นผิว	% S บนพื้นผิว	% N บนพื้นผิว
SCP	512	58.01	6.2	ซิลานอล (Si-OH)	Hydrophilic	-	-
A-SCP	545	56.83	7.8	อะมิโน ($-NH_2$)	Hydrophilic	-	1.15 %
M-SCP	536	57.09	5.6	เมอร์แคปโต ($-SH$)	Hydrophobic	5.92 %	-
OD-SCP	525	57.62	4.5	อัลคิล ($-CH$)	Hydrophobic	-	-

ลักษณะของพื้นผิวของ SCP โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) และผลของค่า pH_{zpc} ของตัวกลางดูดซับ SCP แต่ละชนิด ดังแสดงในรูปที่ 1

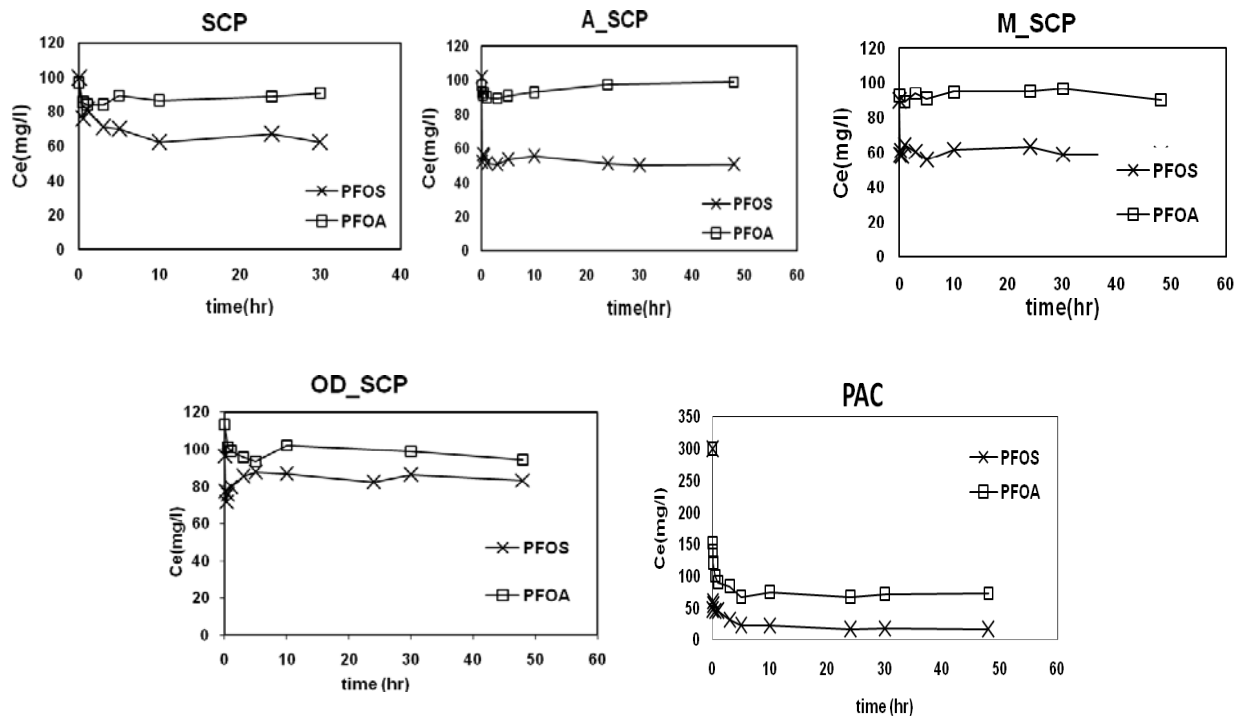


รูปที่ 1 ลักษณะพื้นผิวของ SCP โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) และค่า pH_{zpc}

การศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีเนทของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ PFOA และ PFOS เพื่อหาเวลาที่สมดุลของการดูดซับ พบว่าเวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับสารทั้งสองชนิดของ SCP ทุกชนิดคือ 10 ชั่วโมง โดยการดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 30 นาทีแรก ส่วน PAC จะเข้าสู่จุดสมดุลการดูดซับได้ใกล้เคียงกับ SCP โดยตัวกลางดูดซับทุกชนิดมีความสามารถในการดูดซับ PFOS ได้สูงกว่า

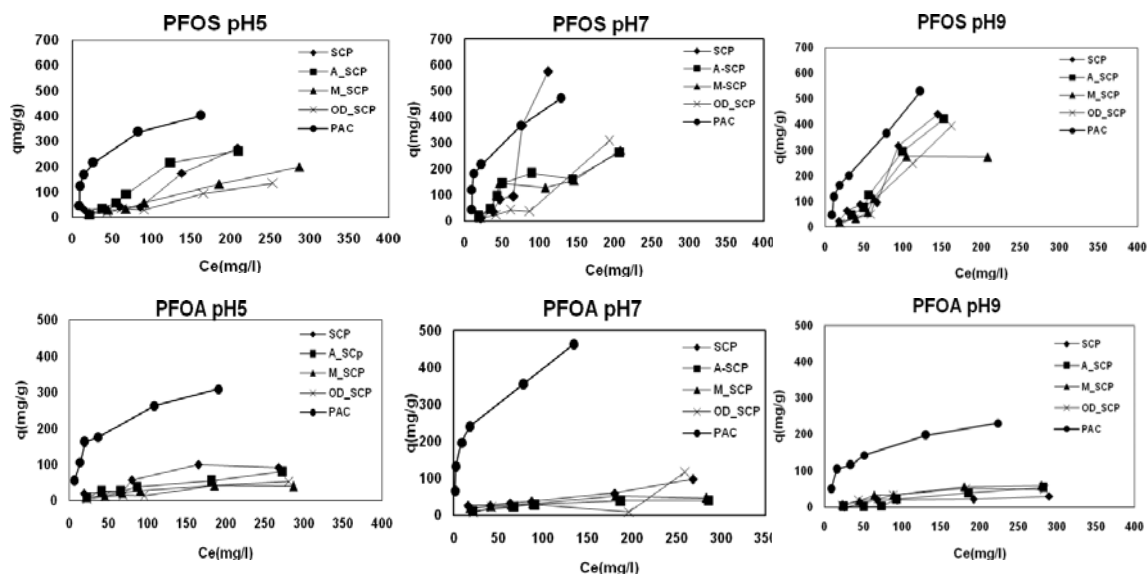
PFOA เนื่องจากหมู่ซัลโฟนิล ($-\text{SO}_3^-$) ของ PFOS สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ฟังก์ชันซิลานอล อะมิโน และเมอร์แคปโต โดยหมู่ซัลโฟนิลของ PFOS มีการแตกตัวเป็นประจุลบมากกว่า PFOA ที่มีหมู่คาร์บอกซิล ($-\text{COO}^-$) ซึ่งสามารถช่วยในการดูดซับด้วยแรงทางไฟฟ้าได้ดีกว่าอีกด้วย ส่วน PAC ซึ่งเป็นตัวกลางดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวหลายชนิด และมีพื้นที่ผิวมากจึงทำให้มีอัตราการดูดซับสารทั้งสองชนิดสูง ผลการศึกษากาลนพลศาสตร์ของการดูดซับ แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 กาลนพลศาสตร์การดูดซับของตัวกลางดูดซับ ชนิดต่าง ๆ
(อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 และ ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

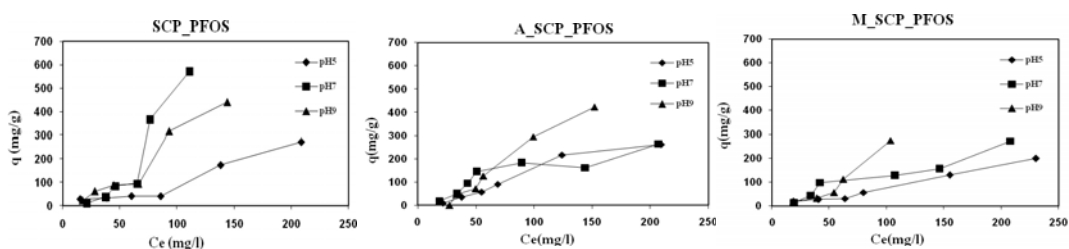
ผลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสารประกอบเพอร์ฟลูออรีนของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของ PFOA และ PFOS ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ สามารถแสดงถึงความสัมพันธ์ของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดังกล่าวตัวกลางดูดซับที่มีต่อการดูดซับสารทั้งสองชนิดได้ ซึ่งพบว่า PFOS ถูกดูดซับได้สูงกว่า PFOA โดยตัวกลางดูดซับ SCP และ A_SCP ที่ทำการต่อติดหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆ มีประสิทธิภาพในการดูดซับ PFOA ใกล้เคียงกัน และมีประสิทธิภาพต่ำเมื่อเทียบกับ PAC ผลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับ PFOA และ PFOS ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับสาร PFCs
(อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พีเอช 7 และ ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร)

เนื่องจากสาร PFOA และ PFOS มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุลบ (มีค่า $pK_a = 2.8, 3.27$ สำหรับ PFOA และ PFOS ตามลำดับ) ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งคือส่วนของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล ($-COO^-$) หรือซัลโฟเนต ($-SO_3^-$) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) คือส่วนของสายพ่นะคาร์บอนกับฟลูออรีน จากผลการทดลองหาความสามารถในการดูดซับ พบว่า PFOS ถูกดูดซับได้สูงกว่า PFOA ทุกชนิดตัวกลางดูดซับ และ PAC มีอัตราในการดูดซับสูงที่สุดที่ความเข้มข้นต่ำ โดยความสามารถในการดูดซับสาร PFOA และ PFOS มีค่าใกล้เคียงกัน (ประมาณ 460 และ 470 มก./ก.) เนื่องมาจากการมีพื้นที่ผิวมาก และยังมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายทำให้ PFOA และ PFOS สามารถเข้าทำปฏิกิริยาที่ผิวได้หลายรูปแบบ ส่วนตัวกลางดูดซับ SCP ดูดซับสาร PFOS ได้สูงที่สุดที่ความเข้มข้นสูงและมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่า PAC (ที่พีเอช 7) โดยแรงหลักที่สำคัญคือพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากหมู่ซิลานอล ($Si-OH$) บนพื้นผิวของ SCP โดยที่แรงทางประจุไม่มีผลต่อการดูดซับอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงได้จากการที่ทดลองที่พีเอชต่ำกว่า pH_{zpc} ของ SCP (ที่พีเอช 5 ประจุบนพื้นผิวเป็นบวก $Si-OH_2^+$) ซึ่งน่าจะดูดซับสารประจุลบได้ดี แต่กลับมีประสิทธิภาพการดูดซับต่ำที่สุด นอกจากนี้ A-SCP และ M-SCP ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกันแม้ว่าจะมีค่าประจุบนพื้นผิวที่ต่างกัน โดยที่ OD-SCP เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มีประสิทธิภาพการดูดซับ PFOS ต่ำที่สุด และยังมีประจุบนพื้นผิวเป็นลบ ($pH_{zpc} = 5$) ทำให้มีแรงผลักระหว่างสารประจุลบได้อีกด้วย เมื่อทำการทดสอบผลของพีเอชที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ PFOA และ PFOS ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ผลของพีเอชที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ PFCs ของ SCP ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 25°C

จากผลการทดลองพบว่า การดูดซับสาร PFOA และ PFOS ไม่ได้ขึ้นอยู่กับปัจจัยด้านประจุเป็นสำคัญ ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับที่ได้ไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับประจุที่เปลี่ยนแปลงไปของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ซึ่งจากผลโดยส่วนใหญ่แล้วที่พีเอชสูงคือ 7 และ 9 จะมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูง ซึ่งคาดว่าแรงที่เป็นปัจจัยหลักของการดูดซับ PFOA และ PFOS คือพันธะไฮโดรเจน

ผลการทดสอบการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็ก

การทดสอบการแยก SCP ออกจากน้ำด้วยแรงแม่เหล็กเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการใช้แม่เหล็กแยก SCP ออกจากน้ำ และผลของสาร PFOS ในน้ำเสียต่อการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็กของ SCP สามารถสรุปผลได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สรุปการศึกษาประสิทธิภาพการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็กของ SCP

	ความขุ่นในน้ำ(NTU)			% ประสิทธิภาพการตกตะกอน
	0 นาที	30 นาที	60 นาที	
1. ผลของพีเอชต่อการตกตะกอน SCP 0.2 ก. ในน้ำ 100 มล.				
- พีเอช 2	1297	14	6.3	99.51
- พีเอช 3	1352	42	31	97.71
- พีเอช 4	1333	54	45	96.62
- พีเอช 5	1300	77	58	95.57
- พีเอช 7	1279	79	58	95.46
- พีเอช 9	1370	92	76	95.77
2. ปริมาณ SCP ต่อการตกตะกอน ที่พีเอช 2 ในน้ำ 100 มล.				
- 0.2 กรัม	1297	14	6.3	99.51
- 0.4 กรัม	1592	47	47	97.05
- 0.6 กรัม	3675	62	42	99.16
- 0.8 กรัม	5890	42	31	99.97
3. ผลของ PFOS ต่อการตกตะกอน SCP 0.2 ก. ที่พีเอช 2 ในน้ำ 100 มล.				
- 100 มก./ล.	1355	21	12.9	99.05
- 200 มก./ล.	1419	39	23	98.38
- 300 มก./ล.	1455	37	32	97.80

จากการทดลองพบว่า ค่าพีเอชเป็นปัจจัยสำคัญในการใช้แม่เหล็กช่วยแยกอนุภาค SCP ออกจากน้ำ โดยที่พีเอช 2 สามารถลดค่าความขุ่นในน้ำให้เหลือเพียง 6.3 NTU มีประสิทธิภาพเท่ากับ 99.51% ซึ่งสูงมากเมื่อเทียบกับการทิ้งตกตะกอนด้วยแรงโน้มถ่วงโดยทั่วไปที่สามารถลดความขุ่นจาก 1344 NTU เหลือเพียง 325 NTU (ประสิทธิภาพ 75.82%) โดยจากการทดลองปริมาณของ SCP ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของการตกตะกอน และพบว่าที่ปริมาณของ SCP น้อยจะทำให้ค่าความขุ่นยังสามารถลดลงได้มาก นอกจากนี้ยังพบว่าความแรงของสนามแม่เหล็กไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนอีกด้วย จากการวิเคราะห์การที่ SCP สามารถตกตะกอนได้ดีที่พีเอชต่ำ แต่อย่างไรก็ตามผลการทดลองที่ได้ไม่สอดคล้องกับการมีอยู่ของประจุบวกบนพื้นผิวของ SCP ที่น่าจะส่งผลให้เกิดการผลักกัน และเกิดการกระจายในน้ำได้สูง ประสิทธิภาพการตกตะกอนของ SCP ที่ pH_{zpc} น่าจะสูงกว่าที่ pH 2 ซึ่งเป็นกรณีที่ต้องทำการศึกษาในขั้นต่อไป



เมื่อทำการทดลองผลของสาร PFOS ในน้ำเสียพบว่าปริมาณของ PFOS มีผลต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนของ SCP โดยที่ความเข้มข้นสูง 200 มก./ล. และ 300 มก./ล. ประสิทธิภาพการตกตะกอนของ SCP ลดลง ซึ่งคาดว่าถ้าการมีปริมาณของสารลดแรงตึงผิวในปริมาณสูง ทำให้แรงตึงผิวของน้ำลดลงอนุภาค SCP สามารถอยู่ในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

สรุป

งานวิจัยนี้พบว่าพบว่ามีพันธะไฮโดรเจน ประจุบนพื้นผิว และชนิดหมู่ฟังก์ชันของ PFCs เป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับของสาร โดยสารที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตหรือ PFOS ถูกดูดซับได้ดีสูงกว่าโดยสารที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลหรือ PFOA และการแยกอนุภาค SCP ด้วยแรงทางแม่เหล็กออกจากน้ำจะมีประสิทธิภาพสูงที่สุดที่พีเอช 2 โดยพบว่าปริมาณและความแรงของสนามแม่เหล็กไม่มีผลต่อการตกตะกอนด้วยแรงแม่เหล็กของ SCP

เอกสารอ้างอิง

- [1] Tseng C. L., Liu L. L., Chen C. M. and Ding, W. H. 2006. Analysis of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 1105: 119-126.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Kim D.H. 2006. Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies. Current Applied Physics. 681: 242-246.
- [5] 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.
- [6] 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.



ทำเนียบวิทยากร

ชื่อบทความ	การกำจัดสารประกอบเพอร์ฟลูออรีนจากน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก Removal of Perfluorinated Compounds from Synthetic Wastewater by Superparamagnetic Particles
ผู้นำเสนอบทความ	นางสาวพิกามณัฐ พัฒนชนม์
สถานที่ทำงาน	365/1338 หมู่บ้านสวนธน ถนนพุทธบูชา แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กรุงเทพฯ 14140
โทรศัพท์	086-965-9989
ประวัติการศึกษา	- ปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ตำแหน่งหน้าที่ปัจจุบัน	นิสิตปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ประสบการณ์	นิสิตช่วยงาน โครงการสร้างความเข้มแข็งในการเฝ้าระวังเพื่อป้องกันและแก้ไขปัญหามลพิษจาก โรงงานในพื้นที่ที่มีความเปราะบางด้านสิ่งแวดล้อม โดยกรมโรงงานอุตสาหกรรมร่วมกับ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย