

การเตรียมคอมพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา
ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์และการประยุกต์เป็นตัวดูดซับคาเฟอีน
สำหรับผลิตเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพ



ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้
พ.ศ. 2567

การเตรียมคอมพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา
ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์และการประยุกต์เป็นตัวดูดซับคาเฟอีน
สำหรับผลิตเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์
สำนักบริหารและพัฒนาระบบราชการ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
พ.ศ. 2567

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่โจ้

การเตรียมคอมพิวเตอร์ระดับนาโนเมตรของทองแดง/มิโซพอร์สคาร์บอนซิงเกิล
ตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์และการประยุกต์เป็นตัวดูดซับคาเฟอีน
สำหรับผลิตเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพ

ศศิประภา ราชเทวินทร์

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์

พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศักดินันท์ นันตัง)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เพชรลดา กันทาติ)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัชดาภรณ์ ปันทะรส)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

ประธานอาจารย์ผู้รับผิดชอบหลักสูตร

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูสิต ปุกมณี)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

สำนักบริหารและพัฒนาวิชาการรับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ สัมฤทธิ์สกุล)

รักษาการแทนรองอธิการบดี

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

ชื่อเรื่อง	การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์และการประยุกต์เป็นตัวดูดซับคาเฟอีนสำหรับ ผลิตเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพ
ชื่อผู้เขียน	นางสาวศศิประภา ราชเทวินทร์
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศักดินันท์ นันต์ง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH_2) และประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัดคาเฟอีนสำหรับผลิตเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพ เริ่มต้นศึกษาการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS) โดยการคาร์บอนเซชันคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/ยางธรรมชาติ/เฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา (Cu/NR/HMS) ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ในสภาวะแก๊สเฉื่อย ซึ่งวัสดุ Cu/NR/HMS เตรียมโดยผ่านวิธีการอินซิทู โซล-เจล โดยใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (TEOS) เป็นสารตั้งต้นซิลิกา เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) เป็นตัวทำละลายของยางธรรมชาติ โดเดซิลเอมีน (DDA) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และเติมคอปเปอร์แอสซิเตด ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$) เป็นแหล่งทองแดง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าวัสดุ Cu/MCS แสดงโครงสร้างอสังฐานของมีโซพอร์สซิลิกา เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF) แสดงการกระจายตัวของทองแดงที่ดีและแสดงปริมาณของทองแดงที่อยู่ในวัสดุคอมพอสิตสูงถึงร้อยละ 18.6 เมื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติความพรุนของวัสดุ Cu/MCS แสดงลักษณะสมบัติที่ดีของวัสดุมีโซพอร์ส มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 523.66-747.70 ตารางเมตร/กรัม ขนาดรูพรุน 3.07-3.30 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.80-0.85 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) จะพบพีกที่แสดงลักษณะเฉพาะของ CuO ที่อยู่ร่วมกับโครงข่ายของซิลิกา เมื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าวัสดุ Cu/MCS แสดงการพบรวมตัวของอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ MCS เริ่มต้น จากนั้นนำวัสดุ Cu/MCS ไปดัดแปรพื้นผิวด้วย 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน โดยวิธีต่อติดเชิงเคมี พบว่าวัสดุ Cu/MCS-NH_2 แสดงโครงสร้างอสังฐานของมีโซพอร์สซิลิกา มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 238.10-450.57 ตารางเมตร/กรัม ขนาดรูพรุนประมาณ 3.12 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.33-0.50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม ซึ่งลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ Cu/MCS เริ่มต้น เมื่อนำวัสดุ Cu/MCS และ Cu/MCS-NH_2 ไปศึกษาการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องดื่ม ได้แก่ กาแฟ และโคล่า แสดงร้อยละการกำจัดคาเฟอีนสูงถึงร้อยละ 47.07 เมื่อใช้อัตราส่วนปริมาณตัวดูดซับ/ปริมาตรสารละลาย (M/V) เท่ากับ 0.003 กรัมต่อมิลลิลิตร นอกจากนี้ยังแสดงความสามารถในการใช้ซ้ำ

สูงสุดอยู่ที่ 4 ครั้ง

คำสำคัญ : คาเฟอีน, ตัวดูดซับ, มิโซพอร์สคาร์บอนซิงเกิล, ทองแดง, เอมีนอินทรีย์



Title	PREPARATION OF COPPER/MESOPOROUS CARBON SILICANANOCOMPOSITE MODIFIED WITH ORGANIC AMINE AND THEIR APPLICATION AS CAFFEINE ADSORBENT FOR HEALTHY DRINKS PRODUCTION
Author	Miss Sasiprapa Radchatawin
Degree	Master of Science in Applied Chemistry
Advisory Committee Chairperson	Assistant Professor Dr. Sakdinun Nuntang

ABSTRACT

The objective of this research is to develop a copper/mesoporous carbon silica nanocomposite modified with organic amine groups (Cu/MCS-NH₂) and apply it as an adsorbent to remove caffeine for healthy drinks production. Firstly, the copper/mesoporous carbon-silica nanocomposites (Cu/MCS) were prepared via carbonization of copper/natural rubber/hexagonal mesoporous silica (Cu/NR/HMS) at 650 °C under inert gas condition. The Cu/NR/HMS materials were prepared via the *in-situ* sol-gel method using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica precursor, tetrahydrofuran (THF) as solvent for dissolving natural rubber (NR) and dodecylamine (DDA) as a template, and copper acetate (Cu(CO₂CH₃)₂) as a copper source. From X-ray diffraction (XRD) analysis, the Cu/MCS material exhibited an amorphous structure of mesoporous silica. X-ray fluorescence (XRF) analysis found that the materials had a high copper distribution and the copper content up to 18.6%. The Cu/MCS materials showed good properties of mesoporous materials with high specific surface area in the range of 523.66-747.70 m²/g, pore size 3.07-3.30 nm, and total pore volume 0.80-0.85 cm³/g. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis indicated the characteristic peaks of CuO incorporated with the silica framework. In addition, the Cu/MCS adsorbents exhibited an aggregation of composite particle compared to initial when analyzing by Scanning electron microscopy (SEM). After that, the surface of Cu/MCS was modified with Aminopropyltriethoxysilane (APTES) by post grafting method. It was found that the Cu/MCS-NH₂ materials also exhibited an amorphous structure of mesoporous silica. In addition, they possessed specific surface area in the range of 238.10-450.57 m²/g, pore diameter ~ 3.12 nm, and the total pore volume as

0.33-0.50 cm³/g, which lower than that of pristine Cu/MCS. The Cu/MCS and Cu/MCS-NH₂ materials were applied as adsorbents to study the caffeine removal in beverages such as tea, coffee, and cola. They exhibited a maximum percentage of caffeine removal as 47.07% when using a ratio of an amount of adsorbent/volume (M/V) equal to 0.003 g/mL. Moreover, they exhibited the reusability for caffeine removal 4 times.

Keywords : Caffeine, Adsorbent, Mesoporous carbon silica, Copper, Organic amine



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศักดินันท์ นันตัง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย รวมทั้งมอบความรู้ ความเข้าใจด้านวิชาการอย่างดียิ่งตลอดระยะเวลาการศึกษาจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบคุณคณาจารย์ในสาขาวิชาเคมีประยุกต์ทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนด้านวิชาการมาตลอด กราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิธร สรรพอคำ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัชดาภรณ์ ปันทะรส และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เพชลดากันหาดี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณบุคลากรภายในสาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีสิ่งทอทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก ทุนเรียนดี จากมหาวิทยาลัยแม่โจ้ (Disciple Scholarship from Maejo University's) และทุนสนับสนุนทุนวิจัยมูลฐาน (Fundamental Fund) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2567 จากสำนักงานส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกสว.) สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว เพื่อน ๆ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอนให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่าง ๆ จนสำเร็จการศึกษา

ศศิประภา ราชเทวินทร์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ซ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
วัตถุประสงค์.....	3
ขอบเขตการศึกษา.....	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 คาเฟอีน (Caffeine).....	6
2.2 โทษของคาเฟอีน.....	6
2.3 เครื่องดื่มคาเฟอีน (Caffeinated Beverages).....	8
2.4 การดูดซับ (Adsorption).....	9
2.4.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption).....	10
2.4.2 การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption).....	10
2.5 วัสดุรูพรุน (Porous Material).....	11
2.5.1 วัสดุซุนินมีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous silica).....	14
2.5.1.1 ส่วนประกอบในการเตรียมวัสดุซุนินมีโซพอร์ซิลิกา.....	14
2.5.1.2 การเตรียมวัสดุซุนินมีโซพอร์ซิลิกา.....	16

2.5.1.3	สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐมภูมิ	18
2.5.2	เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (Hexagonal mesoporous silica, HMS)	18
2.5.2.1	การสังเคราะห์ HMS	19
2.5.2.2	การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา	20
2.5.3	คอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา.....	20
2.6	ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3	อุปกรณ์และขั้นตอนวิธีการดำเนินงานวิจัย	24
3.1	สารเคมี	24
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์	24
3.3	การเตรียมวัสดุดูดซับ	26
3.3.1	การเตรียมมีโซพอร์คาร์บอนซิลิกา (Mesoporous carbon/silica, MCS).....	26
3.3.2	การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์คาร์บอนซิลิกา(Cu/MCS)	26
3.3.3	การเตรียมมีโซพอร์คาร์บอนซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (MCS-NH ₂).....	27
3.3.4	การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์คาร์บอนซิลิกาที่ดัดแปร ด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH ₂)	27
3.4	การศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุดูดซับ	28
3.4.1	วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD).....	28
3.4.2	วิเคราะห์การกระจายตัวและปริมาณของคอปเปอร์ในวัสดุคอมพอสิต ด้วยเทคนิคการ เรืองรังสีเอกซ์ :X-ray Fluorescence (XRF).....	29
3.4.3	วิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนด้วย สมการของบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller (BET))	29
3.4.4	วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	31

3.4.5 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) และ Transmission Electron Microscopy (TEM)	31
3.5 การศึกษาการดูดซับคาเฟอีน.....	33
3.5.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน.....	33
3.5.2 การศึกษาการดูดซับคาเฟอีน	33
3.6 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ	34
3.7 การศึกษาเสถียรภาพการใช้งานของตัวดูดซับ.....	35
3.8 การศึกษาการใช้ซ้ำของตัวดูดซับ	37
3.9 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนจากเครื่องดื่ม	38
บทที่ 4 ผลการวิจัย และวิจารณ์ผล.....	39
4.1 ผลการเตรียมวัสดุดูดซับคอมโพสิตระดับนาโนเมตร	39
4.2 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุดูดซับ	40
4.2.1 ผลการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง.....	40
4.2.2 ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ	42
4.2.3 ผลการศึกษาปริมาตรรูพรุนและพื้นผิวจำเพาะ.....	43
4.2.4 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน.....	48
4.2.5 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา.....	49
4.3 ผลการศึกษาการดูดซับ	54
4.3.1 ผลการศึกษาเสถียรภาพของวัสดุ	56
4.3.2 ผลการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ	57
4.3.2 ผลการศึกษาการใช้ซ้ำของตัวดูดซับ	59
4.3.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดคาเฟอีนกับเครื่องดื่ม	60
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	62
สรุปผล	62

ข้อเสนอแนะ	63
บรรณานุกรม.....	65
ภาคผนวก.....	68
ภาคผนวก ก.....	69
คำนวณเตรียมสารละลาย	69
การคำนวณปริมาณทองแดง.....	70
การคำนวณปริมาณหมู่อินทรีย์เอมีน.....	70
การคำนวณสารละลายคาเฟอีนสำหรับศึกษาปัจจัยการดูดซับ	70
การคำนวณสารละลายปรับค่าpH.....	71
การคำนวณสารละลายในการสกัดคาเฟอีน.....	71
ภาคผนวก ข.....	72
กลไกการสังเคราะห์.....	72
MCS/NH ₂	73
Cu-MCS/NH ₂	74
ภาคผนวก ค.....	76
การคำนวณการดูดซับ	76
คำนวณหาค่าประสิทธิภาพการดูดซับ (q _e).....	77
คำนวณร้อยละการกำจัด (%removal).....	77
ภาคผนวก ง.....	78
ผลงานตีพิมพ์ที่ได้รับ.....	78
ประวัติผู้วิจัย.....	86

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 แสดงปริมาณเครื่องตีมูลค่าเงิน.....	9
ตารางที่ 2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับวัสดุกลุ่มต่าง ๆ.....	23
ตารางที่ 3 สารเคมี.....	24
ตารางที่ 4 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	25
ตารางที่ 5 แสดงปริมาณของธาตุ ในวัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน.....	43
ตารางที่ 6 สมบัติความพรุนของวัสดุดูดซับ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน....	44
ตารางที่ 7 สมบัติความพรุนของวัสดุดูดซับ MCS-NH ₂ และ Cu/MCS-NH ₂ ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน.....	45
ตารางที่ 8 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับค่าเฟอีนของวัสดุต่าง ๆ.....	55
ตารางที่ 9 การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุดูดซับ.....	57

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของคาเฟอีน.....	1
รูปที่ 2 โครงสร้างคาเฟอีน.....	6
รูปที่ 3 ขั้นตอนในกระบวนการดูดซับ.....	10
รูปที่ 4 การดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ.....	11
รูปที่ 5 การจำแนกประเภทของไอโซเทิร์มตามมาตรฐาน IUPAC.....	12
รูปที่ 6 การจำแนกลักษณะของวงฮีสเทอร์ซิซิสตามมาตรฐาน IUPAC.....	13
รูปที่ 7 รูปแบบอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา (S) กับสารกำหนดโครงสร้าง (S, N) ชนิดต่าง ๆ โดยเกิดผ่าน (a-d) อันตรกิริยาระหว่างประจุ (e, f) พันธะไฮโดรเจน และ (f) พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond).....	17
รูปที่ 8 แผนภาพการประกอบตัวเองของสารเอมีนปฐมภูมิในตัวทำละลายที่มีขั้ว.....	18
รูปที่ 9 รูปร่างรูพรุนคล้ายรูนอนของ HMS.....	19
รูปที่ 10 แผนภาพกลไกการเกิด HMS.....	19
รูปที่ 11 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี.....	20
รูปที่ 12 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยการควบแน่นร่วม.....	20
รูปที่ 13 วัสดุคอมโพสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา.....	21
รูปที่ 14 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น Empyrian 3 Panalytical.....	28
รูปที่ 15 เครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) BRUKER M4 TORNADO plus.....	29
รูปที่ 16 เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer (BET) ยี่ห้อ 3P Micro 300.....	30
รูปที่ 17 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopes ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One.....	31
รูปที่ 18 กล้อง scanning electron microscope รุ่น TESCAN VEGA3.....	32

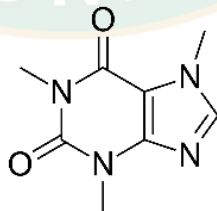
รูปที่ 19 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy (TEM) JEOL JEM-2100 Plus.....	33
รูปที่ 20 ขั้นตอนการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุ.....	34
รูปที่ 21 เครื่อง Inductive Coupled Plasma - optical emission spectrometer (ICP-OES) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 5800.....	36
รูปที่ 22 เครื่อง FOSS DT 208 Digester.....	36
รูปที่ 23 เครื่อง FOSS Kjeltac 8200.....	37
รูปที่ 24 วัสดุ NR/HMS, Cu/NR/HMS และวัสดุดูดซับ Cu/MCS ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน วัสดุดูดซับ Cu/MCS-NH ₂ ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน.....	39
รูปที่ 25 รูปแบบ XRD ของวัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน.....	41
รูปที่ 26 ปฏิกิริยา Co-Condensation ของวัสดุ Cu/MCS.....	41
รูปที่ 27 รูปแบบ XRD ของวัสดุ MCS-NH ₂ และ Cu/MCS-NH ₂ ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน.....	42
รูปที่ 28 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของ วัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน.....	46
รูปที่ 29 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของวัสดุ MCS-NH ₂ และ Cu/MCS-NH ₂ ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน.....	46
รูปที่ 30 กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ วัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน.....	47
รูปที่ 31 กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ วัสดุ MCS-NH ₂ และ Cu/MCS-NH ₂ ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน.....	47
รูปที่ 32 สเปกตรัม FTIR ของ Cu/MCS (a) ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน และ Cu/MCS-NH ₂ (b) ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน.....	49
รูปที่ 33 ภาพ SEM (กำลังขยาย 50,000 เท่า) MCS (a) ,Cu(0.01)/MCS (b) และ SEM-EDS ของ (c) MCS และ (d) Cu(0.01)/MCS.....	50
รูปที่ 34 ภาพ SEM (กำลังขยาย 50,000 เท่า) MCS-NH ₂ (a) ,Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3) (b) และ SEM-EDS ของ (c) MCS-NH ₂ และ (d) Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3).....	51

รูปที่ 35 ภาพ TEM กำลังขยาย 100,000 เท่า MCS (a) Cu(0.01)/MCS (b) และ 500,000 เท่า MCS (a) Cu(0.01)/MCS (b)	51
รูปที่ 36 ภาพ TEM กำลังขยาย 100,000 เท่า MCS-NH ₂ (a) Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3) (b) และ 500,000 เท่า MCS-NH ₂ (c) Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3) (d)	52
รูปที่ 37 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Mesoporous carbon/silica, MCS)	53
รูปที่ 38 การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS) .	53
รูปที่ 39 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (MCS-NH ₂).....	53
รูปที่ 40 การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS -NH ₂).....	54
รูปที่ 41 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุต่าง ๆ.....	55
รูปที่ 42 การดูดซับคาเฟอีนของ MCS (a) และ Cu/MCS (b)	56
รูปที่ 43 การดูดซับคาเฟอีนของ MCS-NH ₂ (a) และ Cu/MCS-NH ₂ (b).....	56
รูปที่ 44 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของวัสดุ Cu(0.01)/MCS	58
รูปที่ 45 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3)	59
รูปที่ 46 การแตกตัวของคาเฟอีนเมื่ออยู่สภาวะกรด-เบส.....	59
รูปที่ 47 การใช้ซ้ำวัสดุ Cu(0.01)/MCS ที่ดูดซับคาเฟอีนทั้งหมด 4 ครั้ง.....	60
รูปที่ 48 การใช้ซ้ำวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3) ที่ดูดซับคาเฟอีนทั้งหมด 4 ครั้ง.....	60
รูปที่ 49 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องต้มต่าง ๆ ของวัสดุ Cu(0.01)/MCS	61
รูปที่ 50 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องต้มต่าง ๆ ของวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3)....	61

บทที่ 1

บทนำ

คาเฟอีน (caffeine) เป็นสารจากธรรมชาติพบได้พืชหลายชนิด เช่น เมล็ดกาแฟ ใบชา และ ผลโกโก้ เป็นต้น ซึ่งเป็นสารจำพวกแอลคาลอยด์ (alkaloids) มีสูตรทางเคมี คือ $C_8H_{10}N_4O_2$ (แสดงในรูปที่ 1) เมื่อนำวัตถุดิบเหล่านี้มาผลิตเป็นเครื่องดื่ม พบว่ามีสารคาเฟอีนเจือปนอยู่ในเครื่องดื่มเหล่านี้ด้วย ซึ่งการบริโภคเครื่องดื่มที่มีคาเฟอีนสามารถช่วยเพิ่มการตื่นตัวและการทำงานของสมอง พบว่าหากมีระดับคาเฟอีนในร่างกายที่ไม่สูงเกินไป จะสามารถช่วยให้การทำงานของสมองนั้นดีขึ้น ทำให้เครื่องดื่มเหล่านี้ได้รับความนิยมสำหรับผู้บริโภคเป็นอย่างมากในปัจจุบัน จากการศึกษาพบว่าผลของคาเฟอีนมีส่วนช่วยให้เกิดการตื่นตัวในการปฏิบัติงานและตอบสนองต่อสิ่งเร้าฉับไว อย่างไรก็ตามไม่ปรากฏรายงานถึงผลของคาเฟอีนต่อการเพิ่มสมรรถนะในการเรียนรู้ ในทางตรงข้ามการบริโภคคาเฟอีนเป็นเวลานานอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานแย่ลง ทำให้มีอาการหงุดหงิดง่ายและปวดศีรษะ หากหยุดการบริโภคอย่างทันที เหตุการณ์นี้ถูกเรียกว่ากลุ่มอาการถอนคาเฟอีน ผลข้างเคียงที่รุนแรงอื่น ๆ ของคาเฟอีน ได้แก่ การทำให้มีความวิตกกังวลที่เพิ่มขึ้นและนอนไม่หลับ ซึ่งเห็นได้ชัดในผู้ป่วยที่ป่วยด้วยโรควิตกกังวลที่บริโภคคาเฟอีนในปริมาณสูง (มากกว่า 300 mg) การบริโภคคาเฟอีนปริมาณมากเป็นเวลานานอาจนำไปสู่ภาวะเสพติดคาเฟอีน (caffeinism) ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อร่างกายของผู้บริโภคทั้งเด็กและผู้ใหญ่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งผู้บริโภคที่มีโรคประจำตัว เช่น โรคความดันโลหิตสูง โรคหัวใจ โรคกระเพาะ โรคไต และโรคเครียด เป็นต้น (Nestle, 2566)



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของคาเฟอีน

การลดปริมาณคาเฟอีนในเครื่องดื่มจำพวกชาและกาแฟที่มีความนิยมบริโภคค่อนข้างสูงสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ตัวทำละลายคลอโรฟอร์มหรือเมทิลีนคลอไรด์ในการสกัด

ประสิทธิภาพการแยกสูง แต่พบปัญหาสารพิษตกค้าง การใช้วิธีการสกัดโดยใช้ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ (supercritical carbon dioxide) ซึ่งสามารถสกัดได้ดี ไม่มีสารพิษตกค้าง แต่ค่าใช้จ่ายในกระบวนการสกัดสูง (สร้างสรรค์ภูมิปัญญา, 2564) การแยกโดยใช้น้ำอุณหภูมิสูงเป็นวิธีที่ปลอดภัยและมีค่าใช้จ่ายต่ำ อย่างไรก็ตามสารอาหารรอง (micronutrients) ส่วนใหญ่จากกระบวนการนี้สูญเสียไปในกระบวนการสกัด

การกำจัดคาเฟอีนโดยใช้ตัวดูดซับเป็นอีกกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง ค่าใช้จ่ายต่ำ และกระบวนการไม่ซับซ้อน โดยอาศัยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) กับพื้นผิวของตัวดูดซับ (adsorbent) จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า การดูดซับคาเฟอีนในสารละลายด้วยตัวดูดซับแมคโครพอร์ส โคพอลิเมอร์ที่ฟังก์ชันด้วยหมู่เอไมด์แตกต่างกัน อาศัย อันตรกิริยาของสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobic interaction) (Nuntang et al., 2019; Ptaszkowska-Koniarz et al., 2018) นอกจากนี้การดูดซับคาเฟอีนยังสามารถเกิดจากอันตรกิริยา H-bonding ในโครงสร้างของคาเฟอีนกับหมู่ไฮดรอกซิล (silanol group, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ มีโซพอร์สซิลิกาชนิด SBA-15 (เขมมาชาติ, 2014) แสดงว่า อันตรกิริยาที่เกี่ยวข้องในการดูดซับคาเฟอีนเป็นแรงทางกายภาพหลายชนิดทำงานร่วมกัน ซึ่งการดูดซับด้วยแรงเหล่านี้มีข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับได้ง่าย แต่ในระบบที่น้ำเป็นตัวทำละลาย การดูดซับคาเฟอีนบนหมู่ไฮดรอกซิลอาจถูกรบกวน เนื่องจากน้ำมีสภาพขั้วสูงและเกิดพันธะไฮโดรเจนได้เช่นเดียวกัน ดังนั้น การเพิ่มสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ร่วมกับการปรับปรุงสมบัติความพรุน (ได้แก่ พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน) ให้กับตัวดูดซับชนิดซิลิกา อาจเป็นไปได้ที่ส่งเสริมการดูดซับคาเฟอีน (Yousatit et al., 2020; จรรยารักษ์ วัฒนชัย, 2563) นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่พัฒนาวัสดุ คอมพอสิตคาร์บอนซีโรเจล (carbon xerogel) ดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน ($-\text{NH}_2$) และโลหะทองแดง (Cu) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดคาเฟอีนในสารละลาย พบว่าหมู่เอมีนสามารถเกิดจากอันตรกิริยา H-bonding กับคาเฟอีน และไนโตรเจนอะตอมที่มีอยู่ในโมเลกุลคาเฟอีนยังสามารถแสดงค่าสัมพรรคภาพกับไอออนของทองแดง ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) คาเฟอีนของวัสดุนี้สูงถึง 128 mg/g (Ptaszkowska-Koniarz et al., 2018)

มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Mesoporous carbon/silica, MCS) เป็นวัสดุคอมพอสิตที่ได้รับ ความสนใจเป็นอย่างมาก สามารถนำไปประยุกต์ในงานที่หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับ (adsorbent) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) (อรอนงค์ จุลพันธ์, 2554) เป็นต้น เนื่องจากการรวมคุณสมบัติ ที่ดีของมีโซพอร์สซิลิกา ได้แก่ มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนสูง มีเสถียรภาพทางความร้อน และสามารถดัดแปรพื้นผิวของรูพรุนได้ง่าย ร่วมกับคุณสมบัติที่ดีของคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ได้แก่ สภาพไม่ชอบน้ำ และหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจนบนพื้นผิว

คาร์บอนที่แสดงความเป็นกรด เช่น คาร์บอกซิล แลคโตน และฟีนอล และความเป็นเบส เช่น ไพโรน โครมีน อีเทอร์ และคาร์บอนิล เป็นต้น ซึ่งส่งผลต่อการเหนี่ยวนำสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ มายังพื้นผิวของวัสดุ (จรรยารักษ์ วัฒนชัย, 2563) นอกจากนี้มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาที่มีหมู่ไฮดรอกซิลสามารถตัดแปรรูปพื้นผิวได้ง่าย โดยวิธีการควบแน่น (co-condensation) หรือวิธีการต่อติดเชิงเคมี (post grafting) เพื่อให้ได้วัสดุที่มีความพรุนสูงและมีหมู่ฟังก์ชันเชิงเคมีที่หลากหลายเพื่อใช้ในกระบวนการเคมีที่มีความจำเพาะได้

เมื่อไม่นานนี้ได้มีการศึกษาการเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกานาโนคอมพอสิต โดยนำเอาวัสดุคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา (NR/HMS) มาผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชัน (carbonization) ที่อุณหภูมิสูง พบว่ามีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกานาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มีกระจายตัวของคาร์บอนแทรกระหว่างโครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิกาส่งผลให้มีพื้นผิวจำเพาะสูง ปริมาตรรูพรุนสูง การกระจายตัวขนาดรูพรุนแคบ และมีสภาพไม่ชอบน้ำ สามารถประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับสารอินทรีย์ในสารละลายที่มีความสามารถในการดูดซับสูงได้ (Yousatit et al., 2020) ดังนั้นจึงมีความสนใจประยุกต์การเตรียมวัสดุคอมพอสิตจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ เพื่อสังเคราะห์ คอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS nanocomposite) ด้วยวิธีโซล-เจล(Sol-gel) จากนั้นเข้าสู่กระบวนการคาร์บอนเซชันวัสดุคอมพอสิตระหว่างทองแดงและยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา (Cu/NR/HMS) แล้วนำไปตัดแปรรูปพื้นผิวตัดแปรรูปด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS -NH₂) ผ่านวิธีต่อติดเชิงเคมีปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีขึ้น เนื่องจาก Cu ที่เติมเข้าไปมีประจุ +2 เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน(Electron Transport Chain) ที่ตำแหน่ง N heterocyclic บนโมเลกุลของคาเฟอีน ทำให้โมเลกุลของคาเฟอีนเข้าไปใกล้ตำแหน่งที่เกิดการดูดซับมากที่สุด และ -NH₂ ที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อหมู่คาร์บอนิลในโมเลกุลของคาเฟอีน ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) ที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลได้ ซึ่งมีความน่าสนใจนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับเพื่อดักจับคาเฟอีนที่มีประสิทธิภาพสูงในเครื่องดื่มที่มีส่วนผสมของคาเฟอีนชนิดต่าง ๆ ทำให้เครื่องดื่มเหล่านี้มีปริมาณคาเฟอีนต่ำลงและดีต่อสุขภาพของผู้บริโภค นอกจากนี้ยังสามารถพัฒนาต่อยอดบรรจุเป็นตัวดูดซับในอุปกรณ์ดักจับคาเฟอีนสำหรับการผลิตเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพเพื่อจำหน่ายเชิงพาณิชย์ได้อีกด้วย

วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS)
2. เพื่อตัดแปรรูปพื้นผิวของคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ผ่านวิธีต่อติดเชิงเคมี (Cu/MCS -NH₂)

3. เพื่อศึกษาลักษณะสมบัติของคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอน ซิลิกาดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS -NH₂) และประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับสำหรับดักจับคาเฟอีน
4. เพื่อประยุกต์ใช้คอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS -NH₂) สำหรับผลิตเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพที่มีคาเฟอีนต่ำ

ขอบเขตการศึกษา

1. ศึกษาการเตรียมคอมพอสิตระหว่างทองแดงและยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา (Cu/NRHMS) ที่เติมคอปเปอร์อะซิเตท ในการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 0.005, 0.003 และ 0.01 โมลาร์
2. ศึกษาสถานะในการเตรียมคอมพอสิตมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (MCS) และคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS) ได้แก่ ปริมาณ ในกระบวนการคาร์บอนเซชันภายใต้สถานะแก๊สเฉื่อย
3. ศึกษาลักษณะสมบัติของ MCS และCu/MCS ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform Infrared (FTIR) Spectroscopy), เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray Fluorescence (XRF)), เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer (XRD)) และ เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption-desorption) เป็นต้น
4. ศึกษาการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตร มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (MCS-NH₂) และคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาที่ดัดแปรด้วยหมู่ เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH₂) ผ่านวิธีการต่อติดเชิงเคมี (post grafting) กับ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) โดยศึกษาผลของปริมาณเอมีนอินทรีย์ที่เติมเข้าไปในการสังเคราะห์
5. ศึกษาลักษณะสมบัติของ MCS-NH₂ และCu/MCS-NH₂ ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform Infrared (FTIR) Spectroscopy), เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer (XRD)) และ เทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption-desorption) เป็นต้น
6. ศึกษาการดูดซับคาเฟอีนในสารละลาย โดยใช้ตัวดูดซับ MCS, Cu/MCS, MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ ที่เตรียมได้ โดยศึกษาสถานะในการดูดซับในระบบแบบแบตช์ เช่น เวลา ความเข้มข้นของคาเฟอีนเริ่มต้น สัดส่วนของสารละลายคาเฟอีน/ปริมาณตัวดูดซับ อัตราเร็ว

ในกาเขย่า เป็นต้น

7. ศึกษาเสถียรภาพการใช้งานในการดูดซับคาเฟอีนในสารละลาย ของตัวดูดซับ Cu/MCS และ Cu/MCS-NH₂ ที่เตรียมได้ โดยศึกษาลักษณะสมบัติภายหลังการใช้งาน
8. ศึกษาการใช้ซ้ำของตัวดูดซับ Cu/MCS และ Cu/MCS-NH₂ ที่เตรียมได้
9. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนจากเครื่องดื่มที่มีส่วนผสมของคาเฟอีน โดยใช้ตัวดูดซับ Cu/MCS และ Cu/MCS-NH₂ ที่เตรียมได้ ในเครื่องดื่ม 3 ชนิด ได้แก่ ชา กาแฟ และ โคล่า

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

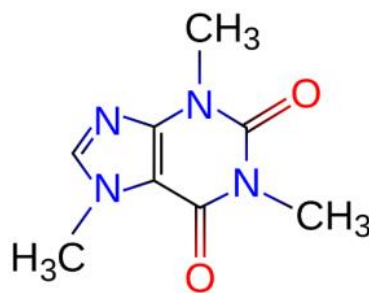
1. องค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH₂) ที่มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับคาเฟอีนในสารละลาย
2. ได้ทราบถึงอันตรกิริยาการดูดซับคาเฟอีนโดยใช้ตัวดูดซับคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH₂)
3. ได้ทราบถึงความสามารถในการกำจัดคาเฟอีนในเครื่องดื่มในการประยุกต์ใช้ตัวดูดซับคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH₂) เพื่อผลิตเครื่องดื่มที่มีคาเฟอีนต่ำ
4. ได้เผยแพร่ผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ อย่างน้อย 1 ครั้ง

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 คาเฟอีน (Caffeine)

คาเฟอีน (Caffeine) คือ สารประกอบอินทรีย์ประเภทพิวรีน ((สบยช.), 2551)



รูปที่ 2 โครงสร้างคาเฟอีน

ชื่อสามัญ : 1,3,7-Trimethylxanthine หรือ 1,3,7-Trimethyl-2,6-dioxopurine

ชื่ออื่น : Caffeine, Coffeinum, Guaranine และ Methyl-theobromine

มีสูตรเคมี $C_8H_{10}O_2N_4$ มวลโมเลกุล 194.20 มีจุดหลอมเหลว (Melting point) 236 ถึง 238 องศาเซลเซียส ไม่สลายตัวในบรรยากาศปกติ ทนต่อสภาวะต่าง ๆ เช่น ทนต่อกรดและด่าง สารละลายเกลือเข้มข้น ละลายได้ดีในน้ำร้อนเป็นสารที่มีรสขม (bitter) ไม่มีกลิ่น พบได้ในพืชหลายชนิด ได้แก่ เมล็ดกาแฟ, ชา, โกโก้ และคาเฟอีนยังใช้เป็นส่วนผสมของเครื่องดื่ม คาเฟอีนที่มีสูตรโครงสร้างคล้ายคลึงกับแอดีนโนซีน (adenosine) ซึ่งเป็นสารสื่อประสาทชนิดหนึ่งในสมอง มีฤทธิ์กระตุ้นระบบประสาทส่วนกลาง มีผลทางบวกคือทำให้ร่างกายเกิดความตื่นตัวและลดความง่วงได้และมีประโยชน์มากทางยา ในสภาพที่เป็นคาเฟอีนบริสุทธิ์ มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว รวมกันเป็นปุยนุ่ม น้ำหนักเบาคล้ายปุยขนสัตว์ หรือเป็นผงสีขาว สามารถระเหิดได้ง่ายละลายได้ในสารอินทรีย์ทั่วไป

2.2 โทษของคาเฟอีน (พิพัฒน์จารุกิตต์, 2562)

เมื่อร่างกายได้รับคาเฟอีน ร่างกายจะดูดซึมคาเฟอีนเข้าสู่ร่างกายอย่างรวดเร็ว ไปตามอวัยวะและเนื้อเยื่อต่างๆ จนถึงระดับสูงสุดภายในเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจะแพร่กระจายไปตามส่วนที่เป็น

ของเหลวภายในเซลล์ของเนื้อเยื่อต่าง ๆ จะมากหรือน้อยขึ้นกับปริมาณของเหลวหรือน้ำในเนื้อเยื่อนั้น ๆ ปริมาณของคาเฟอีนจะลดลงเหลือครึ่งหนึ่งภายในเวลา 3 ชั่วโมง คาเฟอีนจะถูกดูดซึมได้อย่างรวดเร็ว หากได้รับโดยการรับประทาน อาจทำให้คลื่นไส้ อาเจียน เนื่องจากฤทธิ์ในการระคายเคืองต่อเนื้อเยื่อกระเพาะอาหาร ทำให้กระเพาะอาหารผลิต กรดออกมามากกว่าปกติ ซึ่งทำให้เกิดแผลในกระเพาะอาหารได้ง่ายขึ้น คาเฟอีนมีฤทธิ์กระตุ้นให้ร่างกายทำงานโดยออกฤทธิ์ที่ระบบประสาทส่วนกลาง ทำให้ สมองตื่นตัว รู้สึกกระปรี้กระเปร่าและนอนไม่หลับ

คาเฟอีนยังกระตุ้นการหลั่งอะดรีนาลีน (Adrenaline) ทำให้หัวใจทำงานเพิ่มขึ้น (หัวใจเต้นเร็วและแรงขึ้น) และหลอดเลือดหดตัวจึง ส่งผลให้ความดันโลหิตเพิ่มขึ้น และยังทำให้หลอดเลือดขยายตัวด้านฤทธิ์อินซูลิน (ความไวต่อ อินซูลินลดลงซึ่งส่งผลเสียต่อโรคเบาหวาน) เพิ่มการขับแคลเซียมออกทางปัสสาวะ (ส่งผลเสียต่อ โรคกระดูกพรุน) แต่เมื่อรับประทานคาเฟอีนเข้าไปจะทำให้มีการเคลื่อนไหวคล่องแคล่วขึ้น ไม่เฉื่อยชา ทำให้กล้ามเนื้อคลายตัวเกิดความรู้สึกสบาย กระชุ่มกระชวย จึงมักนิยมผสมคาเฟอีน ในเครื่องดื่มต่าง ๆ การใช้คาเฟอีนนาน ๆ ครั้ง จะมีผลมากกว่าการใช้คาเฟอีนติดต่อกันไปเป็นระยะ เวลานาน เนื่องจากเมื่อใช้เป็นประจำ ร่างกายจะสามารถปรับตัวทำให้มีสภาพดีเยี่ยม และผลของ การกระตุ้นจากการกระตุ้นจากคาเฟอีนลดน้อยลง หรือต้องเพิ่มปริมาณในการใช้มากขึ้นจึงจะ เกิดผล แต่ถ้าใช้นาน ๆ ครั้ง ร่างกายจะไม่มีโอกาสปรับตัว

คาเฟอีนจะออกฤทธิ์อย่างเต็มที่ทำให้เกิดผลเสียแก่ร่างกายได้ การรับประทานคาเฟอีนเป็นประจำ หรือเป็นจำนวนมากติดต่อกันเป็น เวลานาน ๆ อาจเกิดผลเสียต่อร่างกายภายหลัง คือเกิดอาการคลื่นไส้ ปวดศีรษะ หงุดหงิด นอน ไม่หลับ เคร่งเครียด วิตกกังวล ตกใจง่าย ซิพจรเต้นเร็ว และมีอาการมือสั่น บางครั้งอาจมีอาการ ชักเกร็งและอาเจียนได้ แต่ฤทธิ์ของคาเฟอีนจะหายไปภายใน 6 ชั่วโมง อันตรายแบบเฉียบพลันจากการใช้คาเฟอีนเกิดขึ้นได้ ถ้าใช้ปริมาณสูง โดยปริมาณ คาเฟอีนที่ทำให้มนุษย์เสียชีวิตโดยเฉียบพลัน คือ 10 กรัมต่อครั้ง ถ้าได้รับคาเฟอีนปริมาณ 50-200 มิลลิกรัมต่อวันจะไม่เกิดอันตรายแต่จะทำให้เพิ่มประสิทธิภาพของร่างกาย เช่น มีความอดทน สูง เหนื่อยช้าลง ออกกำลังกายได้นานขึ้น ประสิทธิภาพของกล้ามเนื้อดีขึ้น ทำงานได้มากขึ้น การไหลเวียนของโลหิตในสมองดีขึ้น คาเฟอีนทำให้ความดันโลหิตสูงขึ้น

คาเฟอีนมีผลต่อระบบต่าง ๆ ของร่างกาย แต่ผลและความรุนแรงที่มีต่อระบบต่าง ๆ ขึ้นกับปริมาณที่ได้รับ และการทนต่อฤทธิ์ของคาเฟอีน จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณคาเฟอีนที่ได้รับครั้งเดียวกับผลของร่างกายพบว่า ปริมาณคาเฟอีน 50-250 มิลลิกรัม จะทำให้ระดับคาเฟอีน

ในเลือดสูงประมาณ 1-2 มิลลิกรัม/ลิตร มีผลต่อการกระตุ้นระบบประสาท ทำให้สดชื่นไม่่ง่วงนอน ปริมาณคาเฟอีน ครั้งละ 200-500 มิลลิกรัม อาจทำให้ระดับคาเฟอีนในเลือดสูงเป็น 3-5 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งทำให้ปวดศีรษะ มือสั่น ประสิทธิภาพในการทำงานลดลง จากข้อมูลทางด้านพิษวิทยาพบว่า ปริมาณคาเฟอีน ครั้งละ 1,000 มิลลิกรัม จะเกิดพิษอย่างเฉียบพลัน ที่เรียกว่า “คาเฟอีนอัสซิม” ซึ่งมีอาการนอนไม่หลับ กระวนกระวาย หัวใจเต้นเร็ว ใจสั่น เบื่ออาหาร การได้รับปริมาณกาแฟ ประมาณ 150-200 มิลลิกรัม/น้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม จะทำให้สัตว์ทดลองตายไปครั้งหนึ่ง ปริมาณคาเฟอีน 5,000-10,000 มิลลิกรัม จะเป็นขนาดที่ทำให้ผู้ใหญ่เสียชีวิต และใน เด็กหรือเด็กเล็ก 100 มิลลิกรัม ต่อน้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม ซึ่งจะเท่ากับดื่มกาแฟ 75 ถ้วย ชา 150 ถ้วย เครื่องดื่มผสมคาเฟอีน 150 ขวด หรือเครื่องดื่มอัดลมประเภทโคล่า 200 กระป๋อง อย่างต่อเนื่องและรวดเร็วภายในครึ่งชั่วโมง (ยงใจยุทธ, 2546)

ซึ่งในทางปฏิบัติจะเป็นไปไม่ได้ที่คนจะดื่มในช่วงเวลาสั้น ๆ และมักจะอาเจียนออกมาเสียก่อน ดังนั้น สาเหตุการเสียชีวิตจากการได้รับคาเฟอีนเกินขนาด มักเป็นการได้รับยาที่มีคาเฟอีนเป็นส่วนผสมอยู่เข้าไปใน ปริมาณสูง ซึ่งอาจจะเป็นการจงใจฆ่า ตัวตายหรือเป็นการใช้ยาผิดโดยบุคลากรทางการแพทย์โดยเฉพาะการฉีดยา ส่วนในเด็กมันเป็นการกินเข้าไปโดยรู้เท่าไม่ถึงการณ์ แต่บางรายอาจรอดชีวิตได้แม้จะได้รับในปริมาณที่มากกว่านี้ พบว่า มีการแพ้คาเฟอีนเกิดขึ้นได้แต่อุบัติเหตุของการแพ้คาเฟอีนจะต่ำมาก ผู้ที่แพ้คาเฟอีนจะมี อาการผื่นแดงคล้ายลมพิษ คัน ผิวหนังร้อนแดง อาการเหล่านี้แก้ไขได้โดยรับประทานยา หรือเครื่องดื่มที่มีคาเฟอีน คณะกรรมการอาหารและยาได้มีการประชุมมีความเห็นว่า การบริโภคเครื่องดื่มที่มีคาเฟอีนมากเกินไปอาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพ

2.3 เครื่องดื่มคาเฟอีน (Caffeinated Beverages)

ผู้บริโภคส่วนใหญ่จะไม่ทราบปริมาณในการบริโภคคาเฟอีนในแต่ละวันและไม่ทราบด้วยว่า อาหารหรือเครื่องดื่มที่บริโภคเข้าไปในแต่ละมือนั้นมีคาเฟอีนหรือไม่ยกเว้นแต่เป็นอาหารที่มีความเข้มข้นในปริมาณคาเฟอีนที่มีอยู่ในอาหารประเภทนั้น ๆ เช่น กาแฟหรือชา เป็นต้น ในประเทศไทยก็ ยังไม่มีข้อมูลเกี่ยวกับการบริโภคต่อวันในคนไทยกลุ่มช่วงอายุต่าง ๆ ซึ่งจะต้องมีการทำการสำรวจ ข้อมูลต่าง ๆ เหล่านี้สำหรับใช้เป็นข้อมูลในการบริหารจัดการความเสี่ยงของอาหารนั้น ๆ ให้ความปลอดภัยมากขึ้นนอกจากนี้จากการศึกษาการได้รับสารคาเฟอีนจากผลิตภัณฑ์ที่มีคาเฟอีนที่วางจำหน่ายในประเทศ ได้ตั้งสรุปในตารางที่ 1 (Nestle, 2566)

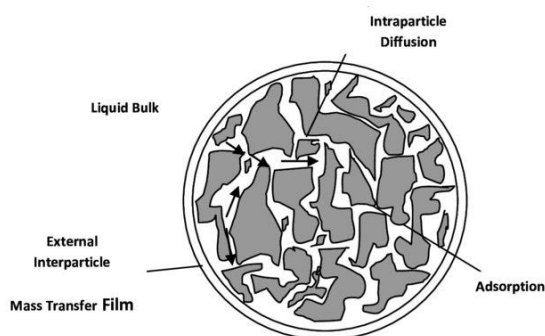
ตารางที่ 1 แสดงปริมาณเครื่องดื่มคาเฟอีน

เครื่องดื่ม	ปริมาณคาเฟอีน(มิลลิกรัมต่อ100 มิลลิลิตร)
กาแฟ	250-417
น้ำชา	6-70
ช็อกโกแลต	10-45
น้ำอัดลม	23-32
เครื่องดื่มชูกำลัง	19-31

2.4 การดูดซับ (Adsorption) (นพิตา วิทยุธีระนันท์, 2556)

การดูดซับ (Adsorption) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารดูดซับ (Adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารดูดซับ (Adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิว (Surface free energy) ต่ำจะถูกดูดซับได้ แต่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ กระบวนการดูดซับเกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างสารดูดซับกับสารดูดซับ การดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (Interface) โดยกระบวนการดูดซับจะเป็นถ่ายโอนจากของไหลจำนวนมากไปยังวัสดุดูดซับโดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ และเป็นวัฏภาคคายความร้อน โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกาะอยู่บนผิวหน้าของ ของแข็งของ สารดูดซับ มีขั้นตอนดังนี้

1. ขั้นตอนการถ่ายโอนมวล: การถ่ายโอนมวลจากของเหลว (Liquid Bulk) จำนวนมากไปยังพื้นผิวของอนุภาคดูดซับผ่านชั้นขอบเขตรอบอนุภาค (Mass Transfer Film)
2. ขั้นตอนการแพร่: การแพร่กระจายภายในผ่านรูของวัสดุดูดซับ
3. ขั้นตอนการดูดซับ: การดูดซับลงบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับ เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนและเกิดพันธะไฮโดรเจนดัง (El-Naas and Alhaija, 2013) รูปที่ 3



รูปที่ 3 ขั้นตอนในกระบวนการดูดซับ

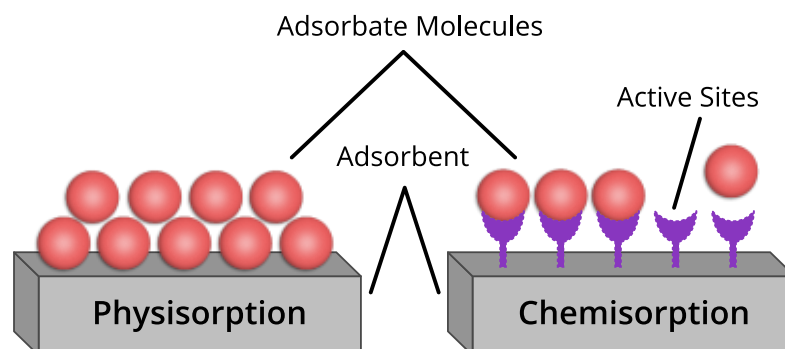
ดังนั้นการดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของ สารดูดซับ การดูดซับบนผิวของแข็ง แบ่งออกได้ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุลเป็น 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี ดังรูปที่ 4 (Team, 2022)

2.4.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) อาศัยแรงดึงดูดที่ไพ่อ่อน ๆ เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) แรงดึงดูดระหว่างสารที่อยู่ในช่องเคลือบกับสารดูดซับมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารในช่องเคลือบกับของเหลว ทำให้สารที่อยู่ในช่องเคลือบเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทนการดูดซับทางกายภาพ ไม่มีแรงกระตุ้น (Activation energy) มาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อย การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ง่ายและการดูดซับเกิดขึ้นกันได้หลายชั้น (Multilayer) โดยแต่ละชั้นจะซ้อนทับกันอยู่เหนือชั้นที่เกิดขึ้นก่อน โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร และเกิดขึ้นได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งในงานวิจัยนี้เกิดการดูดซับทางกายภาพ

2.4.2 การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากตัวถูกดูดซับเดิม คือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมขึ้นใหม่โดยมีพันธะเคมีที่แข็งแรง แรงที่ใช้ดูดซับเป็นพันธะโคเวเลนต์ มักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับ มีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงการกำจัด ตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ยาก และการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว



รูปที่ 4 การดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ

2.5 วัสดุรูพรุน (Porous Material)

เป็นวัสดุรูพรุน (Porous Materials) หรืออาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าตัวคัดแยกโมเลกุล (Molecular sieve) ได้มีการนำวัสดุรูพรุนมาใช้ประโยชน์มากมายหลายด้าน โดยนอกเหนือจากการใช้เพื่อเป็นตัวคัดแยกโมเลกุลแล้ววัสดุรูพรุนยังสามารถนำไปใช้ในวัตถุประสงค์ที่แตกต่างจากการเป็นตัววัดขนาดของโมเลกุลเช่น ตัวเร่ง สารดูดซับ เซ็นเซอร์ (รุ่งโรจน์ชัยพร, 2554)

วัสดุรูพรุนสามารถแบ่งได้ตามขนาดของรูพรุนตามนิยามของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and Applied Chemistry) หรือที่มีชื่อย่อเรียกว่า IUPAC โดยจัดแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

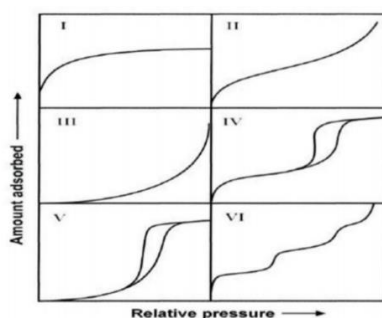
1. ไมโครพอร์รัส (Microporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
2. มีโซพอร์รัส (Mesoporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2 – 50 นาโนเมตร
3. แมคโครพอร์รัส (Macroporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 นาโนเมตรขึ้นไป

นอกจากนี้วัสดุที่มีรูพรุนยังสามารถจำแนกโดยอาศัยสมบัติการดูดซับของวัสดุ ซึ่งรูปร่างของไอโซเทิร์ม (Isotherm) ของการดูดซับเชิงกายภาพมีหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับธรรมชาติของวัสดุที่มีรูพรุนชนิดนั้น ๆ โดยไอโซเทิร์มของการดูดซับเชิงกายภาพ จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อย (P) ของแก๊สและปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุนที่จุดสมดุลเมื่ออุณหภูมิคงที่ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับมีค่าต่ำกว่าจุดวิกฤติของสาร ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับในรูพรุนเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนระหว่างความดันย่อยที่สมดุลต่อความดันแก๊สเริ่มต้น (P_0) หรือความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ที่มีค่าเพิ่มขึ้น โดยปริมาณการดูดซับมีค่าตั้งแต่ 0 ที่ P/P_0 มีค่าเท่ากับ 0 จนกระทั่งมีค่าอนันต์ (Infinity) เมื่อ P/P_0 มีค่าเท่ากับ 1 ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้มุมสัมผัส (Contact angle) ของแก๊สที่ควบแน่นในรูพรุนของตัวดูดซับ

มีค่าเท่ากับ 0 ซึ่งหมายความว่าพื้นผิวของตัวดูดซับเปียกอย่างสมบูรณ์ ถ้ามุมสัมผัสมีค่า มากกว่า 0 จะหมายถึงภาวะที่ทำให้แก๊สที่ควบแน่นกลายเป็นหยดของเหลว ดังนั้นภาวะที่จะทำให้เกิดชั้นของแก๊สที่ถูกควบแน่นจึงจำกัดที่ P/P_0 เท่ากับ 1 โดยการแบ่งประเภทไอโซเทิร์มของการดูดซับตามการจำแนกมาตรฐาน IUPAC สามารถแบ่งออกเป็น 6 ประเภท ดังรูปที่ 5 ดังนี้ไอโซเทิร์มแบบ I เป็นลักษณะของตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous material) ซึ่งที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ไอโซเทิร์มจะมีลักษณะชันมากหลังจากนั้นปริมาณการดูดซับจะคงที่เนื่องจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่มี รูพรุนถูกปกคลุมจนเต็มด้วยตัวถูกดูดซับ เรียกว่า การดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) หรือการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir type adsorption)

- ไอโซเทิร์มแบบ II แสดงถึงการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) ภายหลังจากการดูดซับแบบชั้นเดียว และจะก่อให้เกิดการควบแน่นเมื่อความดันสัมพัทธ์ $P/P_0 = 1$
- ไอโซเทิร์มแบบ III และ V แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดูดซับเมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าสูง แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาอย่างอ่อน (Weak interaction) ระหว่างวัสดุที่มีรูพรุนและตัวถูกดูดซับ
- ไอโซเทิร์มแบบ VI แสดงให้เห็นถึงการดูดซับแบบหลายๆ ชั้นที่แยกจากกันซึ่งพบในวัสดุที่มีรูพรุนที่มีการกระจายขนาดรูพรุนหลายขนาด (Multimodal pore distribution)
- ไอโซเทิร์มแบบ IV และ V แสดงการเกิดวงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ของรูพรุนขนาดกลาง

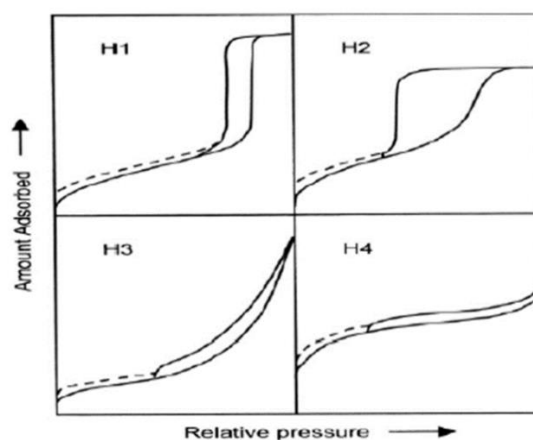
ปรากฏการณ์นี้เกิดจากการควบแน่นของตัวดูดซับภายในรูพรุนของวัสดุซึ่งมีลักษณะเหมือนการควบแน่นในหลอดแคปิลารี (Capillary condensation) เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่ามากกว่าความดันสัมพัทธ์ ณ จุดที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว รูปร่างของวงฮิสเทอรีซิสมีความสัมพันธ์กับรูปร่างของรูพรุนในวัสดุ



รูปที่ 5 การจำแนกประเภทของไอโซเทิร์มตามมาตรฐาน IUPAC

ขนาดและโครงสร้างของรูพรุนของวัสดุมีอิทธิพลต่อปริมาณและกักเก็บตัวถูกดูดซับ พฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดภายในรูพรุนมีลักษณะเหมือนการควบแน่นในหลอดแคปิลารี เมื่อความดันสัมพัทธ์ มีค่ามากกว่าความดันสัมพัทธ์ ณ จุดที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ทำให้ภายในรูพรุนเต็มไปด้วยตัวถูกดูดซับจนกระทั่งเข้าสู่จุดสมดุล เมื่อลดความดันลงพบว่าปริมาณการดูดซับขณะเกิดการคายมีค่าสูงกว่าขั้นตอนการดูดซับ ณ ที่ความดันสัมพัทธ์เดียวกันดังแสดงในไอโซเทิร์มแบบ IV และ V ดังรูปที่ 5 ก่อให้เกิดวงฮิสเทอรีซิสซึ่งสัมพันธ์กับรูพรุนรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง IUPAC จำแนก รูพรุนรูพรุนตามลักษณะของวงฮิสเทอรีซิสได้เป็น 4 ประเภท ดังรูปที่ 6

- H1 แสดงถึงวัสดุที่มีรูพรุนลักษณะเป็นทรงกระบอก (Cylindrical pores) หรือเกิดจากการรวมกันของรูพรุนลักษณะทรงกลมอย่างเป็นระเบียบ
- H2 แสดงถึงวัสดุที่มีการกระจายขนาดรูพรุนและรูพรุนที่ไม่ค่อยเป็นระเบียบ ซึ่งรูพรุนมีลักษณะเหมือนกับคอขวด (Bottleneck)
- H3 แสดงถึงรูพรุนที่มีลักษณะเหมือนร่องเป็นแนวยาว (Slit-shaped pores) นอกจากนี้ เส้นโค้งการคายของฮิสเทอรีซิส H3 ยังมีความลาดชัน เนื่องจากปรากฏการณ์ ความต้านทานแรงดึง (Tensile strength effect)
- H4 แสดงถึงรูพรุนที่มีลักษณะเหมือนร่องแคบเป็นแนวยาว(นพิตา ทิญชี่ระนันท์, 2556)



รูปที่ 6 การจำแนกลักษณะของวงฮิสเทอรีซิสตามมาตรฐาน IUPAC

2.5.1 วัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous silica)

จากที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามศึกษาการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลดข้อจำกัดการถ่ายโอนมวล (Mass transfer limitation) โดยวัสดุชนิดใหม่ที่ถูกคิดค้นและพัฒนาต่อมาอย่างกว้างขวาง คือวัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา เช่น MCM-41 MCM-48 MCM-50 SBA-15 SBA16 และ HMS ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 600-1300 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-17 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุนในช่วง 0.8-1.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของมีโซพอร์ซิลิกาขึ้นกับภาวะการสังเคราะห์ ได้แก่ สภาพกรด-เบส(pH)ชนิดของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้างสัดส่วนขององค์ประกอบอนุหภูมิและเวลาการเตรียมวัสดุมีโซพอร์ซิลิกาใช้วิธีโซล-เจล โดยใช้สารกำหนดโครงสร้างเป็นตัวกำหนดขนาดและโครงสร้างรูพรุน การสังเคราะห์จำเป็นต้องทำในภาวะที่เหมาะสมโดยเริ่มจากการละลายสารกำหนดโครงสร้างในตัวทำละลายที่มีขั้วซึ่งน้ำเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้มากที่สุด โดยโมเลกุลของน้ำจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ล้อมรอบโมเลกุลสารกำหนดโครงสร้างก่อให้เกิดการจัดเรียงเป็นไมเซลล์ จากนั้นเติมสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งเป็นโครงสร้างหลักซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) กับน้ำเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต(Silicate oligomers) โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้ว จากนั้นจึงการประกอบตัวเอง (Self-assembly) กลายเป็นโครงข่ายผ่านการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation)ของโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจนเกิดเป็นมีโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล (Gel) การเติมกรดหรือเบสในระบบช่วยเร่งอัตราการเกิด ไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของซิลิกาเมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง (Dry) และเผา (Calcine) ที่อุณหภูมิสูงหรือสกัดด้วยสารละลาย สารกำหนดโครงสร้าง สารอินทรีย์อื่น รวมทั้งไอออนบวกและลบที่ไม่เสถียรจะสลายตัว จึงเกิดรูพรุนในโครงสร้างของซิลิกา (อยู่สฤติย์, 2559)

2.5.1.1 ส่วนประกอบในการเตรียมวัสดุชนิดมีโซพอร์ซิลิกา

การสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาใช้วิธีโซล-เจลร่วมกับการบ่มแบบไฮโดรเทอร์มัล (Hydro thermal treatment) โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญ ดังนี้

1) สารตั้งต้น/แหล่งซิลิกา (Silica precursor/source) ซึ่งเป็นโครงสร้างและองค์ประกอบหลักที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์ซิลิกา นิยมใช้แอลคอกซีไซเลน (alkoxysilanes) เช่น เตตระเมทิลออร์โธซิลิเกต (Tetramethyl orthosilicate; TMOS) เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS) เป็นต้น เนื่องจากมีความบริสุทธิ์สูงและการเกิดการไฮโดรไลส์ (Hydrolyze) ด้วยน้ำได้ง่าย

2) กรดหรือเบส (Acid or Base) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของซิลิกาตั้งต้น เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นต้น

3) ตัวทำละลาย (Solvent) ใช้เป็นตัวทำละลายของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้างซึ่งนิยมใช้น้ำและเอทานอล เนื่องจากความมีขั้วภายในโมเลกุลที่สูง (High polarity) ในบางงานวิจัยใช้เตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลายเพื่อเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาที่มีลักษณะเป็นคอมพอสิตกับ พอลิเมอร์

4) สารกำหนดโครงสร้าง (Structure-directing agent) ซึ่งส่วนใหญ่เป็น สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ณ ความเข้มข้นและภาวะที่เหมาะสมหนึ่งๆ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะก่อตัว เป็นไมเซลล์ และจัดเรียงตัวเป็นแม่แบบ (Template) สำหรับโครงสร้างซิลิกาตั้งต้นชนิดและโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดโครงสร้างรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวเชิงพหุขั้วสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่

4.1) สารลดแรงตึงผิวประจุบวก (Cationic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุบวกเกิดขึ้น เช่น ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Cetyltrimethylammonium chloride, CTAC) และ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) จุดเด่นของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ คือ สมบัติการละลายน้ำที่ดี อุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ (Critical micelle temperature) สูง และสามารถนำไปใช้ร่วมกับตัวทำละลายหรือสารละลายที่เป็นกรดและเบสได้อย่างดีมีพิษสูงจึงจำเป็นต้องมีการควบคุมปริมาณและสัดส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อสารลดแรงตึงผิวในภาวะที่เหมาะสม

4.2) สารลดแรงตึงผิวประจุลบ (Anionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุลบเกิดขึ้น เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (Sodium dodecyl sulfonate) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulphate) อย่างไรก็ตามสารลดแรงตึงผิวประจุลบไม่นิยมนำมาใช้เป็นสารกำหนดโครงสร้างเนื่องจากอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับซิลิกา ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวประจุบวกชนิดอื่น ๆ (Co-structure directing agent) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้างรูพรุนและขนาดรูพรุนของวัสดุแบบมีโซพอร์

4.3) สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ (Nonionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ละลายในน้ำจะไม่แตกตัวเป็นประจุเกิดขึ้น สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากราคาถูกเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมค่อนข้างต่ำย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และอุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ไม่สูงมากเมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่นๆ ตัวอย่างสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มนี้ที่ได้รับความนิยมเลือกใช้เป็นแม่แบบ ได้แก่ บล็อกโคพอลิเมอร์ (Block co-polymers) เช่น พลูโรนิค พี123 (Pluronic P123) และเอมีนปฐมภูมิ เช่น โดเดซิลเอมีน (Dodecylamine, DDA) (อยู่สถิตย์, 2559)

2.5.1.2 การเตรียมวัสดุมีโซพอร์ซิลิกา

กระบวนการสังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์ซิลิกาประกอบด้วย 3 ขั้นตอนดังนี้

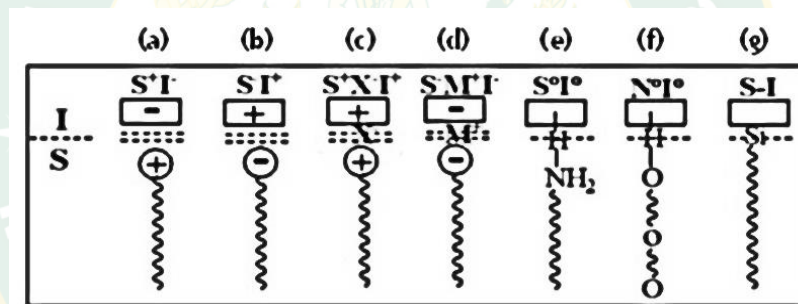
- เคมีไมเซลล์ (Micelle chemistry)
- กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)
- การอบแห้ง และการเผาที่อุณหภูมิสูง (Drying and calcination)

1) เคมีไมเซลล์

เริ่มจากการนำสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือ เอทานอล สารละลายกรดหรือเบส ซึ่งโครงสร้างของวัสดุมีโซพอร์จะขึ้นกับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นต่ำโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะมีการกระจายเป็นโมเลกุลเดี่ยว (Monomolecules) เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น บริเวณส่วนหัวของไมเซลล์ซึ่งมีสภาพชอบน้ำจะเกาะกันเป็นกลุ่มในสารละลายตัวกลางพร้อมเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มี สภาพขั้วด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุ (Electrostatic interaction) สำหรับสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุ หรือพันธะไฮโดรเจนสำหรับสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุส่งผลให้เกิดเป็นไมเซลล์และรวมตัวกันผ่านการประกอบตัวเองจนเหนียวนำไปมีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างมีโซพอร์รูปแบบต่างๆ ซึ่งความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวที่ทำให้ โมเลกุลเดี่ยวเกิดการก่อตัวเป็นรูปร่าง ไมเซลล์นั้นเรียกว่า ความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ (Critical micelle concentration, CMC) นอกจากนี้ลักษณะการจัดเรียงตัวของไมเซลล์ ยังขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น สภาพกรด-เบส อุณหภูมิ และธรรมชาติของสารกำหนดโครงสร้าง

2) กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

ในขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล เริ่มจากสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งเป็นโครงสร้างหลักซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต โดยโมเลกุลของซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์ผ่านแรงดูระหว่างประจุหรือพันธะไฮโดรเจน ขึ้นอยู่กับชนิดของสารกำหนดโครงสร้างและความเป็นกรดเบสของสารละลายที่ใช้เป็นตัวทำละลาย ดังแสดงในรูปที่ 7 จากนั้นโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นและรวมตัวกันกลายเป็นโครงข่ายล้อมรอบ ไมเซลล์ของสารกำหนดโครงสร้างนั้น พร้อมกับเกิดการขยายขนาดโครงสร้างผ่านกลไกการควบแน่นซึ่งเป็นวัฏภาคที่มีสมบัติระหว่างของแข็งกับของเหลวโดยกระบวนการสังเคราะห์ในขั้นตอนนี้อาจใช้กรดและเบส อนินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น



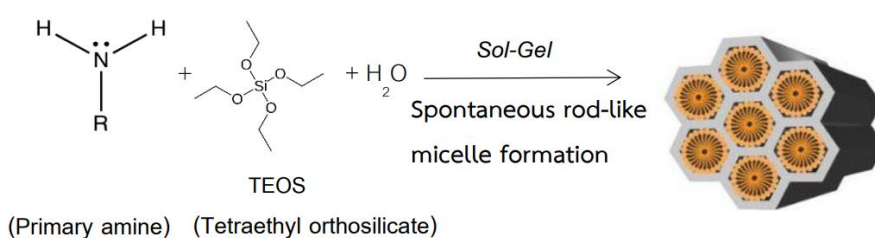
รูปที่ 7 รูปแบบอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา (S) กับสารกำหนดโครงสร้าง (S, N) ชนิดต่าง ๆ โดยเกิดผ่าน (a-d) อันตรกิริยาระหว่างประจุ (e, f) พันธะไฮโดรเจน และ (f) พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond)

3) การอบแห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูง (Drying and calcination)

ขั้นตอนต่อมาเป็นการกำจัดน้ำหรือตัวทำละลายที่อยู่ระหว่างชั้นเจลและไมเซลล์ด้วยการอบให้ความร้อนในภาวะที่เหมาะสม เพื่อให้ตัวทำละลายที่อยู่ในโครงข่ายถูกระเหยออกไปและขั้นตอนสุดท้ายเป็นขั้นตอนการเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง ซึ่งความร้อนจากการเผามีส่วนช่วยกำจัดสารกำหนดโครงสร้างรวมทั้งไอออนบวกและลบที่ไม่เสถียร ส่งผลให้เกิดรูพรุนขึ้นภายในโครงข่ายของวัสดุ

2.5.1.3 สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐมภูมิ

สารกำหนดโครงสร้างชนิดเอมีนปฐมภูมิ (Primary amine) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีเกิดจากหมู่แอลคิล (Alkyl) เข้าแทนที่ไฮโดรเจนในโมเลกุลของแอมโมเนีย ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชัน คือ หมู่อะมิโน ($-NH_2$) ซึ่งสามารถเขียนสูตรเคมีทั่วไป คือ $R-NH_2$ ซึ่งเอมีนปฐมภูมิสามารถละลายได้ในน้ำและตัวทำละลายที่มีขั้ว สารละลายของเอมีนในน้ำมีสมบัติเป็นเบส เนื่องจากไนโตรเจนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวซึ่งรับโปรตอนจากน้ำได้เกิดเป็นแอลคิลแอมโมเนียมไอออน (Alkyl ammonium ion) $[RNH_3]^+$ และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) นอกจากนี้ ภายในโครงสร้างของเอมีนปฐมภูมียังประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) และไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) เมื่อนำมาละลายในสารละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล ส่วนหัว (Head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของไมเซลล์จะเกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับสารละลายที่มีสภาพขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ก่อตัวเป็นรูปร่างของไมเซลล์ผ่านการประกอบตัวเอง ดังแสดงในรูปที่ 8 ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มเป็นรูปทรงกลม ทรงกลมรีหรือทรงกระบอกขึ้นกับความเข้มข้นของสารกำหนดโครงสร้างหรือสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

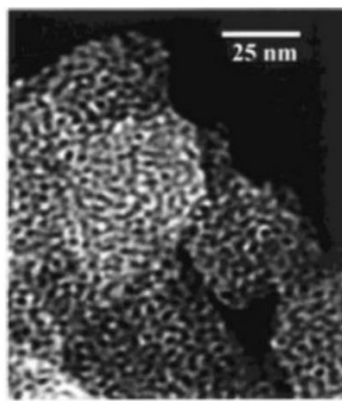


รูปที่ 8 แผนภาพการประกอบตัวเองของสารเอมีนปฐมภูมิในตัวทำละลายที่มีขั้ว

2.5.2 เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (Hexagonal mesoporous silica, HMS)

เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาเป็นมีโซพอร์ซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอลและรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอน ดังแสดงในรูปที่ 9 ซึ่งส่งเสริมการแพร่ภายในรูพรุนผนังซิลิกาของ HMS ค่อนข้างหนาจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง การเตรียม HMS จะใช้เอมีนปฐมภูมิที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวเป็นสารกำหนดโครงสร้างในภาวะที่เป็นกลาง โดยโมเลกุลเอมีนปฐมภูมิจะรวมกันเป็นไมเซลล์และเกิดอันตรกิริยากับไฮโดรไลส์ซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจน ดังนั้นจึงสามารถกำจัดสารกำหนดโครงสร้างด้วยวิธีการสกัดด้วยเอทานอล สารละลายกรดในน้ำและสารละลายกรดในเอทานอล HMS สามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้

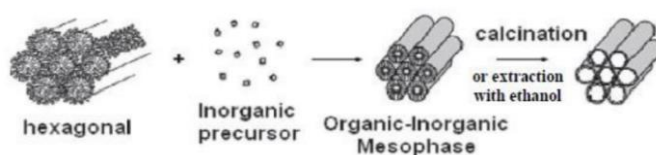
พื้นผิวรูพรุนของ HMS นั้นปกคลุมไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจึงสามารถดัดแปรพื้นผิวรูพรุนของ HMS ด้วย หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ได้ง่ายเป็นผลให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของวัสดุเปลี่ยนแปลงไปจึงสามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ



รูปที่ 9 รูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอนของ HMS

2.5.2.1 การสังเคราะห์ HMS

เริ่มจากการนำเอมีนปฐุมภูมิซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างละลายในตัวทำละลายที่ขี้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล จากนั้นส่วนหัว (Head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของเอมีนปฐุมภูมิจะเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขี้วผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ก่อตัวเป็นไมเซลล์มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอลผ่านการประกอบตัวเอง จากนั้นเติม TEOS ที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งจะถูกไฮโดรไลส์ด้วยน้ำกลายเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้วผ่านพันธะไฮโดรเจน จากนั้นโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดการควบแน่นกันเป็นผนัง ซิลิกาล้อมรอบไมเซลล์ของเอมีนปฐุมภูมิ เกิดเป็นมิโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจลเมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง แล้วทำการกำจัดเอมีนปฐุมภูมิ ด้วยเผาที่อุณหภูมิสูง หรือสกัดออกด้วยเอทานอลโดยการทำรีฟลักซ์ สำหรับ HMS นั้นวิธีการสกัดด้วยเอทานอลนั้นจะส่งผลให้ HMS มีสมบัติที่ดีกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้โครงสร้างของ HMS เกิดการพังทลายไปบางส่วนทำให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีค่าลดลงดังรูปที่ 10

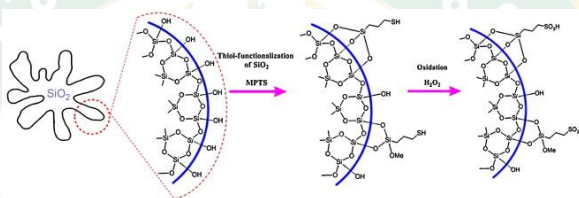


รูปที่ 10 แผนภาพกลไกการเกิด HMS

2.5.2.2 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกา

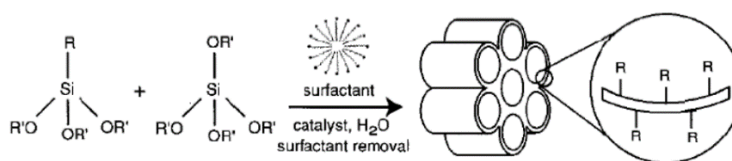
มีโซพอร์ซิลิกามีพื้นผิวที่สูงและพื้นผิวถูกปกคลุมไปด้วยหมู่ไฮลานอลจึงสามารถดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวรูพรุนของมีโซพอร์ซิลิกาให้มีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งาน นอกจากนี้การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ส่งผลให้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุเปลี่ยนไป โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์สามารถทำได้ 2 วิธี ได้แก่

(1) วิธีทางอ้อม (Indirect method) หรือการต่อติดเชิงเคมี (Chemical grafting) เป็นการนำมีโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลเลชัน (Silylation) กับไตรแอลคอกซีไฮเลน (trialkoxysilanes) หรือคลอโรไฮเลน (Chlorosilanes) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการในสภาวะรีฟลักซ์ (Reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น โทลูอีน ดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยการต่อติดเชิงเคมี

(2) วิธีทางตรง (Direct method) หรือการควบแน่นร่วม รูปที่ 12 เป็นการผสมไฮเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการพร้อมกับสารตั้งต้นซิลิกาหลักในขั้นตอนเดียวเพื่อให้เกิดการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิกาและการดัดแปรพื้นผิวพร้อมกันดังรูปที่ 12

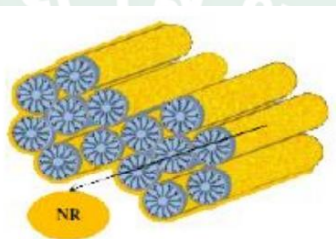


รูปที่ 12 การดัดแปรพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาด้วยการควบแน่นร่วม

2.5.3 คอมพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์/มีโซพอร์ซิลิกา (Nuntang et al., 2014)

การสังเคราะห์คอมพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์/มีโซพอร์ซิลิกายังคงได้รับการศึกษาอย่างต่อเนื่องเพราะพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาถูกปกคลุมด้วยหมู่ไฮลานอลจำนวนมาก ถึงแม้จะผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่อินทรีย์แล้วก็ตามยังมีหมู่ไฮลานอลที่เหลือในมีโซพอร์ซิลิกาส่งผลให้เกิดการดูดซับน้ำและความชื้นได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพของการใช้งานลดลง เมื่อเร็ว ๆ นี้มีงานวิจัยที่ศึกษาการ

สังเคราะห์ คอมพอสิตของยางธรรมชาติกับมีโซพอร์ซิลิกาผ่านวิธีอินซิทูลโซล-เจล (In situ sol-gel method) ดังรูปที่ 13 เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำและมีสภาพขี้เข้ากับ TEOS ได้ดีซึ่งจากการศึกษาพบว่า วัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาที่ได้นั้นมีพื้นที่ผิวสูง ปริมาตรรูพรุนสูง และสภาพชอบน้ำลดลง นอกจากนี้เมื่อนำวัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกามาตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3H$) สามารถนำไปประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ของกรดอินทรีย์กับเอทานอล โดยมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่ามีโซพอร์ซิลิกาตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ซัลโฟนิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้กับสารตั้งต้นกรดอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และมีสภาพขี้เข้า



รูปที่ 13 วัสดุคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา

2.6 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาการพัฒนาตัวดูดซับสำหรับประยุกต์ใช้ในการกำจัดคาเฟอีนในสารละลาย พบว่ามีตัวดูดซับ 3 ชนิด ที่มีการรายงานผลการนำไปประยุกต์ใช้ ได้แก่ 1. วัสดุคาร์บอน 2. พอลิเมอร์เรซิน และ 3. มีโซพอร์ซิลิกา ซึ่งมีการรายงานเกี่ยวกับการสังเคราะห์ วิเคราะห์ลักษณะสมบัติ และการประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับ ดังนี้

ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอน (Ptaszowska-Koniarz et al., 2018) เพื่อประยุกต์ใช้ในการดูดซับคาเฟอีน เตรียมโดยใช้ไซเรโซซินอล (Resocinol) เป็นแหล่งคาร์บอน ปรับสภาพสารละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ให้ pH = 5.3 หยดฟอร์มัลดีไฮด์เพื่อใช้เป็นแหล่งเอมีน ทำการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะไนโตรเจน (N_2) จากงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณหมู่เอมีนในวัสดุคาร์บอน จะส่งผลให้วัสดุมีประสิทธิภาพการดูดซับได้ดีขึ้นซึ่งวัสดุที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ $426 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดรูพรุน 119.1 \AA ปริมาตรรูพรุน $0.076 \text{ cm}^3/\text{g}$ และมีประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ที่คาเฟอีน 107.0 mg/g

การปรับปรุงวัสดุพอลิเมอร์เรซินที่เป็นแมคโครพอร์ส (MARs) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดคาเฟอีนในสารละลาย (Liu et al., 2012) ปรับปรุงโครงสร้างโดยแซ็คโคลอโรมีเทน โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซิงค์คลอไรด์ จะได้หมู่เอทิลีนคลอไรด์ที่ง่ายต่อการเพิ่มหมู่เอมีนในวัสดุจากนั้นเติมไตรเอทิลีนเตตระเอมีนเพื่อเป็นแหล่งของหมู่เอมีน พบว่าพอลิเมอร์เรซินที่ผ่านการปรับปรุง มีลักษณะสมบัติคือ พื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ $710.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดรูพรุน 82 \AA ปริมาตรรูพรุน $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ และมีประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีน เท่ากับ 82 mg/g นอกจากนี้ในงานวิจัยศึกษาระบบการดูดซับคาเฟอีนโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการดูดซับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิส่งผลต่อค่าประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนลดลง แสดงว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน อย่างไรก็ตามวัสดุพอลิเมอร์เรซินชนิดนี้ ยังมีข้อด้อย คือ มีความเปราะแตกหักง่ายเมื่อผ่านการใช้งานในการดูดซับส่งผลต่อประสิทธิภาพการใช้อำนาจของวัสดุที่ลดลง

จากงานวิจัยของ (Guicen, 2014) สังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์ซิลิกาปรับปรุงพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน SBA-15-NH₂ และประยุกต์ใช้สำหรับการดูดซับคาเฟอีนในสารละลาย พบว่า SBA-15-NH₂ ที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ $630\text{-}1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดรูพรุน $46\text{-}300 \text{ \AA}$ ปริมาตรรูพรุน $0.6\text{-}1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ และจากการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโดย epigallocatechin gallate (EGCG) พบว่า SBA-15-NH₂ มีค่าประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนอยู่ที่ 15 mg/g

งานวิจัย (Nuntang et al., 2014) สังเคราะห์วัสดุคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและมีโซพอร์ซิลิกา (NR/HMS) ซึ่งวัสดุที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติความพรุนตัวที่สูง ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ $955 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดรูพรุน 28 \AA ปริมาตรรูพรุน $2.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ และแสดงสภาพไม่ชอบน้ำ ซึ่งในงานวิจัยต่อเนื่องของ (Yousatit et al., 2020) นำวัสดุชนิดนี้มาปรับปรุงคุณสมบัติ โดยนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์เซชัน (Carbonization) ในสภาวะแก๊สเฉื่อย เพื่อสังเคราะห์เป็นวัสดุมีโซพอร์คาร์บอนซิลิกา (MCS) ซึ่งแสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดรูพรุน 21.7 \AA ปริมาตรรูพรุน $1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ และวัสดุชนิดนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับยาไดโคลฟีแนค โซเดียม (Diclofenac Sodium)

จากการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้องของ (Khumho et al., 2021a) มีการดัดแปรวัสดุ natural rubber (NR) and wormhole-like mesostructured silica (WMS) ด้วยหมู่เอมีน คือ อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซีซิลาน (aminopropyltrimethoxysilane : APS) และประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับกรดโคลิไฟบริก (Clofibric Acid : CFA) ในสารละลาย พบว่าวัสดุที่เตรียมได้ มีลักษณะสมบัติ คือค่า

พื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 115-492 m²/g ปริมาตรรูพรุน 0.14-1.34 cm³/g และแสดงความสามารถในการดูดซับ CFA อยู่ที่ 6.29 mg/g และได้ทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติของวัสดุที่ประเภทต่าง ๆ ดังตารางที่ 2 (Quintero-Jaramillo et al., 2021)

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับวัสดุกลุ่มต่าง ๆ

วัสดุ	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	ประสิทธิภาพการดูดซับ (mg/g)
Organic (Carbon base)	1100	1961.3
Inorganic (Bentonite)	64.31	42.5
Composite (MgAl-LDH/biochar)	46.43	26.2

บทที่ 3

อุปกรณ์และขั้นตอนวิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้จัดเตรียมสารเคมีและวัสดุตั้งตาราง 3 เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลองหรือใช้ในการสังเคราะห์สารต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 3 สารเคมี

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	Assay	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1	ยางธรรมชาติ (NR)	-	-	ไทย
2	คอปเปอร์อะซิเตต มอนอไฮเดรต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	99	LOBA Chemie	อินเดีย
3	(3-อะมิโนโพรพิล)ไตรเอทอกซี ไซเลน ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$)	99	Merck	เยอรมนี
4	เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	98	RCI Labscan	ไทย
5	เตตระไฮโดรฟลูออเรน ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)	99.8	RCI Labscan	ไทย
6	เตตระเอทิล อโทซิลิเกต ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)	99	Merck	เยอรมนี
7	โตเดซิลลามีน ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$)	98.0	Merck	เยอรมนี

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการจัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์ที่สำคัญตั้งตาราง 3 เพื่อใช้ในการทดลอง เช่น การเตรียมสารละลาย การสังเคราะห์สารเคมี การศึกษาคุณสมบัติของวัสดุและการดูดซับคาเฟอีน

ตารางที่ 4 เครื่องมือและอุปกรณ์

ลำดับ	ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1	เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กและให้ความร้อน	IKA CMAG HS7	เยอรมนี
2	เตาอบ	Memmert UN30	เยอรมนี
3	เครื่องยูวี - วิสซิเบล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์	JASCOV-730	อังกฤษ
4	เครื่องชั่งวิเคราะห์ที่ตำแหน่ง	METTLER TOLEDO ML 3002	สวิสเซอร์แลนด์
5	เครื่องกรองสูญญากาศ	Lab companion VE-11	เกาหลี
6	เครื่อง ฟลูออโรสเปกโตรมิเตอร์อินฟราเรด	PerkinElmer	อังกฤษ
	สเปกโตรมิเตอร์	Spectrum One	
7	เครื่อง เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์	BRUKER M4 TORNADO plus	เยอรมนี
8	เครื่อง เอกซ์เรย์ดิฟเฟรคโทรมิเตอร์	Empyrian 3 Panalytical	เนเธอร์แลนด์
9	เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer	3P Micro 300	เดนมาร์ก
10	กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning electron microscope (SEM)	TESCAN VEGA3	สาธารณรัฐเช็ก
11	กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy (TEM)	JEOL JEM-2100 Plus	ญี่ปุ่น

3.3 การเตรียมวัสดุดูดซับ

3.3.1 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Mesoporous carbon/silica, MCS)

การสังเคราะห์วัสดุ MCS เตรียมโดยการประยุกต์นำเอาวัสดุคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติ/มีโซพอร์สซิลิกา (NR/HMS) มาผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิสูง (Yousatit et al., 2020)

ซึ่งการสังเคราะห์วัสดุ NR/HMS เตรียมได้โดยนำยางแท่ง (STR5L) ที่ผ่านการตัดเป็นชิ้นเล็กมาผสมกับเตตระเอทิล ออโทซิลิเกต (TEOS) แล้วบ่มในภาชนะปิดเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นแยกชั้นยางที่ผ่านการบวมตัวด้วย TEOS มาผสมกับตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟลูอเรน (THF) กวนอย่างต่อเนื่องในภาชนะปิด เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogenous) แล้วนำของผสม ที่ได้มาเติมไดเดคซิลามีน (DDA) TEOS และน้ำ ตามลำดับ กวนผสมให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน สุดท้ายนำของผสมที่ได้มาเติมเอทานอลเพื่อทำการตกตะกอน แล้วกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ นำของแข็งที่กรองได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้วัสดุ NR/HMS as-synthesis

จากนั้นนำวัสดุ NR/HMS as-synthesis ไปผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันในเตาเผาภายใต้สภาวะแก๊สเฉื่อย ทั้งหมด 3 ขั้นตอน โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง แล้วเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 450 องศาเซลเซียส (ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 650 องศาเซลเซียส (ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สุดท้ายทำการลดอุณหภูมิด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที มาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำวัสดุ MCS ที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนเซชันมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและกรองแยก จนกระทั่งของเหลวที่ได้จากการกรองมีค่า pH ใกล้เคียงกับน้ำปราศจากไอออนเริ่มต้น แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้วัสดุ MCS ที่มีความบริสุทธิ์สูง

3.3.2 การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS)

การเตรียมวัสดุคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS) ดัดแปลงวิธีการมาจากงานวิจัยของ (Ptaszowska-Koniarz et al., 2018) ซึ่งเตรียมตัวดูดซับคาร์บอนซีโรเจลที่มีการเติมคอปเปอร์และดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน ร่วมกับวิธีการสังเคราะห์วัสดุ MCS จากงานวิจัยของ (Yousatit et al., 2020)

เริ่มต้นเตรียมวัสดุคอมพอสิตระหว่างทองแดงและยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกา (Cu/NR/HMS) โดยนำยางแท่ง (STR5L) ที่ผ่านการตัดเป็นชิ้นเล็กมาผสมกับเตตระเอทิล ออโทซิลิเกต (TEOS) แล้วบ่มในภาชนะปิดเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นแยกชิ้นยางที่ผ่านการบวมตัวด้วย TEOS มาผสมกับตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟลูอเรน (THF) กวนอย่างต่อเนื่องในภาชนะปิด เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogenous) แล้วนำของผสมที่ได้มาเติม DDA และ TEOS ตามลำดับ และทำการกวนอย่างต่อเนื่อง ทำการศึกษาผลของปริมาณคอปเปอร์ที่สามารถคอมพอสิตกับวัสดุชนิดนี้ โดยเติมสารละลายคอปเปอร์อะซีเตต ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันในของผสมข้างต้น คือ 0.003 0.005 และ 0.01 โมลาร์ กวนผสมให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน สุดท้ายนำของผสมที่ได้มาเติมเอทานอลเพื่อทำการตกตะกอน แล้วกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ นำของแข็งที่กรองได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้วัสดุ Cu/NR/HMS as-synthesis ที่มีปริมาณคอปเปอร์แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ Cu/NRHMS(0.003) Cu/NRHMS (0.005) และ Cu/NRHMS(0.01) ตามปริมาณของสารละลายคอปเปอร์อะซีเตต ที่เติมลงไปตามลำดับ จากนั้นนำวัสดุ Cu/NRHMS ไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ในเตาเผาภายใต้สภาวะแก๊สเฉื่อย เช่นเดียวกับขั้นตอน 3.3.1 สุดท้ายจะได้วัสดุ Cu/MCS ที่มีปริมาณคอปเปอร์แตกต่างกัน 3 ชนิด

3.3.3 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (MCS-NH₂)

ซึ่งวัสดุ MCS ที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3.1 มาปริมาณ 3 กรัม มาทำการตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ เอมีนอินทรีย์ผ่านวิธีการต่อติดเชิงเคมี โดยนำไปรีฟลักซ์โดยใช้โทลูอีน ปริมาตร 60 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม 3-Aminopropyl)-triethoxy silane (APTES) ปริมาณ 1.43 กรัม และทำการรีฟลักซ์ต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สุดท้ายทำการกรองและล้างของแข็งที่เตรียมได้ด้วยเอทานอลและไดคลอโรโรมีเทนอย่างละ 30 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง สุดท้ายจะได้วัสดุ MCS-NH₂

3.3.4 การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH₂)

ซึ่งวัสดุ (Cu(0.01)/MCS) ที่เตรียมได้จากขั้นตอน 3.3.2 มา 3 กรัม มาทำการตัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่ เอมีนอินทรีย์ผ่านวิธีการต่อติดเชิงเคมี โดยนำไปรีฟลักซ์โดยใช้โทลูอีน ปริมาตร 60 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม 3-Aminopropyl)-triethoxysilane (APTES) ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 0.1, 0.2 และ 0.3 โมลาร์ ปริมาณ 0.71,

1.43 และ 2.15 กรัม ตามลำดับ และทำการรีฟลักซ์ต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สุดท้ายทำการกรองและล้างของแข็งที่เตรียมได้ด้วยเอทานอลและไดคลอโรมีเทนอย่างละ 30 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง สุดท้ายจะได้วัสดุ Cu/MCS-NH₂ ที่ความเข้มข้นต่างกัน

3.4 การศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุดูดซับ

จากวัสดุที่เตรียมได้ในขั้นตอน 3.3 นำมาศึกษาลักษณะสมบัติด้วยเทคนิควิเคราะห์ขั้นสูงชนิดต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

3.4.1 วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือวัฏภาคผลึกของวัสดุแบบไม่ทำลายตัวอย่างในงานวิจัยนี้ การวิเคราะห์ XRD ดำเนินการโดยใช้เครื่อง Empyrian 3 Panalytical ดังรูปที่ 14 โดยใช้ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (Cu K α) 15.406 นาโนเมตร แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมป์ อัตราการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมตกกระทบ (2θ) ในช่วง 0.5 ถึง 10 องศา การวิเคราะห์ XRD เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง โดยนำตัวอย่างประมาณ 0.5 ถึง 1 กรัม ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง (sample holder) จากนั้นใช้กระจกผิวเรียบเปลี่ยนให้ผิวของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง



รูปที่ 14 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น Empyrian 3 Panalytical

3.4.2 วิเคราะห์การกระจายตัวและปริมาณของคอปเปอร์ในวัสดุคอมพอสิต ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ :X-ray Fluorescence (XRF)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ ที่อยู่ในตัวอย่างทดสอบ จะอาศัยหลักการเรืองรังสีเอกซ์ ของตัวอย่าง โดยจะยิงรังสีเอกซ์เข้าไปในตัวอย่าง ธาตุต่าง ๆ ที่อยู่ในตัวอย่างจะดูดกลืนรังสีเอกซ์ แล้วคายพลังงานออกมา โดยพลังงานที่คาย หรือ Fluorescence ออกมานั้น จะมีค่าพลังงานขึ้นกับชนิดของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างนั้น ๆ ทำให้เราสามารถแยกได้ว่า ในตัวอย่างที่ทดสอบนั้น มีธาตุอะไรอยู่บ้าง โดยใช้ Detector วัดค่าพลังงานที่ออกมาจากตัวอย่าง ในการศึกษาครั้งนี้ทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะอากาศ (Air) โดยนำตัวอย่างใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง (sample holder) ประมาณ 1 กรัม จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence(XRF) BRUKER M4 TORNADO plus ดังรูปที่ 15



รูปที่ 15 เครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) BRUKER M4 TORNADO plus

3.4.3 วิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ด้วยสมการของบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller (BET))

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุ สามารถทำได้ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นที่ผิวของวัสดุ (N_2 adsorption-desorption measurement) ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (BET) โดยอาศัยหลักการที่ว่า โมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนจะดูดซับอยู่บนพื้นผิวของวัสดุในสองรูปแบบ คือ รูปแบบแรก โมเลกุลของแก๊ส

ไนโตรเจนจะดูดซับบนชั้นเดียวของพื้นผิวของวัสดุ (monolayer) และรูปแบบที่สอง โมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนจะดูดซับบนชั้นที่สองและชั้นต่อ ๆ ไปของพื้นผิวของวัสดุ (multilayer) การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุด้วยเทคนิค BET เริ่มจากการเตรียมพื้นผิวตัวอย่าง โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น และสิ่งปนเปื้อนที่ดูดซับบนผิวตัวอย่างออกไป จากนั้นจึงป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer (BET) ยี่ห้อ 3P รุ่น Micro 300 ดังรูปที่ 16

ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปของไอโซเทิร์มการดูดซับและการคาย (adsorption-desorption isotherm) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) 0.01 ถึง 1 การกระจายตัวของขนาด รูพรุน (pore diameter; D_p) ของวัสดุ คำนวณได้จากสมการของบาร์เรต-จอยเนอร์-เฮเลนดา (Barret-Joyner-Halenda, BJH) โดยอาศัยข้อมูลในไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจน คำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET specific surface area; S_{BET}) ด้วยวิธีของบรูเนอร์-เอมเมทท์-เทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller, BET) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.02 ถึง 0.20 ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (total pore volume; V_t) สามารถหาได้จากปริมาณการดูดซับไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์ 0.990



รูปที่ 16 เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer (BET) ยี่ห้อ 3P Micro 300

3.4.4 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี หมู่ฟังก์ชัน และองค์ประกอบของวัสดุ โดยวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะเคมีในโมเลกุลเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นด้วยรังสีอินฟราเรดพันธะเคมีจะสั่นสะเทือนและดูดกลืนพลังงานของรังสีอินฟราเรด ตำแหน่งและความเข้มของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะแตกต่างกันไปตามชนิดและแรงของพันธะเคมีดังนั้นจึงสามารถใช้การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเพื่อระบุชนิดของพันธะเคมีในโมเลกุลและปริมาณของพันธะเคมีแต่ละชนิดในวัสดุ

ในงานวิจัยนี้ การวิเคราะห์ FTIR ดำเนินการโดยใช้เครื่อง PerkinElmer รุ่น Spectrum One ดังรูปที่ 17 โดยนำตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม บดผสมกับ โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ประมาณ 5 มิลลิกรัม ทำการอัดเพื่อขึ้นรูปเป็นแผ่น ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง ที่ภาวะอุณหภูมิห้อง จำนวนสแกน 64 สแกนในช่วงเลขคลื่น 400 ถึง 4000 cm^{-1} ที่ความละเอียดในการสแกน 4 cm^{-1} ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นสเปกตรัม FTIR ของ ร้อยละการส่องผ่าน (%transmittance) ในช่วงเลขคลื่น 400 ถึง 4000 cm^{-1}



รูปที่ 17 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopes ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One

3.4.5 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) และ Transmission Electron Microscopy (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) ของวัสดุ เพื่อพิสูจน์ทราบลักษณะรูปร่าง ขนาดอนุภาค รวมทั้งให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของวัสดุ เช่น การจัดเรียงตัวและการกระจายตัวของอนุภาค การเตรียมตัวอย่างสำหรับ

การถ่ายภาพด้วย SEM สามารถทำได้โดยวิธีโรยผงตัวอย่างประมาณ 0.5 ถึง 1 มิลลิกรัม บนเทปคาร์บอนที่ติดบนภาชนะทองเหลืองเป็นตัวรองรับ แล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทองคำ จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของกล้อง scanning electron microscope รุ่น TESCAN VEGA3 ดังรูปที่ 18 ลำอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสเป็นลำแคบ ๆ แล้วส่องไปยังพื้นผิวของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่กระเจิงจากพื้นผิวของตัวอย่างจะถูกตรวจจับโดยอุปกรณ์ตรวจจับอิเล็กตรอน แล้วแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าที่แสดงเป็นภาพบนจอภาพ ภาพ SEM มีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ ทำให้สามารถมองเห็นรายละเอียดของพื้นผิวของวัสดุได้อย่างชัดเจน เทคนิคนี้จึงนิยมใช้ในการศึกษาวัสดุต่าง ๆ เช่น วัสดุธรรมชาติ วัสดุสังเคราะห์ วัสดุชีวภาพ และวัสดุทางวิศวกรรม



รูปที่ 18 กล้อง scanning electron microscope รุ่น TESCAN VEGA3

กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy (TEM) ใช้เพื่อสังเกตโครงสร้าง mesoporous ของวัสดุโดยตรง รูปภาพ TEM ถูกบันทึกด้วยกำลังขยาย 100,000× และ 500,000× โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน JEOL JEM-2100 Plusทำงานที่แรงดันไฟฟ้าเร่ง 200 kV ดังรูปที่ 19



รูปที่ 19 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy (TEM) JEOL JEM-2100 Plus

3.5 การศึกษาการดูดซับคาเฟอีน

3.5.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน

เตรียมสารละลายคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 300 mg/L เพื่อศึกษาความยาวคลื่นสูงสุดที่สามารถดูดกลืนแสงได้ โดยใช้เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer จากนั้นทำการศึกษากราฟมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 50, 100, 150, 200, 300 mg/L โดยใช้ UV-VIS Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 273.5 นาโนเมตร

3.5.2 การศึกษาการดูดซับคาเฟอีน (ลักส์รินทร์, 2562)

ชั่งตัวดูดซับ 0.01 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิเปตสารละลายคาเฟอีน 10 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับ ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 8 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 100 รอบ/นาที ค่า pH = 7 ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมานำไปกรองภายใต้สุญญากาศ เพื่อแยกสารละลายคาเฟอีนกับตัวดูดซับ แล้วนำสารละลาย 5 มิลลิลิตร ใส่ในคิวเวต (Cuvette) จากนั้น ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี - วิสซิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่น 273.5 นาโนเมตร ดังรูปที่ 20 นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน จะได้ความเข้มข้นของคาเฟอีนในสารละลายที่ได้หลังทำการดูดซับ นำความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณตามสมการที่ 1.1

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{w} \quad (1.1)$$

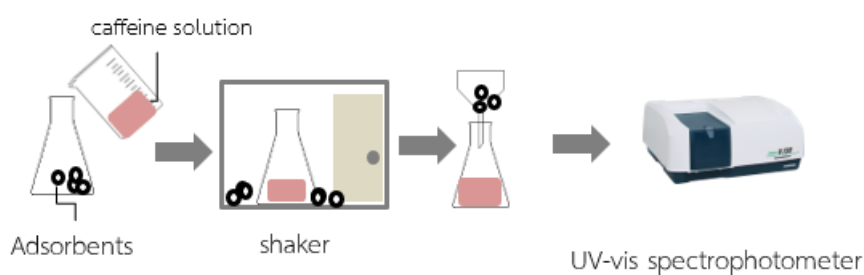
เมื่อ q_e หมายถึงความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของคาเฟอีน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e หมายถึงความเข้มข้นสมดุลของคาเฟอีน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

V หมายถึงปริมาตรของสารละลายคาเฟอีน (ลิตร)

w หมายถึงปริมาณของตัวดูดซับ (กรัม)



รูปที่ 20 ขั้นตอนการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุ

3.6 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

ศึกษาปัจจัยปริมาณวัสดุดูดซับต่อคาเฟอีน โดยจะนำวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.5.2 คือ Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ซึ่ง วัสดุดูดซับ มา 0.01, 0.02 และ 0.03 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 100 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมานำไปกรองภายใต้สุญญากาศ เพื่อแยกสารละลายคาเฟอีนกับตัวดูดซับ

ศึกษาปัจจัยสภาวะความเป็นกรด-ด่าง โดยจะนำวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.5.2 คือ Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ซึ่ง วัสดุดูดซับ มา 0.01 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 100 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมานำไปกรองภายใต้สุญญากาศ เพื่อแยกสารละลายคาเฟอีนกับตัวดูดซับ

ศึกษาปัจจัยความเข้มข้นของคาเฟอีนที่ใช้ในการดูดซับ โดยจะนำวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.5.2 คือ Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ซึ่ง วัสดุดูดซับ มา 0.01 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดละลายคาเฟอีน 10 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้น 150, 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับ ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 100 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมานำไปกรองภายใต้สุญญากาศ เพื่อแยกสารละลายคาเฟอีนกับตัวดูดซับ

ศึกษาปัจจัยความเข้มข้นของคาเฟอีนที่ใช้ในการดูดซับ โดยจะนำวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.5.2 คือ Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ซึ่ง วัสดุดูดซับ มา 0.01 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดละลายคาเฟอีน 10 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับ ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 100, 275 และ 375 รอบ/นาทีตามลำดับความเร็วของเครื่อง 1, 2 และ 3 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมานำไปกรองภายใต้สุญญากาศ เพื่อแยกสารละลายคาเฟอีนกับตัวดูดซับ

นำสารละลายจากขั้นตอนข้างต้น 5 มิลลิลิตร ใส่ในคิวเวต (Cuvett) จากนั้น ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสซิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ดังรูปที่ 20 นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน จะได้ความเข้มข้นของคาเฟอีนในสารละลายที่ได้หลังทำการดูดซับ นำความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณตามสมการที่ 1.1

3.7 การศึกษาเสถียรภาพการใช้งานของตัวดูดซับ

ซึ่งตัวดูดซับ 0.01 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดละลายคาเฟอีน 10 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับ ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 100 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ต่อมานำไปกรองภายใต้สุญญากาศ เพื่อแยกสารละลายคาเฟอีนกับตัวดูดซับแล้ว นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค อินดักทีฟ คัปเปิล พลาสมา Inductive Coupled Plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 5800 ดังรูปที่ 21



รูปที่ 21 เครื่อง Inductive Coupled Plasma - optical emission spectrometer (ICP-OES)
ยี่ห้อ Agilent รุ่น 5800

ซึ่งตัวดูดซับ 0.01 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิเปตสารละลายคาเฟอีน 10 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับ ปิดฝาขวดรูปชมพู่ โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 120 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมานำไปกรองภายใต้สุญญากาศ เพื่อแยกสารละลายคาเฟอีนกับตัวดูดซับแล้ว นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค เจลดาล์ (Kjeldahl method) โดยใช้เครื่องย่อยตัวอย่างคือ FOSS DT 208 Digestor ดังรูปที่ 22



รูปที่ 22 เครื่อง FOSS DT 208 Digestor
และ เครื่องกลั่นตัวอย่าง FOSS Kjeltec 8200 ดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 เครื่อง FOSS Kjeltec 8200

3.8 การศึกษาการใช้ซ้ำของตัวดูดซับ

นำตัวดูดซับ(Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3)) ซึ่งเป็นวัสดุดูดซับที่ดีที่สุด ที่ซั่ง วัสดุดูดซับ มา 0.03 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาสารละลายคาเฟอีน 10 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้น 150 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับ ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดย พาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 600 รอบ/ นาที ที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการกรองเพื่อแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย เก็บตัวอย่างสารละลายไป วิเคราะห์ปริมาณคาเฟอีนด้วยเครื่องยูวี-วิสซิเบลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์จากนั้นทำการฟื้นฟู (regeneration) ตัวดูดซับด้วยการชะ (extraction) ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ (50/50) นำไปเขย่าด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 600 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง ทำการกรองแยกตัวดูดซับออกจากสารละลาย ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง นำไป อบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวดูดซับไปทำการดูดซับคาเฟอีนใน สารละลายโดยใช้สภาวะเช่นเดียวกับเริ่มต้น ทำซ้ำจนกว่าประสิทธิภาพการดูดซับน้อยกว่าร้อยละ 50 เมื่อเทียบกับเริ่มต้น

3.9 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนจากเครื่องดื่ม

ในขั้นตอนการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนจากเครื่องดื่มของตัวดูดซับที่เตรียมได้ศึกษาโดยใช้เครื่องดื่ม 3 ชนิด ได้แก่ ชาพร้อมดื่ม โคล่า และกาแฟพร้อมดื่ม นำตัวดูดซับ ($\text{Cu}(0.01)/\text{MCS}$ และ $\text{Cu}(0.01)/\text{MCS-NH}_2(0.3)$) ซึ่งเป็นวัสดุดูดซับที่ดีที่สุด ที่ซึ่ง วัสดุดูดซับ มา 0.03 กรัม นำลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาสารละลายคาเฟอีน 10 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้น 150 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในขวดรูปชมพู่ที่มีตัวดูดซับ (Vuletic et al., 2021) ปิดฝาขวดรูปชมพู่โดยพาราฟิล์ม และนำเข้าเครื่องเขย่าที่ควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอบในการเขย่า 600 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง นำสารละลายที่ผ่านการกรองแยกตัวดูดซับไปวิเคราะห์ปริมาณคาเฟอีนโดยนำสารละลายคาเฟอีน หลังการดูดซับ 10 มิลลิลิตรใส่ในกรวยแยกขนาด 100 มิลลิลิตร ปิดฝาสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 20 %w/v ปริมาตร 1 มิลลิลิตร เติมคลอโรฟอร์มปริมาตร 5 มิลลิลิตร ทำการเขย่าเพื่อแยกคาเฟอีน ทำการเก็บสารสกัดชั้นล่าง นำไปวิเคราะห์ปริมาณคาเฟอีนด้วยเครื่องยูวี-วิสซิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์



บทที่ 4

ผลการวิจัย และวิจารณ์ผล

4.1 ผลการเตรียมวัสดุดูดซับคอมโพสิตระดับนาโนเมตร

วัสดุดูดซับคอมโพสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาได้แก่ สารละลายคอปเปอร์อะซิเตท ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันในของผสมข้างต้น คือ 0.003 0.005 และ 0.01 โมลาร์ ผ่านวิธีโซล-เจล (sol-gel) เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพที่ความเข้มข้นต่างกันของสารละลายคอปเปอร์อะซิเตท มีสีฟ้าเข้มขึ้นจากปริมาณทองแดงที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 24 และนำไปคาร์บอนเซชันจะเกิดการเปลี่ยนทางโครงสร้างของยางธรรมชาติให้เกิดเป็นอะโรมาติกคาร์บอน (Yousatit et al., 2020) เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพที่ความเข้มข้นต่างกันของสารละลายคอปเปอร์อะซิเตท มีสีดำเข้มขึ้นจากคาร์บอนมาจากปริมาณหมู่อะซิเตทที่เพิ่มเข้าไปและเมื่อคาร์บอนเซชันทำให้มีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 24 และเมื่อดัดแปร Cu/MCS ด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS-NH₂) คือ 3-Aminopropyl-triethoxysilane (APTES) ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน คือ 0.1, 0.2 และ 0.3 โมลาร์ ผ่านต่อติตเชิงเคมี (post grafting เปรียบเทียบผลการสังเคราะห์ที่ได้กับ Cu/MCS พบว่ามีสีของทองแดงที่จางลงเนื่องมาจากการหลุดของทองแดงที่เกิดปฏิกิริยากับ พื้นผิวซิลานอลที่ไม่แข็งแรงเมื่อนำไปรีฟลักซ์ในขั้นตอนตัดต่อเชิงเคมี โดยวัสดุที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีลักษณะเป็นผงละเอียด



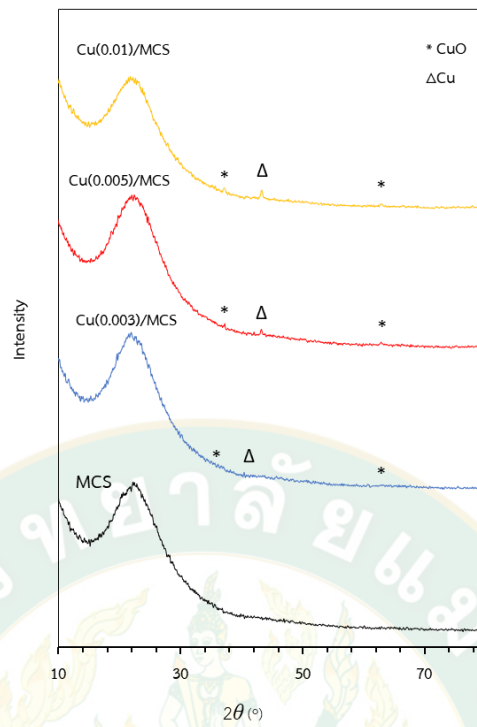
รูปที่ 24 วัสดุ NR/HMS, Cu/NR/HMS และวัสดุดูดซับ Cu/MCS ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน วัสดุดูดซับ Cu/MCS-NH₂ ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

4.2 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุดูดซับ

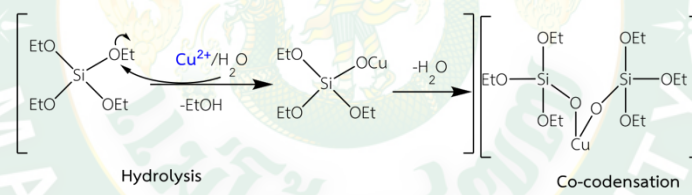
4.2.1 ผลการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง

รูปแบบ XRD ของ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณการโหลด Cu ต่างกันจะแสดงรูปที่ 25 วัสดุคอมโพสิตทั้งหมดแสดงค่าการสะท้อนสูงสุดที่ 2θ ในช่วง $15-30^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับซิลิกาอสัณฐาน (Khumho et al., 2021b) ไม่พบจุดสูงสุดที่เป็นลักษณะเฉพาะของ Cu และ/หรือ CuO สำหรับ Cu/MCS (0.003) ซึ่งบ่งชี้ว่าผลึกขนาดเล็กของ Cu และ/หรือ CuO กระจายตัวได้ดีบนพื้นผิว MCS การเพิ่มขึ้นของปริมาณ Cu ที่โหลดบนพื้นผิว MCS เป็น 0.005 และ 0.010 M ทำให้พีคของ CuO เพิ่มขึ้นที่ $2\theta = 38^\circ$ และ 64.5° ที่ระนาบการสะท้อน (111) และ (022) ของเฟส CuO ตามลำดับ (Tounsi et al., 2015). นอกจากนี้ สังเกตลักษณะพีคของ Cu ได้ที่ $2\theta = 44^\circ$ ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (111) ของ Cu บอกได้ว่าอนุภาค Cu และ/หรือ CuO ในโครงสร้าง MCS โดย CuO เกิดจากขั้นตอนการสังเคราะห์ ในกระบวนการ In situ Sol-gel ที่เกิดปฏิกิริยา Co-Condensation ดังรูปที่ 26 Cu เกิดจาก คอปเปอร์อะซิเตทบางส่วนเข้าไปกระจายอยู่ที่พื้นผิวของยางธรรมชาติ แต่ไม่เกิดพันธะทางเคมี และเมื่อนำไปเกิดกระบวนการคาร์บอนเซชันทำให้โมเลกุลของอะซิเตทสลายตัวไปเหลือแต่ Cu ทำให้ยังพบพีคของ Cu อยู่

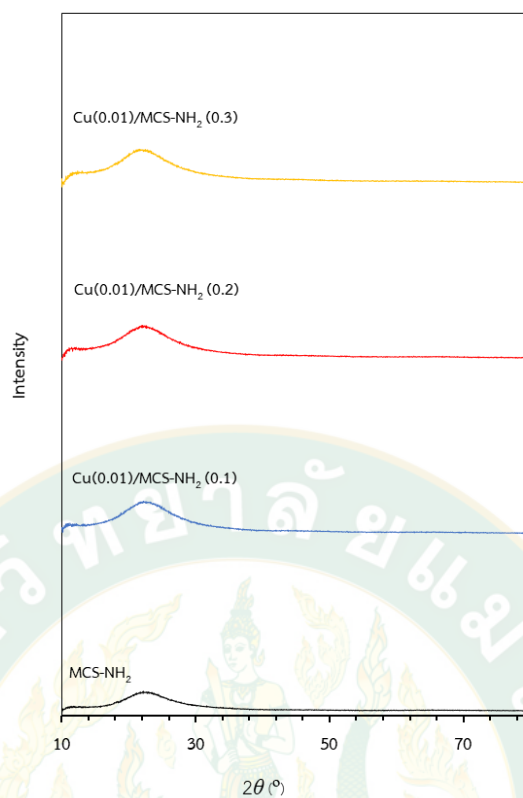
รูปแบบ XRD ของ MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ ที่มีปริมาณการโหลดเอมีนที่ความเข้มข้นต่างกันจะแสดงรูปที่ 27 วัสดุคอมโพสิตทั้งหมดแสดงค่าการสะท้อนสูงสุดที่ 2θ ในช่วง $15-30^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับซิลิกาอสัณฐาน ไม่พบจุดสูงสุดที่เป็นลักษณะเฉพาะของ Cu และ/หรือ CuO สำหรับ Cu/MCS-NH₂ เนื่องจากในขั้นตอนการดัดแปรพื้นผิวของวัสดุ



รูปที่ 25 รูปแบบ XRD ของวัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน



รูปที่ 26 ปฏิกิริยา Co-Condensation ของวัสดุ Cu/MCS

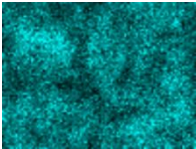
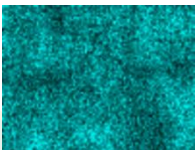

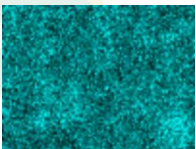

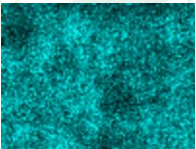



รูปที่ 27 รูปแบบ XRD ของวัสดุ MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน

4.2.2 ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ

จากการศึกษาการกระจายตัวของปริมาณทองแดงของวัสดุดูดซับ MCS และ Cu/MCS แสดงไว้ในตารางที่ 5 เมื่อเพิ่มคอปเปอร์อะซิเตตในส่วนผสมการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา โคล-เจล ส่งผลให้ปริมาณ Cu เพิ่มขึ้นในวัสดุ Cu/MCS และมีการกระจายตัวของทองแดงและซิลิกา อย่างไรก็ตาม การเพิ่มทองแดงเข้ากับ MCS ทำให้ พื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}), ปริมาตรรูพรุน (V_T) และ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน (D_p) ลดลงดังตารางที่ 6 ซึ่งแสดงว่ามีการกระจายตัวของทองแดง อยู่บนพื้นผิวของ MCS ในโครงสร้าง มีโซพอร์ส

ตารางที่ 5 แสดงปริมาณของธาตุ ในวัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน

วัสดุทดสอบ	ปริมาณ ซิลิกา ^a	ปริมาณ ทองแดง ^a	การกระจาย ตัวซิลิกา ^a	ปริมาณทองแดง ^a
MCS	100	n.d		n.d
Cu(0.003)/MCS	95.8	4.2		
Cu(0.005)/MCS	89.7	10.3		
Cu(0.01)/MCS	81.4	18.6		

^a วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

n.d ไม่สามารถตรวจจับได้

4.2.3 ผลการศึกษาปริมาตรรูพรุนและพื้นผิวจำเพาะ

จากตารางที่ 6 จะพบว่า MCS เริ่มต้น มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{bet}) ที่สูง แต่มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน (D_p) และ ปริมาตรรูพรุน (v_p) ที่ต่ำ เมื่อโพลีเมอร์อะซิเตทในวัสดุ พบว่ามีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน ที่ลดลง เกิดจากการจับตัวกันของอนุภาคทองแดง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ คอปเปอร์อะซิเตท พบว่า มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากคอปเปอร์ที่โพลีเมอร์อะซิเตทที่มีส่วนผสมของคาร์บอนจากหมู่อะซิเตท ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นได้

แต่ในส่วนของ วัสดุ Cu/MCS มีแนวโน้มของ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากขั้นตอนในปฏิกิริยา Co-Condensation อาจจะทำให้การเกิดโครงสร้างรูพรุนจากเดิม วัสดุ MCS ที่มีความเป็นระเบียบ เกิดโครงสร้างรูพรุนที่บิดเบี้ยวไปจากเดิม ทำให้รูพรุนที่วัดได้มีค่ามากเมื่อเทียบกับวัสดุ MCS

ตารางที่ 6 สมบัติความพรุนของวัสดุดูดซับ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน

วัสดุดูดซับ	พื้นที่ผิว จำเพาะ ^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	เส้นผ่าน ศูนย์กลางรู พรุน ^b (nm)	ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด ^c ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
MCS	834.42	2.70	0.97
Cu (0.003) MCS	523.66	3.07	0.80
Cu(0.005) MCS	570.07	3.16	0.84
Cu (0.01) MCS	747.70	3.30	0.85

^a พื้นที่ผิวจำเพาะ BET

^b เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน คำนวณจากวิธี BJH

^c ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด คำนวณจากปริมาตรการดูดซับที่ $P/P_0 = 0.99$

จากตารางที่ 7 เปรียบเทียบวัสดุ MCS กับ MCS-NH₂ พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เนื่องจากการที่ดัดแปรพื้นผิวหมู่เอมีนด้วยวิธี Post grafting ส่งผลให้หมู่เอมีนจับเป็นกลุ่มก้อน กระจายตัวได้ไม่ดี เช่นเดียวกับ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนและ ปริมาตรรูพรุน หมู่เอมีนที่จับกันเป็น กลุ่มก้อนทำให้ค่าลดลง

เปรียบเทียบวัสดุ Cu(0.01)/MCS กับ Cu(0.01)/MCS-NH₂ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าค่า พื้นที่ผิวจำเพาะ เส้นผ่านศูนย์กลาง และ ปริมาตรรูพรุน ลดลงเนื่องจากการที่ดัดแปรพื้นผิวหมู่เอมีน ด้วยวิธี Post grafting ส่งผลให้หมู่เอมีนจับเป็นกลุ่มก้อนกระจายตัวได้ไม่ดี

ตารางที่ 7 สมบัติความพรุนของวัสดุดูดซับ MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน

วัสดุดูดซับ	พื้นที่ผิว จำเพาะ ^a (m ² g ⁻¹)	เส้นผ่าน ศูนย์กลางรู พรุน ^b (nm)	ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด ^c (cm ³ g ⁻¹)
MCS-NH ₂	687.27	2.30	0.64
Cu (0.01)/MCS-NH ₂ (0.1)	450.57	3.12	0.50
Cu (0.01)/MCS-NH ₂ (0.2)	391.13	3.12	0.42
Cu (0.01)/MCS-NH ₂ (0.3)	238.1	3.12	0.33

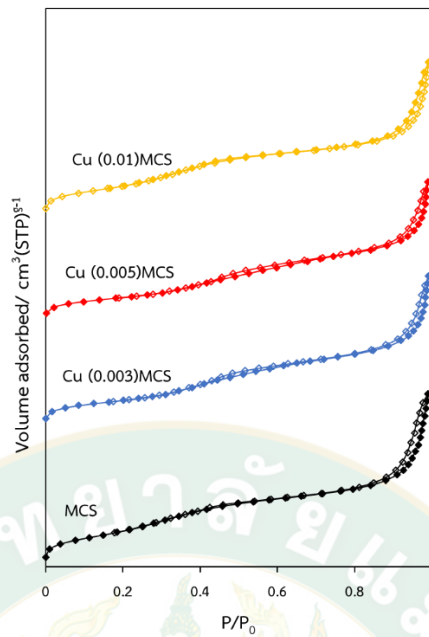
^a พื้นที่ผิวจำเพาะ BET

^b เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน คำนวณจากวิธี BJH

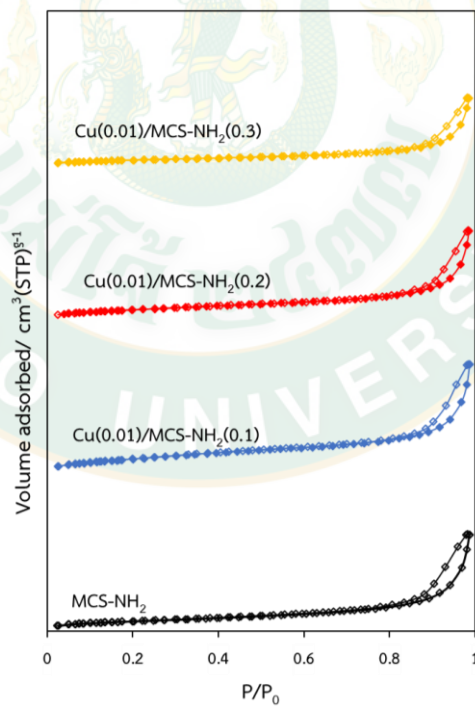
^c ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด คำนวณจากปริมาตรการดูดซับที่ $P/P_0 = 0.99$

จากรูปที่ 28 ทั้ง MCS และ Cu/MCS แสดงแสดงกราฟไอโซเทิร์มแสดงการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของวัสดุคอมโพสิต จากการทดลองพบว่าวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับแบบชนิด IV ที่มีวงฮีสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ตามการแบ่งประเภทของ IUPAC ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) นอกจากนี้ MCS และ Cu-MCS ที่เตรียมได้ ยังแสดงการกระจายของรูพรุนที่แคบ ดังรูปที่ 30

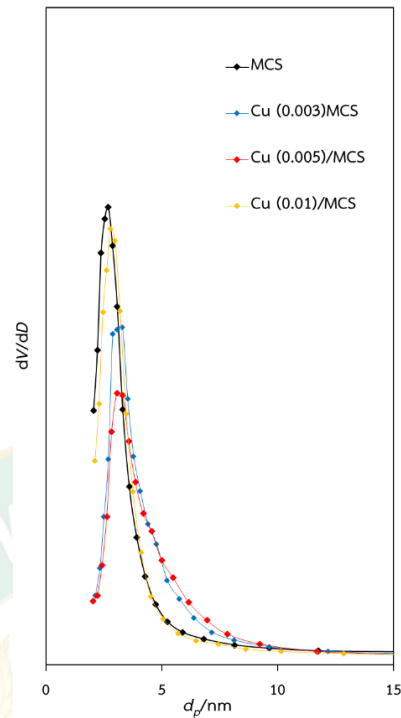
จากรูปที่ 29 ทั้ง MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ แสดงแสดงกราฟไอโซเทิร์มแสดงการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของวัสดุคอมโพสิต จากการทดลองพบว่าวัสดุคอมโพสิตที่เตรียมได้แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับแบบชนิด IV ที่มีวงฮีสเทอรีซิส ตามการแบ่งประเภทของ IUPAC ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) นอกจากนี้ MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ ที่เตรียมได้ ยังแสดงการกระจายของรูพรุนที่กว้างเนื่องจากการตัดแปรพื้นผิวด้วยขั้นตอน Post grafting ที่หมู่เอมีนจับตัวเป็นกลุ่มก้อน กระจายตัวได้ไม่ดี ดังรูปที่ 31



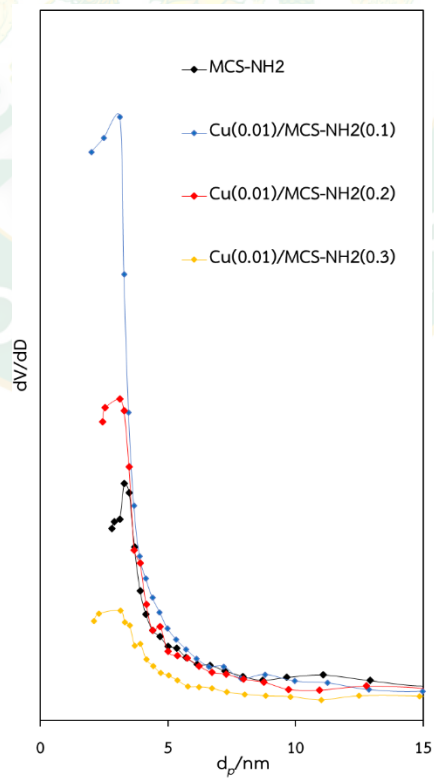
รูปที่ 28 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของวัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณ
 ท้องแดงแตกต่างกัน



รูปที่ 29 กราฟไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของวัสดุ MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂
 ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน



รูปที่ 30 กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ วัสดุ MCS และ Cu/MCS ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน

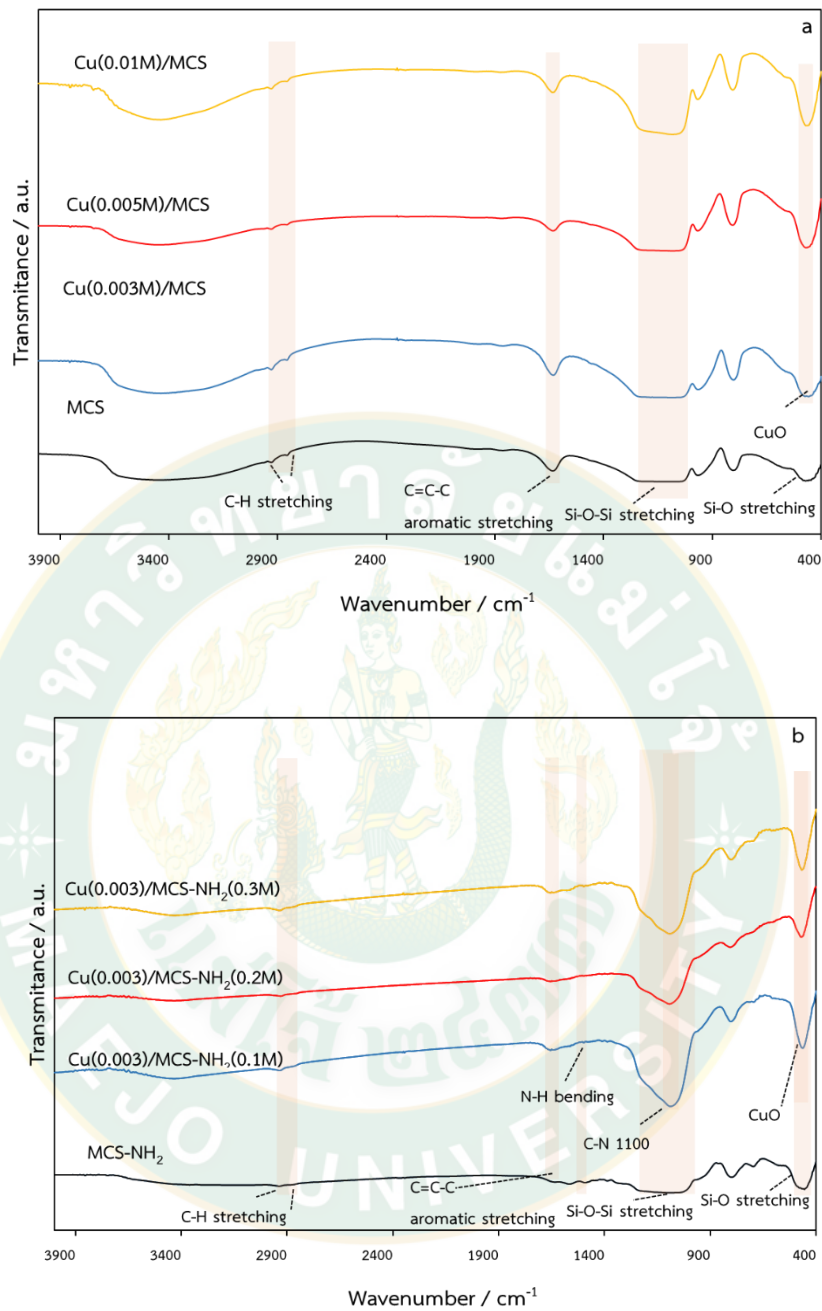


รูปที่ 31 กราฟการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ วัสดุ MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน

4.2.4 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน

จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้างของวัสดุเคลือบ Cu/MCS ที่เพิ่มทองแดงจากกระบวนการ โซล-เจล (Sol-gel) เปรียบเทียบกับ วัสดุเคลือบ MCS พบว่าสเปกตรัมของวัสดุ จะสังเกตว่าทั้ง 2 วัสดุ พบพีกที่แสดงถึงหมู่ซิลอกเซน (Siloxane, Si-O-Si) ของโครงสร้างซิลิกาที่ wavenumber เท่ากับ 1000 cm^{-1} และ 1300 cm^{-1} และพบพีกในช่วง $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงโครงสร้างคาร์บอน (C-H) รวมถึงวงแหวนอะโรมาติก (C=C-C aromatic) ในช่วง $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ที่ 460 cm^{-1} จะพบพีก Si-O จากรูปที่ 32a จะพบว่าวัสดุ Cu/MCS ทั้ง 3 ความเข้มข้น มีพื้นที่ใต้พีกที่ 460 cm^{-1} มากกว่าเพราะ เกิดการซ้อนทับกันของ Cu-O กับ Si-O (Tounsi et al., 2015)

จากการนำ วัสดุ MCS มาดัดแปรพื้นผิวด้วย APTES จะได้ MCS-NH₂ พบว่าสเปกตรัมของวัสดุ พบพีกที่แสดงถึงหมู่ซิลอกเซน (Siloxane, Si-O-Si) ของโครงสร้างซิลิกาที่ wavenumber เท่ากับ 1000 cm^{-1} และ 1300 cm^{-1} และพบพีกในช่วง $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงโครงสร้างคาร์บอน (C-H) รวมถึงวงแหวนอะโรมาติก (C=C-C aromatic) ในช่วง $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ที่ 460 cm^{-1} จะพบพีก Si-O จากรูปที่ 32a จะพบว่าวัสดุ Cu/MCS มีพื้นที่ใต้พีก ที่ 460 cm^{-1} มากกว่า เพราะ เกิดการซ้อนทับกันของ Cu-O กับ Si-O และพบพีกของ N-H bending ช่วง 1500 cm^{-1} และที่ 110 cm^{-1} เกิดการซ้อนทับกันระหว่าง Si-O-Si กับ C-N เพิ่มขึ้นมาเมื่อเทียบกับวัสดุเคลือบ Cu/MCS ดังรูปที่ 32b



รูปที่ 32 สเปกตรัม FTIR ของ Cu/MCS (a) ที่มีปริมาณทองแดงแตกต่างกัน และ Cu/MCS-NH₂ (b) ที่มีปริมาณเอมีนแตกต่างกัน

4.2.5 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา

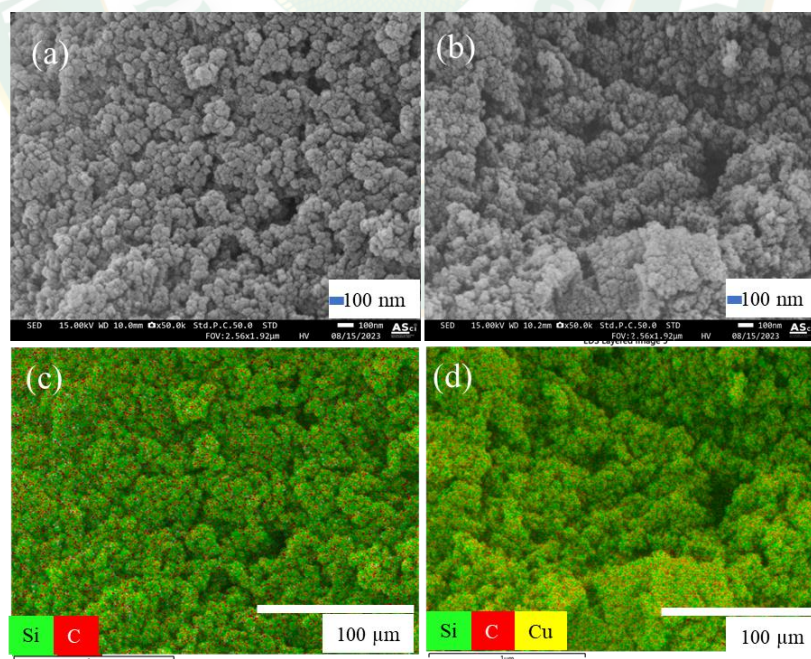
รูปที่ 33a แสดงการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุชั้น MCS สังเกตเห็นการจับกันอนุภาคขนาดเล็กและจาก SEM-EDS พบการกระจายตัวของธาตุ ซิลิกาและคาร์บอนดังรูปที่ 33c เปรียบเทียบกับ รูปที่ 33b วัสดุชั้น Cu/MCS พบการจับเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่กว่า MCS เมื่อ

เพิ่มทองแดงเข้าไป และจาก SEM-EDS พบการกระจายตัวของธาตุ ซิลิกา, คาร์บอน และ ทองแดง ดังรูปที่ 33d

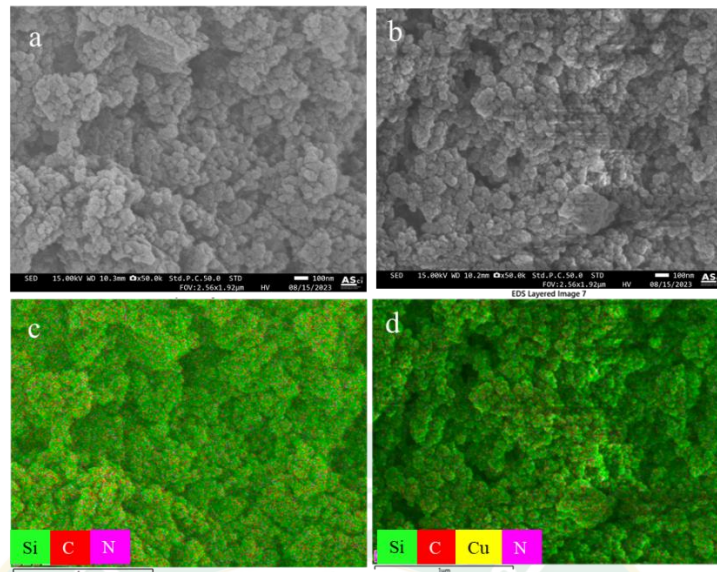
รูปที่ 34a แสดงการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุดูดซับ MCS-NH₂ สังเกตการณ์จับตัวเป็นกลุ่มก้อนเมื่อเทียบกับ MCS เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของหมู่เอมีนด้วยวิธี Post grafting จากรูปที่ 34b สัณฐานวิทยาของวัสดุ Cu/MCS-NH₂ มีลักษณะการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนเช่นเดียวกับ วัสดุ Cu/MCS

รูปที่ 35 แสดงรูปภาพ TEM ของวัสดุ MCS และ Cu/MCS ตัวอย่างทั้งหมดแสดงให้เห็น mesopores ที่มีลักษณะคล้ายรูหนอนทั่วไป ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ (Yousatit et al., 2020) ก่อนหน้านั้น นอกจากนี้ วัสดุ Cu/MCS ยังถูกสังเกตรด้วยการกระจายตัวของผลึก Cu และ/หรือ CuO สูงบนพื้นผิว MCS แต่ก่อตัวเป็นก้อนที่ระดับการไหลอด Cu ที่เพิ่มขึ้น

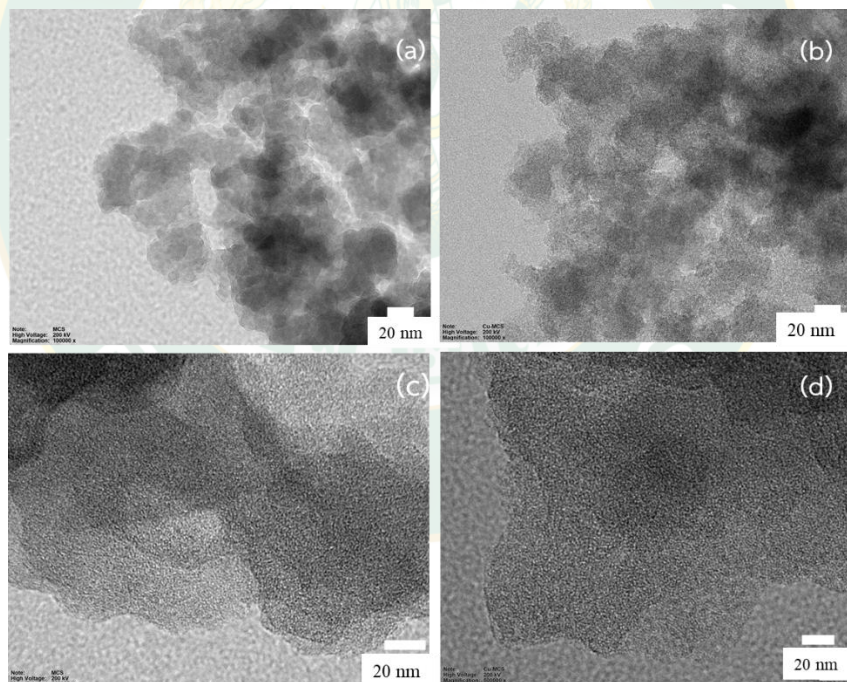
รูปที่ 36 แสดงรูปภาพ TEM ของวัสดุ MCS-NH₂ และ Cu/MCS-NH₂ ตัวอย่างทั้งหมดแสดงให้เห็น มีโซพอร์ส ที่มีลักษณะคล้ายรูหนอนทั่วไป ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ (Yousatit et al., 2020) ก่อนหน้านั้น นอกจากนี้ วัสดุ Cu/MCS ยังถูกสังเกตรด้วยการกระจายตัวของผลึก Cu และ/หรือ CuO สูงบนพื้นผิว MCS แต่ก่อตัวเป็นก้อนที่ระดับการไหลอด Cu ที่เพิ่มขึ้น เมื่อกับ Cu/MCS พบการจับตัวกันของไนโตรเจนเมื่อเพิ่มหมู่เอมีนด้วยวิธี Post grafting



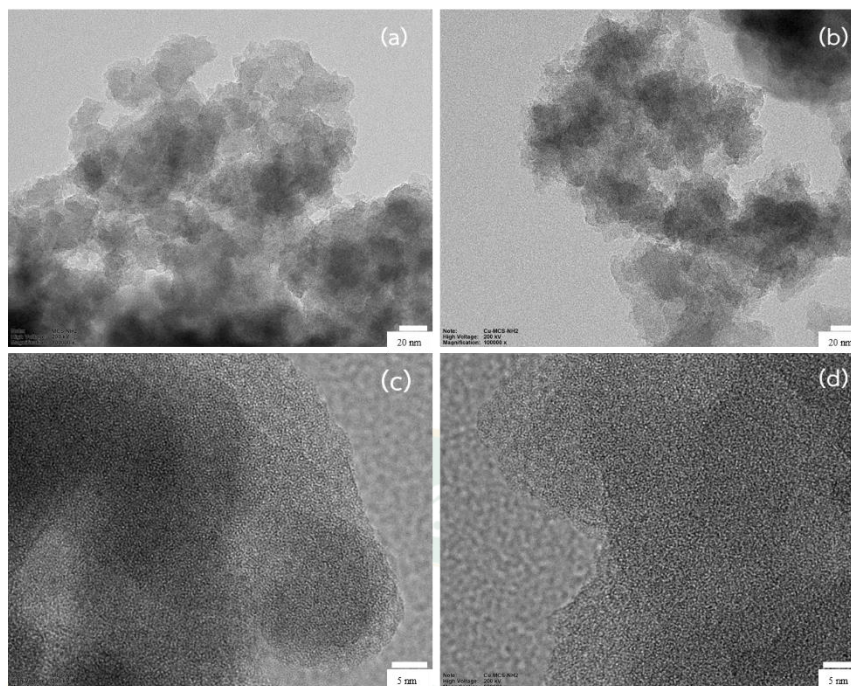
รูปที่ 33 ภาพ SEM (กำลังขยาย 50,000 เท่า) MCS (a) ,Cu(0.01)/MCS (b) และ SEM-EDS ของ (c) MCS และ (d) Cu(0.01)/MCS



รูปที่ 34 ภาพ SEM (กำลังขยาย 50,000 เท่า) MCS-NH₂ (a) ,Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) (b) และ SEM-EDS ของ (c) MCS-NH₂ และ (d) Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3)



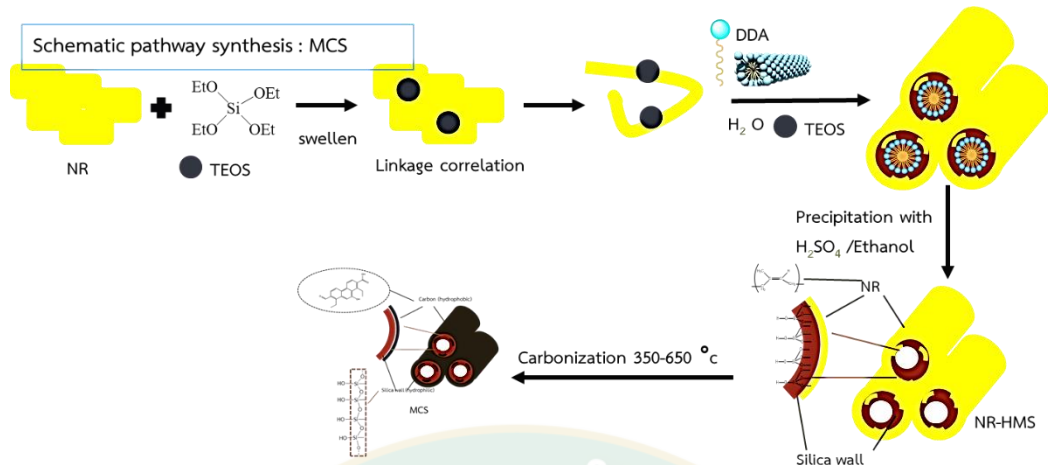
รูปที่ 35 ภาพ TEM กำลังขยาย 100,000 เท่า MCS (a) Cu(0.01)/MCS (b) และ 500,000 เท่า MCS (a) Cu(0.01)/MCS (b)



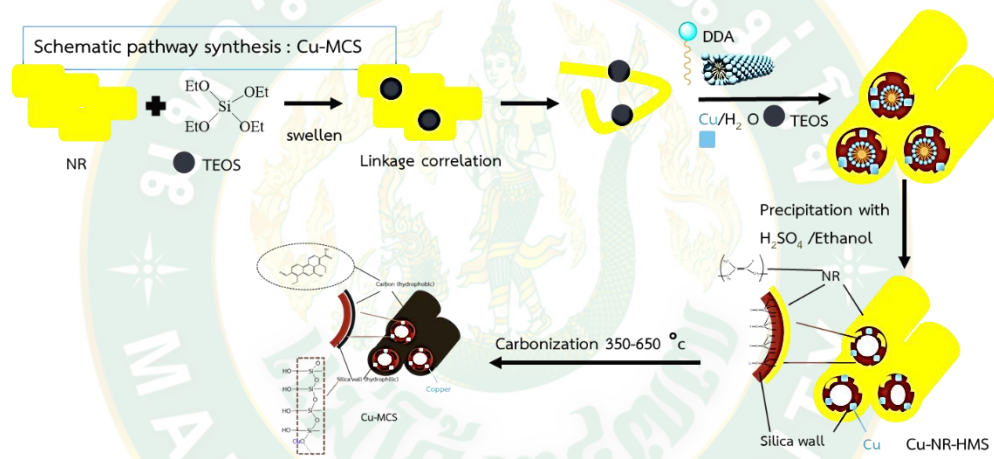
รูปที่ 36 ภาพ TEM กำลังขยาย 100,000 เท่า MCS-NH₂ (a) Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) (b) และ 500,000 เท่า MCS-NH₂ (c) Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) (d)

จากผลการศึกษาลักษณะสมบัติมีโซพอร์คาร์บอนซิลิกา (MCS) ตั้งสมมติฐานว่าการก่อตัวของคอมโพสิต NR/HMS เกิดขึ้นผ่านกระบวนการโซลเจล ดังรูปที่ 37 เริ่มจาก TEOS และ DDA เป็นเนื้อเดียวกันละลายในสารละลาย NR โดยใช้ THF เป็นตัวทำ เมื่อเติม H₂O TEOS จะถูกไฮโดรไลซ์เป็นสายพันธุ์ซิลิเกตพร้อมกันกับการจัดเรียงโมเลกุล DDA ใหม่เข้าไปโมเชลล์คล้ายแท่งที่แยกได้ ซึ่งเกิดจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างเอมีนและหมู่ซิลิเกตไฮดรอกซิล เกิดการควบแน่น จากนั้นซิลิเกตส่งผลให้เกิดการรวมตัวของซิลิเกตที่ห่อหุ้มแท่งโมเชลลาร์ จากนั้นจึงหลุด H₂O และเอทานอลที่เกิดขึ้นรอบๆผนังซิลิเกตก่อตัวเป็นชั้นที่ชอบน้ำและแยกโมเลกุล NR ออกจากพื้นผิวด้านนอกที่แท่งซิลิเกตอัดแน่น หลังจากการตกตะกอนของสารละลายในเอทานอลโดยแยกตัวทำละลาย THF แต่โมเลกุลของ NR บางส่วน จะถูกควบแน่นและอัดแน่นอยู่ภายใน และเมื่อทำการเพิ่มหมู่เอมีนด้วยวิธี Post grafting รูปที่ 39 MCS-NH₂ ทำให้สามารถพบไนโตรเจนในวัสดุ

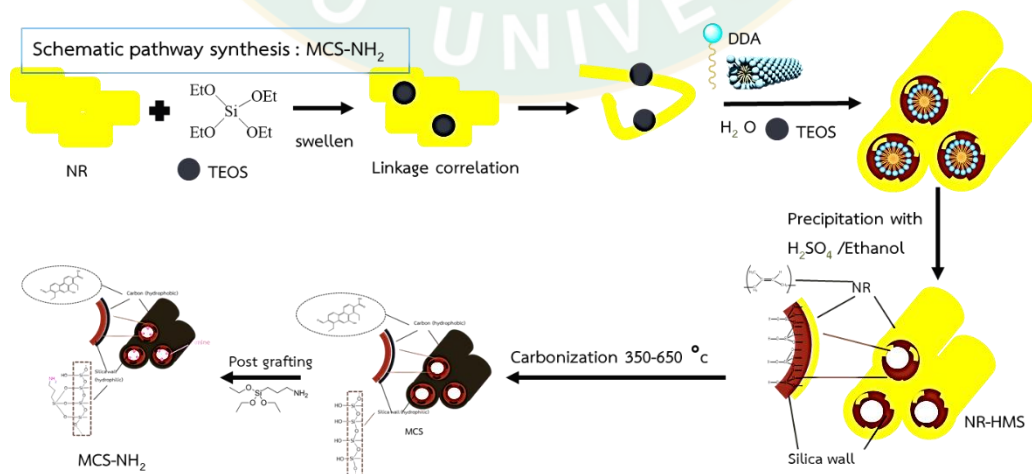
เช่นเดียวกับ Cu/MCS จากผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติพบว่า มีทองแดงกระจายตัวได้ดีใน MCS จากการที่ผสม ทองแดงลงในขั้นตอน Sol-gel ในรูปที่ 38 และเมื่อนำไปเพิ่มหมู่เอมีน ด้วยวิธี Post grafting ดังรูปที่ 40 พบปริมาณไนโตรเจนอยู่ในวัสดุ Cu/MCS-NH₂



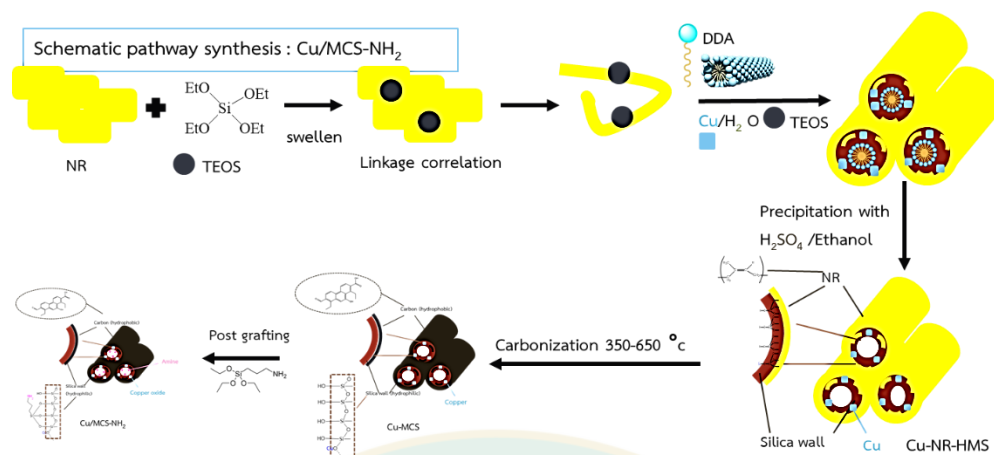
รูปที่ 37 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Mesoporous carbon/silica, MCS)



รูปที่ 38 การเตรียมคอมโพสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกา (Cu/MCS)



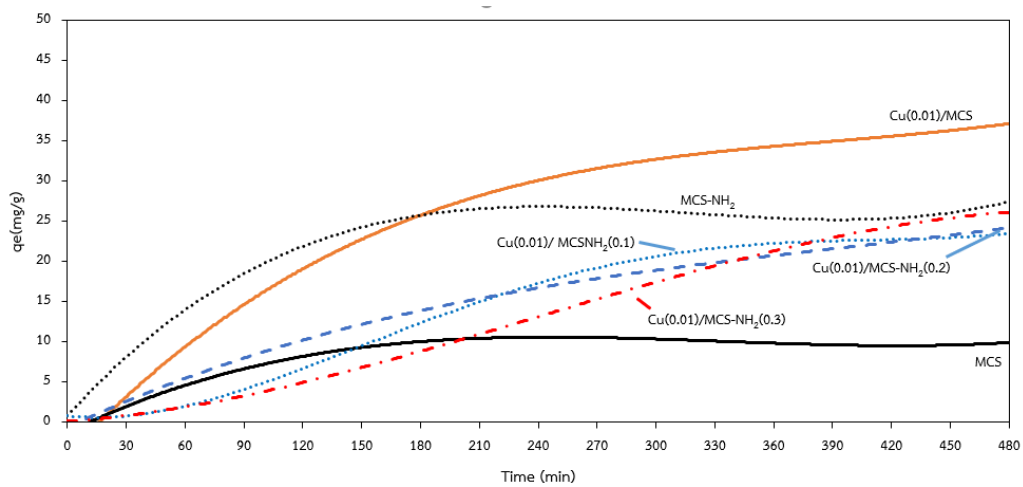
รูปที่ 39 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาดัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (MCS-NH₂)



รูปที่ 40 การเตรียมคอมพอสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาตัดแปรด้วยหมู่เอมีนอินทรีย์ (Cu/MCS -NH₂)

4.3 ผลการศึกษาการดูดซับ

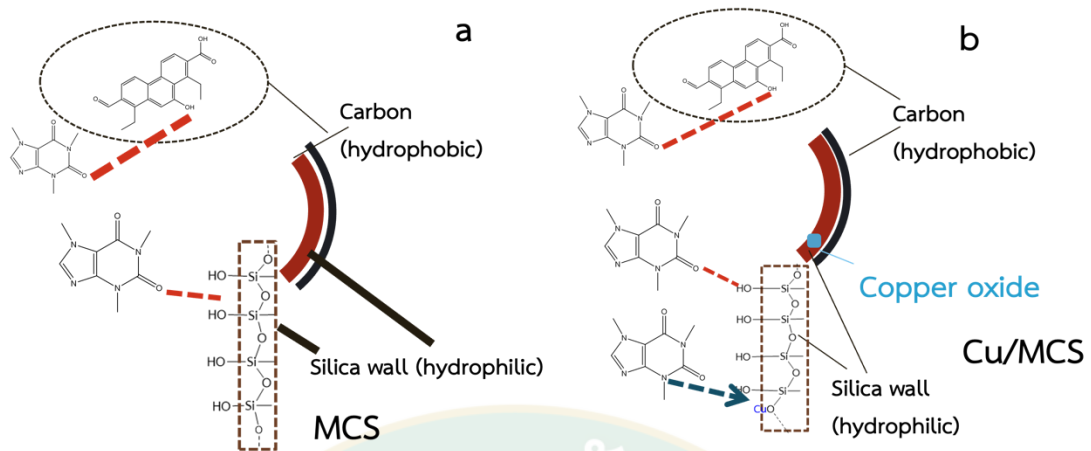
จากรูปที่ 41 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับที่เวลา 8 ชั่วโมง โดยใช้น้ำหนักตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในสารละลายคาเฟอีน 150 ppm ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ทำการกวนที่ 100 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง ประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุ MCS เทียบกับ Cu/MCS ตารางที่ 8 พบว่าดูดซับได้น้อยกว่าเนื่องจากทองแดงมีผลในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับซึ่งกลไกการดูดซับแสดงในรูปที่ 42b เนื่องจาก Cu ที่เติมเข้าไปมีประจุ +2 เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (Electron Transport Chain) ที่ตำแหน่ง N heterocyclic บนโมเลกุลของคาเฟอีน ทำให้โมเลกุลของคาเฟอีนเข้าใกล้ตำแหน่งที่เกิดการดูดซับมากที่สุด (Ptaszowska-Koniarz et al., 2018) และเมื่อเพิ่มหมู่เอมีนไปในวัสดุ MCS พบว่าเอมีนมีส่วนช่วยในการดูดซับแสดงกลไกการดูดซับดังรูปที่ 43a มีความจำเพาะเจาะจงต่อหมู่คาร์บอนิลในโมเลกุลของคาเฟอีน ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) ที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลได้ จากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของหมู่เอมีนจะทำหน้าที่นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาบริเวณคาร์บอนในโมเลกุลของคาเฟอีนที่มีหน้าที่เป็นอิเล็กโตรไฟล์ (Said et al., 2020) แต่สำหรับวัสดุ Cu/MCS-NH₂ พบว่าการเพิ่มปริมาณเอมีนส่งต่อสมบัติความพรุนที่ลดลงจึงทำให้ค่าประสิทธิภาพการดูดซับลดลงดังตารางที่ 8 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณหมู่เอมีนมากขึ้นก็สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับได้



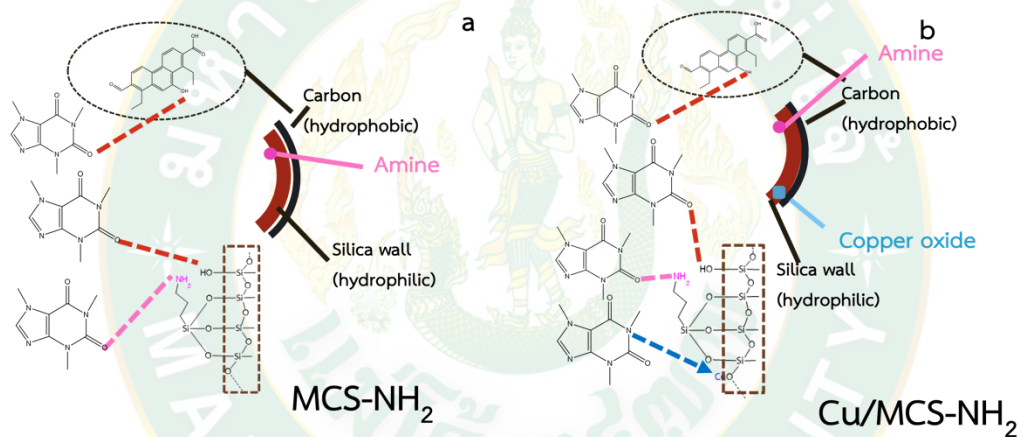
รูปที่ 41 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุต่าง ๆ

ตารางที่ 8 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุต่าง ๆ

วัสดุดูดซับ	ประสิทธิภาพการดูดซับ (q _e) (มิลลิกรัม/กรัม)
MCS	10.00
Cu(0.01)/MCS	37.47
MCS-NH ₂	26.75
Cu(0.01)/MCSNH ₂ (0.1)	23.45
Cu(0.01)/MCSNH ₂ (0.2)	24.45
Cu(0.01)/MCSNH ₂ (0.3)	25.80



รูปที่ 42 การดูดซับคาเฟอีนของ MCS (a) และ Cu/MCS (b)



รูปที่ 43 การดูดซับคาเฟอีนของ MCS-NH₂ (a) และ Cu/MCS-NH₂ (b)

4.3.1 ผลการศึกษาเสถียรภาพของวัสดุ

จากการศึกษาการหาปริมาณทองแดงหลังการดูดซับในสารละลายคาเฟอีนด้วยวัสดุ Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ที่เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้น้ำหนักตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในสารละลายคาเฟอีน 150 ppm ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ทำการกวนที่ 100 รอบ/นาที โดยที่สภาวะ 100 องศาเซลเซียส พบทองแดงในสารละลายคาเฟอีนหลังการดูดซับ อยู่ที่ 0.01 มิลลิกรัม/ลิตร สภาวะห้อง อยู่ที่ 0.06 มิลลิกรัม/ลิตร สภาวะ 0 องศาเซลเซียส อยู่ที่ 0.05 มิลลิกรัม/ลิตร ดังตารางที่ 9 ค่าเฉลี่ยทั้ง 3 สภาวะ อยู่ที่ 0.02 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งถ้านำไปใช้กับเครื่องดื่ม ไม่เกินข้อกำหนดของ WHO ว่าไม่ควรบริโภคเครื่องดื่มที่มีทองแดง ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัม/กิโลกรัมของน้ำหนักตัวผู้บริโภคต่อวัน (WHO, 2023) แต่ในส่วนของการศึกษาการหลุดของทองแดงในวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ที่

สภาวะ 100 องศาเซลเซียส ไม่พบการหลุดของทองแดงเนื่องจากทองแดงในวัสดุอยู่ในรูปของ CuO ที่จะสลายตัวที่อุณหภูมิ 1800 องศาเซลเซียส(Setoodeh Jahromy, 2019) แต่วัสดุ Cu(0.01)/MCS พบการหลุดของทองแดงเนื่องจากขั้นตอนการเก็บสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์อาจเกิดการปนเปื้อนของอนุภาควัสดุดูดซับเข้าไปปนกับสารละลายได้

จากการศึกษาการหาปริมาณไนโตรเจนหลังการดูดซับในสารละลายคาเฟอีนด้วยวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ที่สภาวะห้องไม่พบไนโตรเจนในสารละลายคาเฟอีนหลังการดูดซับซึ่งถ้านำไปใช้กับเครื่องต้มจะไม่เป็นอันตรายต่อผู้บริโภค

ตารางที่ 9 การศึกษาเสถียรภาพของวัสดุดูดซับ

วัสดุดูดซับ	อุณหภูมิที่ศึกษา (องศาเซลเซียส)	ปริมาณธาตุทองแดงที่ พบ(มิลลิกรัมต่อลิตร) ^a	ปริมาณไนโตรเจนที่ พบ (%) ^b
Cu(0.01)/MCS	0	0.05	<i>n.d</i>
	25	0.06	<i>n.d</i>
	100	0.01	<i>n.d</i>
Cu(0.01)/MCS-NH ₂ (0.3)	0	0.01	ไม่พบ
	25	0.03	
	100	ไม่พบ	

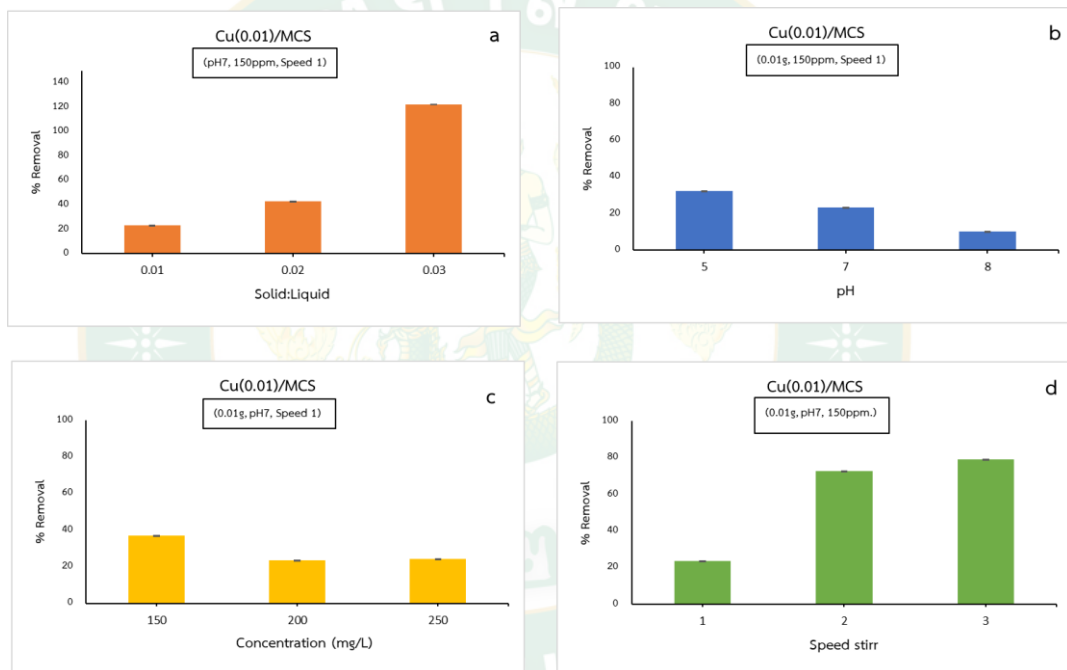
^a ทดสอบด้วย ICP-OES

^b ทดสอบด้วย Kjeldahl method

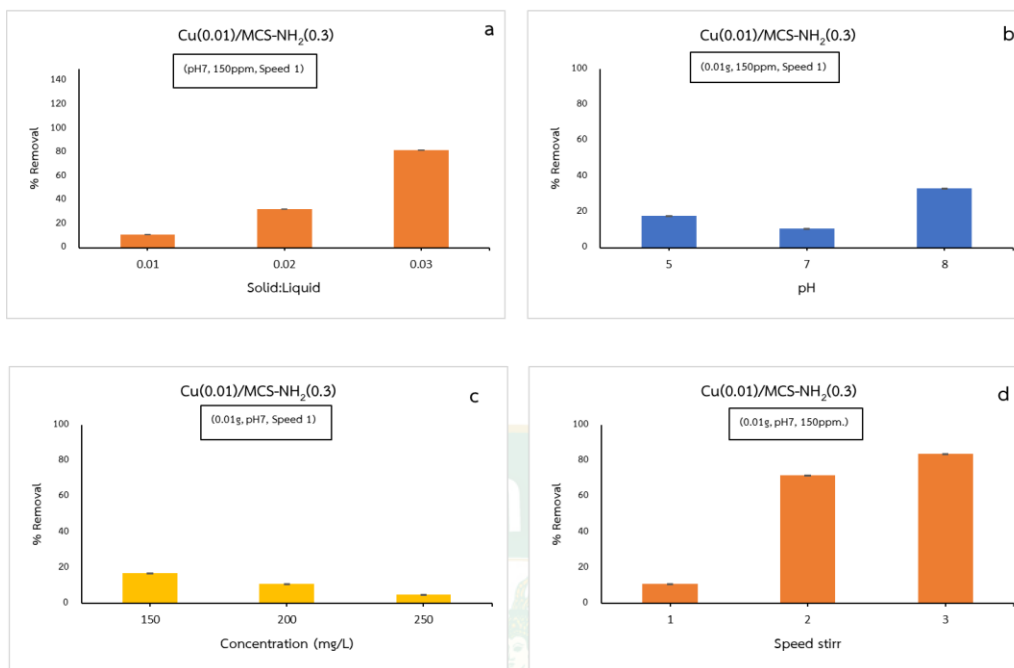
4.3.2 ผลการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับโดยทำการศึกษาเฉพาะวัสดุที่มีค่าประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีที่สุด Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂ คือ อัตราส่วนระหว่างวัสดุดูดซับกับสารละลายคาเฟอีน โดยทำการศึกษาที่ 0.01 กรัม :10 มิลลิลิตร , 0.02 กรัม:10 มิลลิลิตร และ 0.03 กรัม :10 มิลลิลิตร พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณวัสดุดูดซับทำให้ค่าการดูดซับเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 44a และ รูปที่ 45a เนื่องจากเป็นการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่เข้าทำปฏิกิริยา ปัจจัยที่ 2 ค่าความเป็นกรด-ด่าง โดยทำการศึกษา ที่ 5,7 และ 8 (ช่วงความเป็นกรด-ด่างของเครื่องต้ม) พบว่าวัสดุ Cu/MCS ดูดซับได้ดีในสภาวะเป็นกรด(pH 5)ดังรูปที่ 44b เพราะโมเลกุลของคาเฟอีนสามารถแตกตัวเป็นประจุบวก ในตำแหน่ง N heterocyclic มาทำปฏิกิริยาทองแดงใน MCS เป็นตัวให้อิเล็กตรอน ดังรูปที่ 46 ส่วน

วัสดุ Cu/MCS-NH₂ พบว่าดูดซับได้ดีในสภาวะเป็นเบส(pH8)รูปที่ 45b เพราะโมเลกุลคาเฟอีนจะถูกสลายโปรตอนตำแหน่งN heterocyclic ดังรูปที่ 46และเกิดประจุลบในสภาวะเบส และหมู่เอมีนจะมีประจุบวก(Evans J, 2023; Information, 2024) ปัจจัยที่ 3 ความเข้มข้นของสารละลายคาเฟอีน 150 ppm, 200 ppm และ 250 ppm (ช่วงของปริมาณคาเฟอีนที่มีอยู่ในเครื่องดื่ม) พบว่าที่ความเข้มข้น 150 ppm มีการดูดซับที่ดีที่สุดรูปที่ 44c และรูปที่ 45c เนื่องจากในตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่คงที่ของวัสดุดูดซับไม่ได้เพิ่มขึ้นตามปริมาณคาเฟอีนที่ใส่เข้าไป ปัจจัยที่ 4 ความเร็วของรอบในการเขย่า ที่ 100, 350 และ 600 รอบ/นาที พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วทำให้ค่าการดูดซับที่สูงขึ้นดังรูปที่ 44d และ รูปที่ 45d เนื่องจากการเพิ่มพลังงานจลน์



รูปที่ 44 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของวัสดุ Cu(0.01)/MCS



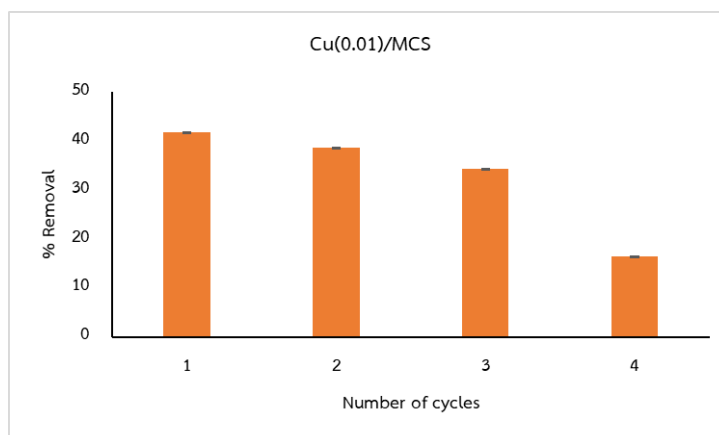
รูปที่ 45 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3)



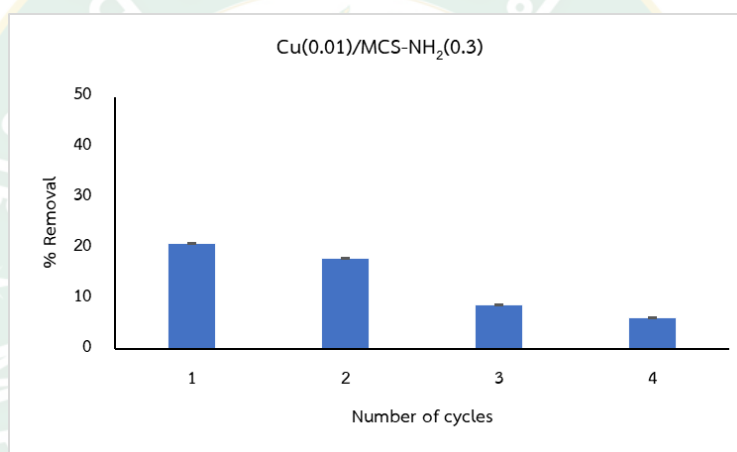
รูปที่ 46 การแตกตัวของคาเฟอีนเมื่ออยู่สภาวะกรด-เบส

4.3.2 ผลการศึกษาการใช้ซ้ำของตัวดูดซับ

จากการศึกษาการใช้ซ้ำของวัสดุ Cu(0.01)/MCS ที่เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้น้ำหนักตัวดูดซับ 0.03 กรัม ในสารละลายคาเฟอีน 150 ppm ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ทำการกวนที่ 600 รอบ/นาที่ อุณหภูมิห้อง จำนวน 4 ครั้ง พบว่าร้อยละในการกำจัด คาเฟอีนลดลงไปถึงร้อยละ 60 ดังรูปที่ 47 เนื่องจากในขั้นตอนการชะคาเฟอีนและการทำให้ตัวดูดซับแห้งอาจทำให้หมู่ฟังก์ชันที่เข้าทำปฏิกิริยาลดลงไปด้วย เช่นเดียวกับวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ทำการดูดซับทั้งหมด 4 ครั้ง พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับลดลงดังรูปที่ 48 ไปร้อยละ 70 เนื่องจากวัสดุนี้มีหมู่เอมีนที่ดัดแปรด้วยวิธี Post grafting ที่เป็นการเกิดพันธะที่ไม่แข็งแรง



รูปที่ 47 การใช้ซ้ำวัสดุ Cu(0.01)/MCS ที่ดูดซับคาเฟอีนทั้งหมด 4 ครั้ง

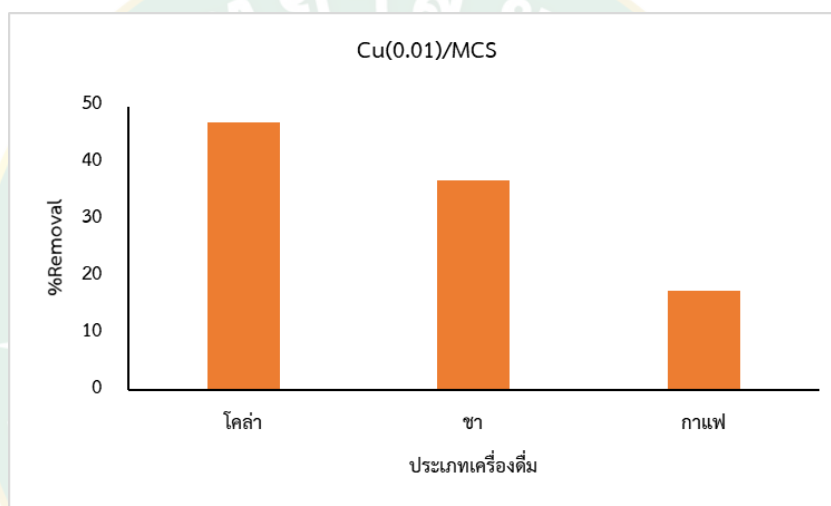


รูปที่ 48 การใช้ซ้ำวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ที่ดูดซับคาเฟอีนทั้งหมด 4 ครั้ง

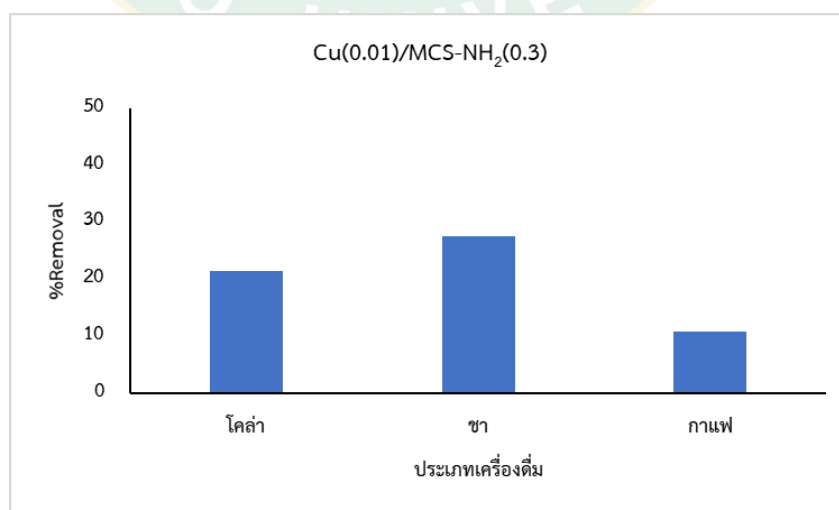
4.3.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดคาเฟอีนกับเครื่องต้ม

รูปที่ 49 แสดงการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องต้มของตัวดูดซับ Cu(0.01)/MCS ที่เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้น้ำหนักตัวดูดซับ 0.03 กรัม ในสารละลายคาเฟอีน 150 ppm ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ทำการกวนที่ 600 รอบ/นาที อุณหภูมิห้อง พบว่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของคาเฟอีนในโคล่ามีค่าสูงสุด ดัง รูปที่ 49 เนื่องจากในเครื่องต้มโคล่ามีปริมาณคาเฟอีนน้อยวัสดุดูดซับมีประสิทธิภาพการดูดซับที่ดี ที่ความเข้มข้นของคาเฟอีนต่ำและในเครื่องต้มโคล่ามีสถานะเป็นกรด (pH 5) ดังรูปที่ 44 ก่อนหน้านี้ ซึ่งทั้ง 2 ชนิดมีส่วนผสมของสารอาหารรอง (ได้แก่ แร่ธาตุ วิตามิน ฯลฯ) ซึ่งอาจจะเป็นส่วนที่ไป รบกวนการดูดซับ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับของ Cu(0.01)/MCS ลดลง

รูปที่ 50 แสดงการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องต้มของตัวดูดซับCu(0.01)/MCS-NH₂(0.3)ที่เวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้น้ำหนักตัวดูดซับ 0.03 กรัม ในสารละลายคาเฟอีน 150 ppm ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ทำการกวนที่ 600 รอบ/นาที อุณหภูมิห้อง พบว่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของคาเฟอีนในชา มีค่าสูงสุด เนื่องจากในเครื่องต้มชามีปริมาณคาเฟอีนน้อยวัสดุดูดซับมีประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีที่ความเข้มข้นของคาเฟอีนต่ำและในเครื่องต้มชามีสถานะเป็นเบส (pH 8) ดังรูปที่ 45 ก่อนหน้านี้ ซึ่งทั้ง ชาและกาแฟมีส่วนผสมของสารอาหารรอง (ได้แก่ แร่ธาตุ วิตามิน ฯลฯ) ซึ่งอาจจะเป็นส่วนที่ไปรบกวนการดูดซับ แต่ในกาแฟมีปริมาณคาเฟอีนมาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับของ Cu(0.01)/MCS ลดลง



รูปที่ 49 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องต้มต่าง ๆ ของวัสดุ Cu(0.01)/MCS



รูปที่ 50 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนในเครื่องต้มต่าง ๆ ของวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3)

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุปผล

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมวัสดุดูดซับคอมโพสิตระดับนาโนเมตรของทองแดง/มีโซพอร์สคาร์บอนซีกาได้แก่ สารละลายคอปเปอร์อะซีเตต ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันในของผสมข้างต้น คือ 0.003 0.005 และ 0.01 โมลาร์ ผ่านวิธีโซล-เจล (sol-gel) โดยเลือกวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดจากการศึกษา ลักษณะสมบัติและการดูดซับคือ Cu(0.01)/MCS นำมาดัดแปรด้วยหมู่เอมีน ATPES ด้วยวิธี Post grafting ที่ความเข้มข้นของ ATPES ที่แตกต่างกัน คือ 0.1, 0.2 และ 0.3 โมลาร์จากนั้นนำวัสดุที่เตรียมได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมี รวมถึงการดูดซับคาเฟอีน จากผลการศึกษาวิจัยสามารถสรุป ผลได้ดังนี้

1.1 การสังเคราะห์ Cu/MCS ด้วยวิธี โซล-เจล พบว่ามีการกระจายตัวดี เมื่อเพิ่มปริมาณคอปเปอร์อะซีเตต พบปริมาณทองแดงในวัสดุ MCS มากขึ้น และเมื่อนำไปดัดแปรหมู่เอมีนด้วยวิธี Post grafting พบว่าเอมีนกระจายได้ไม่ดี

1.2 Cu/MCS ที่เตรียมได้เป็นวัสดุมีโซพอร์สซีกาที่มีความเป็นไม่ระเบียบของโครงสร้าง มีการกระจายตัวของทองแดงที่ดี พื้นที่ผิวจำเพาะ ($523.66-747.70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) และปริมาตรรูพรุน ($0.80-0.85 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) ที่สูง สมบัติความพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณคอปเปอร์อะซีเตต

1.3 Cu/MCS-NH₂ ที่เตรียมได้เป็นวัสดุมีโซพอร์สซีกา มีความเป็นไม่ระเบียบของโครงสร้าง พื้นที่ผิวจำเพาะ ($450.57-238.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) และปริมาตรรูพรุน ($0.53-0.33 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) ส่งผลให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างและสมบัติความพรุนมีแนวโน้มลดลง

1.4 จากการศึกษาการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุ Cu/MCS พบว่าที่ความเข้มข้นสูงสุดคือ 0.01 โมลาร์ของคอปเปอร์อะซีเตต ผ่านขั้นตอนโซล-เจล มีค่าประสิทธิภาพการดูดซับที่สูงสุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่น ๆ คือ 37.47 มิลลิกรัม/กรัมและเมื่อนำไปพื้นผิวด้วยหมู่เอมีน วัสดุ Cu/MCS-NH₂ ที่ความเข้มข้นของเอมีน ที่ 0.3 โมลาร์ มีค่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดอยู่ที่ 25.80 มิลลิกรัม/กรัม เมื่อเทียบกับวัสดุที่มีเอมีนความเข้มข้นอื่น ๆ

2.1 การดัดแปรพื้นผิวของ Cu(0.01)/MCS ด้วย ATPES ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ประสิทธิภาพการดูดซับ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังนี้ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) > Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.2) > Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.1)

2.2 วัสดุ Cu(0.01)/MCS จะดูดซับได้ดี คือ ปริมาณของวัสดุ 0.03 กรัม, pH 5, ความเร็วในการกวน 350 รอบ/นาที และความเข้มข้นของสารละลายคาเฟอีน 150 มิลลิกรัมต่อลิตร

2.3 วัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) จะดูดซับได้ดี คือ ปริมาณของวัสดุ 0.03 กรัม, pH 8, ความเร็วในการกวน 350 รอบ/นาที และความเข้มข้นของสารละลายคาเฟอีน 150 มิลลิกรัมต่อลิตร

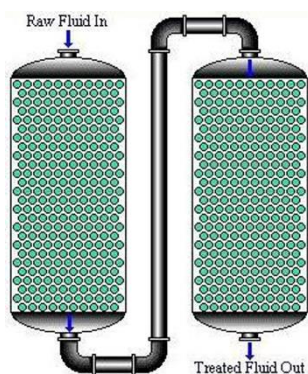
2.4 วัสดุ Cu(0.01)/MCS และ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) สามารถดูดซับคาเฟอีนซ้ำได้สูงสุด 4 ครั้ง

2.5 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุ Cu(0.01)/MCS ในเครื่องต้ม มีประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีน โคล่า>ชา>กาแฟ

2.6 ประสิทธิภาพการดูดซับคาเฟอีนของวัสดุ Cu(0.01)/MCS-NH₂(0.3) ในเครื่องต้ม ชา>โคล่า>กาแฟ

ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของวัสดุ เช่น แลงมีวัวร์ ฟรุชดิช โดยจะทำให้ทราบการดูดซับแบบขั้นเดียวหรือการดูดซับแบบหลายขั้น
2. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อทำการแพ็คคอลัมน์ เพื่อให้เกิดการดูดซับแบบต่อเนื่อง จะเกิดการดูดซับคาเฟอีนที่สูง



3. ศึกษาปัจจัยที่เพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับคาเฟอีน เช่น เพิ่มปริมาณวัสดุดูดซับจะสามารถเพิ่มปริมาณหมู่ที่สามารถดูดซับคาเฟอีนได้

4. ศึกษาการเปลี่ยนของสี รสชาติ การตกตะกอน ของเครื่องดื่ม หลังจากใช้ตัวดูดซับคาเฟอีน



บรรณานุกรม

- (WHO), W. H. O. s. 2023. **Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda**. [Online]. Available www.who.int/publications/i/item/9789240045064.
- (สขยช.), ส. 2551. **ระวัง กาแฟ หรือยาพิษ**. [Online]. Available http://www.pmnidat.go.th/thai/index.php?option=com_content&task=view&id=802&Itemid=0 (29/04).
- Chaichua, B., Prasassarakich, P. & Poompradub, S. 2009. In situ silica reinforcement of natural rubber by sol-gel process via rubber solution. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 52(219-227).
- El-Naas, M. & Alhaija, M. A. 2013. Modelling of adsorption processes. **Mathematical Modelling**, (579-600).
- Evans J, R. J., Battisti AS. 2023. **Caffeine**. [Online]. Available <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK519490/>.
- Guicen, M. 2014. Amino-functionalized ordered mesoporous silica SBA-15, a rapid and efficient adsorbent for the adsorption of (-)-epigallocatechin gallate from green tea extract. **RSC advances**, 4(41341-41347).
- Information, N. C. f. B. 2024. **Caffeine**. [Online]. Available <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caffeine>.
- Khumho, R., Yousatit, S. & Ngamcharussrivichai, C. 2021a. Glucose Conversion into 5-Hydroxymethylfurfural over Niobium Oxides Supported on Natural Rubber-Derived Carbon/Silica Nanocomposite. **Catalysts**, 11(8), 887.
- Liu, Y., Bai, Q., Lou, S., Di, D., Li, J. & Guo, M. 2012. Adsorption characteristics of (-)-epigallocatechin gallate and caffeine in the extract of waste tea on macroporous adsorption resins functionalized with chloromethyl, amino, and phenylamino groups. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 60(1555-1566.)
- Nestle. 2566. **รู้จักกับ คาเฟอีน ประโยชน์และปริมาณที่เหมาะสมกับร่างกาย**. [Online]. Available <https://www.nestle.co.th/th/nhw/3e/eat/caffeine> (29/04).

- Nuntang, S., Poompradub, S., Butnark, S., Yokoi, T., Tatsumi, T. & Ngamcharussrivichai, C. 2014. Novel mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica: Synthesis and characterization. **Materials Chemistry and Physics**, 143(1199–1208).
- Nuntang, S., Yousatit, S., Yokoi, T. & Ngamcharussrivichai, C. 2019. Tunable mesoporosity and hydrophobicity of natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites. **Microporous and Mesoporous Materials**, 275(235-243).
- Ptaszkowska-Koniarz, M., Goscianska, J. & Pietrzak, R. 2018. Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine. **Chemical Engineering Journal**, 345(13-21).
- Quintero-Jaramillo, J. A., Carrero-Mantilla, J. I. & Sanabria-González, N. R. 2021. A Review of Caffeine Adsorption Studies onto Various Types of Adsorbents. **The Scientific World Journal**, 2021(9998924).
- Said, R. B., Kollé, J. M., Essalah, K., Tangour, B. & Sayari, A. 2020. A Unified Approach to CO₂-Amine Reaction Mechanisms. **ACS Omega**, 5(26125-26133).
- Team, P. 2022. **Physisorption vs. Chemisorption: The Two Adsorptions**. [Online]. Available <https://psiberg.com/physisorption-vs-chemisorption/> (28/04).
- Tounsi, N., Barhoumi, A., Chaffar Akkari, F., Kanzari, M., Guermazi, H. & Guermazi, S. 2015. Structural and optical characterization of copper oxide composite thin films elaborated by GLAD technique. **Vacuum**, 121(9-17).
- Vuletic, N., Bardic, L. & Odžak, R. 2021. Spectrophotometric determining of caffeine content in the selection of teas, soft and energy drinks available on the Croatian market. **Food Research**, 5(325-330).
- Yousatit, S., Osuga, R., Kondo, J. N., Yokoi, T. & Ngamcharussrivichai, C. 2022. Selective synthesis of 5-hydroxymethylfurfural over natural rubber-derived carbon/silica nanocomposites with acid–base bifunctionality. **Fuel**, 311(122577).

- Yousatit, S., Pitayachinchot, H., Wijitrat, A., Chaowamalee, S., Nuntang, S., Soontaranon, S., Rugmai, S., Yokoi, T. & Ngamcharussrivichai, C. 2020. Natural rubber as a renewable carbon source for mesoporous carbon/silica nanocomposites. **Scientific Reports**, 10(12977).
- เขมมาชาติ, ศ. 2014. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากถั่วแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอนเนต จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล. **จรรยาวัช วัฒนชัย, ช. ง., สมใจ เฟื่องปรีชา. 2563. ผลของโครงสร้างรูพรุนและพื้นผิวทางเคมีของซิลิกาเมโซพอร์ต่อการดูดซับมอนอกลิเซอไรต์ในไบโอดีเซล. วารสารวิจัยราชภัฏพระนคร สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 15(1).**
- นพิตา หิญาชีระนันท์, ช. ง. 2556. เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา (**Catalyst Technology**). กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- พิพัฒน์จารุกิตติ, ส. 2562. **Key message:** ในกาแฟมีคาเฟอีน หากได้รับมากเกินไปจะเสี่ยงต่อโรคความดันโลหิตสูงและโรคหัวใจ ควรดื่มในปริมาณที่พอเหมาะ. [Online]. Available https://nutrition2.ansmai.moph.go.th/th/dmkm/download?id=40481&mid=31943&mkey=m_document&lang=th&did=14331 (26/04).
- ยงใจยุทธ, ช. 2546. สรุปข่าวการประชุมคณะรัฐมนตรี. p. 13-16.
- รุ่งโรจน์ชัยพร, ภ. 2554. วัสดุรูพรุนคืออะไร. **วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง, 20(60-69).**
- ลภัสรินทร์, ช. 2562. การดูดซับคาเตชินและคาเฟอีนโดยเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาและนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ/เฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกาฟังก์ชันหมู่เอมีนอินทรีย์. มหาวิทยาลัยแม่โจ้.
- สร้างสรรค์ภูมิปัญญา, 2564. **เขาสกัดคาเฟอีนออกจากกาแฟได้อย่างไร.** [Online]. Available <https://www.okmd.or.th/okmd-kratooktomkit/4038> (29/04).
- อยู่สฤติย์, ส. 2559. คุณสมบัติ การเตรียมคอมโพสิตระดับนาโนเมตรของยางธรรมชาติ/มีโซพอร์ซิลิกาตัดแปรด้วยเอมีน. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
คำนวณเตรียมสารละลาย

การคำนวณปริมาณทองแดง

จากงานวิจัย (Ptaszowska-Koniarz et al., 2018) ทำการเตรียมทองแดง 0.0052 โมลาร์จากทองแดงอะซิเตท

จากงานวิจัย (Nuntang et al., 2014) ใช้ปริมาณน้ำ 109.104 มิลลิลิตร ในกระบวนการ โชล-เจลกับยางธรรมชาติ

ในงานวิจัยนี้ ใช้ปริมาณ Cu^{2+} 0.0052 โมลาร์

เตรียม $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ความเข้มข้น 0.003 โมลาร์ ในน้ำ 109.104 มิลลิลิตร

$$0.003 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{199.65 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times 109.104 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.05 \text{ กรัม } \text{Cu}(\text{OAc})_2$$

คำนวณเช่นเดียวกันในความเข้มข้น 0.005 และ 0.01 โมลาร์ จะได้ 0.1 และ 0.2 กรัม $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ตามลำดับ

การคำนวณปริมาณหมู่อินทรีย์เอมีน

จากงานวิจัย (Yousatit et al., 2022) ใช้ปริมาณวัสดุ 1 กรัม ต่อ ปริมาณ โทลูอีน 40 มิลลิลิตร

ในงานวิจัยนี้ ใช้ปริมาณ $\text{Cu}(0.01)\text{-MCS}$ 0.8 กรัม ต่อปริมาณ โทลูอีน 32 มิลลิลิตร

เตรียม ATPES ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในโทลูอีน 32 มิลลิลิตร

$$0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{221.37 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times 32 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.71 \text{ กรัม } \text{APTES}$$

คำนวณเช่นเดียวกันในความเข้มข้น 0.2 และ 0.3 โมลาร์ จะได้ 1.43 และ 2.15 กรัม APTES ตามลำดับ

การคำนวณสารละลายคาเฟอีนสำหรับศึกษาปัจจัยการดูดซับ

เตรียมคาเฟอีน 150 โมลาร์ ในน้ำ 100 มิลลิลิตร

1000 มิลลิลิตร มีคาเฟอีน 150 มิลลิกรัม

ถ้า 100 มิลลิลิตร จะมีคาเฟอีน 15 มิลลิกรัม/1000 จะได้ 0.015 กรัม

คำนวณเช่นเดียวกันในความเข้มข้น 200 และ 250 โมลาร์ จะได้ 0.020 และ 0.025 กรัม คาเฟอีนตามลำดับ

การคำนวณสารละลายปรับค่า pH

1. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ ในน้ำ 100 มิลลิลิตร

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times 100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{100\%}{99\%} = 4 \text{ กรัม NaOH}$$

2. เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ ในน้ำ 100 มิลลิลิตร

$$M = \frac{10\%D}{\text{MW}} = \frac{10 \times 37 \times 1.0}{36.46} = 10.15 \text{ โมลาร์}$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 = 10.15 V_1 = 1 \times 100 = 9.85 \text{ มิลลิลิตร ของ กรดไฮโดรคลอริก}$$

การคำนวณสารละลายในการสกัดคาเฟอีน

เตรียมสารละลาย โซเดียมคาร์บอเนต 20 %w/v ในน้ำ 10 มิลลิลิตร

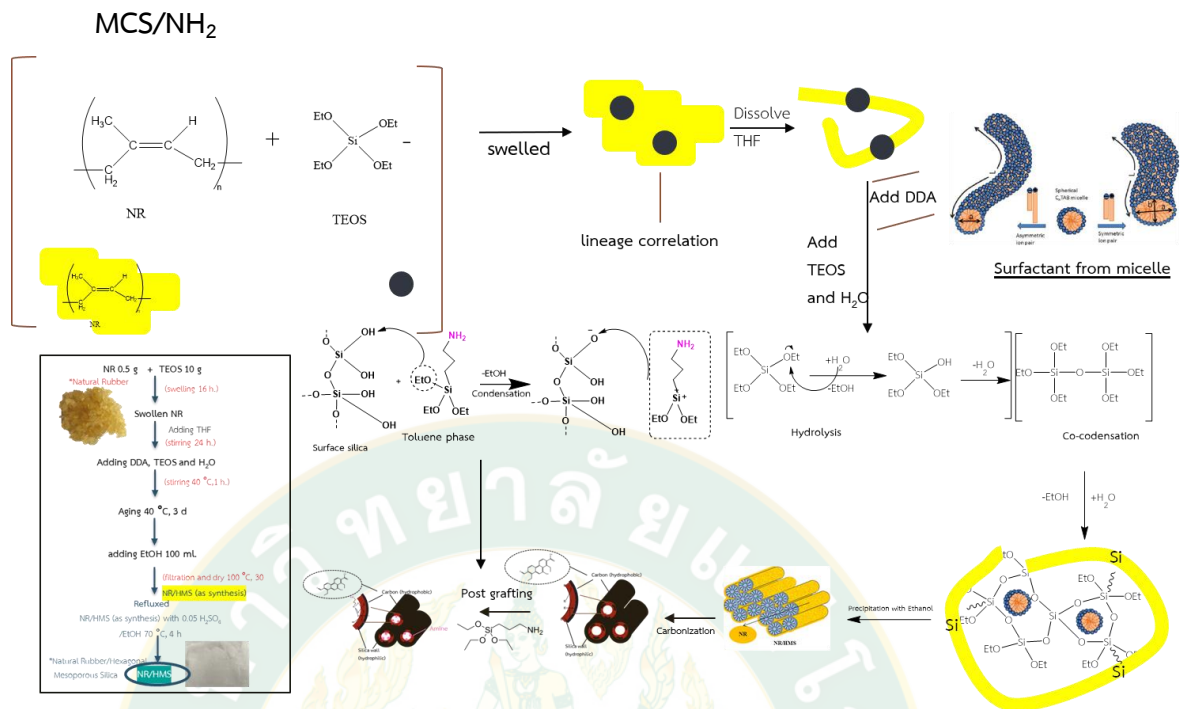
100 มิลลิลิตร มี โซเดียมคาร์บอเนต 20 กรัม

$$10 \text{ มิลลิลิตร มี โซเดียมคาร์บอเนต } \frac{20}{100} \times 10 = 2 \text{ กรัม} \times \frac{100\%}{99.5\%} = 2.01 \text{ กรัม}$$



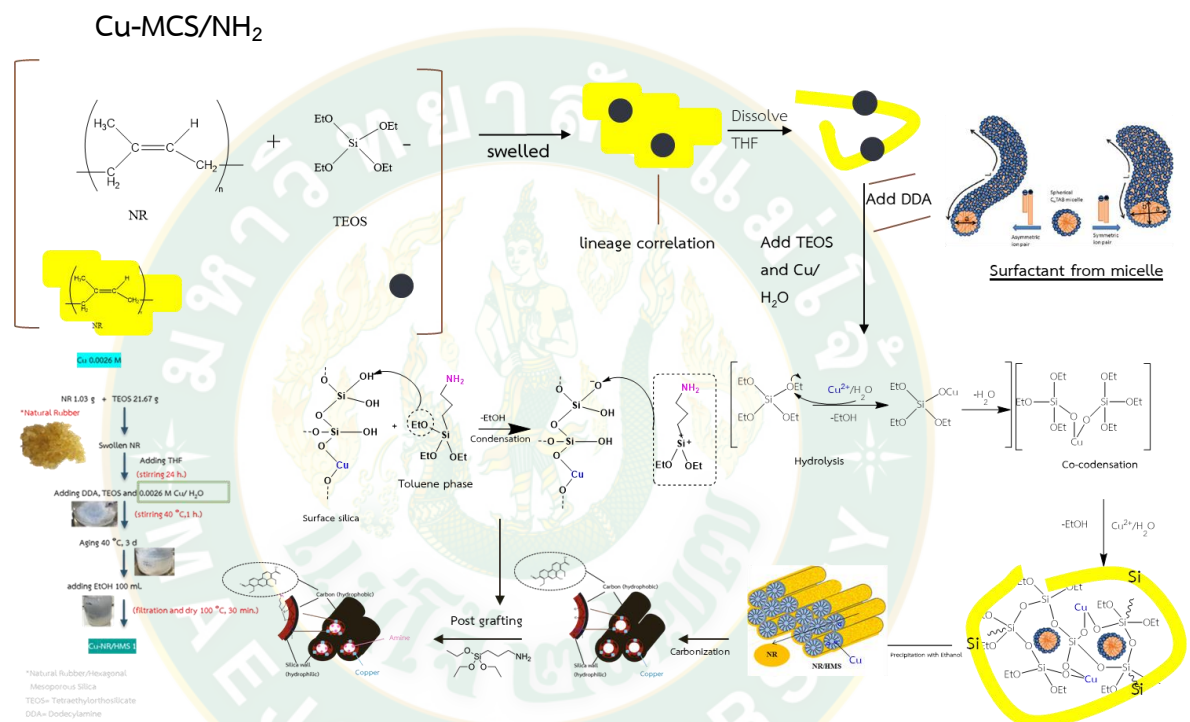
ภาคผนวก ข

กลไกการสังเคราะห์



กลไกการเกิดคอมพอสิต NR/HMS ผ่านการ สังเคราะห์อีนซิโทซิล-เจลดังแสดงในรูป จะบวมตัวด้วย TEOS ผ่าน Hydrophobic Interaction (Chaichua et al., 2009) ระหว่างสายโซ่พอลิไอโซพรีนและ หมู่เอทอกซีของ TEOS การเติม THF และ DDA DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลาย (เอทานอล) ที่ขี้ว จากนั้นส่วนหัว (Head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของ DDA จะเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขี้วผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ก่อตัวเป็นไมเซลล์มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอลผ่านการประกอบตัวเอง จะทำให้โครงข่ายของยางธรรมชาติขยายตัวจนได้สารละลายยางขณะที่ TEOS ที่อยู่รอบ ๆ ไมเซลล์ยาง ยังส่งเสริมการแพร่ของ DDA เข้าไปภายในวัฏภาคยางด้วย เมื่อเติมน้ำเข้าไปในของผสมจะส่งผลให้ TEOS ส่วนใหญ่ถูกไฮโดรไลซ์กลายเป็น Silicate species และก่อตัวเป็น Hybrid organic-inorganic mesophase ผ่านกลไกแบบ Cooperative templating mechanism สภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และการควบแน่นของซิลิกาเกิดช้าลง และมีหมู่เอทอกซีของ TEOS บางส่วนไม่ถูกไฮโดรไลซ์และทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (Linker) ระหว่างสายโซ่ไมเซลล์ยาง และ Silicate oligomers ทำให้เกิดเป็นโครงข่ายคอมพอสิตแบบเมโซพอร์รัสของซิลิกาที่กักยางธรรมชาติไว้ นำไปคาร์บอนซ์ โดยโพลีเมอร์ของซิส 1,4-ไอโซพรีนเกิดการแตกตัวของพันธะ β ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 380 °C ได้เป็น เรติคูล 2 ไมเซลล์ที่แตกต่างกัน โดยเรติคูลทั้งสองแบบสามารถเกิด 1.ปฏิกิริยา ตัดสายโซ่ (Depropagation) 2.ปฏิกิริยาการแบ่งส่วนหรือ

คล้ายชิปไปยังโมโนเมอร์ไอโซพรีนพร้อมกันกับไซโคลไลเซชันภายในโมเลกุล ตามด้วยการแยกส่วน (Intramolecular cyclization & Scission) ที่อุณหภูมิ 410–430 °C เพื่อให้ได้ไดเพนทีนและไซโคลอัลคีนอื่นๆ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอีกเป็น >450 °C จะช่วยเพิ่มการกระจายตัวและการเกิดอะโรมาติกของผลิตภัณฑ์ ไอโซพรีน เทอร์พีน และสารประกอบอะโรมาติก จะได้ MCS นำมีโซพอร์สคาร์บอนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลิเลชัน (Silylation) กับไตรแอลคอกซีไซเลน (trialkoxysilanes) ในสภาวะรีฟลักซ์ (Reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์โทลูอีน จะได้ MCS-NH₂



กลไกการเกิดคอมพอสิต NR/HMS ผ่านการสังเคราะห์อินซิทูไซล-เจลดังแสดงในรูป จะบวมตัวด้วย TEOS ผ่าน Hydrophobic Interaction (Chaichua et al., 2009) ระหว่างสายโซ่พอลิไอโซพรีนและหมู่เอทอกซีของ TEOS การเติม THF และ DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลาย(เอทานอล)ที่ขั้ว จากนั้นส่วนหัว (Head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของ DDA จะเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ก่อตัวเป็นไมเซลล์มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอลผ่านการประกอบตัวเอง จะทำให้โครงข่ายของยางธรรมชาติขยายตัวจนได้สารละลายยางขณะที่ TEOS ที่อยู่รอบ ๆ โมเลกุลยาง ยังส่งเสริมการแพร่ของ DDA เข้าไปภายในวัฏภาคยางด้วย เมื่อเติมทองแดงที่ละลายน้ำเข้าไปในของผสมจะส่งผลให้ TEOS ส่วนใหญ่ถูกไฮโดรไลซ์กลายเป็น Silicate species และก่อตัวเป็น Hybrid organic-inorganic mesophase ผ่านกลไกแบบ Cooperative templating mechanism สภาพไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และการ

ควบแน่นของซิลิกาเกิดข้าง และมิหมู่เอที่อกซีของ TEOS บางส่วนไม่ถูกไฮโดรไลซ์และทำหน้าที่เป็น ตัวเชื่อม (Linker) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยาง และ Silicate oligomers ทำให้เกิดเป็นโครงข่ายคอม พอลิตแบบเมโซพอร์รัสของซิลิกาที่กักยางธรรมชาติไว้นำไปคาร์บอนไนซ์ โดยโพลีเมอร์ของซิส 1,4-ไอโซพรีนเกิดการแตกตัวของพันธะ β ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 380 °C ได้เป็นเรดิคอล 2 โมเลกุลที่แตกต่างกัน โดยเรดิคอลทั้งสองแบบสามารถเกิด 1. ปฏิกริยา ตัดสายโซ่(Depropagation) 2. ปฏิกริยา การแบ่ง ส่วนหรือคลายซิไปยังโมโนเมอร์ไอโซพรีนพร้อมกันกับไซโคลไลเซชันภายในโมเลกุล ตามด้วยการ แยกส่วน (Intramolecular cyclization & Scission) ที่อุณหภูมิ 410–430 °C เพื่อให้ได้ไดเพนทีน และไซโคลอัลคีนอื่นๆ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอีกเป็น >450 °C จะช่วยเพิ่มการกระจายตัวและการเกิดอะโร มาติกของผลิตภัณฑ์ ไอโซพรีน เทอร์พีน และสารประกอบอะโรมาติก จะได้ MCS นำมีโซพอร์รัส คาร์บอนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลิเลชัน (Silylation) กับไตรแอลคอกซีไซเลน (trialkoxysilanes) ในสภาวะรีฟลักซ์ (Reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์โทลูอิน จะได้ Cu/MCS-NH₂



ภาคผนวก ค
การคำนวณการดูดซับ

คำนวณหาค่าประสิทธิภาพการดูดซับ (q_e)

จากค่าสมการเส้นตรง $y = 0.0017x + 0.0001$

เมื่อ ค่าการดูดกลืนแสง(Abs)ก่อนการดูดซับอยู่ที่ 0.3401

ค่าการดูดกลืนแสง(Abs)หลังการดูดซับอยู่ที่ 0.3231

จะได้ปริมาณคาเฟอีนก่อนการดูดซับ 200 mg/L

จะได้ปริมาณคาเฟอีนหลังจากการดูดซับ 190 mg/L

คำนวณหาประสิทธิภาพการดูดซับจากสูตร $q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w}$

กำหนดให้ q_e หมายถึงความสามารถในการดูดซับคาเฟอีนที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_0 หมายถึงความเข้มข้นเริ่มต้นของคาเฟอีน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e หมายถึงความเข้มข้นสมดุลของคาเฟอีน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

V หมายถึงปริมาตรของสารละลายคาเฟอีน (ลิตร)

w หมายถึงปริมาณของตัวดูดซับ (กรัม)

ค่าประสิทธิภาพการดูดซับ (q_e) ที่ได้จากสมการ ข้างต้น

$$q_e = \frac{(200-190\text{mg/g})0.1\text{L}}{0.1\text{g}}$$

$$q_e = 10 \text{ mg/g adsorbent}$$

คำนวณร้อยละการกำจัด (%removal)

$$\% \text{removal} = \frac{\text{ค่าการดูดซับเริ่มต้น} - \text{ค่าหลังการดูดซับ}}{\text{ค่าการดูดซับเริ่มต้น}} \times 100$$

$$= \frac{0.3401 - 0.3231}{0.3401} \times 100$$

$$= 4.99 \%$$



ภาคผนวก ง

ผลงานตีพิมพ์ที่ได้รับ

Proceeding เรื่อง Caffeine Removal from Wastewater using Copper/Carbon/Silica
Nanocomposite as Adsorbent



280

**CAFFEINE REMOVAL FROM WASTEWATER USING COPPER/CARBON/
SILICA NANOCOMPOSITE AS ADSORBENT**

Sasiprapa Radchatawin,¹ Phetlada Kunthadee,¹ Ratchadaporn Puntharod,¹ Satit Yousatit,²
Chawalit Ngamcharusrivichai,² Sakdinun Nuntang,^{1,*}

¹Applied Chemistry Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290,
Thailand

²Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

*e-mail: Sakdinun.nt@gmail.com

Abstract:

The elimination of caffeine (CAF) in water resources is significant because of its wide distribution and possible toxicity. The present work developed copper supported on mesoporous carbon/silica nanocomposite (Cu/MCS) as novel adsorbent for removal caffeine in aqueous. The Cu/MCS materials were prepared via carbonization using the synthesized mixture of copper acetate and natural rubber (NR) dispersed in hexagonal mesoporous silica (HMS) as a precursor. The Cu/MCS exhibited a high dispersion of copper incorporated into the mesoporous carbon/silica framework as confirmed by Powder X-ray diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF). The Cu/MCS composites possessed a high specific surface area (523–748 m² g⁻¹) and large pore volume (0.80–0.86 cm³ g⁻¹). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) revealed the carbonaceous moieties and CuO in Cu/MCS materials. The Cu/MCS(0.01) adsorbent with high amount of copper loading exhibited an effective for CAF removal when compared with other adsorbents. Moreover, the maximum adsorption capacity of this adsorbent for CAF was 55.8 mg/g.

Introduction:

Caffeine is one of the most consumed psychotropic substances in the world and can be used as ingredient in a wide variety of foods, drinks and medicines [1,2] It is a purine alkaloid. Due to its low metabolism rates allied with high consumption worldwide, CAF is frequently found in environmental matrices, making it an important anthropogenic pollutant. According to the Environmental Protection Agency (EPA), CAF has been considered a potential tracer for sanitary wastewater, serving as an indicator to evaluate the efficiency of treatment systems of sewages and waters [3,4] In front of the environmental and public health problems that CAF can cause, researchers are focusing the attention to the development of new strategies to remove these compound and other contaminants from environmental matrices. According to literature data, caffeine can be removed from aqueous with the use of advanced technologies such as ozonation [5], advanced oxidation processes [6], membrane filtration [7] and adsorption [8]

The adsorption method is a potential application for the removal of CAF since it exhibits many advantages such as low initial cost, simple and flexible design, easy operation, the possibility of effluent reuse, and insensitivity to toxic pollutants. In addition, intermediate by-products are not generated during this process [1]. Over the past years, several adsorbents have been employed for antibiotics adsorption such as activated carbon, zeolite, metal-



organic frameworks (MOFs), and mesoporous silica [1,3]. Recently, there have been reports about the synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine. Moreover, they exhibited high sorption capacities in the range 91–118 mg/g [8].

Mesoporous carbon/silica nanocomposites (MCS) have garnered significant attention in diverse fields such as catalysis, adsorption, energy storage, and drug delivery [9]. The appeal lies in the combination of inorganic silica and organic carbon, which contributes to their unique mesostructure. Silica provides high mesoporosity, specific surface area, and excellent thermal and mechanical stability. Its surface can be easily modified by direct co-condensation or post-synthesis grafting to introduce various chemically active functionalities, broadening their range of applications. The preparation of MCS materials typically involves two steps. Initially, an organic substance (e.g., glucose, furfuryl alcohol, phenol, or formaldehyde) is introduced as a carbon source into mesostructured silica. Subsequently, the organic substance undergoes carbonization or hydrothermal treatment to convert it into carbon within the silica framework. This process allows for the creation of versatile materials with applications in various fields [10]. Previous study, Yousait *et al.* reported the preparation of mesoporous carbon/silica nanocomposites using natural rubber (NR) as a renewable and cheap carbon source and applied them as the potential adsorbent for diclofenac adsorption [11].

The aim of this study was the synthesis and characterization of copper supported on natural rubber-derived carbon/silica nanocomposite (Cu/MCS) in various Cu loadings, and their application as adsorbents of caffeine from aqueous. The textural and structural properties of Cu/MCS with respect to adsorption were examined by advanced analyses. The adsorption performance of Cu/MCS for removal of CAF was evaluated by studying the effects of types of Cu/MCS adsorbents.

Methodology:

Preparation of MCS

The preparation of MCS nanocomposite was conducted, as previously reported by Satit *et al.* [11]. A NR/HMS nanocomposite was a precursor to synthesis of MCS material. The NR/HMS nanocomposite was prepared via an *in-situ* sol-gel method. Typically, 0.5 g of the NR sheet was swollen in TEOS at room temperature for 16 h. The swollen NR sheet was measured for the content of TEOS absorption and then stirred for 24 h in THF to obtain colloidal solution. Subsequently, DDA was mixed with a colloidal solution, followed by the dropwise addition of TEOS with stirring. After 30 min, deionized water was slowly added into the mixture while stirring at 40 °C for 1 h. The obtained gel was aged at 40 °C for 3 days and then, it was precipitated with ethanol. The solid product was recovered by filtration and drying at 100 °C overnight. In addition, 3.0 g of as-synthesized NR/HMS was acid treated with a 150 mL of 1 M H₂SO₄/ethanol solution for 4 h, followed by washing with ethanol and drying at 100 °C for 2 h.

MCS nanocomposite was achieved by the carbonization of NR/HMS material, performed in a tubular furnace under an argon flow at 350 °C, 450 °C or 700 °C each step was held for 1 h with a heating rate of 2 °C min⁻¹. The resulting black powder was washed with deionized water and then filtered and dried at 100 °C for 2 h to obtain the MCS material.



Preparation of Cu/MCS

The Cu/MCS composite materials with different amount of Cu loading were prepared by adapting from previous report of Satit *et al.* [11], and Ptazkowska-Koniarz *et al.* [8]. First, the NR colloidal solutions were prepared the same procedure of synthesis of MCS for 3 batches. And then, DDA was mixed with each batch of rubber solution, followed by the dropwise addition of TEOS with stirring. After 30 min, copper acetate solutions with different concentrations of 0.003, 0.005 and 0.010 M were slowly added into the mixture while stirring at 40 °C for 1 h. The resulting blue gels were aged at 40 °C for 3 days and then, they were precipitated with ethanol. Finally, the recovery of the solid product and the template removal procedure were the same as those described in the synthesis of MCS. The template-free nanocomposites were named Cu/NR/HMS materials.

The Cu/MCS nanocomposites were prepared by the carbonization of Cu/NR/HMS materials. The carbonization condition and procedure were the same as the preparation of MCS material in the synthesis of MCS. The resultant Cu/MCS samples are Cu/MCS (*n*), where *n* represents the concentration of copper acetate solution.

Adsorption procedure

The performance of MCS and Cu/MCS materials in CAF adsorption was evaluated through static adsorption at room temperature. Typically, 10 mL of CAF solution was mixed with 0.01 g of a dried adsorbent in a 50 mL Erlenmeyer flask. The flask was sealed tightly and shaken on an incubation orbital shaker at 120 rpm for 12 h to ensure adsorption equilibrium. Subsequently, the solution was filtered to remove the adsorbent and subjected to HPLC analysis. Equation (1) was used to calculate the adsorption capacity (q_e).

Adsorption capacity:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_i}{W} \quad (1)$$

where q_e is adsorption capacity at adsorption equilibrium (mg/g_{dried adsorbent}); C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations, respectively, of CAF in the solution (mg/L); V_i is the volume of the initial solution (mL); and W is the weight of the dried adsorbent (g).

Results and Discussion:

Characterization of the synthesized adsorbents

The XRD patterns of the MCS and Cu/MCS with different Cu loading amounts are shown in Figure 1. All composite materials exhibited the reflection peak at 2θ in the range of 15–30°, which corresponded to amorphous silica [12]. The characteristic peaks of Cu and/or CuO were not observed for Cu/MCS (0.003), indicating the small crystallites of Cu and/or CuO well dispersed on the MCS surface.

An increase in the amount of Cu loaded on the MCS surface to 0.005 and 0.010 M enhanced the characteristic peaks of CuO at $2\theta = 38^\circ$ and 64.5° related to (111) and (022) reflection plane of CuO phase, respectively [13]. In addition, the characteristic peak of Cu was observed at $2\theta = 44^\circ$ related to (111) reflection of Cu [13]. These results indicated partly enlarged Cu and/or CuO particles in MCS structure [14].

Figure 2 show TEM images of MCS and Cu/MCS materials. All samples showed the conventional uniform wormhole-like mesopores, corresponding to previous report of Satit *et al.* [11]. In addition, the Cu/MCS materials were observed with a high dispersion of Cu and/or CuO crystallites on the MCS surface but formed agglomerates at an increased Cu loading level.

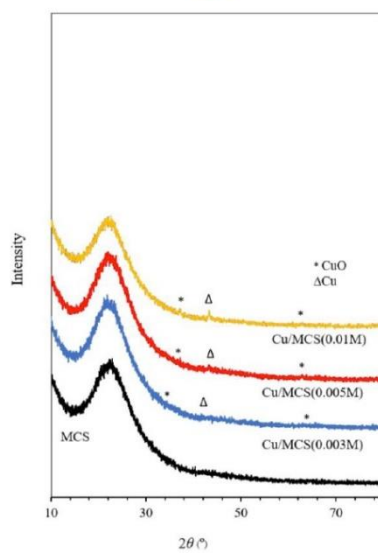


Figure 1.

XRD patterns of MCS and Cu/MCS nanocomposites with different Cu loading amounts

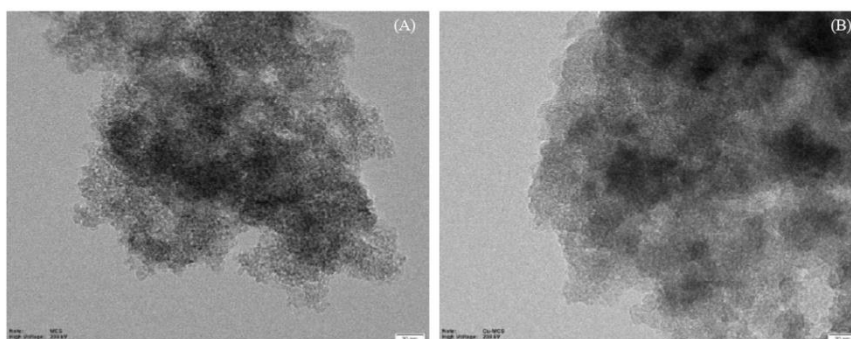


Figure 2.

TEM images of representative (A) MCS and (B) Cu/MCS nanocomposites at magnification of 100,000 \times .



FTIR analysis was used to evaluate the presence of aromatic carbon and/or CuO in the silica structure of the MCS and Cu/MCS composites. As shown in Figure 3, the MCS and Cu/MCS composites were observed between 1000 and 1300 cm^{-1} , which represented the Si–O–Si stretching of the silica framework and exhibited a broad band at 3450 cm^{-1} related to free silanol groups (Si–OH) [15]. In addition, they observed the bands which corresponded to characteristics of the aromatic carbon at 1,580–1615 cm^{-1} , which corresponded to C=C–C stretching [11]. These results suggested that the NR phase was converted to aromatic carbon residue after the carbonization process.

The presence of CuO in the MCS structure (Figure 3) was deduced from the bands observed between 400 and 500 cm^{-1} , which corresponded to the CuO [13]. The Cu/MCS materials were found the intense peak at around 480 cm^{-1} , compared to the initial MCS material. This result implied that CuO was incorporated into silica framework.

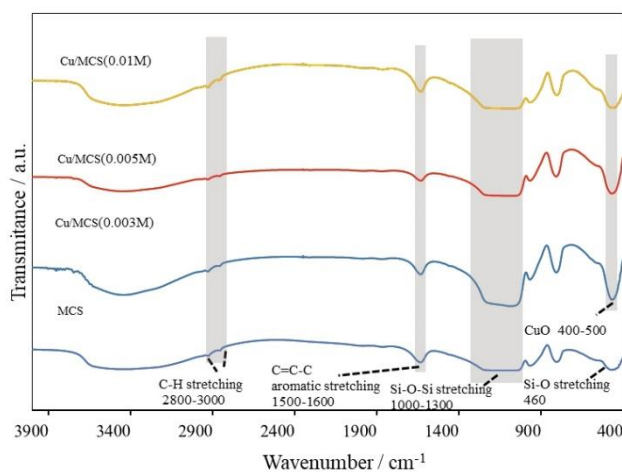


Figure 3.

FTIR spectra of MCS and Cu/MCS nanocomposites.

The Cu content and textural parameters of MCS and Cu/MCS composites are summarized in Table 1. An increasing concentration of copper acetate loading in synthesis mixture resulted in an enhancement of Cu content in Cu/MCS materials. However, the incorporation of Cu content onto MCS decreased S_{BET} , V_t , and D_p , which confirmed the presence of Cu species dispersed on the surface of mesostructured MCS. In addition, with increasing the amount of Cu loading (0.003–0.01M), the Cu/MCS series exhibited an enhancement of textural properties. These results should be due to the amount of copper increasing the conversion of natural rubber into mesoporous carbon species after carbonization process.

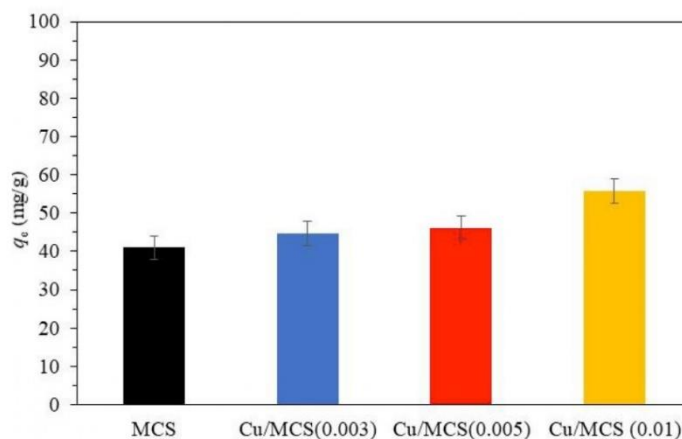
**Table 1.**

Cu content and textural properties of MCS and Cu/MCS materials.

Sample	Cu Content ^a (wt.%)	S_{BET} ^b ($m^2 g^{-1}$)	D_p ^c (nm)	V_t ^d ($cm^3 g^{-1}$)
MCS	<i>n.d.</i>	834.42	2.70	0.97
Cu/MCS(0.003)	4.2	523.66	3.07	0.80
Cu/MCS(0.005)	10.3	570.07	3.16	0.84
Cu/MCS(0.01)	18.6	747.70	3.30	0.85

^a Determined by XRF.^bBET surface area^cPore diameter, calculated by the BJH method^dTotal pore volume, determined by the volume adsorbed at $P/P_0 = 0.99$ **Adsorption of CAF on MCS and Cu/MCS composites**

Figure 4 shows the CAF adsorption capacity of MCS and Cu/MCS composites in the simulated solutions. Although the Cu/MCS adsorbents had a lower S_{BET} , V_t , and D_p than the MCS material, the amounts of CAF adsorbed on these composites were higher than those on the MCS material. These results were consistent with the study of Ptaszkowska-Koniarz *et al.* [8] reported that the caffeine molecule comprises a heterocyclic-N group which shows strong affinity to copper (II) ions present on the carbon xerogel adsorbent modified its surface with copper. The Cu/MCS(0.01) adsorbent with high amount of Cu loading exhibited the highest CAF adsorption capacity to 55.8 mg/g.

**Figure 4.**

Adsorption capacity of CAF on MCS and Cu/MCS composites (adsorbent dose: 0.01 g, aqueous solution: 10 mL, agitation speed: 120 rpm, time: 12 h, temperature: room temperature).



Conclusion:

The Cu/MCS composites with diverse mesoporosity and amount of Cu loading were successfully prepared via carbonization using the synthesized mixture of copper acetate and natural rubber dispersed in hexagonal mesoporous silica as a precursor. They were applied as a potential hybrid/composite adsorbent for CAF removal from aqueous. It was found to be a suitable adsorbent for adsorption of CAF from water compared to pristine MCS materials. Characterization analysis revealed that Cu/MCS composites possessed an amorphous silica structure with aromatic carbon residue and CuO incorporated into their surface. Moreover, they possessed a high surface area and pore volume, making them an efficient adsorbent. According to the adsorption results, the Cu/MCS(0.01) adsorbent with high amount of Cu loading exhibited effectiveness for CAF removal. The maximum adsorption capacity of this Cu/MCS(0.01) for CAF was 55.8 mg/g.

Acknowledgements:

The authors are grateful for the financial support from Maejo University's Disciple Scholarship. The financial support from the National Research Council of Thailand (NRCT), annual government statement B.E. 2567, (Project code 4708045) is acknowledged. The financial support from the Thailand Research Fund (TRF) under the International Research Network: Functional Porous Materials for Catalysis and Adsorption (Grant no. IRN61W0003) is acknowledged.

References:

1. Li, S., He, B., Wang, J., Liu, J., & Hu, X. *Chemosphere*. 2020;243:125343
2. Bachmann, S. A. L., Calvete, T., & F ris, L. A. *Sci Total Environ*. 2021;767:144229
3. Santos-Silva, T. G., Montagner, C. C., & Martinez, C. B. R. *Environ Toxicol Pharmacol*. 2018;58:237-242
4. Ondarza, P. M., Haddad, S. P., Avigliano, E., Miglioranza, K. S. B., & Brooks, B. W. *Sci Total Environ*. 2019;649:1029-1037
5. Ternes, T. A., St ber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., & Teiser, B. *Water Res*. 2003;37:1976-1982
6. Afonso-Olivares, C., Fernández-Rodríguez, C., Ojeda-González, R. J., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J. J., & Rodríguez, J. M. D. J. *Photochem. Photobiol*. 2016;329:130-138
7. Mahlangu, T. O., Msagati, T. A. M., Hoek, E. M. V., Verliefe, A. R. D., & Mamba, B. B. *Phys Chem Earth*. 2014;76-78:28-34
8. Ptaszewska-Koniarz, M., Goscianska, J., & Pietrzak, R. J. *Chem. Eng*. 2018;345:13-21
9. Hu, Q., Kou, R., Pang, J., Ward, T., Cai, M., Yang, Z., Tang, J. *Chem comm*. 2007;601-603
10. Castillo, R. R., & Vallet-Reg , M. J. *Mol. Sci*. 2019;20:
11. Yousatit, S., Pitayachinhot, H., Wijitrat, A., Chaowamalee, S., Nuntang, S., Soontaranon, S., Ngamcharussrivichai, C. *Sci. Rep*. 2020;10:12977
12. Khumho, R., Yousatit, S., & Ngamcharussrivichai, C. *Catal*. 2021;11:887
13. Tounsi, N., Barhoumi, A., Chaffar Akkari, F., Kanzari, M., Guermazi, H., & Guermazi, S. *Vacuum*. 2015;121:9-17
14. Yin, Z., Fan, W., Ding, Y., Li, J., Guan, L., & Zheng, Q. *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2015;3:507-517
15. Jermjun, K., Khumho, R., Thongoiam, M., Yousatit, S., Yokoi, T., Ngamcharussrivichai, C., & Nuntang, S. *Mol*. 2023;28:6019

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	ศศิประภา ราชเทวินทร์
เกิดเมื่อ	7 พฤษภาคม 2541
ประวัติการศึกษา	มัธยมศึกษา โรงเรียนชุมแสงชนูทิศ อำเภอชุมแสง จังหวัดนครสวรรค์ พ.ศ. 2560 ปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ พ.ศ. 2564
ประวัติการทำงาน	นักศึกษาทุน YSTP ในสังกัด สวทช ปี 2564

