

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

นวัตกรรมไบโอเซรามิกส์กำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชจากแหล่งน้ำ

- | คณะผู้วิจัย | สังกัด |
|------------------------------------|-----------------------------|
| 1. รศ. ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิษยานุกูล | มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 2. นางสาวมานี จินดาการะเกด | มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ |
| 3. ดร.อภิชน วัชเรนทร์วงศ์ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |

สนับสนุนโดย

งบประมาณรายได้มหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีงบประมาณ 2562

มหาวิทยาลัยนเรศวร
วิทยาเขตพิษณุโลก
ศูนย์วิจัยและพัฒนา
เทคโนโลยีชีวภาพ

๐๙
๕๒๕
.๙๔
๙๗๕๗๕๘
๙.๕๖๒

รายงานสำหรับผู้บริหาร

ที่มาของงานวิจัย

การใช้สารเคมีปราบศัตรูพืชในการกำจัดวัชพืชและแมลงในการเกษตรได้ทำให้สารเคมีเหล่านั้นปนเปื้อนในดินและน้ำ เมื่อมีการเปลี่ยนถ่ายน้ำในบ่อน้ำหรือฝนตกชะล้างหน้าดินทำให้สารเคมีเหล่านั้นปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำธรรมชาติในพื้นที่ตอนล่างต่อไป นอกจากนี้ มีการใช้สารเคมีในทางการเกษตรมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ปัญหามลพิษทางน้ำทวีความรุนแรงมากขึ้นทุกปี โดยมีรายงานการตรวจพบสารเคมีในแหล่งน้ำต่างๆ เช่น แม่น้ำน่าน แม่น้ำเจ้าพระยา แม่น้ำสงคราม แม่น้ำปากพอง และแม่น้ำจันทบุรี รวมถึงพบการปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารเคมีปราบศัตรูพืชมีการแพร่กระจายตลอดแม่น้ำของประเทศไทย งานวิจัยนี้ จึงมุ่งเป้าในการพัฒนาไบโอเซรามิกส์สำหรับกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ในแหล่งน้ำธรรมชาติที่มีประสิทธิภาพสูง ต้นทุนต่ำ สะดวกต่อการใช้งานและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อนำมาใช้เป็นเทคโนโลยีทางเลือกในการกำจัดสารมลพิษปนเปื้อนแหล่งน้ำต่อไป การพัฒนาไบโอเซรามิกส์ในงานวิจัยนี้ วัตถุประสงค์ วิจัยและสภาวะในการสังเคราะห์เซรามิกส์ และวิธีการเตรียมแบคทีเรีย เป็นต้น ได้ปฏิบัติตามงานวิจัยข้างต้นที่จะทำการพัฒนาต่อยอด

วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อพัฒนาไบโอเซรามิกส์ให้มีรูปร่างตามความต้องการของอุตสาหกรรม
- 2) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพและกลไกในการกำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชในน้ำด้วยไบโอเซรามิกส์
- 3) เพื่อให้ได้ต้นแบบผลิตภัณฑ์ไบโอเซรามิกส์ที่มีแนวทางในการกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ในแหล่งน้ำธรรมชาติ

ผลการดำเนินการวิจัย

ผลจากการดำเนินการวิจัยเป็นการสร้างนวัตกรรมในรูปแบบผลิตภัณฑ์ “ไบโอเซรามิกส์” ที่มีความสามารถในการกำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชด้วยกลไกทางกายภาพเคมีร่วมกับทางชีวภาพ โดยสังเคราะห์วัสดุเซรามิกส์และลักษณะสมบัติของเซรามิกส์ แล้วจึงนำไปทดสอบการกำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชหลายชนิดในแหล่งน้ำธรรมชาติ เพื่อให้ได้ต้นแบบของผลิตภัณฑ์ไบโอเซรามิกส์ที่มีแนวทางการนำไปใช้กำจัดสารมลพิษปนเปื้อนในแหล่งน้ำในพื้นที่อื่น ๆ ต่อไป ในงานวิจัยในระยะที่ 1 นี้เป็นการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกส์ 2 ลักษณะคือ เซรามิกส์ชนิดที่ 1 (C1) เป็นเซรามิกส์ชนิดที่มีรูพรุนสูงและมีคุณสมบัติในการดูดซับสารพิษในน้ำ และเซรามิกส์ชนิดที่ 2 (C2) เป็นเซรามิกส์ชนิดที่มีธาตุอาหารสำหรับจุลินทรีย์ มีรูพรุนสูงและมีคุณสมบัติในการดูดซับสารพิษในน้ำ จากการตรวจสอบลักษณะสมบัติด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ การวัดขนาดพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเครื่อง BET analysis การวัดองค์ประกอบเชิงแร่ของเซรามิกส์ด้วยเครื่อง XRD analysis การวัดค่า point of zero charge ของเซรามิกส์การศึกษาพื้นที่ผิวของเซรามิกส์ด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM) ลักษณะสมบัติอื่นๆ เช่น การดูดซึมน้ำได้ ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ เป็นต้น พบว่าวัสดุเซรามิกส์ที่ได้มีลักษณะสมบัติของเซรามิกส์ที่ต้องการ คือ มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับสารมลพิษและเซลล์แบคทีเรียสามารถเกาะติดได้ดีซึ่งสามารถนำไปใช้งานในการกำจัดมลพิษได้

ผลงานตีพิมพ์

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ 1 เรื่อง ในฐานข้อมูล Scopus และ ISI Engineering Index
Patcharaporn Phuinthiang and Puangrat Kajitvichyanukul, Degradation of paraquat from contaminated water using green TiO₂ nanoparticles synthesized from *Coffea arabica* L. in photocatalytic process, *Water Science and Technology*, 2019, 79.5, 905-910 (Q2)

บทคัดย่อ

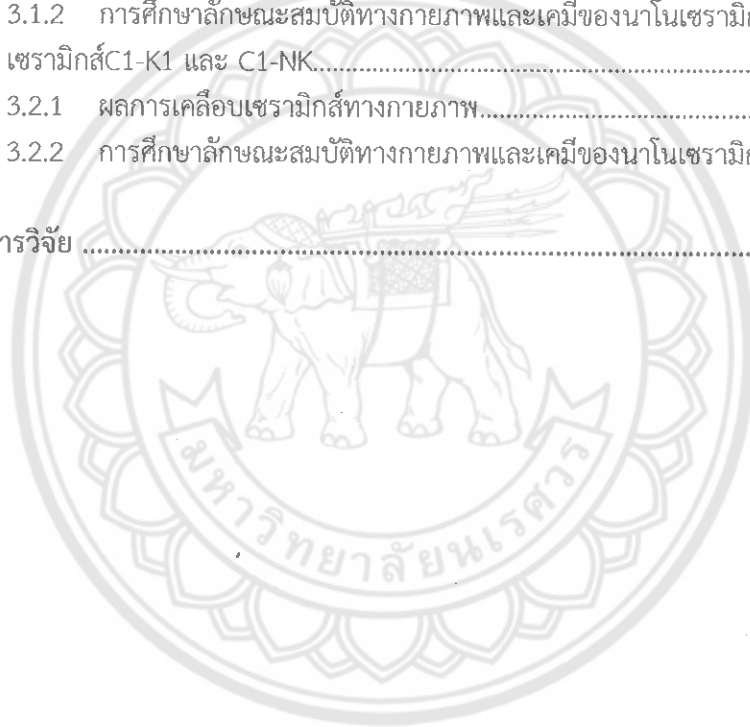
งานวิจัยนี้เป็นการสร้างนวัตกรรมในรูปแบบผลิตภัณฑ์ “ไบโอเซรามิกส์” ที่มีความสามารถในการกำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชด้วยกลไกทางกายภาพเคมีร่วมกับทางชีวภาพ โดยสังเคราะห์วัสดุเซรามิกส์และลักษณะสมบัติของเซรามิกส์ แล้วจึงนำไปทดสอบการกำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชหลายชนิดในแหล่งน้ำธรรมชาติ เพื่อให้ได้ต้นแบบของผลิตภัณฑ์ไบโอเซรามิกส์ที่มีแนวทางการนำไปใช้กำจัดสารมลพิษปนเปื้อนในแหล่งน้ำในพื้นที่อื่นๆ ต่อไป ในงานวิจัยในระยะที่ 1 นี้เป็นการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกส์ 2 ลักษณะคือ เซรามิกส์ชนิดที่ 1 (C1) เป็นเซรามิกส์ชนิดที่มีรูพรุนสูงและมีคุณสมบัติในการดูดซับสารพิษในน้ำ และเซรามิกส์ชนิดที่ 2 (C2) เป็นเซรามิกส์ชนิดที่มีธาตุอาหารสำหรับจุลินทรีย์ มีรูพรุนสูงและมีคุณสมบัติในการดูดซับสารพิษในน้ำ จากการตรวจสอบลักษณะสมบัติด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ การวัดขนาดพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเครื่อง BET analysis การวัดองค์ประกอบเชิงแร่ของเซรามิกส์ด้วยเครื่อง XRD analysis การวัดค่า point of zero charge ของเซรามิกส์การศึกษาพื้นที่ผิวของเซรามิกส์ด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM) ลักษณะสมบัติอื่นๆ เช่น การดูดซึมน้ำได้ ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ เป็นต้น พบว่าวัสดุเซรามิกส์ที่ได้มีลักษณะสมบัติของเซรามิกส์ที่ต้องการ คือ มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับสารมลพิษและเซลล์แบคทีเรียสามารถเกาะติดได้ดีซึ่งสามารถนำไปใช้งานในการกำจัดมลพิษได้

This work is focused on innovative product development of “bioceramics” which have ability in removal of pesticides using physico-chemical and biological mechanisms. The ceramics were synthesized and characterized for their properties. The bacterium were immobilized on the surface of ceramics. These bioceramics are expected in providing high efficiency in pesticide removal from contaminated water. In this first phase, several types of ceramics were synthesized, and they are can be categorized into two group, C1 the high porous ceramics which are the good adsorbent for the pollutants in water and C2 the rich nutrient ceramics with high porosity on their surface. From characterization techniques, such as BET analysis, XRD analysis, point of zero charge measurement, Scanning Electron Microscopy, and other testing, the obtained ceramics from this work have a pronounced surface for adsorption application with high porosity and surface area. These ceramics can be use further for cell immobilization with the further application in degradation of the toxic pollutants.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1-1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1-1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1-2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2-1
2.1 สารพาราควอต.....	2-1
2.1.1 คุณสมบัติของพาราควอต.....	2-1
2.1.2 การแพร่กระจายและการสะสมของพาราควอต.....	2-1
2.1.3 ความเป็นพิษของพาราควอตต่อมนุษย์และสัตว์.....	2-3
2.1.4 การกำจัดสารพาราควอตที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม.....	2-3
2.2 เซรามิกส์.....	2-4
2.3 จุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์.....	2-6
2.3.1 การย่อยสลายสารมลพิษโดยเชื้อรา.....	2-6
2.3.2 การย่อยสลายสารมลพิษโดยยีสต์.....	2-6
2.3.2 การย่อยสลายสารมลพิษโดยแบคทีเรีย.....	2-6
2.4 การตรึงจุลินทรีย์.....	2-7
2.4.1 เทคนิคการตรึงเซลล์.....	2-7
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการตรึงเซลล์บนวัสดุ.....	2-8
2.5 แนวคิดกลไกการกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ในน้ำของงานวิจัยนี้.....	2-9
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	3-1
3.1 เป้าหมายของงานวิจัยแต่ละส่วน.....	3-1
3.2 การดำเนินงานวิจัย.....	3-2
3.3 วิธีการวิเคราะห์ (analyses and measurements).....	3-7
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	4-1
ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์เซรามิกส์	4-1
1. การสังเคราะห์เซรามิกส์.....	4-1
1.1 การสังเคราะห์เซรามิกส์ กลุ่ม C1.....	4-2
1.1.1 เซรามิกส์C1K1 และเซรามิกส์C1-K2.....	4-2
1.1.2 เซรามิกส์C1NK และ C1NZ.....	4-4
1.2 การสังเคราะห์เซรามิกส์ กลุ่ม C2.....	4-5
1.2.1 ตะกอนจุลินทรีย์.....	4-5
1.2.2 การสังเคราะห์เซรามิกส์ สูตร C2-S.....	4-8

2. การตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น.....	4-11
2.1 การตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น.....	4-11
2.2 การตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมี.....	4-13
2.2.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิกส์ด้วยเครื่อง SEM.....	4-13
2.2.2 การศึกษาสารประกอบและโครงสร้างของวัสดุเซรามิกส์ด้วยเครื่อง XRD..	4-15
2.2.3 การศึกษาค่าศักย์ซีต้าของวัสดุเซรามิกส์.....	4-16
2.2.4 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุเซรามิกส์ด้วยเครื่อง FT-IR.....	4-18
2.2.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุเซรามิกส์ด้วยเครื่อง BET.....	4-20
3. การสังเคราะห์เซรามิกส์ กลุ่ม C3 หรือนาโนเซรามิกส์.....	4-21
3.1 เซรามิกส์CA และ CR.....	4-21
3.1.1 ผลการเคลือบเซรามิกส์ทางกายภาพ.....	4-21
3.1.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของนาโนเซรามิกส์.....	4-24
3.2 เซรามิกส์C1-K1 และ C1-NK.....	4-27
3.2.1 ผลการเคลือบเซรามิกส์ทางกายภาพ.....	4-27
3.2.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของนาโนเซรามิกส์.....	4-29
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	5-1



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

แนวโน้มการใช้สารเคมีกำจัดศัตรูพืชเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ตั้งแต่เริ่มมีการนำเข้าสารเคมีเหล่านี้ในยุคปฏิวัติเขียวเมื่อ 50 กว่าปีที่แล้ว จากข้อมูลของสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กรมวิชาการเกษตร ตั้งแต่ปี 2540 สารเคมีกำจัดศัตรูพืชมีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในอัตราประมาณ 13 เปอร์เซ็นต์ต่อปี หรือประมาณ 3 เท่าตัว จากการคำนวณค่าเฉลี่ยพบว่าคนไทย 64.1 ล้านคน มีความเสี่ยงต่อการได้รับสารเคมีกำจัดศัตรูพืชมากกว่า 2.6 กิโลกรัมต่อคนต่อปี โดยการใช้สารเคมีส่วนใหญ่เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืชกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ และจากสถิติและลำดับการนำเข้าของสารเคมีกำจัดศัตรูพืช ปี พ.ศ. 2555-2558 พบว่าไกลโฟเสตและพาราควอตเป็นสารเคมีสองชนิดที่มีการนำเข้าสูงสุดในสองลำดับแรกเป็นเวลานานกว่าสิบปี

ในปัจจุบัน การใช้สารเคมีปราบศัตรูไม่ได้จำกัดการใช้เพียงภาคการเกษตร แต่มีการนำไปใช้ในการกำจัดวัชพืชและแมลงในพื้นที่ทั่วไป โดยเฉพาะการจัดสวนสวยงามทั่วไป เนื่องจากความนิยมในการจัดสวนสวยงามที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ทำให้มีการใช้สารเคมีปราบศัตรูพืชในการกำจัดวัชพืชและแมลงสูงขึ้นตามไปด้วย เพื่อกำจัดสิ่งรบกวน ได้แก่ วัชพืช แมลงและเชื้อราหมดสิ้นไป ทำให้ได้สวนสวยงามในเวลาอันรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ ในทางตรงกันข้าม ผลกระทบที่ตามมาจากการใช้สารเคมีที่ได้ระดมฉีดพ่นเข้าไปในสวนสวยงามนั้น จะปนเปื้อนบนผิวใบพืช ดอกไม้และผิวดิน เมื่อฝนตกลงมาสารเคมีเหล่านี้จะถูกชะล้างไหลลงมารวมกันที่บ่อน้ำในสวน ทำให้บ่อน้ำในสวนปนเปื้อนสารเคมี และเมื่อมีการเปลี่ยนถ่ายน้ำในบ่อน้ำหรือน้ำในบ่อเอ่อล้นบ่อทำให้สารเคมีเหล่านี้ปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำธรรมชาติต่อไปได้

เทคโนโลยีการกำจัดสารเคมีปราบศัตรูพืชแบบดั้งเดิม ได้แก่ 1) กระบวนการดูดซับด้วยวัสดุ (adsorption process) มีข้อจำกัดด้านการถึงจุดอิ่มตัวของวัสดุในการดูดซับ ซึ่งทำให้ต้องมีการเปลี่ยนถ่ายวัสดุหรือการกำจัดวัสดุภายหลังการใช้งาน 2) กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (advance oxidation processes) ซึ่งมีข้อจำกัดด้านต้นทุนที่สูง และ 3) กระบวนการทางชีวภาพ (biological process) เป็นการย่อยสลายสารเคมีโดยจุลินทรีย์ มีข้อจำกัดด้านระยะเวลาที่นานและประสิทธิภาพต่ำ แต่ทั้งนี้ เป็นวิธีที่ใช้ต้นทุนที่ต่ำ ในปัจจุบัน การย่อยสลายทางชีวภาพโดยจุลินทรีย์ได้รับความนิยมในการกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ โดยเฉพาะเทคนิคการตรึงเซลล์ ซึ่งเป็นการตรึงเซลล์บนวัสดุ โดยวัสดุที่ใช้ตรึงเซลล์จะต้องมีคุณสมบัติส่งเสริมการย่อยสลายมลพิษอินทรีย์ด้วยการตรึงเซลล์บนวัสดุที่มีข้อดี ได้แก่ มีชีวมวลของเซลล์ที่สูง มีกิจกรรมการเผาผลาญสารมลพิษอินทรีย์ที่สูง และมีความต้านทานต่อสารเคมีที่สูง

ไบโอเซรามิกส์ คือ เซรามิกส์ที่มีแบคทีเรียเกาะติดที่ผิวและภายในรูพรุน เซรามิกส์ทั่วไปผลิตมาจากวัสดุที่มีอยู่ในธรรมชาติ ได้แก่ ดิน สารประกอบออกซิเจนและแร่ธาตุ เช่นซิลิกาออกไซด์ (silica oxide) อลูมิเนียมออกไซด์ (aluminium oxide) เป็นต้น ซึ่งรวมไปถึงวัสดุชีวภาพอื่นๆ เช่น กลุ่มของโคโคซาน กลุ่มของไฮดรอกซีเอปาทาइट กลุ่มแคลเซียมฟอสเฟต เป็นต้น ในปัจจุบันวัสดุเซรามิกส์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากการปรับเปลี่ยนชนิดวัตถุดิบและสัดส่วนของวัตถุดิบ เพื่อให้ได้คุณสมบัติที่เฉพาะตามที่ต้องการ มีงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ใกล้เคียงไปไบโอเซรามิกส์ คือ งานวิจัยของ B. Biswas et al, 2015 [11] ได้ทบทวนวรรณกรรมการฟื้นฟูทางชีวภาพ (bioremediation) ของ PAHs และ VOCs โดยใช้ปฏิสัมพันธ์ระหว่างแร่ดินเหนียวและจุลินทรีย์ (clay mineral-microbial interaction) พบว่าการรวมกันของแร่ดินเหนียวและจุลินทรีย์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพใน

การย่อยสลาย PAHs / VOCs ดังนั้น การย่อยสลายสารมลพิษโดยการตรึงเซลล์บนวัสดุได้รับการรายงานว่าเป็นการทำงานผสมผสานกันระหว่างการดูดซับทางกายภาพด้วยวัสดุและการย่อยสลายทางชีวภาพด้วยเซลล์ตรึง [12]

ในงานวิจัยนี้ มุ่งเน้นการพัฒนาและการตรวจสอบประสิทธิภาพของไบโอเซรามิกส์ในการกำจัดพาราควอต ซึ่งเป็นสารทดสอบในงานวิจัยนี้ เพื่อแก้ไขปัญหาการปนเปื้อนสารเคมีปราบศัตรูพืชในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ ในการดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์วัสดุเซรามิกส์ที่มีคุณสมบัติดูดซับสารเคมี มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เซลล์เกาะติด ส่วนที่ 2 การศึกษาวิธีการตรึงเซลล์ที่ทำให้เซลล์เกาะติดบนเซรามิกส์จำนวนมาก โดยเซลล์จุลินทรีย์ที่ใช้เป็นเซลล์ตรึง คือ *Pseudomonas putida* (*P. putida*) และ *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) เรียกผลิตภัณฑ์นี้ว่า “ไบโอเซรามิกส์” และการศึกษาวิธีการเคลือบสารนาโนบนวัสดุเซรามิกส์ เรียกผลิตภัณฑ์นี้ว่า “นาโนเซรามิกส์” และส่วนที่ 3 การตรวจสอบประสิทธิภาพการกำจัดพาราควอตในน้ำด้วยไบโอเซรามิกส์และนาโนเซรามิกส์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยในระยะ 3 ปี : เพื่อพัฒนาและตรวจสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารพาราควอตในน้ำของวัสดุไบโอเซรามิกส์และวัสดุนาโนเซรามิกส์

วัตถุประสงค์ของงานปีที่ 1 : เพื่อสังเคราะห์วัสดุเซรามิกส์ที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูง มีคุณสมบัติดูดซับสารเคมีและเซลล์เกาะติดได้ดี

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1) ชนิดของเซรามิกส์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นเซรามิกส์ที่สังเคราะห์ขึ้นเอง โดยการสังเคราะห์เซรามิกส์เป็นการพัฒนาร่วมกันระหว่างนักวิจัยและบริษัทผู้ประกอบการ

2) สารละลายพาราควอตที่ใช้เป็นสารทดสอบในงานวิจัยนี้เป็นเกรดที่เกษตรกรใช้ในทางการเกษตร มีชื่อทางการค้าว่า “กรัมมือโกโซน” โดยมีเนื้อสาร 47.6 % w/v

บทที่ 2

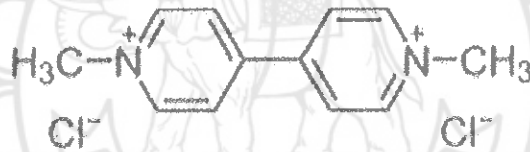
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พาราควอต

2.1.1 คุณสมบัติของพาราควอต

พาราควอต (paraquat) เป็นสารเคมีกำจัดวัชพืช (herbicide) ในกลุ่ม quaternary nitrogen herbicide ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลและคุณสมบัติของพาราควอตดังแสดงในภาพ 2.1 และตาราง 2.1 ตามลำดับ พาราควอตเป็นสารฉีดพ่นทางใบ (foliar-applied herbicides) กำจัดวัชพืชแบบสัมผัสตายหรือทำลายเยื่อหุ้มเซลล์ (contacts membrane disrupters) และเป็นประเภทไม่เลือกทำลาย (non-selective herbicides) ทำให้ส่วนที่สารสัมผัสมีอาการเหลืองซีดและแห้งตายไปในที่สุด [1]

พาราควอตนิยมใช้อย่างแพร่หลายในหลายประเทศและในประเทศไทยมียอดจำหน่ายสูงสุดและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยมีชื่อทางการค้ามากมาย ชื่อที่นิยมใช้และเป็นที่ยุติกันแพร่หลาย คือ กรัสม็อกโซน (gramoxone) มีการใช้พาราควอตทั้งในรูปสารออกฤทธิ์ (active ingredient) และในรูปสารผสม (formulation) มักนิยมใช้ในรูปของสารผสมเป็นส่วนใหญ่ โดยพาราควอตที่มีจำหน่ายทั่วไปมีความเข้มข้นประมาณ 47% w/v อัตราการใช้พาราควอตที่เหมาะสมตามที่ฉลากกำหนด คือ ประมาณ 3-5 ลบ.ซม. ต่อลิตร



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของพาราควอต [1]

2.1.2 การแพร่กระจายและการสะสมของพาราควอต

จากวิธีการปฏิบัติที่ไม่ถูกต้องในการใช้ การเกิดอุบัติเหตุแพร่กระจายและความต้องการใช้พาราควอตที่มากขึ้นในการเพาะปลูกของเกษตรกร ทำให้พบสารพาราควอตตกค้างสูงในสิ่งแวดล้อมดิน น้ำ และอากาศ ซึ่งการตกค้างของสารพาราควอตในสิ่งแวดล้อมสามารถเชื่อมโยงถึงสุขภาพของมนุษย์ได้ เนื่องจากสารพาราควอตสามารถสะสมในเนื้อเยื่อพืชและสัตว์น้ำ

1) การแพร่กระจายและการสะสมของพาราควอตในดิน จากคุณสมบัติของพาราควอตที่สามารถถูกดูดซับด้วยดินได้ดีนั้น ทำให้พาราควอตตกค้างอยู่ในดินสูงแต่ขณะเดียวกันความเป็นพิษและการแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อมอื่นๆ ลดลง เช่น น้ำความเข้มข้นของพาราควอตในดินขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับสารพาราควอตของดินแต่ละชนิด แต่ทั้งนี้อันตรายเกิดขึ้นได้ถ้ามีการใช้พาราควอตต่อเนื่องและเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เพราะดินอาจถึงจุดอิ่มตัวในการดูดซับและทำให้พาราควอตถูกชะล้างลงแหล่งน้ำได้ [2] หรือปนเปื้อนในพืชที่ปลูก

2) การกระจายและสะสมของพาราควอตในน้ำ จากคุณสมบัติของพาราควอตที่สามารถละลายน้ำได้สูงทำให้พบการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมน้ำ ยกตัวอย่างเหตุการณ์การใช้พาราควอตของเกษตรกรอำเภอเวียงสา จังหวัดน่าน ที่มีการปลูกข้าวโพดไร่และข้าวโพดนามีการใช้พาราควอตใกล้แหล่งน้ำไม่ถึง 30

เมตร คิดเป็น 81.0 และ 96.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ [4] ถ้าความเข้มข้นของพาราควอตในแหล่งน้ำที่สูงจะมีผลกระทบต่อสัตว์น้ำและประชาชนที่ใช้แหล่งน้ำในการอุปโภคและบริโภค

ความเข้มข้นของสารพาราควอตที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำในประเทศไทย จากรายงานการวิจัยการแพร่กระจายของพาราควอตสู่สิ่งแวดล้อมทางน้ำของนภาพร และคณะ [3] พบว่าแม่น้ำหลายแห่งในประเทศไทย ได้แก่ แม่น้ำเจ้าพระยา แม่น้ำสงคราม แม่น้ำปากพนัง และแม่น้ำจันทบุรี มีการตรวจพบการปนเปื้อนของสารเคมีปราบศัตรูพืชหลายชนิด เช่น พาราควอต DDT และคาร์โบฟูราธ เป็นต้น โดยในทุกตัวอย่างน้ำจากแม่น้ำจันทบุรีตรวจพบเพียงพาราควอตมีความเข้มข้นอยู่ระหว่าง 2.68-15.04 ไมโครกรัมต่อลิตร และในฤดูฝนพบปริมาณพาราควอตมากกว่าฤดูแล้ง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพาราควอตมีการแพร่กระจายตลอดแม่น้ำ และจากรายงานการศึกษาการปนเปื้อนสารเคมีปราบศัตรูพืชในพื้นที่ต้นน้ำป่าของภัชากรรณ์ และคณะ [4] พบการปนเปื้อนของพาราควอตในลุ่มน้ำ 1 ใน 8 สายของจังหวัดน่านสูงสุด 8.55 มิลลิกรัมต่อลิตร

3) การแพร่กระจายและสะสมในอากาศ เนื่องจากพาราควอตเป็นสารเคมีที่ไม่ระเหยเป็นไอ (non-volatilization) จึงมีการกระจายอยู่ในอากาศในลักษณะที่เป็นละอองเล็ก ๆ ภายหลังจากฉีดพ่นโดยการกระจายตัวของละอองพาราควอตขึ้นกับลักษณะการฉีดพ่น เครื่องมือ สภาพหญ้า และสภาพภูมิอากาศ [2]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของพาราควอต[1, 2]

ชื่อสามัญ	พาราควอต (paraquat)
ชื่อทางเคมี: IUPAC	1,1'-dimethyl-4,4'- bipyridiniumDichloride: 1,1-dimethyl-4, 4'-- bipyridiniumdichloride
สูตรโมเลกุล	Dication: $C_{12}H_{14}N_2$ Dichloride salt: $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$
น้ำหนักโมเลกุล	Dication: 186.3 Dichloride: 257.2
ความถ่วงจำเพาะที่ 20°C	1.240-1.260
จุดหลอมเหลว/ จุดเดือด	175-180 °C / 300 °C (สลายตัว)
Solubility at 20°C	Water: 700 กรัม/ลิตร
Henry's law constant:	4×10^{-9} Pa m ³ /mol
Vapour pressure:	$\ll 1 \times 10^{-5}$ Pa at 25°C
Octanol-water partition coefficient (Kow):	Log Pow -4.5 at 25°C
Volatilization	Non-volatilization
pH ในรูปของ สารละลาย	6.5 – 7.5
LD50 ในมนุษย์	35 mg/kg (Changbin Du, 2005)
Hydrolysis:	ไม่เกิดการย่อยสลายโดยน้ำ
Photolysis:	ในสารละลาย, เกิดการย่อยสลายจากการดูดซับรังสี UV

2.1.3 ความเป็นพิษของพาราควอตต่อมนุษย์และสัตว์

พาราควอตเป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษสูงและเฉียบพลัน สามารถเข้าสู่ร่างกายได้จากการสัมผัส การกินและการหายใจ การได้รับพาราควอตเพียงหนึ่งช้อนชา (5 มิลลิกรัม) สามารถทำให้ตายได้ในมนุษย์ความเป็นพิษของพาราควอตมีค่า LD_{50} เท่ากับ 35 มก.ต่อ ก.ก. น้ำหนักตัว[5] ในขณะที่หนู แมวและวัว มีค่า LD_{50} อยู่ในช่วง 20-50 มก.ต่อ ก.ก. น้ำหนักตัว พาราควอตทำอันตรายต่ออวัยวะต่างๆ ของร่างกายที่สัมผัส เช่น ความเป็นพิษต่อผิวหนังจะก่อให้เกิดการระคายเคือง ลอกเป็นสะเก็ดและตาย ความเป็นพิษจากการได้รับพาราควอตเข้มข้นทางปากจะมีการแสบร้อนในช่องปากและทางเดินอาหารอักเสบเนื่องจากฤทธิ์ในการกัดกร่อนของพาราควอตมีอาการคลื่นไส้ อาเจียน ปวดท้อง อ่อนเพลีย หายใจขัด เบื่ออาหาร หัวใจเต้นเร็ว ผิวหนังคล้ำ ระบบหายใจล้มเหลว เซลล์ตับและไตถูกทำลายและตายในที่สุด ในกรณีของหญิงมีครรภ์ถ้าได้รับพาราควอตทางปากประมาณ 60 ลบ.ซม. จะแสดงอาการปัสสาวะน้อยกว่าปกติ ไอ มีเสมหะ ตัวเหลือง และยังพบว่าทารกในครรภ์จะตายใน 13 วันหลังจากการได้รับพิษ ส่วนมารดาจะตายใน 17 หลังจากได้รับพิษ

2.1.4 การกำจัดสารพาราควอตที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม

พาราควอตที่ปนเปื้อนในดินและน้ำสามารถถูกย่อยสลายเองตามธรรมชาติด้วยกระบวนการย่อยสลายโดยแสงอาทิตย์ (photolysis) และการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ (biodegradation)

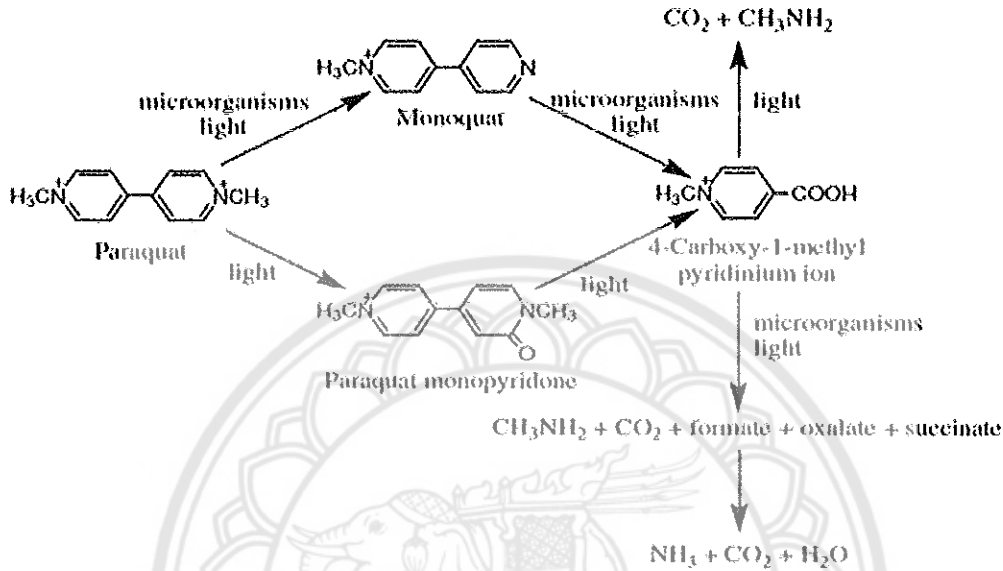
1) Photolysis เป็นกระบวนการย่อยสลายพาราควอตโดยแสงอาทิตย์ โครงสร้างของสารพาราควอตดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตในช่วง 285-310 นาโนเมตร ทำให้พลังงานแสงอิเล็กทรอนิกส์จาก π orbital ถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับที่มีพลังงานสูงกว่า (π^* orbital) ทำให้โมเลกุลมีลักษณะเป็น electrophilic ทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์ เมื่อรับอิเล็กตรอนจากสารอื่นทำให้โครงสร้างของสารพาราควอตเปลี่ยนรูปไปเป็นอนุมูลของพาราควอต เรียกปฏิกิริยานี้ว่า photochemical degradation แต่รังสีนี้มีอยู่เพียง 5 เปอร์เซ็นต์ในแสงอาทิตย์ ทำให้การย่อยสลายเกิดขึ้นน้อย ในทางตรงกันข้าม เมื่อมีแสงแดดจัดพบว่าอัตราการย่อยสลายถึง 25 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 3 สัปดาห์

2) Biodegradation เป็นกระบวนการย่อยสลายพาราควอตโดยกิจกรรมของจุลินทรีย์ เช่น *Corynebacterium fascians*, *Clostridium pasteurianum*, *Lipomyces starkeyi* เป็นต้น เมื่อจุลินทรีย์อยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีพาราควอต จะเหนี่ยวนำระดับยีนในการผลิตและหลั่ง anti-oxidants ในการป้องกันการเกิดสภาวะเครียดออกซิเดชันจากพาราควอต (paraquat oxidative stress) เพื่อให้เซลล์อยู่รอดในสภาวะดังกล่าว ทั้งนี้จุลินทรีย์ต่างชนิดกันมีความสามารถในการสร้างชนิดและปริมาณของสาร antioxidants ที่ต่างกัน ดังนั้น ความสามารถในการต้านทานความเป็นพิษและความอยู่รอดในสภาวะดังกล่าวของจุลินทรีย์แต่ละชนิดจึงต่างกัน

เมื่อจุลินทรีย์สามารถต้านทานต่อพาราควอตแล้วต้องมีการปรับตัวเพื่อการเจริญในสภาวะดังกล่าว โดยการกระตุ้นยีนให้ผลิตและหลั่งเอนไซม์ที่เฉพาะนอกเซลล์ (extracellular enzyme) เพื่อทำการย่อยสลายพาราควอตโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง เพื่อลดความเป็นพิษและทำให้โครงสร้างเล็กลงจนกระทั่งสามารถนำเข้าสู่เซลล์และเกิดกระบวนการย่อยสลายภายในเซลล์ โดยพาราควอต สามารถเป็นแหล่งคาร์บอนและไนโตรเจนสำหรับการเจริญของจุลินทรีย์[6]

มีงานวิจัยของ Yamada et al, 2016 [7] ที่ศึกษาเส้นทางการย่อยสลายของพาราควอตด้วยปฏิกิริยาโฟโตไลซิสและการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์จุลินทรีย์บางชนิด เช่น *Lipomyces starkeyi* ซึ่งคัดแยกได้จากดินและสามารถย่อยสลายสารพาราควอตได้อย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 การย่อยสลายหลักๆ เกิดขึ้น 2 ครั้ง คือ การย่อยสลายครั้งที่ 1 เป็นการดึงหมู่เมทิลออกจากโครงสร้างสารพาราควอต

(demethylation) ทำให้เปลี่ยนรูปเป็น monoquat และการเกิดออกซิเดชัน 1 ตัวที่ pyridine ring ทำให้เปลี่ยนรูปเป็น paraquatmonopyridone ส่วนการย่อยสลายครั้งที่ 2 เป็นการแตกตัวของ ring ทั้งใน monoquat และ paraquatmonopyridone เปลี่ยนรูปเป็น 4-carboxy-1-methyl pyridinium ion (MINA) ซึ่งเป็นอนุมูลของพาราควอตในรูปที่มีความเป็นพิษต่ำ โดยมีค่า LD₅₀ 5,000 มก.ต่อ ก.ก. น้ำหนักตัว

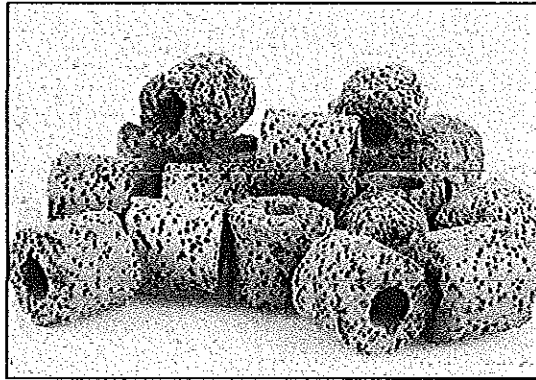


รูปที่ 2.2 เส้นทางการย่อยสลายของพาราควอตโดยปฏิกิริยาโฟโตไลซิสและจุลินทรีย์[7]

2.2 เซรามิกส์

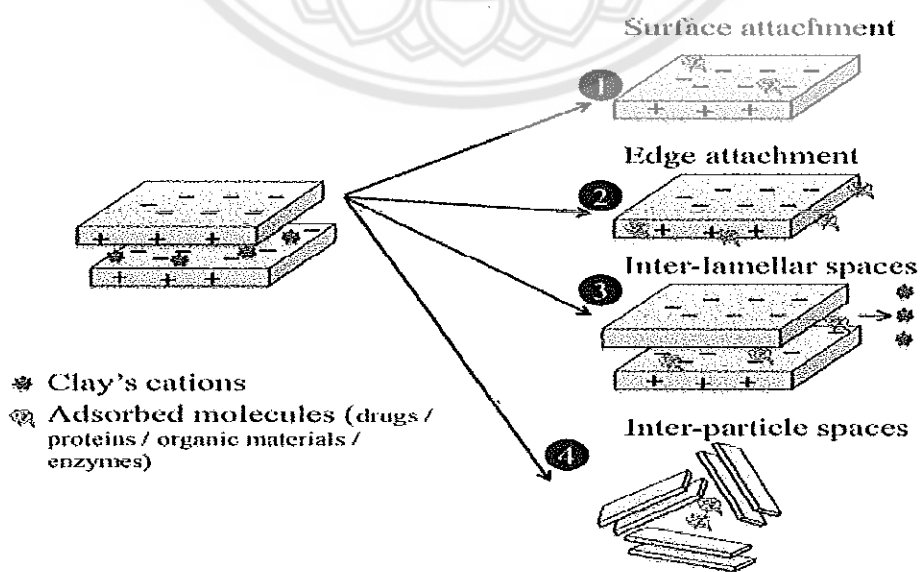
เซรามิกส์ เป็นวัสดุเซรามิกส์ที่ผลิตมาจากวัสดุที่มีอยู่ในธรรมชาติ ได้แก่ ดิน (clay minerals) สารประกอบออกซิเจนและแร่ธาตุ เช่น ซิลิกาออกไซด์ (silica oxide) อลูมิเนียมออกไซด์ (aluminium oxide) เป็นต้น ซึ่งรวมไปถึงวัสดุชีวภาพอื่นๆ เช่น กลุ่มของโคโคซาน กลุ่มของไฮดรอกซีเอปาทิตกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟต เป็นต้น ในปัจจุบันวัสดุเซรามิกส์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากการปรับเปลี่ยนชนิดวัตถุดิบและสัดส่วนของวัตถุดิบ เพื่อให้ได้คุณสมบัติของวัสดุเซรามิกส์ที่ต้องการ และได้มีการพัฒนาลักษณะสมบัติให้มีคุณสมบัติเฉพาะ และหลากหลายเพื่อรองรับการนำไปใช้งานในรูปแบบต่างๆ ได้แก่ วัสดุทางการแพทย์ในการใช้ทดแทนกระดูกและฟัน วัสดุกรองน้ำ และวัสดุสำหรับบำบัดน้ำเสียสำหรับการเลี้ยงปลา เป็นต้น

วัสดุในกลุ่มของเซรามิกส์นี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวัตถุดิบเริ่มต้นที่แตกต่างกันไป เพื่อให้ได้ลักษณะสมบัติที่ต้องการ โดยทั่วไปวัสดุเซรามิกส์นี้มักมีลักษณะร่วมที่สำคัญ คือ การมีรูพรุน มีพื้นที่ผิวสูง ทำให้เกิดการดูดซับสารต่างๆ ได้ดี และสามารถขึ้นรูปให้เป็นรูปร่างต่างๆ ตามความต้องการใช้งาน ตัวอย่างของวัสดุเซรามิกส์สำหรับบำบัดน้ำเสียในตู้ปลา ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์เซรามิกส์ที่มีจำหน่ายตามท้องตลาด[8]

แร่ดินเหนียว (clay minerals) เป็นวัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิตเซรามิกส์ ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและราคาถูก โดยมีประจุที่ผิวส่วนใหญ่เป็นประจุลบ (negative charge) จึงมีความสามารถในการดูดซับประจุบวกที่อยู่บริเวณรอบๆ ดินได้ดี ดังนั้น แร่ดินเหนียวจึงมีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดีและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม กล่าวคือ แร่ดินเหนียวมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีคุณสมบัติในการดูดซับ ไม่มีพิษและมีศักยภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน [9] ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้นิยมใช้แร่ดินเหนียวในการกำจัดสารมลพิษในดิน ตะกอน และน้ำ ยกตัวอย่างการนำแร่ดินเหนียวไปใช้กำจัดโลหะหนักในน้ำ โดยได้มีการศึกษาวิจัยมานานนับทศวรรษ ทั้งนี้ แร่ดินเหนียวทั้งที่เป็นในรูปธรรมชาติและในรูปที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้วมีความสามารถในการกำจัดโลหะหนักต่างๆ ในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยกระบวนการดูดซับ[10] นอกจากนี้ แร่ดินเหนียวยังเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับให้เซลล์เกาะอีกด้วยในการบำบัดทางชีวภาพขั้นสูง (advanced bioremediation) ด้วยการตรึงเซลล์บนแร่ดินเหนียว (cell immobilization) สำหรับการกำจัดสาร polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) และ volatile organic compounds (VOCs) ในปัจจุบัน มีการขึ้นรูปแร่ดินเหนียวเป็นรูปร่างต่างๆ (เรียกเซรามิกส์) เช่น ก้อน วงแหวน เป็นต้น และใช้เซรามิกส์เป็นวัสดุในการตรึงเซลล์ ตัวอย่างงานวิจัยของ V. Nikolajeva et al., 2012 [11] ที่ได้ตรึง *Pseudomonas putida* บนเซรามิกส์



รูปที่ 2.4 Different biomolecule adsorption sites on a cationic clay mineral [12]

2.3 จุลินทรีย์ที่มีความสามารถในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการย่อยสลายสารมลพิษโดยจุลินทรีย์มากมาย (the pollutant biodegradation) และมีการนำไปใช้บำบัดในพื้นที่ปนเปื้อนสารมลพิษอย่างกว้างขวาง โดยจุลินทรีย์บางสายพันธุ์มีความสามารถในการทำลายโครงสร้างของสารมลพิษหรือย่อยสลายสารมลพิษและใช้เป็นแหล่งอาหารในการเจริญ โดยจุลินทรีย์ที่มีบทบาทสำคัญ ได้แก่ เชื้อรา ยีสต์ และแบคทีเรีย ตามลำดับ

2.3.1 การย่อยสลายสารมลพิษโดยเชื้อรา

การย่อยสลายสารมลพิษโดยเชื้อรา โดยเชื้อราในกลุ่มราไวท์รอตมีความสามารถในการผลิต เอนไซม์ในกลุ่มลิกโนไลติก (ligninolytic enzyme) ที่มีความสามารถในการย่อยสลายสารเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่เป็นองค์ประกอบในพืช ตัวอย่างชนิดราไวท์รอต เช่น *Trametes versicolor*, *Anthraco-phyllum discolor* [13], *Coriolus versicolor*, *Trametes* sp. เป็นต้น นอกจากนี้ พบว่ายังสามารถย่อยสลายสารที่มีโมเลกุลสูงได้ จึงมีการนำมาใช้กำจัดสารมลพิษ เพื่อลดความเป็นพิษไม่ให้เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ยาฆ่าแมลง (pesticide), สีสังเคราะห์ (synthetic dye), polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), polychlorinated biphenyl's (PCBs), carbon tetrachloride และ pentachlorophenol (PCP) เป็นต้น

2.3.2 การย่อยสลายสารมลพิษโดยยีสต์

ยีสต์เป็นจุลินทรีย์ที่นักวิจัยนิยมใช้ในการทดสอบการย่อยสลายสารมลพิษ ยกตัวอย่างยีสต์ที่ทดสอบย่อยสลายสารพาราควอต *Tetrahymenathemophila* [14] และ *Lipomyces starkeyi* [7] เป็นต้น โดยเฉพาะ *Lipomyces starkeyi* เป็นยีสต์ที่มีงานวิจัยจำนวนมากทำการศึกษาถึงเส้นทางการย่อยสลาย (biodegradation pathway) และความสามารถในการต้านทานพาราควอตในระดับยีน

2.3.3 การย่อยสลายสารมลพิษโดยแบคทีเรีย

มีงานวิจัยการนำแบคทีเรียย่อยสลายสารมลพิษมากมาย ส่วนใหญ่ใช้ย่อยสลายสาร polycyclic aromatic hydrocarbon; PAHs นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่นำแบคทีเรียย่อยสลายสารเคมีปราบศัตรูพืช (pesticide) เช่น พาราควอตและมาทานชา [15] พาราควอต [16] อาหารจีน [17, 18] และคลอไพริฟอส [19] เป็นต้น

N. Viriyawattan และ S. Surachat (2014) [16] ได้ศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของพาราควอตด้วยแบคทีเรียสายพันธุ์ *Aeromonas Veronii* NK67 ที่คัดแยกได้จากสวนมันสำปะหลังในประเทศไทย พบว่ามี 6 ชนิดที่ทนต่อสารพาราควอตที่ความเข้มข้น 1 mM จากผลการทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายพาราควอต พบว่ามีแบคทีเรียเพียง 2 สายพันธุ์ คือ *Aeromonas* spp. strain NK 66 and NK 67 ที่สามารถย่อยสลายพาราควอตได้ โดยพาราควอตลดลงถึง 4.9 ppm และ 10.68 ppm ตามลำดับ ผลการเปรียบเทียบลำดับยีน พบว่า 99% ของ *A. veronii* เป็นสายพันธุ์ ATCC 35624

M. Kopytko และคณะ (2002) [15] ได้ศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของกรัมม็อกโซนและมาทานชาโดยแบคทีเรีย *Pseudomonas putida* พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลาย ได้แก่ ความเข้มข้นของสาร ความเข้มข้นของสารอาหาร และการใช้หรือไม่ใช้ถ่าน (activated charcoal) ในการทดลองร่วมกับแบคทีเรีย ผลการทดลองพบว่าถ้าไม่ใช้ถ่านร่วม ผลการย่อยสลายของ กรัมม็อกโซนและมาทานชา เป็น 47.29

และ 68.72% ตามลำดับ แต่เมื่อมีการใช้ผ่านร่วมและเติมสารอาหารอย่างน้อย 10 % พบว่าทั้งสองสารสามารถถูกย่อยสลายมากกว่า 95% ที่เวลา 72 ชม.

N. Swissa และคณะ (2014) [17] ได้ศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของสารอาหารซิน โดยแบคทีเรีย *Raoultellaplanticola* ซึ่งคัดแยกได้จากระบบบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสารกำจัดวัชพืช พบว่า สภาวะที่เหมาะสมต่อการย่อยสลายสารอาหารซินที่ความเข้มข้น 10 ppm. คือ ที่พีเอช 7 และอุณหภูมิ 28 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่าอัตราการย่อยสลายสารอาหารซินจะลดลง 50 เปอร์เซ็นต์ เมื่อมีการเจือปนของสาร acetonitrile, phenol และ toluene และได้ทำการเปรียบเทียบการย่อยสลายอาหารซินของ *Raoultellaplanticola* ที่คัดแยกได้จากระบบบำบัดที่ปนเปื้อนสารมลพิษกับที่คัดแยกจากแหล่งทั่วไป พบว่า สามารถย่อยสลายสารอาหารซินได้ภายใน 3 ชั่วโมงและ 3 วัน ตามลำดับ

C. M. Tu และ W. B. Bollen (1968) [6] ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสารพาราควอตและแบคทีเรียในดิน โดยศึกษาในดินที่แตกต่างกัน 4 ชนิด และแบคทีเรียสายพันธุ์บริสุทธิ์ 4 ชนิด ได้แก่ *Aerobacteraerogenes*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Pseudomonas fluorescens* และ *Bacillus cereus* ความเข้มข้นของสารพาราควอตที่ใช้ในการทดลอง คือ 0.25, 0.5, 2.5 และ 25 ppm. และได้ศึกษาคุณสมบัติของดิน เช่น ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และอินทรีย์วัตถุ ซึ่งมีผลต่อการดูดซับสารพาราควอตในดิน โดยดินที่มีอินทรีย์วัตถุสูงจะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและดูดซับสารพาราควอตสูงตามไปด้วย จากผลการทดสอบ พบว่าแนวโน้มของจำนวนแบคทีเรียและเชื้อราเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาของการบ่ม ในขณะที่ความเข้มข้นของสารพาราควอตในดินลดลง โดยแบคทีเรียทั้ง 4 สายพันธุ์ สามารถใช้สารพาราควอตเป็นแหล่งคาร์บอนและไนโตรเจนในการเจริญ ทั้งนี้มีเพียง *B. cereus* ที่สามารถเจริญได้ที่ความเข้มข้น 100 ppm.

จากการทบทวนวรรณกรรม สายพันธุ์แบคทีเรียที่มีความสามารถในการย่อยสลายสารพาราควอต คือ *Aeromonas veronii* strain ATCC 35624 [16], *Pseudomonas putida* [15], *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Aerobacteraerogenes*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Pseudomonas fluorescens* และ *Bacillus cereus* [6] เป็นต้น

2.4 การตรึงจุลินทรีย์

2.4.1 เทคนิคการตรึงเซลล์

สารมลพิษปนเปื้อนส่วนใหญ่ยากต่อการกำจัดโดยใช้กระบวนการทางชีวภาพแบบดั้งเดิม เนื่องจากความเป็นพิษของสารเคมี อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีการตรึงเซลล์ได้รับการยอมรับว่ามีแนวโน้มในการย่อยสลายสารมลพิษในน้ำและดินได้ โดยได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นต่อเนื่อง การตรึงเซลล์มีข้อดีหลายประการเมื่อเทียบกับการใช้เซลล์อิสระในการบำบัดสารมลพิษ ได้แก่ มีความต้านทานต่อสารเคมีที่มีพิษสูง มีชีวมวลสูง และมีกิจกรรมการเผาผลาญสารอาหารสูง เป็นต้น [20] อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีการตรึงเซลล์เป็นสิ่งที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

การตรึงเซลล์จุลินทรีย์เป็นการจำกัดขอบเขตหรือสถานที่ทางกายภาพของเซลล์ให้อยู่ในบริเวณที่กำหนด แต่เซลล์ยังคงรักษาสมบัติในการเป็นแหล่งผลิตเอนไซม์ให้มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถใช้เซลล์ตรึงนี้ซ้ำและใช้อย่างต่อเนื่อง โดยเซลล์ที่ถูกตรึงนี้อาจอยู่ในสถานะเซลล์ที่กำลังเจริญ เซลล์ระยะพักตัวหรือเซลล์ที่ตายแล้ว เทคนิคในการตรึงเซลล์จุลินทรีย์มี 3 วิธี [21]

1) การยึดด้วยตัวนำ (carrier-binding method) หมายถึงการเชื่อมเซลล์จุลินทรีย์กับสารพาหะ มี 2 วิธี

1.1 การใช้พันธะโคเวเลนต์ (covalent binding method) เป็นวิธีการเชื่อมเซลล์โดยตรงกับสารพาหะ โดยสารเชื่อมสามารถต่อกับส่วนประกอบเซลล์ ได้แก่ กรดอะมิโนกลุ่มคาร์บอกซิลกลุ่มซัลไฟด์รีด หรือกลุ่มฟีนอลของโปรตีน เป็นต้น วิธีนี้มีข้อดีคือเซลล์เชื่อมอยู่กับผิวหน้าของสารพาหะอย่างสม่ำเสมอ มีความคงตัวดีและการรั่วของเซลล์น้อย แต่เนื่องจากการตรึงเซลล์ด้วยวิธีนี้ค่อนข้างรุนแรงและสารเชื่อมมีความเป็นพิษต่อเซลล์

1.2 การเกาะหรือการดูดซับ (adsorption method) เป็นวิธีการตรึงเซลล์โดยให้เซลล์ดูดซับกับสารที่เป็นตัวนำด้วยพันธะไอออนิกหรือพันธะไฮโดรเจน โดยอาศัยหลักทางธรรมชาติเคมีของผนังเซลล์ที่ประกอบไปด้วยกรดอะมิโนและสารจำพวกเอมีน ซึ่งสามารถเกิดพันธะไอออนิกกับตัวนำได้ การตรึงเซลล์วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายแต่แรงดูดซับค่อนข้างอ่อนและมีการสูญเสียเซลล์ได้ง่ายเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช การไหลของน้ำ การเกิดฟองอากาศและเมื่อมีการแบ่งเซลล์

2) การตรึงเซลล์ด้วยวิธีเชื่อมข้าม (cross-linking) หมายถึงการเชื่อมเซลล์เข้าด้วยกัน โดยใช้สารพวกไบ (bi-) หรือ มัลติฟังก์ชันนอล รีเอเจนต์ (multi - function reagent) เช่น กลูตาอัลดีไฮด์ (glutaraldehyde) และโทลูอิน ไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate) เป็นต้น วิธีนี้จะใช้สารเคมีภายใต้สภาวะที่ค่อนข้างรุนแรงทำให้เซลล์สูญเสียความสามารถในการดำรงชีวิตได้

3) การดักติด (entrapment method) การตรึงเซลล์ด้วยวิธีนี้จะไม่มีการเชื่อมติดหรือไม่มีพันธะเกิดขึ้นระหว่างเซลล์กับสารพาหะ ดังนั้น จึงใช้วิธีนี้ได้กับเซลล์ทุกชนิด การตรึงเซลล์ด้วยวิธีนี้แบ่งได้ 2 วิธี

3.1 การตรึงเซลล์แบบไมโครแคปซูล (microencapsulation) หมายถึงการกักขังเซลล์ไว้ในเยื่อกึ่งผ่านได้ (semipermeable membrane) เช่น คอลลอยเดียน (collodian) หรือ ซิลิโคน ซึ่งป้องกันการซึมผ่านของ เซลล์ได้ แต่ยอมให้สารอาหารและผลผลิตซึมผ่านได้อย่างอิสระ เป็นวิธีที่ง่ายแต่ไม่แข็งแรง อาจมีปัญหาการตกตะกอนของเซลล์และแคปซูลที่ใช้หุ้มได้

3.2 การตรึงแบบแลตทิซ (lattice type) หมายถึง การตรึงเซลล์โดยการดักติดไว้ภายในช่องว่าง 3 มิติ ในเจลของสารพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จมากที่สุด เนื่องจากใช้ได้กับเซลล์ทุกชนิด การตรึงเซลล์ด้วยวิธีการดักติดนี้นิยมใช้สารไฮโดรเจลเฉื่อย (inert hydrogel) เป็นวัสดุดักติด โดยใช้หลักการเกิดเจลซึ่งทำให้เกิดโครงสร้าง 3 มิติ ที่มีลักษณะเป็นรูพรุน

2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการตรึงเซลล์บนวัสดุ

การเกาะติดของจุลินทรีย์เป็นกระบวนการที่ซับซ้อนที่เกี่ยวข้องกับการมีปฏิสัมพันธ์กันในระดับพื้นผิวของเซลล์ โดยการเกาะติดในช่วงแรกของแบคทีเรียและพื้นผิวของวัสดุจะเป็นแบบไม่จำเพาะ เช่น acid-base hydrophobic interaction [22] การเกาะติดขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ โดยแบ่งเป็น 3 ปัจจัยหลัก

1) ตัวถูกดูดซับ (absorbate) คือ เซลล์แบคทีเรีย โดยคำนึงถึงโครงสร้างพื้นผิวของเซลล์แบคทีเรีย เช่น การมีแฟลกเจลลา อายุของเซลล์ และความเข้มข้นของเซลล์ เป็นต้น

2) ตัวดูดซับ (absorbent) คือ วัสดุตรึงเซลล์ โดยคำนึงถึงคุณสมบัติของพื้นผิว เช่น องค์ประกอบของไอออน (ion composition) ความแข็งแรง (strength) ความพรุนและพื้นที่ผิว

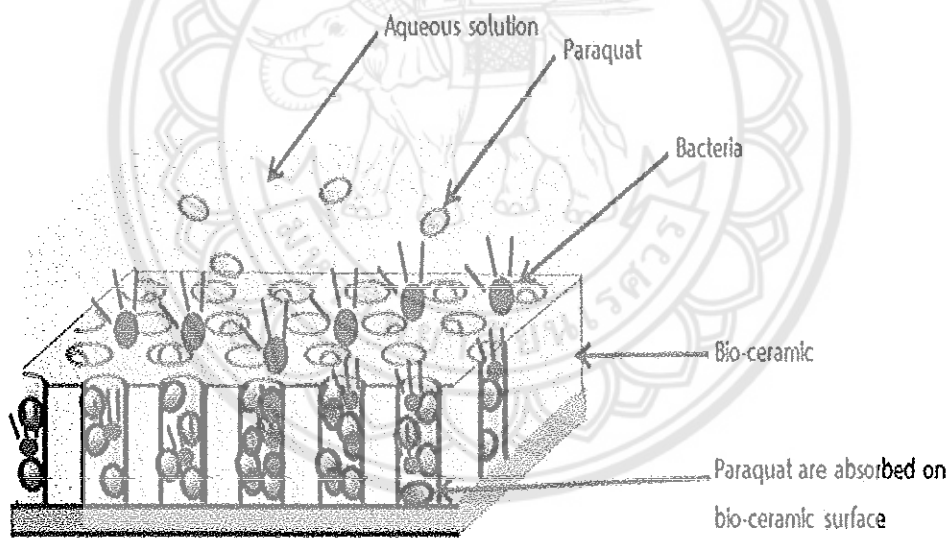
3) สภาวะในการตรึงเซลล์ เช่น ค่าพีเอชและอุณหภูมิในสารละลายเซลล์แขวนลอย ระยะเวลา (contact time) ในการให้วัสดุตรึงสัมผัสเซลล์แขวนลอย [11]

V. Nikolajeva และคณะ (2012) [11] ได้ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการยึดเกาะของ *Pseudomonas putida* บนเซรามิกส์ที่มีรูพรุน โดยเซรามิกส์ที่ใช้ในการทดลองมาจาก Devonian clay ถูก

เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อการเกาะติดของเซลล์บนผิว เซรามิกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ค่าที่ไอออนิก strength ของอาหาร และความเข้มข้นเริ่มต้นของแบคทีเรีย โดยสภาวะที่เหมาะสม คือ พีเอช6 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เซลล์เริ่มต้น $11 \log \text{cfu/ml}$ โดยแบคทีเรียที่ถูกตรึงบนเซรามิกคิดเป็น 3 เปอร์เซ็นต์ ของแบคทีเรียทั้งหมด จำนวนเซลล์ที่ถูกตรึงบนเซรามิกลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NaCl เนื่องจากเซลล์จับกับ Na^+ แทนการเกาะติดผิวเซรามิกส แรงในการเกาะติดของเซลล์บนพื้นผิวของเซรามิกมีความซับซ้อนมาก ไม่ได้มีเพียงแค่แรงทางไฟฟ้า (electrostatic force)

2.6 แนวทางในการนำวัสดุไบโอเซรามิกส์ไปใช้ในการกำจัดมลพิษในสิ่งแวดล้อม

กลไกการกำจัดสารมลพิษด้วยวิธีทางกายภาพเคมีและชีวภาพ (physico-chemical and biological process) มาทำงานผสมผสานกัน กลไกนี้เกิดขึ้นที่พื้นผิวและรูพรุนของไบโอเซรามิกส์ แสดงดังรูปที่ 2.5 โดยกระบวนการทางกายภาพและเคมีนั้นเกิดจากกระบวนการดูดซับสารพาราควอดของไบโอเซรามิกส์ ซึ่งอาศัยลักษณะสมบัติของการมีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง ส่วนกระบวนการทางชีวภาพนั้นเกิดจากการตรึงเซลล์แบคทีเรียเข้าไปยังโครงสร้างภายในและพื้นผิวของวัสดุไบโอเซรามิกส์ ซึ่งจะส่งผลให้สารมลพิษที่ถูกดูดซับโดยไบโอเซรามิกส์สามารถถูกกำจัดด้วยการย่อยสลายให้หมดไปได้กลไกนี้แสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 กลไกในการย่อยสลายสารมลพิษในน้ำด้วยกลไกทางกายภาพเคมีร่วมกับทางชีวภาพ

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 เป้าหมายของงานวิจัยในแต่ละปี

ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์เซรามิกส์ (ปีที่ 1)

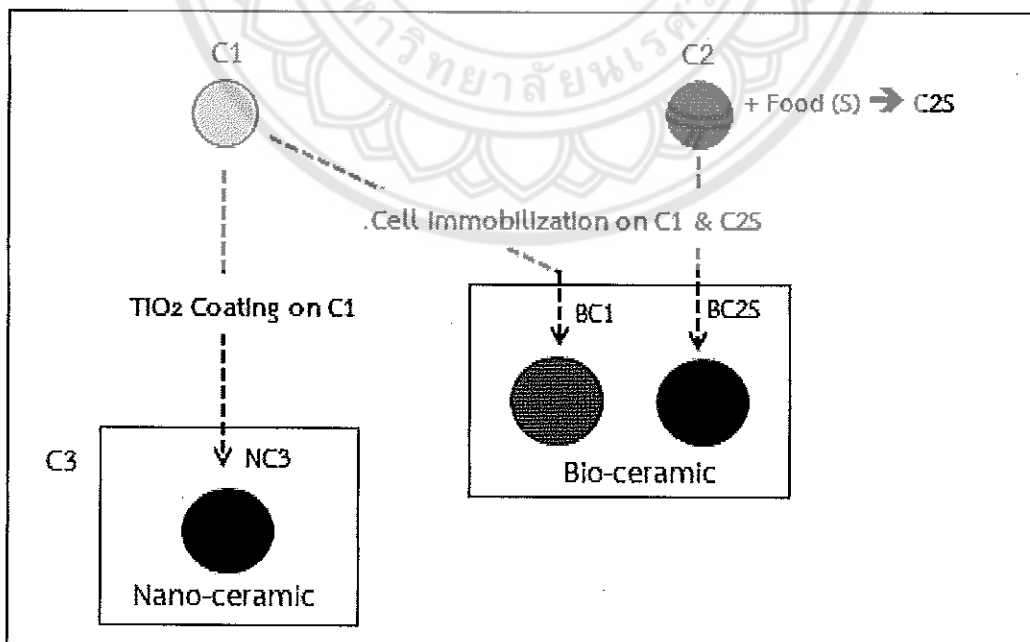
- เพื่อพัฒนาวัสดุเซรามิกส์ให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูง สามารถดูดซับพาราควอดและตรึงเซลล์จุลินทรีย์ได้ดี
- เพื่อพัฒนาวัสดุเซรามิกส์ชนิดที่มีธาตุอาหารจุลินทรีย์ (ตะกอนจุลินทรีย์) ที่สามารถดูดซับพาราควอดและตรึงเซลล์จุลินทรีย์ได้ดี
- เพื่อพัฒนาวัสดุเซรามิกส์ชนิดที่มีวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (นาโนเซรามิกส์)

ส่วนที่ 2 การตรึงจุลินทรีย์บนเซรามิกส์ (ปีที่ 2)

- เพื่อคัดเลือกสายพันธุ์จุลินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายพาราควอดจากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้
- เพื่อศึกษาวิธีตรึงเซลล์จุลินทรีย์บนเซรามิกส์ที่ทำให้เซลล์เกาะติดมากและหลุดออกน้อย
- เพื่อศึกษาสภาวะในการตรึงเซลล์ที่ทำให้มีจำนวนเซลล์เกาะติดมากที่สุด

ส่วนที่ 3 การทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดพาราควอดในน้ำ (ปีที่ 3)

- เพื่อศึกษากลไกและประสิทธิภาพในการกำจัดพาราควอดในน้ำของนาโนเซรามิกส์
- ศึกษาอนุมูลของสารพาราควอดที่เกิดจากการย่อยสลายของไบโอเซรามิกส์



รูปที่ 3.1 สรุปแนวคิดในการสังเคราะห์นาโนเซรามิกส์และไบโอเซรามิกส์

3.2 การดำเนินงานวิจัย

ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์เซรามิกส์

1. การสังเคราะห์และชนิดเซรามิกส์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

การสังเคราะห์เซรามิกส์ในงานวิจัยนี้ นักวิจัยร่วมมือกับผู้ประกอบการในการพัฒนาวัสดุเซรามิกส์เฉพาะที่มีลักษณะสมบัติที่เหมาะสม ลักษณะสมบัติของเซรามิกส์ที่ต้องการ คือ มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับสารมลพิษและเซลล์แบคทีเรียสามารถเกาะติดได้ดี โดยชนิดวัตถุดิบและสภาวะในการสังเคราะห์เซรามิกส์แสดงในตารางที่ 1 เซรามิกส์แบ่งเป็น 2 กลุ่ม โดยทั้งสองกลุ่มมีความแตกต่างของวัตถุดิบและสภาวะ ในการสังเคราะห์ เซรามิกส์กลุ่มที่ 1 เรียก C1 มีชนิดของเซรามิกส์ที่แตกต่างกัน 4 ชนิด เซรามิกส์กลุ่มที่ 2 เรียก C2 เป็นเซรามิกส์ที่เติมตะกอนจุลินทรีย์ (sludge) จึงเรียก C2S เซรามิกส์ในกลุ่มนี้มี 2 ชนิด จากเปอร์เซ็นต์การเติมของตะกอนที่ต่างกัน

ตารางที่ 3.1 วัตถุดิบและสภาวะในการสังเคราะห์เซรามิกส์

กลุ่ม	ชนิดเซรามิกส์	วัตถุดิบ	สภาวะการเผา
C1	C1-NK (Nano-kaolinite)	Kaolinite (<75 μm) Polystyrene foam	Temperature: 700°C, for 2 h. Heating rate: 3.66 °C/min
C1	C1-NZ (Nano-zeolite)	Zeolite (<75 μm) MSC 02 Alumina Polystyrene foam	Temperature: 1,100°C, for 2 h. Heating rate: 3.66°C/min

ตารางที่ 3.1 วัตถุดิบและสภาวะในการสังเคราะห์เซรามิกส์ (ต่อ)

กลุ่ม	ชนิดเซรามิกส์	วัตถุดิบ	สภาวะการเผา
C2	C2-S 30	MSC 02 Sludge 30% Glutinous rice flour Polystyrene foam	Temperature: 300°C, for 2 h. Heating rate: 3.66°C/min
C2	C2-S 50	MSC 02 Sludge 50% Glutinous rice flour Polystyrene foam	Temperature: 300°C, for 2 h. Heating rate: 3.66°C/min

2. การศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของเซรามิกส์

2.1 การตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น

เป็นการนำเซรามิกส์ทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 1 มาตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น ได้แก่ ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ การดูดซึมน้ำ เป็นต้น เพื่อใช้เป็นข้อมูลร่วมกับผลการทดสอบการรีดิวซ์ของเซรามิกส์ในการคัดเลือกชนิดเซรามิกส์ที่มีคุณสมบัติเหมาะสมในการรีดิวซ์ต่อไป วิธีการตรวจสอบความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำและการดูดซึมน้ำของวัสดุเซรามิกส์แสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 วิธีการตรวจสอบความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำและการดูดซึมน้ำของวัสดุเซรามิกส์

2.2 การศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของเซรามิกส์

เป็นการนำเซรามิกส์ที่ผ่านการคัดเลือกจากข้อ 2.1 มาศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมี โดยคุณสมบัติและเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการศึกษา มีดังนี้

2.2.1 การศึกษาสารประกอบและโครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิกส์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer; XRD)

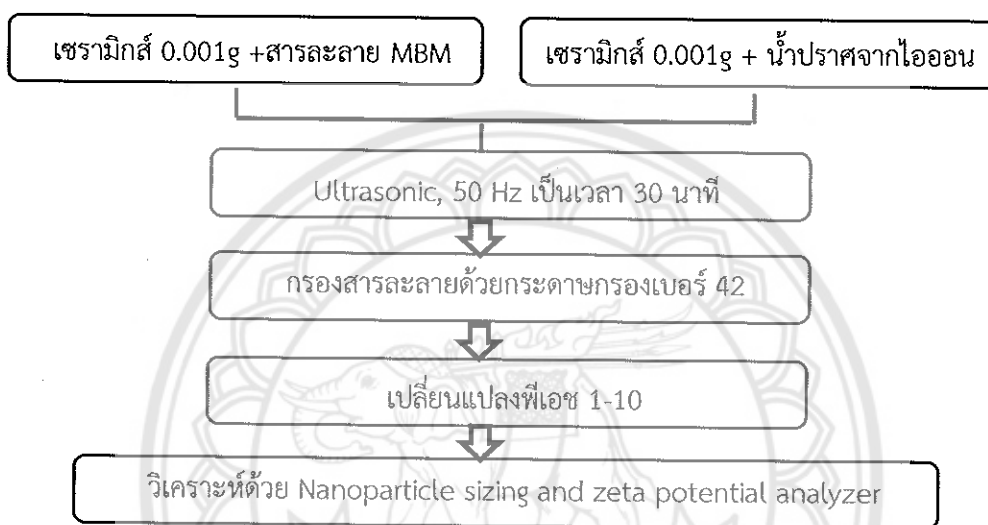
ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์เซรามิกส์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อศึกษาองค์ประกอบเชิงแร่ในเซรามิกส์แต่ละชนิด องค์ประกอบเชิงแร่ที่พบทำให้ทราบลักษณะโครงสร้างของวัสดุที่นำมาใช้สังเคราะห์เซรามิกส์ และสามารถคาดการณ์ชนิดประจุที่ผิวและชนิดกลไกในการดูดซับพาราควอตและกลไกการเกาะติดเซลล์แบคทีเรียบนผิวเซรามิกส์ได้

2.2.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิกส์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy หรือ SEM)

ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์เซรามิกส์ด้วยเครื่อง SEM เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวทั้งบริเวณพื้นผิวและภายในรูพรุนของเซรามิกส์

2.2.3 การศึกษาค่าศักย์ซีต้าของวัสดุด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคในช่วงนาโนเมตร (Nanoparticle sizing and zeta potential analyser)

ค่าศักย์ซีต้า คือ จุดที่ค่าพีเอชที่มีประจุรวมกัน เท่ากับศูนย์ (ประจุบวกและประจุลบ) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงประจุบนพื้นผิวของวัสดุ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์เพื่อให้ทราบชนิดประจุที่ผิวที่พีเอชต่างๆ เพื่อนำข้อมูลมาใช้ในการอธิบายกลไกการดูดซับระหว่างเซรามิกส์กับสารพาราควอต และกลไกในการเกาะติดเซลล์แบคทีเรียบนผิวเซรามิกส์ วิธีการเตรียมตัวอย่างสารละลายเพื่อวิเคราะห์หาค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ แสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 วิธีการเตรียมตัวอย่างสารละลายเซรามิกส์

2.2.4 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุเซรามิกส์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

FT-IR เป็นเทคนิคในการตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลและองค์ประกอบของสาร ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเซรามิกส์เพื่อวิเคราะห์กลไกในการเกาะติดเซลล์แบคทีเรียบนเซรามิกส์ต่อไป

2.2.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย Multipoint Surface Area Analyzers model; BET)

BET เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ความพรุน (porosity) และพื้นที่ผิว (Surface area) ของวัสดุ ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์เซรามิกส์ด้วย BET เพื่อให้ทราบขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะของเซรามิกส์ เพื่อนำข้อมูลไปใช้ในการวิเคราะห์กลไกและความสามารถในการเกาะติดเซลล์แบคทีเรียบนเซรามิกส์ต่อไป

3.3 วิธีการวิเคราะห์ (analyses and measurements)

1.1 ความเข้มข้นของสารพาราควอต (paraquat concentration)

ทำการวิเคราะห์พาราควอตในช่วงความเข้มข้น 0.1-20 mg/L ด้วย colorimetric method ซึ่งเป็นวิธีการเหนียวน้ำให้เกิดสีน้ำเงินด้วย alkaline sodium dithionite แล้ววิเคราะห์ด้วย UV-visible spectrophotometer ตามงานวิจัยของ Yuen et al. (1967) ซึ่งมีการดัดแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณตัวอย่างและโซเดียมไดไทโอไนท์ โดยมีวิธีการดังนี้ นำตัวอย่างสารละลายที่ผ่านการกรองด้วย acetyl cellulose 0.2 ไมครอน ปริมาตร 5 mL ใส่ลงในขวดสีชาขนาด 10 mL ปรับพีเอชของตัวอย่างให้ได้มากกว่า 9 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2N เติมโซเดียมไดไทโอไนท์ 0.01 g แล้วเขย่าสารละลายให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ประมาณ 1 นาที จากนั้น ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายที่ความยาวคลื่น 600 nm ภายใน 10 นาที ทำการวิเคราะห์ the limit of detection (LoD) และ limit of quantitation (LoQ) คำนวณความเข้มข้นของพาราควอตในตัวอย่างโดยการนำค่าการดูดกลืนแสงแทนค่าในสมการของกราฟสารละลายมาตรฐาน (calibration curve)

อุปกรณ์ทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองผ่านการล้าง 8 ขั้นตอน ตามวิธีมาตรฐานของ EPA method 3510C โดยมีรายละเอียดขั้นตอนในการล้าง ดังนี้ กลั้วเครื่องแก้วด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำร้อนที่ผสมอัลคอกอก ล้างด้วยน้ำร้อน กลั้วด้วยสารออกซิไดซ์ ล้างด้วยน้ำร้อน ล้างด้วยน้ำ ปราศจากไอออน กลั้วด้วยเมทานอล และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C

1.2 การตรวจสอบการย่อยสลายพาราควอตโดยจุลินทรีย์ (paraquat biodegradation)

ทำการวิเคราะห์ 2-3 ชั่วโมง ในทุกอย่างและใช้ค่าเฉลี่ยในการประเมินผล ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ผ่านการกรองด้วย nylon syringe filter (EZFlow®) 0.45 µm อุปกรณ์ทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองผ่านการล้างด้วยน้ำสบู่ ล้างด้วยน้ำประปา แช่ค้างคืนในกรดไฮโดรคลอริก 5% และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนก่อนใช้งาน

1.2.1 การวิเคราะห์ DOC

ทำการวิเคราะห์ DOC ด้วยเครื่อง total organic carbon (Aurora 1030W, OI Analytics - Analytical Instruments - Xylem Inc., College Station, USA) โดยใช้โหมด heated-persulfate oxidation ใช้สารละลาย potassium hydrogen phthalate (KHP) เป็นสารปรับเทียบและกราฟมาตรฐาน ทำการวิเคราะห์ the limit of detection (LoD) และ limit of quantitation (LoQ) กรณีที่ไม่สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทันทีให้รักษาตัวอย่างโดยการปรับพีเอชให้ต่ำกว่า 2 ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้นและแช่เย็นที่อุณหภูมิ 4°C การวิเคราะห์เป็นไปตามวิธีมาตรฐานของ APHA et al., 2005

1.2.2 การวิเคราะห์ DON

การวิเคราะห์แอมโมเนีย (NH₃-N) ไนเตรท (NO₃-N) และไนไตรต์ (NO₂-N) ในตัวอย่างใช้วิธี flow-injection analysis (FIA) (OI Analytics - Analytical Instruments - Xylem Inc., College Station, USA) การวิเคราะห์แอมโมเนียปฏิบัติตามวิธีมาตรฐานของ USEPA Method 350.1 ส่วนไนเตรทและไนไตรต์เป็นไปตามวิธีมาตรฐานของ USEPA Method 353.2 สารที่ใช้เป็นสารละลายมาตรฐานสำหรับ NH₃-N, NO₂-N และ NO₃-N คือ ammonium sulfate, sodium nitrite และ potassium nitrate ตามลำดับ ตัวอย่างเก็บรักษาด้วยการปรับพีเอชต่ำกว่า 2 ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้นและแช่เย็นที่อุณหภูมิ 4°C จนกว่าจะวิเคราะห์

การวิเคราะห์ TDN ด้วย TN Analyzer (Aurora 1030C, OI Analytics - Analytical Instruments - Xylem Inc., College Station, USA) ด้วยโหมด combustion ใช้สาร glutamic acid ในการทำกราฟมาตรฐาน

1.3 การประเมินจำนวนเซลล์ตรึงบนไบโอเซรามิกส์และในสารละลาย

การประเมินจำนวนเซลล์ตรึงบนไบโอเซรามิกส์และในสารละลายทำเหมือนกับหัวข้อที่ 3 ในส่วนที่ 2 (ส่วนที่ 2 การตรึงจุลินทรีย์บนเซรามิกส์)

1.4 ความเข้มข้นของสารอาหารซึน

ตัวอย่างสารละลายที่เวลาต่างๆ ผ่านการกรองด้วย acetyl cellulose 0.2 ไมครอน บีเปตตัวอย่างปริมาตร 5 mL ใส่ลงในหลอดทดลองและเติมสารเฮกเซนปริมาตร 2 mL และปั่นละลายด้วยเครื่อง vortex เป็นเวลา 2 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที เพื่อให้แยกชั้นระหว่างน้ำและสารเฮกเซน จากนั้น บีเปตสารเฮกเซนซึ่งอยู่ส่วนบนใส่ในขวดไวโอล 1.5 mL และนำไปวิเคราะห์อาหารซึนด้วยเครื่อง Gas chromatography (GC) ชนิดคอลัมน์ DB-5MS และชนิดดีเทคเตอร์ NPD สร้างกราฟมาตรฐานด้วยสารละลายอาหารซึนและวิเคราะห์ the limit of detection (LoD) และ limit of quantitation (LoQ)

1.5 ค่าซีโอดี

ตัวอย่างสารละลายที่เวลาเริ่มต้นและสุดท้ายของการทดลองผ่านการกรองด้วย nylon syringe filter (EZFlow®) 0.45 μm และ วิเคราะห์ด้วยวิธี Open Reflux Method ตามวิธีมาตรฐานของ Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater

บทที่ 4


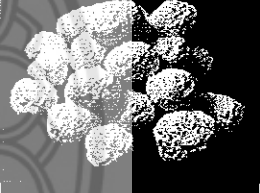
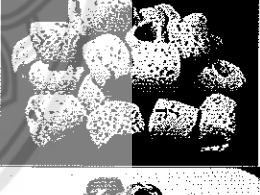
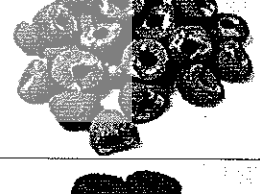


ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์เซรามิกส์

1. การสังเคราะห์เซรามิกส์

เซรามิกส์ที่สังเคราะห์ได้สำหรับใช้เป็นวัสดุรีจิงเซลล์ในงานวิจัยนี้มี 6 สูตร แบ่งเป็นเซรามิกส์กลุ่ม C1 คือ เซรามิกส์ทั่วไปจำนวน 4 สูตร และเซรามิกส์ C2 คือ ชนิดที่มีธาตุอาหารจุลินทรีย์ในเซรามิกส์จำนวน 2 สูตร รายละเอียดชนิดและส่วนประกอบของเซรามิกส์แต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สูตรชนิดและส่วนประกอบของเซรามิกส์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

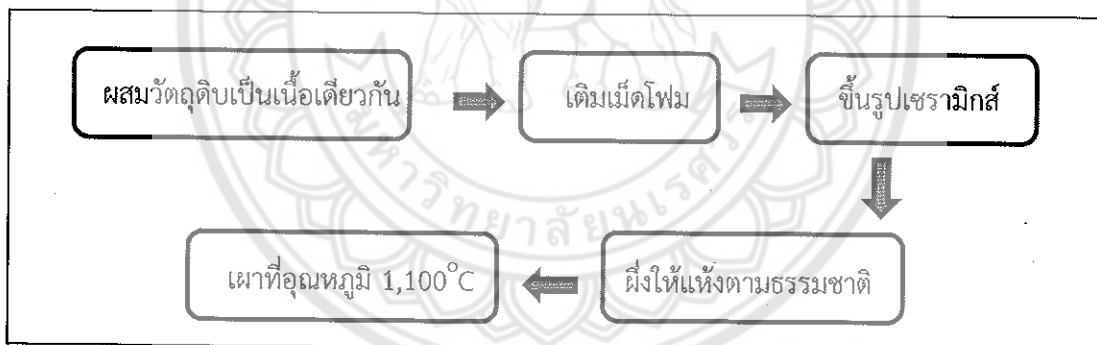
ลำดับ	สูตรเซรามิกส์	วัตถุดิบหลัก	วัตถุดิบรอง	รูปภาพ
1	C1 C1-K1	Kaolinite (เศษไส้กรองก่อนเผา)	Boll clay Alumina Pyrolinite เม็ดโพน	
2	C1 C1-K2	Kaolinite (เศษไส้กรองหลังเผา)	Boll clay Alumina Pyrolinite เม็ดโพน	
3	C1 C1-NK	Nano Kaolinite	เม็ดโพน	
4	C1 C1-NZ	Nano Zeolite	ดิน MSC 02 Alumina เม็ดโพน	
5	C2 C2-S 30%	Sludge 30%	ดิน MSC 02 แป้งข้าวเหนียว เม็ดโพน	
6	BC2 BC2-S 50%	Sludge 50%	ดิน MSC 02 แป้งข้าวเหนียว เม็ดโพน	

1.1 การสังเคราะห์เซรามิกส์กลุ่มC1

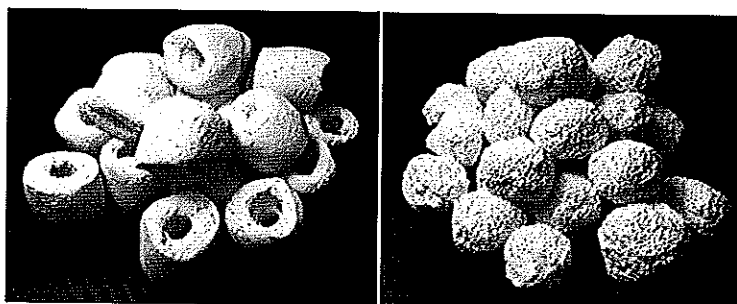
1.1.1 C1-Kaolinite1 (C1-K1) และ C1-Kaolinite2 (C1-K2) วัตถุดิบที่ใช้แสดงในตารางที่ 4.1 (ลำดับ 1 และ 2) ส่วนสภาวะในการเผาใช้เหมือนกัน คือ เเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียสขั้นตอนการผลิตเซรามิกส์C1-K แสดงในรูปที่ 4.1

ลักษณะทางกายภาพและการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของ C1-K1 มีสีขาว แข็ง มีรูพรุนที่ผิวและภายในวงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.2(ก) ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ พบว่าหลังการใส่ลงในน้ำมีฟองอากาศเกิดขึ้นเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของน้ำในช่องว่างภายในเซรามิกส์ แสดงให้เห็นว่าเซรามิกส์มีรูพรุน จากการกวนละลายภายหลังการแช่น้ำนาน 30 นาที ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสีน้ำและไม่มีเศษตะกอนหลุดในน้ำ และภายหลัง 24 ชั่วโมง ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างเซรามิกส์แต่มีลักษณะคล้ายฝ้ายลอยที่ผิวน้ำ ส่วนการทดสอบการดูดซึมน้ำ ใช้วิธีการแช่เซรามิกส์ในน้ำเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ดูดซึมน้ำจนอิ่มตัว จากนั้นทำการชั่งน้ำหนักเซรามิกส์ (ชั่งน้ำหนักเซรามิกส์เริ่มต้นก่อนลงน้ำ) พบว่าสามารถดูดซับน้ำได้ 2.48 กรัม

ลักษณะทางกายภาพและการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของ C1-K2 มีสีขาว แข็ง มีรูพรุนจำนวนมากเฉพาะที่ผิว แต่ผิวรูพรุนแตกอยู่ง่าย ดังแสดงในรูปที่ 4.2(ข) ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ พบว่าหลังการใส่ลงในน้ำมีฟองอากาศเกิดขึ้นมาก มีเศษตะกอนหลุดออกจากผิวเซรามิกส์ จากการกวนละลายภายหลังการแช่น้ำนาน 30 นาที พบว่าสีน้ำขุ่น มีเศษตะกอนสีขาว และภายหลัง 24 ชั่วโมง ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างเซรามิกส์ แต่ความขุ่นของน้ำและตะกอนสีขาวเพิ่มขึ้น ส่วนการทดสอบการดูดซึมน้ำ พบว่าสามารถดูดซับน้ำได้ 1.84 กรัม



รูปที่ 4.1 ขั้นตอนการผลิตเซรามิกส์BC1-K



(ก) BC1-K1

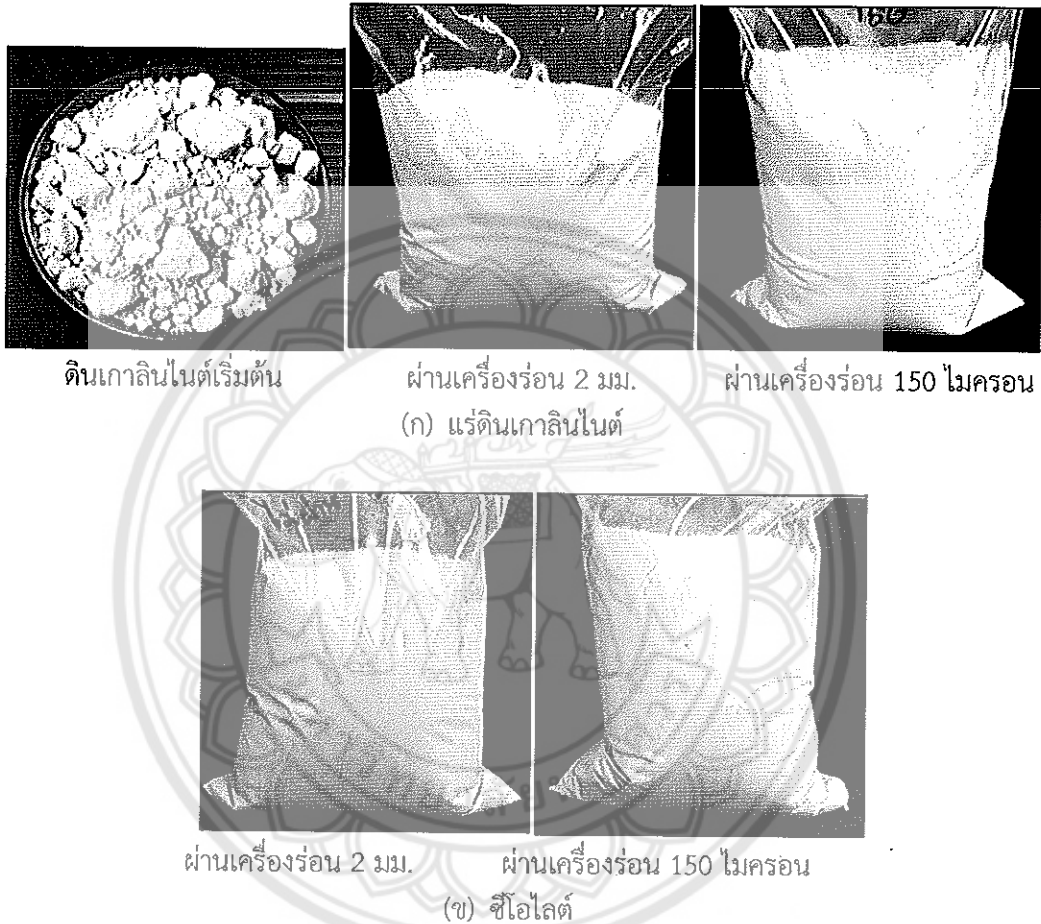
(ข) BC1-K2

รูปที่ 4.2 ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกส์BC1-K

1.1.2 C1-Nano Kaolinite (C1-NK) และ C1-Nano Zeolite (C1-NZ)

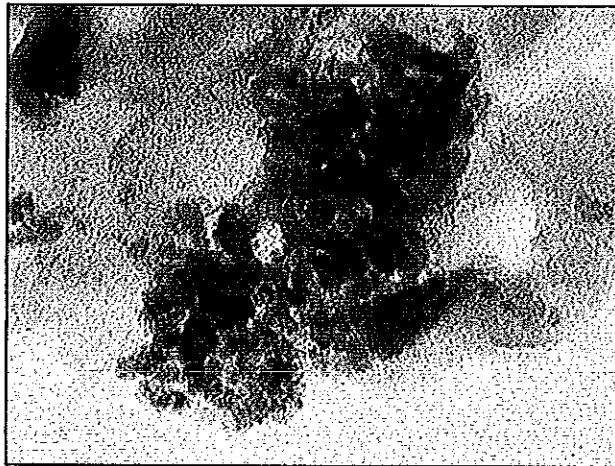
1) การเตรียมแร่ดินระดับนาโน (nanoclay minerals)

ในงานวิจัยนี้ มีแนวคิดในการผลิตเซรามิกส์โดยใช้วัตถุดิบหลักเริ่มต้นที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับเซรามิกส์วัตถุดิบที่ใช้ได้แก่ แร่ดินกาอลินไนต์และซีโอไลต์ (เซรามิกส์สูตร C1-NK และ C1-NZ ตามลำดับ) ขนาดต่างๆ ของอนุภาคดินที่ผ่านการร่อนแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ลักษณะของดินขนาดต่างๆ ที่ผ่านการร่อน (ก) แร่ดินกาอลินไนต์ (ข) ซีโอไลต์

การวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณของดินกาอลินไนต์ที่ผ่านการร่อนด้วยเครื่องร่อนขนาด 75 ไมครอน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งผ่าน (Transmission Electron Microscopy หรือ TEM) ผลวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.4 ซึ่งพบว่าดินกาอลินไนต์มีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร และรูปร่างของอนุภาคดินหลากหลาย เช่น กลม รี แบน เป็นต้น อยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนไม่กระจัดกระจาย



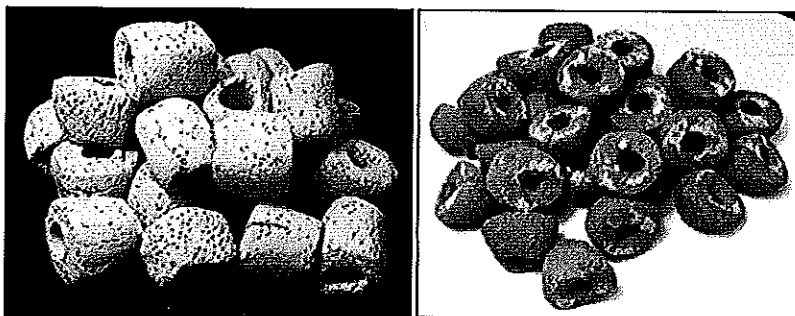
รูปที่ 4.4 แสดงขนาดอนุภาคดินเหนียวที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM

2) การผลิตเซรามิกส์ C1-NK และ C1-NZ

ส่วนประกอบของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเซรามิกส์สูตร C1-NK และ C1-NZ แสดงในตารางที่ 4.1 ส่วนสภาวะในการเผาของเซรามิกส์สูตร C1-NZ เหมือนกับเซรามิกส์สูตร C1-K1 และ C1-K2 ในขณะที่เซรามิกส์สูตร C1-NK ถูกเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกส์ทั้ง 2 สูตรภายหลังจากเผา แสดงในรูปที่ 4.5

ลักษณะทางกายภาพและการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของ C1-NK มีสีน้ำตาลอ่อน แข็ง มีรูพรุนที่ผิวและภายในวงเซรามิกส์มากกว่า C1-K1 ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ก) ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ พบว่าหลังการใส่ลงในน้ำมีฟองอากาศเกิดขึ้นมาก จากการกวนละลายภายหลังจากแช่นาน 30 นาที พบว่าสีน้ำขุ่นและมีเศษตะกอนเล็กน้อย และภายหลัง 24 ชั่วโมง ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างเซรามิกส์ แต่ความขุ่นของน้ำและตะกอนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนการทดสอบการดูดซึมน้ำ พบว่าสามารถดูดซึมน้ำได้ 1.46 กรัม

ลักษณะทางกายภาพและการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของ C1-NZ มีสีน้ำตาลแดง หรือแดงอิฐ แข็งมาก มีรูพรุนที่ผิวและภายในวงเซรามิกส์เล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ข) ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ พบว่าหลังการใส่ลงในน้ำมีฟองอากาศเกิดขึ้นเล็กน้อย จากการกวนละลายภายหลังจากแช่นาน 30 นาที ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสีน้ำและไม่พบเศษตะกอนหลุดออกมา และภายหลัง 24 ชั่วโมง ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างเซรามิกส์ ส่วนการทดสอบการดูดซึมน้ำ พบว่าสามารถดูดซึมน้ำได้ 0.15 กรัม



(ก) BC1-NK (ข) BC1-NZ

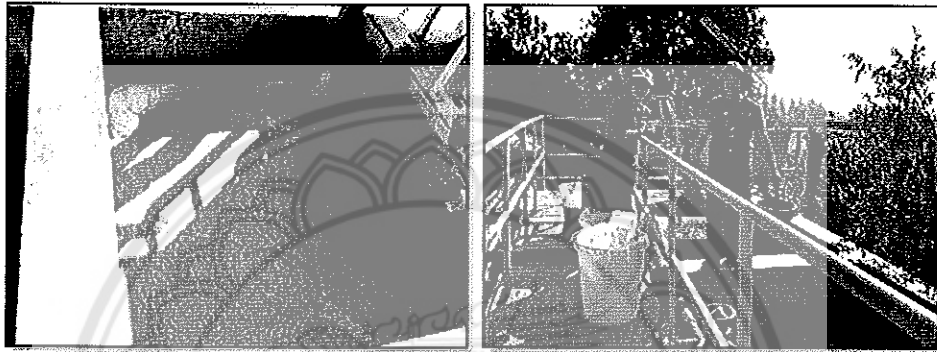
รูปที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกส์ (ก) BC1-NK (ข) BC1-NZ

1.2 การสังเคราะห์เซรามิกส์ สูตร C2- Sludge 30 และ 50% (ใช้ตะกอนจุลินทรีย์เป็นแหล่งอาหารของแบคทีเรียที่จะถูกตรึงบน C2)

1.2.1 ตะกอนจุลินทรีย์

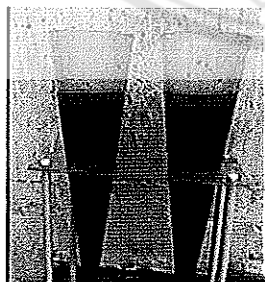
1) การเก็บตะกอนจุลินทรีย์

ทีมักวิจัยได้ทำการเก็บตัวอย่างตะกอนจุลินทรีย์จากระบบบำบัดน้ำเสียของโรงพยาบาลวัดโบสถ์ อำเภอบางบาล จังหวัดพิษณุโลก แสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งเป็นระบบบำบัดน้ำเสียแบบแบบตะกอนเร่ง (Activated Sludge) จากนั้นนำมาตากให้แห้งและบดให้ละเอียด แสดงในรูปที่ 4.8 เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์เซรามิกส์ชนิด C2 ต่อไป

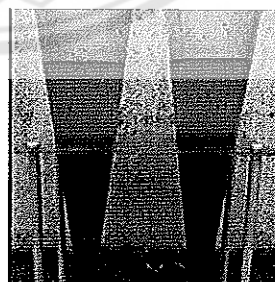


รูปที่ 4.6 ระบบบำบัดน้ำเสียแบบแบบตะกอนเร่ง (Activated Sludge)

ทำการทดสอบการตกตะกอน 30 นาที (SV-30, Settled Sludge Volume) แสดงในรูปที่ 4.7 เพื่อทดสอบลักษณะการตกตะกอนและการอัดตัวของตะกอน เพื่อนำไปหาค่าดัชนีปริมาตรของตะกอน (SVI, Sludge Volume Index) ซึ่งเป็นค่าที่ใช้แสดงความสามารถในการตกตะกอนและการอัดตัวของตะกอน จากผลการทดสอบ SV-30 และผลการคำนวณ SVI ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตะกอนจุลินทรีย์เริ่มต้นที่ทำการเก็บตัวอย่างนั้นมีความสามารถในการตกตะกอนและการอัดตัวของตะกอนที่ดี ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระบบบำบัดน้ำเสียของโรงพยาบาลวัดโบสถ์มีประสิทธิภาพ



เวลาเริ่มต้น

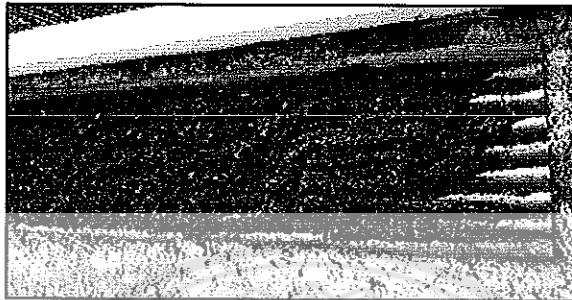


ที่เวลา 30 นาที

รูปที่ 4.7 การทดสอบ SV-30 (Settled Sludge Volume)

ตารางที่ 4.2 ผลการทดสอบ SV-30 (Settled Sludge Volume)

Volume of settling sludge (ml)	Average MLSS (g/l)	SVI (ml/g)
425	3.875	109.67



รูปที่ 4.8 การตากแห้งตะกอนจุลินทรีย์

2) การวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสในตะกอนจุลินทรีย์ เป็นการวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสในตะกอนจุลินทรีย์ที่เก็บมาจากระบบบำบัดน้ำเสียของโรงพยาบาลวัดโบสถ์ โดยตะกอนจะถูกเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อให้ทราบปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่เหลือในตะกอนสำหรับใช้เป็นข้อมูลในการสังเคราะห์เซรามิกส์กลุ่ม C2ต่อไป

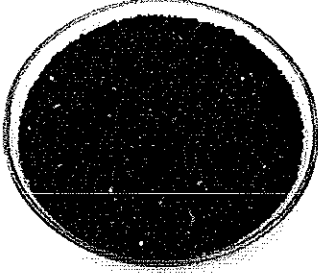
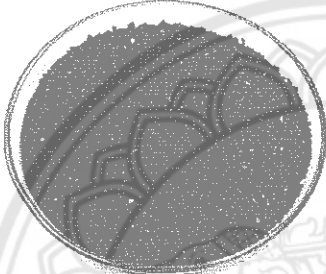
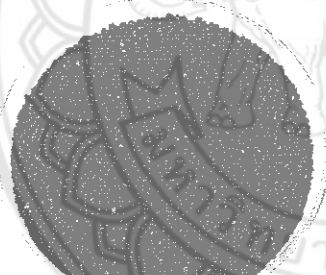

ตารางที่ 4.3 สถานะที่ใช้ในการเผาตะกอนจุลินทรีย์ใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 3.6°C ต่อนาที (คำนวณจากสถานะที่ใช้เผาเซรามิกส์ของคุณอธิภูมิ เผา $0-1100^{\circ}\text{C}$ 5 ชม. แล้วเย็นไฟ 2 ชม.)

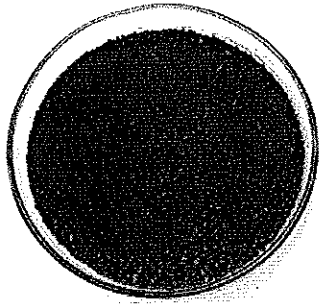
อุณหภูมิในการเผา	Time 1	Time 2
150	0.42 hr.	2 hr.
300	1.24 hr.	2 hr.
400	1.51 hr.	2 hr.
500	2.19 hr.	2 hr.



รูปที่ 4.9 ลักษณะสีของตะกอนจุลินทรีย์ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4.4 ผลการเผาตะกอนจุลินทรีย์และการวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	รูปภาพหลังการเผา	% น้ำหนักที่สูญเสีย	% N	% P
ไม่เผา		-	35.48	1.80
150		0.40	41.31	1.87
300		16	39.45	2.37
400		40	17.89	2.97

500		47	0.25	3.33
-----	---	----	------	------

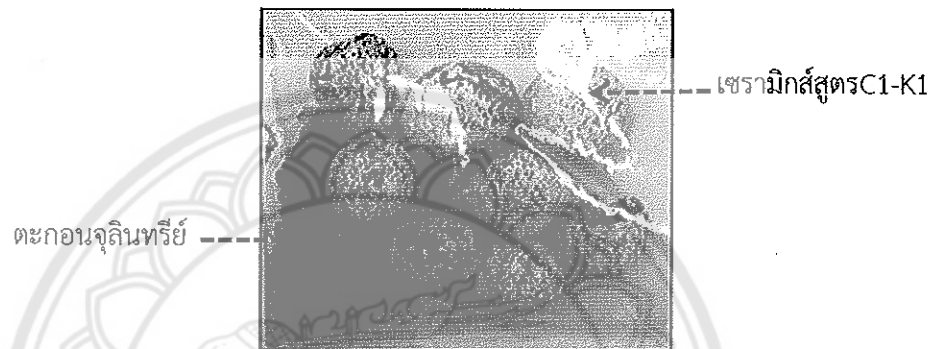
จากเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของตะกอนจุลินทรีย์ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 150, 300 และ 500°C เป็น 0.40, 16 และ 47 % ตามลำดับ นั้น แสดงให้เห็นว่าการระเหยของน้ำและสารระเหยง่ายในตะกอนจุลินทรีย์เริ่มมีการสูญเสียที่อุณหภูมิ 150 °C ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Lin et al., 2016 พบว่าตะกอนจุลินทรีย์สูญเสียมวลมากที่สุดที่อุณหภูมิ 150–584 °C ซึ่งเป็นช่วงที่สารประกอบอินทรีย์ถูกย่อยสลายเป็นหลัก โดยสูญเสียมวล 36.49% [32] และงานวิจัยของ X. Wang et al., 2016 [33] ที่พบว่าอุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิสิ้นสุดการสูญเสียมวลของตะกอนจุลินทรีย์ คือ 180 และ 600 °C ตามลำดับ การเผาไหม้ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจน (pyrolysis) เพื่อกำจัดน้ำและสารระเหยได้ง่ายนอกจากนี้ยังทำให้โมเลกุลอินทรีย์สลายตัว จึงทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักของตะกอนจุลินทรีย์ภายหลังการเผาและการสูญเสียเพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้เผาที่เพิ่มขึ้น โดยกระบวนการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในระหว่างที่ทำเผาตะกอนจุลินทรีย์ (sewage sludge) มี 4 ขั้นตอน คือ 1) pre-heating phase ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 °C น้ำและสารระเหยง่ายต่างๆ ทั้งที่อยู่อิสระและสร้างพันธะเคมีกับสารประกอบอินทรีย์จะถูกกำจัดออก โดยสูญเสียมวล 0.87% 2) organic contents phase ที่อุณหภูมิ 150–584 °C เป็นช่วงที่สารประกอบอินทรีย์ถูกย่อยสลายเป็นหลัก สูญเสียมวล 36.49% 3) stable phase ที่อุณหภูมิ 584–800 °C สูญเสียมวล 2.50% และ 4) the degradation of inorganic contents phase ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 °C สูญเสียมวล 5.07% [32]

จากผลการเผาและวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสในตะกอนจุลินทรีย์ พบว่าที่อุณหภูมิ 500°C สารประกอบอินทรีย์ถูกกำจัดออกหมด ทำให้สีตะกอนเปลี่ยนเป็นสีแดงอิฐ สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนพบว่าเหลือเพียง 0.25% แต่มีปริมาณฟอสฟอรัสมากที่สุด คือ 3.33% ตะกอนที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400°C สีตะกอนเปลี่ยนเป็นสีดำ ซึ่งช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเกิดกระบวนการคายความร้อนเนื่องจากเกิดการก่อตัวของ ไฮโดรคาร์บอน เมทานอลอาร์ และสารอื่นๆ [34] ทำให้สีของตะกอนมีสีดำหรือเข้มขึ้นกว่าที่อุณหภูมิ 150°C ซึ่งมีปริมาณไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 และ 400°C เท่ากับ 39.45 และ 17.89 % ตามลำดับ ส่วนฟอสฟอรัสเท่ากับ 2.37 และ 2.97% ตามลำดับ ส่วนตะกอนที่เผาที่อุณหภูมิ 150 °C และตะกอนที่ไม่ผ่านการเผา สีตะกอนและปริมาณฟอสฟอรัสไม่แตกต่างกัน คือ มีฟอสฟอรัส 1.87 และ 1.80% ตามลำดับ ส่วนปริมาณไนโตรเจนตะกอนที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 150 °C มีปริมาณสูงที่สุด คือ 41.31%

สรุปผลการทดลอง คือ ปริมาณไนโตรเจนในตะกอนจุลินทรีย์ลดลงตามอุณหภูมิที่ใช้เผาที่เพิ่มขึ้น ตรงกันข้ามกับปริมาณฟอสฟอรัสที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้เผาที่เพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิสูงสุดที่สามารถใช้เผาตะกอนจุลินทรีย์เพื่อให้คงเหลือปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่เพียงพอต่อความต้องการใช้ในการเจริญของจุลินทรีย์ คือ ที่อุณหภูมิ 400 °C

1.2.2 การสังเคราะห์เซรามิกส์ สูตร C2-S

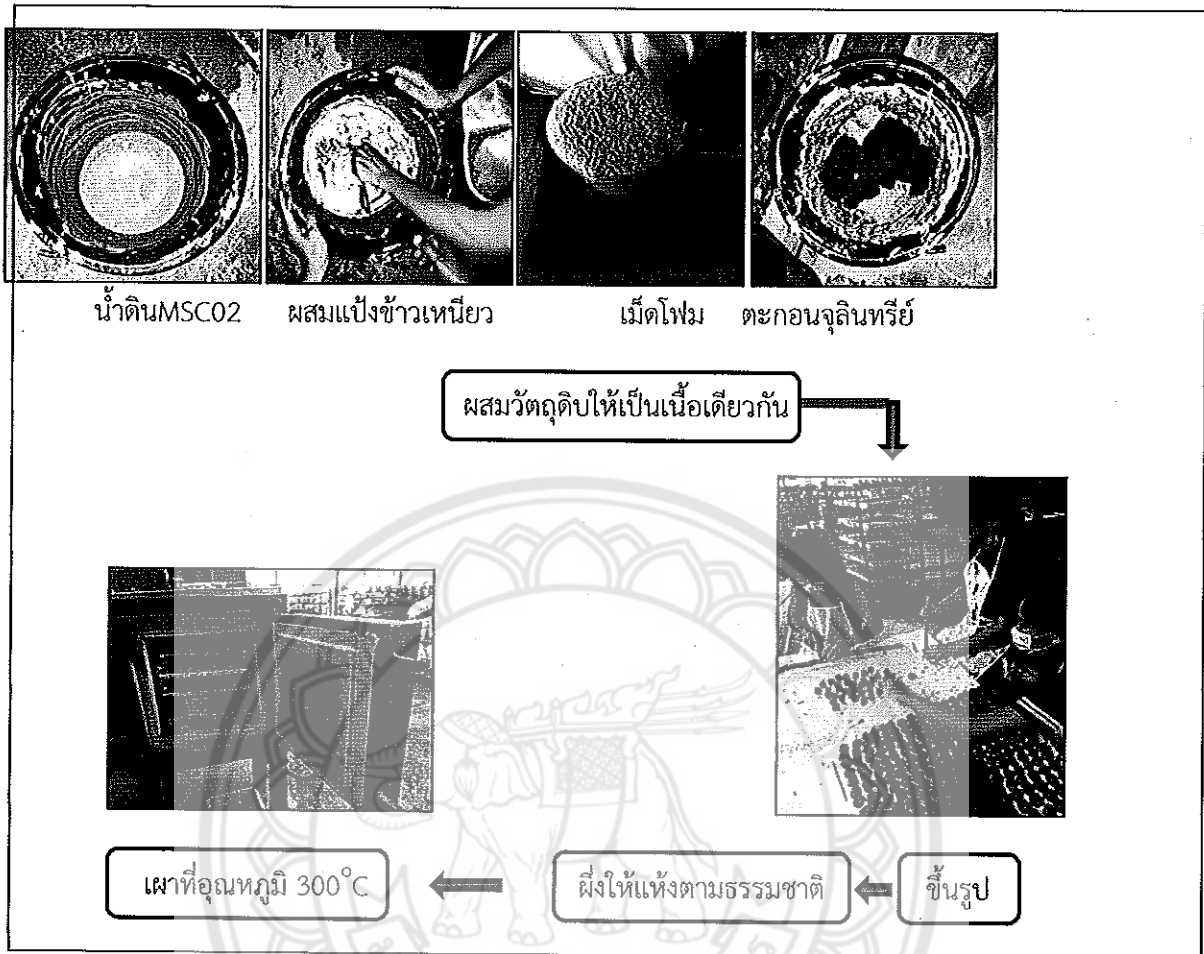
แนวคิดเริ่มแรกของการผลิตเซรามิกส์ C2-Sludge ใช้วิธีการเคลือบติดผิวเซรามิกส์ C1-K1 (ทดลองโดย บริษัท มีคิลป์ เซรามิค จำกัด) โดยการละลายตะกอนจุลินทรีย์ในน้ำแล้วเคลือบบนผิวเซรามิกส์ จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้แห้งตามธรรมชาติและเผาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยผลการเคลือบแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าตะกอนที่เคลือบติดผิวเซรามิกส์ไม่มีความคงทน สามารถหลุดลอกออกจากผิววัสดุเซรามิกส์ได้เมื่อถูกแรงกระแทก หรือเมื่อสัมผัสน้ำตะกอนที่เคลือบไว้จะหลุดลอก ดังนั้น จึงต้องการทราบอุณหภูมิสูงสุดที่สามารถใช้ในการเผาตะกอนจุลินทรีย์ที่ยังคงเหลือปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่เพียงพอต่อความต้องการของแบคทีเรียที่ถูกตรึงบนเซรามิกส์ เพื่อคิดค้นวิธีการผลิตเซรามิกส์สูตร C2 ที่เหมาะสมต่อไป



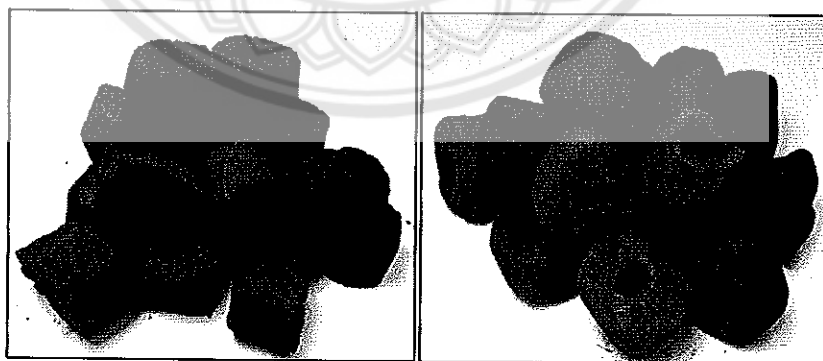
รูปที่ 4.10 เซรามิกส์ C2 ที่ใช้ตะกอนจุลินทรีย์เคลือบติดผิวเซรามิกส์ C1-K1

หลังจากทราบอุณหภูมิสูงสุดที่สามารถใช้ในการเผาตะกอนจุลินทรีย์ที่ยังคงเหลือปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่เพียงพอต่อความต้องการของแบคทีเรียที่ถูกตรึงบนเซรามิกส์ จึงได้คิดค้นสูตรในการผลิตเซรามิกส์ C2-Sludge โดยผสมตะกอนร่วมกับวัตถุดิบอื่นๆ ในขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ โดยใช้อัตราส่วนของตะกอนจุลินทรีย์ 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์ และเผาที่อุณหภูมิสูงสุด 300 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้เซรามิกส์ที่มีธาตุอาหารไนโตรเจนและฟอสฟอรัส โดยลักษณะทางกายภาพของเซรามิกส์ที่ต้องการ คือ มีพื้นผิวและรูพรุนมาก และมีธาตุอาหารที่จุลินทรีย์ใช้ได้ ในเซรามิกส์ ส่วนประกอบของเซรามิกส์ทั้ง 2 สูตรที่ใช้แสดงดังตารางที่ 4.1 (ลำดับที่ 5 และ 6) ขั้นตอนการผลิตดังแสดงในรูปที่ 4.11 และผลิตภัณฑ์เซรามิกส์ C2-S 30 และ C2-S 50% แสดงในรูปที่ 4.12

ลักษณะทางกายภาพและการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของ C2-S30 และ C2-S50 มีสีดำนเหมือนถ่าน แข็ง มีรูพรุนที่ผิวและภายในวงเซรามิกส์เล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำพบว่าหลังการใส่ลงในน้ำมีฟองอากาศเกิดขึ้นมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าภายในโครงสร้างเซรามิกส์ทั้ง 2 สูตร มีช่องว่าง (อากาศ) มาก มีเศษฝุ่นผงตะกอนที่ผิวหลุดออกมา จากการกวนละลายภายหลังการแช่น้ำนาน 30 นาที สีน้ำขุ่น (ขุ่นเนื่องจากเศษตะกอน) และมีเศษตะกอนหลุดออกมามาก เมื่อตกตะกอนส่วนที่เป็นน้ำใสเหมือนเดิม และภายหลัง 24 ชั่วโมง ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างเซรามิกส์แต่สีน้ำขุ่นและเศษตะกอนมีมากขึ้น ส่วนการทดสอบการดูดซับน้ำ พบว่าสามารถดูดซับน้ำได้ 2.47 และ 2.72 กรัม ตามลำดับ



รูปที่ 4.11 ขั้นตอนการผลิตเซรามิกส์สูตร C2-Sludge 30 และ 50%



(ก) ใช้ตะกอนจุลินทรีย์ 30เปอร์เซ็นต์ (ข) ใช้ตะกอนจุลินทรีย์ 50เปอร์เซ็นต์

รูปที่ 4.12 ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกส์สูตร(ก) C2-S 30% (ข) C2-S 50%

2. การตรวจสอบลักษณะสมบัติของเซรามิกส์

2.1 การตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น

เซรามิกส์ทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 1 มาตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น ได้แก่ ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ การดูดซึมน้ำ เป็นต้น เพื่อใช้เป็นข้อมูลร่วมกับผลการทดสอบการตรึงเซลล์บน เซรามิกส์ในการคัดเลือกชนิดเซรามิกส์ที่มีคุณสมบัติเหมาะสมในการตรึงเซลล์ต่อไป ผลการทดสอบแสดงใน ตารางที่ 4.5 พบว่าชนิดเซรามิกส์ที่มีคุณสมบัติในเบื้องต้นที่เหมาะสม ได้แก่ C1-K1, C1-NK, C2-S 30 และ C2-S 50 แต่ทั้งนี้ จะอาศัยข้อมูลผลการทดสอบการตรึงเซลล์ในเบื้องต้นมาร่วมพิจารณาคัดเลือกด้วย

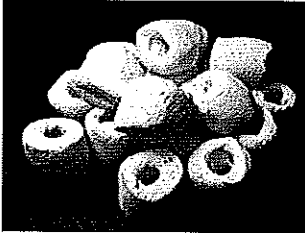
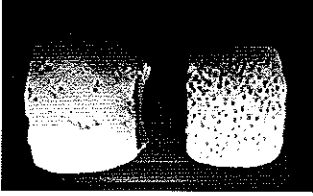
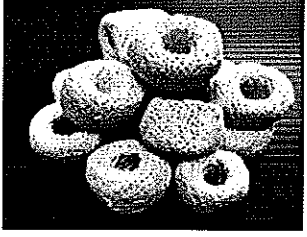
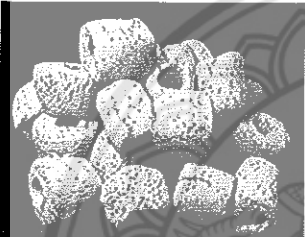
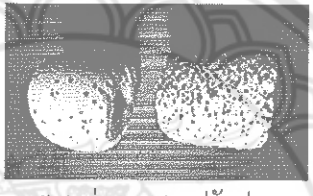
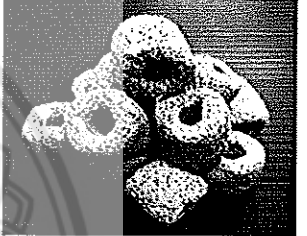
ตารางที่ 4.5 ผลการตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้นในเซรามิกส์ทั้ง 6 ชนิด

ชนิดเซรามิกส์	สี	ความแข็ง	ลักษณะรูพรุน	ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ		การดูดซึมน้ำ
				เมื่อสัมผัสน้ำช่วงแรก	กวนน้ำหลังลงน้ำ 30 นาที	
C1-K1	ขาว	แข็ง	รูพรุนที่ผิวและภายในวงเล็กน้อย	เกิดฟองน้ำเล็กน้อย	สีน้ำไม่เปลี่ยนแปลง ไม่มีเศษตะกอน	2.48 g
C1-K2	ขาว	รูพรุนที่ผิวแตกง่าย	รูพรุนจำนวนมากเฉพาะที่ผิว	เกิดฟองน้ำมาก	น้ำขุ่น มีเศษตะกอนสีขา	1.84 g
C1-NK	น้ำตาลอ่อน (โอรส)	แข็ง	รูพรุนที่ผิวและภายในวงปานกลาง	เกิดฟองน้ำมาก	น้ำขุ่นเล็กน้อย มีเศษตะกอนเล็กน้อย	1.46 g
C1-NZ	น้ำตาลแดง (อิฐ)	แข็ง	รูพรุนที่ผิวและภายในวงเล็กน้อย	เกิดฟองน้ำเล็กน้อย	สีน้ำไม่เปลี่ยนแปลง ไม่มีเศษตะกอน	0.14 g
C2-S 30	ดำ (ถ่าน)	แข็ง มีสีดำติดมือ	รูพรุนที่ผิวและภายในวงเล็กน้อย	เกิดฟองน้ำมาก	น้ำขุ่น มีเศษตะกอนสีดำน	2.47 g
C2-S 50	ดำ	แข็ง	รูพรุนที่ผิวและภายในวงเล็กน้อย	เกิดฟองน้ำมาก	น้ำขุ่น มีเศษตะกอนสีดำเล็กน้อย	2.71 g

*หมายเหตุ ฟองน้ำที่เกิดขึ้น เกิดจากการแทนที่อากาศภายในช่องว่าง/รูพรุนภายในเซรามิกส์ ดังนั้น การมีฟองน้ำเกิดขึ้นมาก แสดงถึงการมีรูพรุนภายในเซรามิกส์

ได้ทำการปรับปรุงสูตรของเซรามิกส์ BC1-K1 และ BC1-NK โดยเพิ่มอัตราส่วนของโพรพอลิสไตรีน เพื่อเพิ่มรูพรุนที่ผิวเซรามิกส์ โดยผลการปรับปรุงสูตรและผลการทดสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น แสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับพบว่าเซรามิกส์สูตรปรับปรุงของทั้ง 2 ชนิด มีรูพรุนเพิ่มมากขึ้น สีของเซรามิกส์ C1-NK เป็นสีน้ำตาลอ่อนซึ่งสีจางกว่าสูตรเก่า แต่พบว่าสูตรปรับปรุงมีการดูดซึมน้ำมากกว่าสูตรเก่า ทั้งนี้ได้นำเซรามิกส์ทั้งสูตรเก่าและสูตรใหม่มาทดสอบการตรึงเซลล์และศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีต่อไป

ตารางที่ 4.6เปรียบเทียบลักษณะเซรามิกส์สูตรเก่าและสูตรปรับปรุงของ C1-K1 และ C1-NK

เซรามิกส์	รูปภาพ (สูตรเก่า)	รูปภาพเปรียบเทียบ	รูปภาพ (สูตรใหม่)
C1-K1		 สูตรเก่าสูตรปรับปรุง	
C1-NK		 สูตรเก่า สูตรปรับปรุง	

ตารางที่ 4.7ผลการตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น

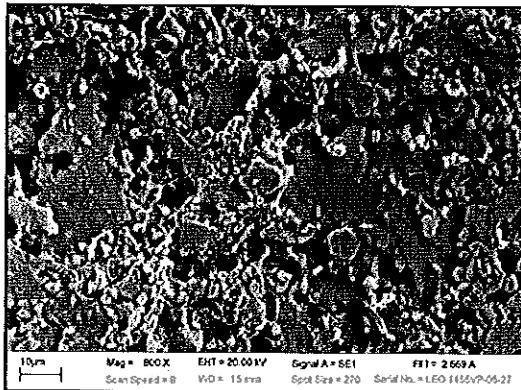
ชนิดเซรามิกส์	ลักษณะรูพรุน	ความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ		การดูดซึมน้ำ
		เมื่อสัมผัสน้ำช่วงแรก	กวนน้ำหลังลงน้ำ 30 นาที	
C1-K1 สูตรเก่า	รูพรุนที่ผิวและภายในวงเล็กน้อย	เกิดฟองน้ำเล็กน้อย	สีน้ำไม่เปลี่ยนแปลง ไม่มีเศษตะกอน	2.48 g
C1-K1 สูตรปรับปรุง	รูพรุนมากกว่าสูตรเก่า	เกิดฟองน้ำเล็กน้อย	น้ำขุ่นเล็กน้อย มีเศษตะกอนเล็กน้อย	2.12 g
C1-NK สูตรเก่า	รูพรุนที่ผิวและภายในวงปานกลาง	เกิดฟองน้ำมาก	น้ำขุ่นเล็กน้อย มีเศษตะกอนเล็กน้อย	1.46 g
C1-NK สูตรปรับปรุง	รูพรุนมากกว่าสูตรเก่า	เกิดฟองน้ำมาก	น้ำขุ่นเล็กน้อย มีเศษตะกอนเล็กน้อย	1.93 g

2.2 การตรวจสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมี

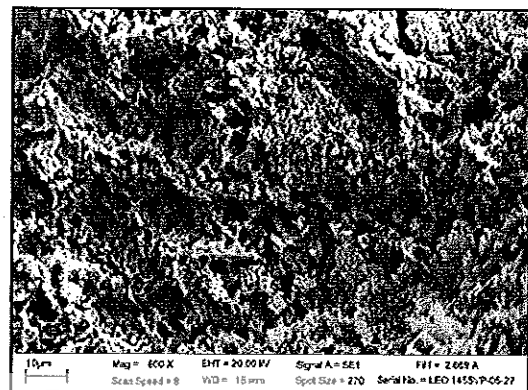
เป็นการนำเซรามิกส์ที่ผ่านการคัดเลือกจากการทดสอบลักษณะสมบัติทางกายภาพเบื้องต้น (ข้อ 2.1) มาศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมี โดยผลการทดสอบคุณสมบัติ มีดังนี้

2.2.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุเซรามิกส์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy หรือ SEM)

1) เซรามิกส์ C1-K1

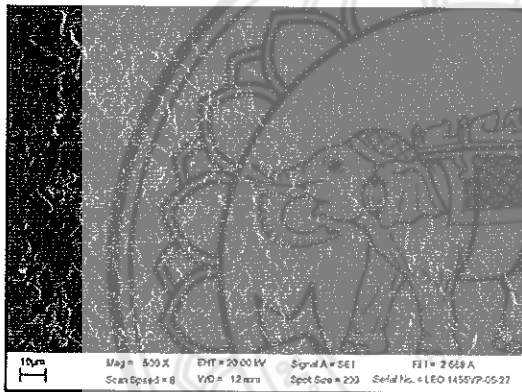


(a) ภายในรูพรุน

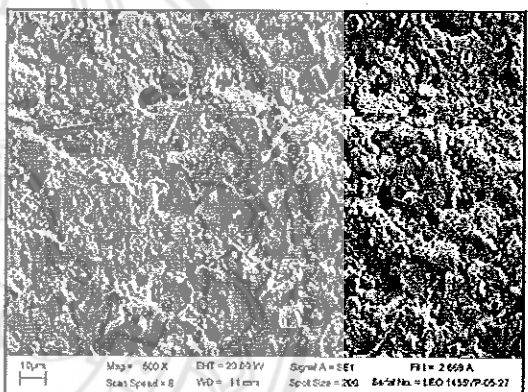


(b) พื้นผิว

(ก) C1K1-old



(a) ภายในรูพรุน

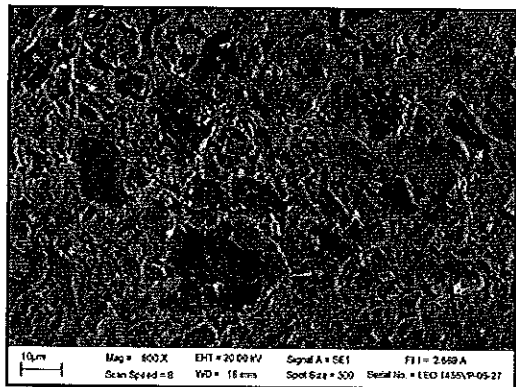


(b) พื้นผิว

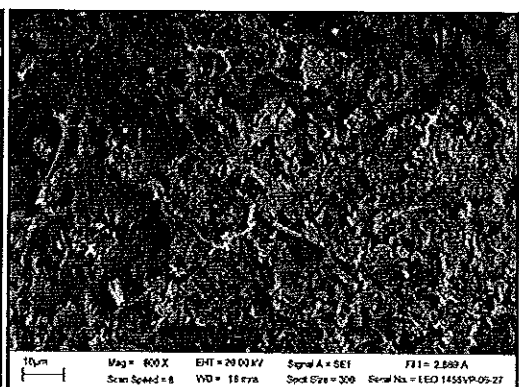
(ข) C1K1-new

รูปที่ 4.13 SEM ของเซรามิกส์ C1K1 ทั้งสูตรเก่า (old) และใหม่ (new)

2) เซรามิกส์ C1-NK

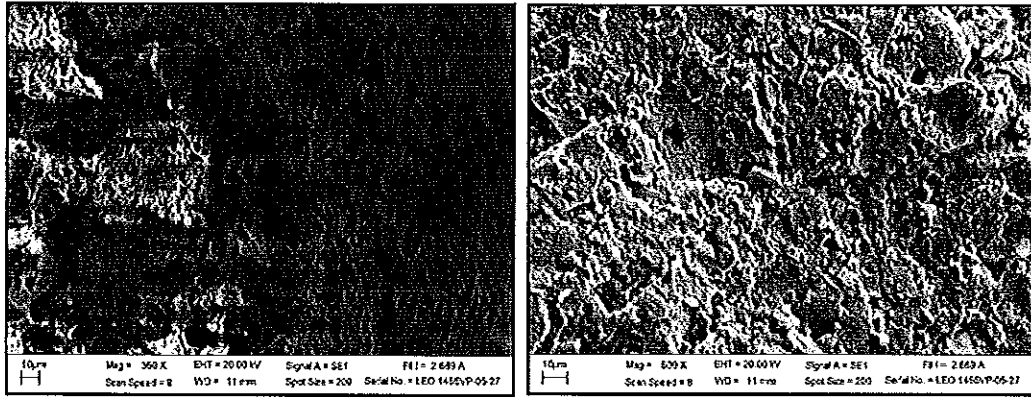


(a) ภายในรูพรุน



(b) พื้นผิว

(ก) C1NK-old



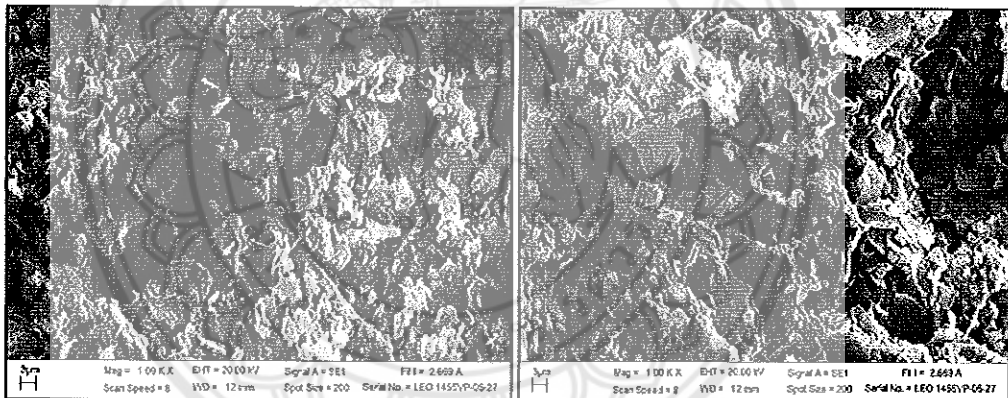
(a) ภายในรูพรุน

(b) พื้นผิว

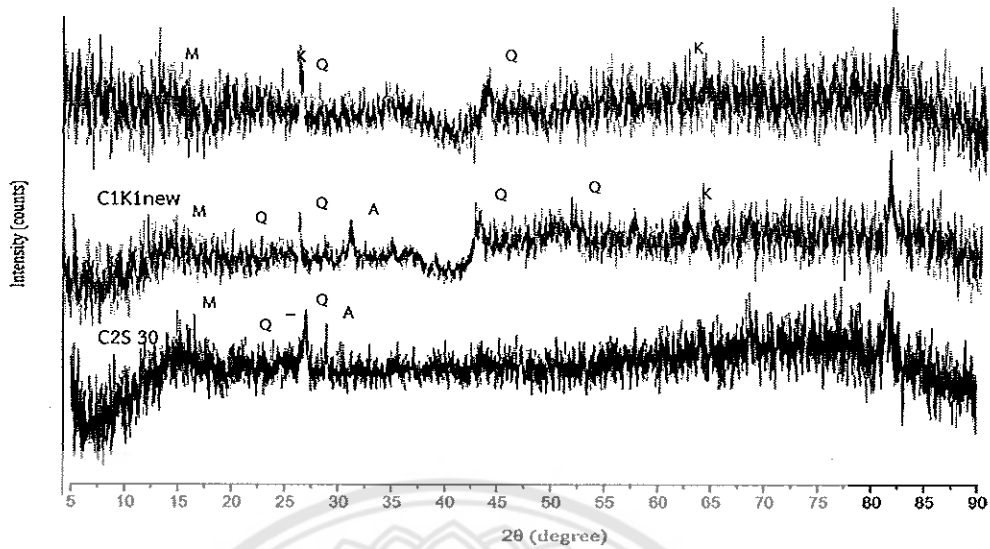
(ข) C1NK-new

รูปที่ 4.14 SEM ของเซรามิก C1NK ทั้งสูตรเก่า (C1NK-old) และใหม่ (C1NK-new)

3) เซรามิก C2-S30

รูปที่ 4.15 SEM ที่พื้นผิวของเซรามิก C2S₃₀

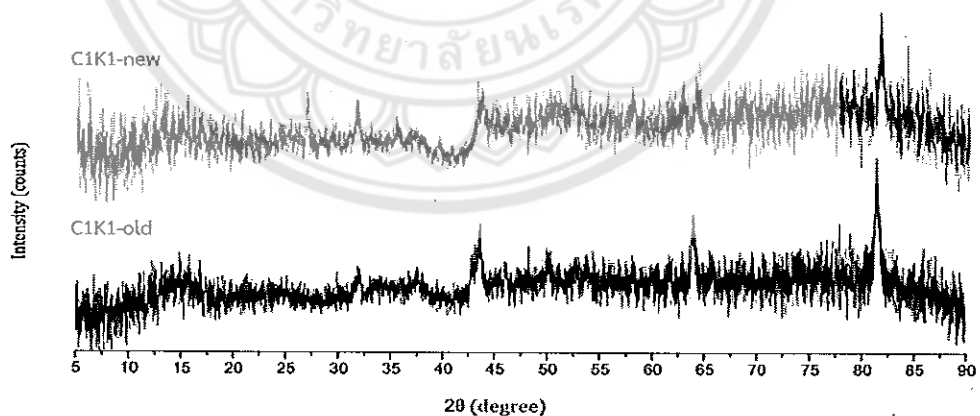
2.2.2 การศึกษาสารประกอบและโครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเครื่อง XRD เพื่อศึกษาองค์ประกอบเชิงแร่ในเซรามิกแต่ละชนิด



รูปที่ 4.16 XRD ของเซรามิกส์ C1NK-new, C1K1-new และ C2S₃₀ (M-Mullite, Al₂O₃.SiO₂; Q-quartz (SiO₂); K-kaolinite, Al₂Si₂O₅(OH)₄; A-albitecalcian ordered, NaCaAl(SiAl)₂O₈)

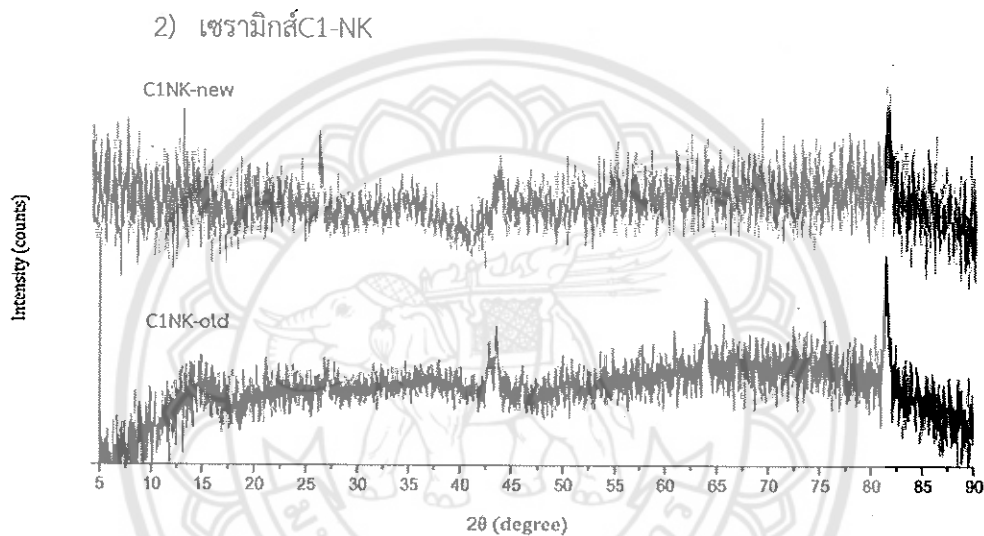
จากรูปที่ 4.16 พบว่าองค์ประกอบเชิงแร่ของเซรามิกส์ C1NK-new เป็น kaolinite และ quartz เซรามิกส์ C1K1-new มีส่วนประกอบหลักเป็น quartz และ kaolinite ส่วนเซรามิกส์ C2S₃₀ มีส่วนประกอบหลักเป็น quartz โดยชนิดขององค์ประกอบของแร่เทียบเคียงจาก K. Yang et al., 2015, R.M. Ramirez Zamora et al., 2016 และ K. Hua et al., 2016

1) เซรามิกส์ C1-K1



รูปที่ 4.17 XRD ของเซรามิกส์ C1K1 ทั้งสูตรสูตรเก่า (C1K1-old) และสูตรใหม่ (C1K1-new)

ส่วนประกอบในเซรามิกส์C1K1 ทั้ง C1K1-old และ C1K1-new พบว่าไม่แตกต่างกัน (ต่างกันเฉพาะความสูงของพีค) เนื่องจากเซรามิกส์C1K1-new เป็นการปรับสูตรโดยใช้วัตถุดิบชนิดที่ช่วยเพิ่มความพรุนเท่านั้น ในส่วนของวัตถุดิบหลักที่ใช้ไม่แตกต่างจากเซรามิกส์C1K1-old และจากการที่พบว่าเซรามิกส์ชนิดนี้มี Quartz เป็นส่วนประกอบหลักนั้น (แสดงในรูปที่ 4.16) เนื่องจากมีการใช้ดินเหนียว (ball clay) และดินกาลินไนท์เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเซรามิกส์ชนิดนี้ ซึ่งในดินเหนียวนั้นมี SiO₂ เป็นองค์ประกอบทางเคมีสูงสุดประมาณ 48-74 เปอร์เซ็นต์ [35] และจากการเทียบพีคXRD กับข้อมูลมาตรฐาน พบว่ามีสาร Zirconium Silicate (ZrSiO₄) ซึ่งเป็นสารเพิ่มความทนไฟในเนื้อเซรามิกส์ และใช้เป็นสารที่ให้สีขาว ซึ่งสอดคล้องกับสูตรที่ใช้ในการผลิตเซรามิกส์ชนิดนี้ กล่าวคือ เซรามิกส์มีสีขาว และเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



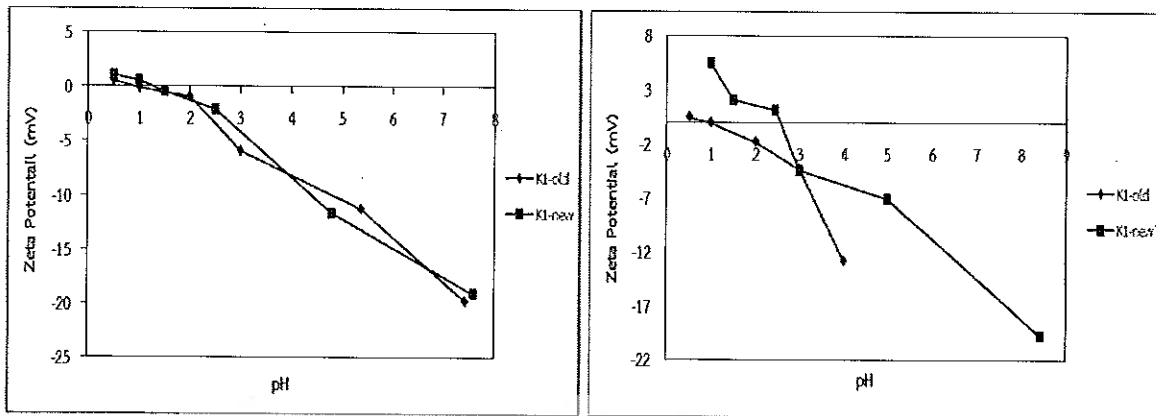
รูปที่4.18XRD ของ C1NK ทั้งสูตรเก่า (C1NK-old) และสูตรใหม่ (C1NK-new)

ส่วนประกอบในเซรามิกส์C1NK ทั้ง C1NK-old และ C1NK-new พบว่าไม่แตกต่างกัน เนื่องจากเซรามิกส์C1NK-new เป็นการปรับสูตรโดยใช้วัตถุดิบชนิดที่ช่วยเพิ่มความพรุนเท่านั้น ในส่วนของวัตถุดิบหลักที่ใช้ไม่แตกต่างจากเซรามิกส์C1NK-old และจากการที่พบว่าเซรามิกส์ชนิดนี้มี Kaolinite เป็นส่วนประกอบหลักนั้น (แสดงในรูปที่ 4.16) เนื่องจากมีการใช้ดินกาลินไนท์เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเซรามิกส์ชนิดนี้

2.2.3 การศึกษาค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคในช่วงนาโนเมตร (Nanoparticle sizing and zeta potential analyser)

ค่าศักย์ซีต้า คือ จุดที่ค่าพีเอชที่มีประจุรวมกัน เท่ากับศูนย์ (ประจุบวกและประจุลบ) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงประจุบนพื้นผิวของวัสดุ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์เพื่อให้ทราบชนิดประจุที่ผิวที่พีเอชต่างๆ เพื่อนำข้อมูลมาใช้ในการอธิบายกลไกการดูดซับระหว่างเซรามิกส์กับสารพาราควอต และกลไกในการเกาะติดเซลล์แบคทีเรียบนผิวเซรามิกส์

1) เซรามิกส์C1-K1



(ก) ในสารละลาย Mineral based medium (MBM) (ข) ในน้ำปราศจากไอออน (น้ำ DI)

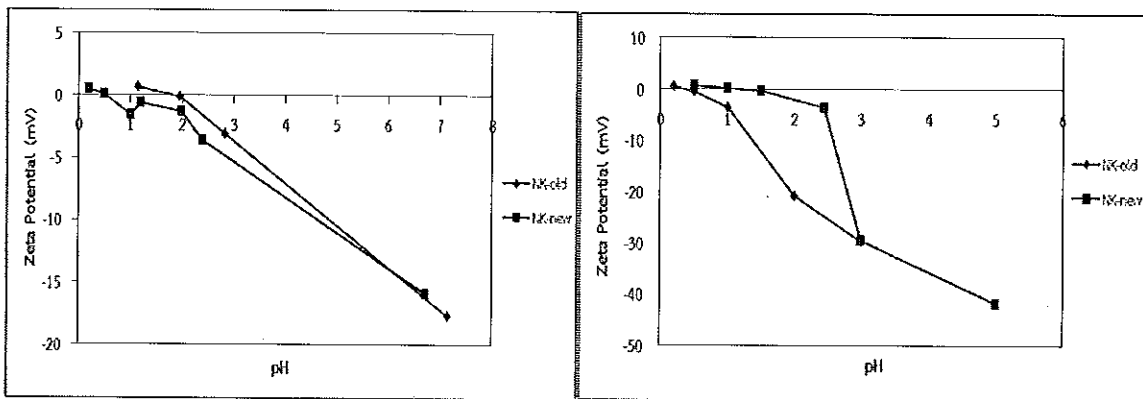
รูปที่ 4.19 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C1K1 ในตัวกลางที่แตกต่างกัน

ประจุบนพื้นผิวของเซรามิกส์C1K1 ทั้งสูตรเก่า (C1K1-old) และสูตรใหม่ (C1K1-new) เป็นประจุลบทั้งในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออน (DI) และสารละลาย Mineral based medium (MBM) โดยสารละลาย MBM เป็นสารละลายน้ำเสียสังเคราะห์ที่ใช้ในการทดสอบกลไกและประสิทธิภาพของไบโอเซรามิกส์ในการย่อยสลายสารพาราควอตต่อไป เนื่องจากสารละลาย MBM มีแร่ธาตุพื้นฐานที่จำเป็นต่อการเจริญของแบคทีเรีย จากรูปที่ 4.19 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C1K1-old ในสารละลาย MBM และในน้ำ DI เท่ากับ 0.8 และ 1 ตามลำดับ ส่วนค่าศักย์ซีต้าของ C1K1-new ในสารละลาย MBM และในน้ำ DI เท่ากับ 1.3 และ 2.6 ตามลำดับ

ทั้งนี้ ช่วงพีเอชของสารละลาย MBM ที่ใช้ในการทดสอบกลไกและประสิทธิภาพของไบโอเซรามิกส์ในการย่อยสลายสารพาราควอตอยู่ระหว่าง 6-8 เนื่องจากค่าพีเอชของสารละลายมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพและกิจกรรมของแบคทีเรีย *Bacillus subtilis* และ *Pseudomonas putida* โดยตรง ในสภาพแวดล้อมโดยทั่วไปช่วงพีเอชที่เหมาะสมต่อการเจริญและการเกิดกิจกรรมต่างๆ ของแบคทีเรียส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 6.5-7.5 [36]

2) เซรามิกส์C1-NK

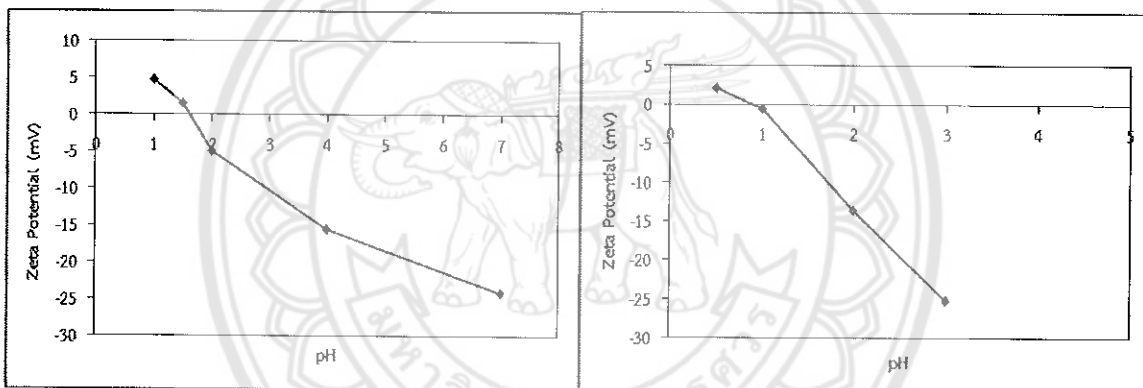
ประจุบนพื้นผิวของเซรามิกส์C1NK ทั้งสูตรเก่า (C1NK-old) และสูตรใหม่ (C1NK-new) เป็นประจุลบทั้งในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออน (DI) และสารละลาย Mineral based medium (MBM) จากรูปที่ 4.20 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C1NK-old ในสารละลาย MBM และในน้ำ DI เท่ากับ 1.8 และ 0.3 ตามลำดับ ส่วนค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C1NK-new ในสารละลาย MBM และในน้ำ DI เท่ากับ 0.6 และ 1.2 ตามลำดับ



(ก) ในสารละลาย Mineral based medium (MBM) (ข) ในน้ำปราศจากไอออน (น้ำ DI)

รูปที่ 4.20 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C1NK ในตัวกลางที่แตกต่างกัน

3) เซรามิกส์C2-S30



(ก) ในสารละลาย Mineral based medium (MBM) (ข) ในน้ำปราศจากไอออน (น้ำ DI)

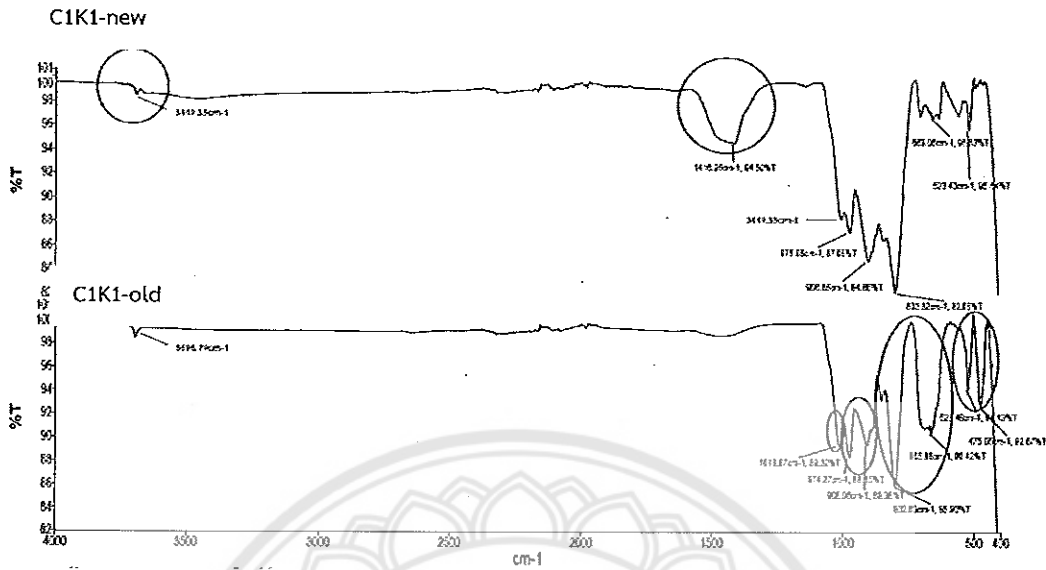
รูปที่ 4.21 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C2S₃₀ในตัวกลางที่แตกต่างกัน

ประจุบนพื้นผิวของเซรามิกส์C2S₃₀เป็นประจุลบทั้งในตัวกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออน (DI) และสารละลาย Mineral based medium (MBM) จากรูปที่ 4.21 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C2S₃₀ ในสารละลาย MBM เท่ากับ 1.6 ส่วนในน้ำ DI เท่ากับ 0.9

2.2.4 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุเซรามิกส์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

FT-IR เป็นเทคนิคในการตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลและองค์ประกอบของสารในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเซรามิกส์เพื่อวิเคราะห์หลักไคในการเกาะติดเซลล์แบคทีเรียบนเซรามิกส์ต่อไป

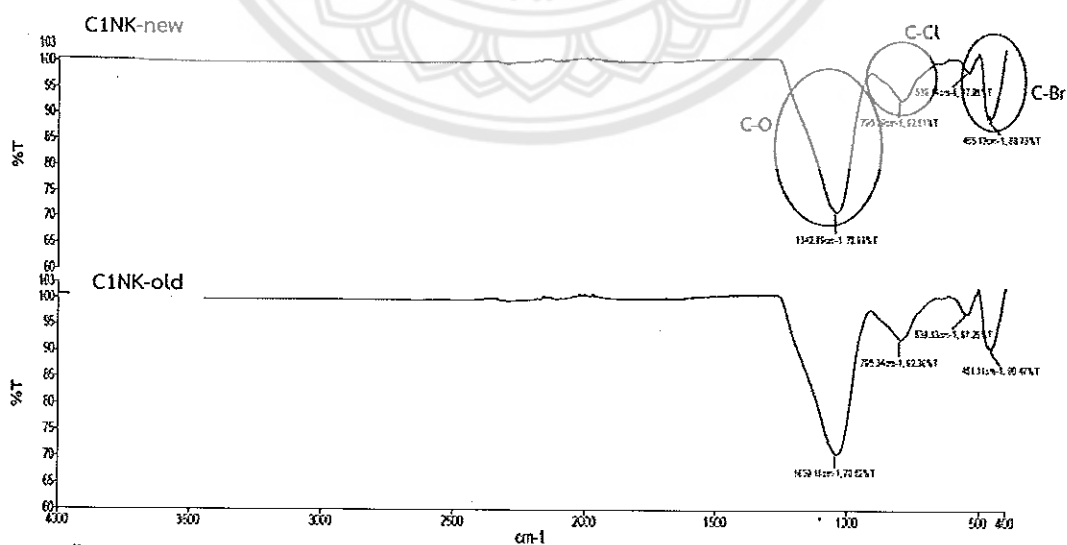
1) เซรามิกส์C1-K1



รูปที่ 4.22 IR สเปกตรัมของเซรามิกส์C1K1

จากการเปรียบเทียบ IR สเปกตรัมของเซรามิกส์C1K1-old และ C1K1-new ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งใช้ชนิดของวัสดุในการสังเคราะห์ที่เหมือนกัน แตกต่างกันกันเพียงปริมาณของวัสดุเท่านั้น พบว่า IR สเปกตรัมของเซรามิกส์ทั้ง 2 สูตรนั้นแตกต่างกันกล่าวคือ เซรามิกส์C1K1-old มี C-H ในช่วง $1375-1450 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของเมทิล (CH_3) ให้แถบที่มีความเข้มต่ำมาก ในทางตรงกันข้าม มี C-Cl ในช่วง $600-800 \text{ cm}^{-1}$ และ C-Br ในช่วง $400-600 \text{ cm}^{-1}$ ให้ความเข้มมากกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิกส์C1K1-new

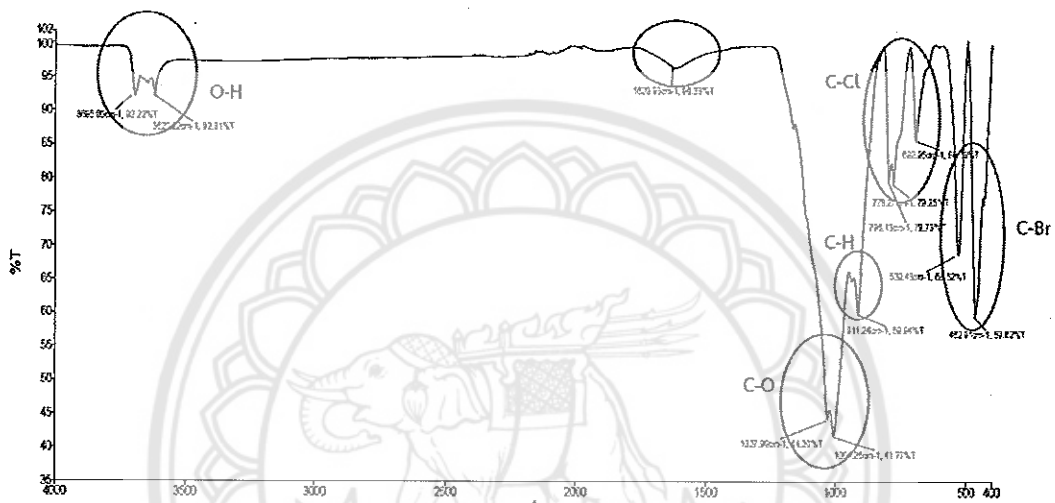
2) เซรามิกส์C1-NK



รูปที่ 4.23 IR สเปกตรัมของเซรามิกส์C1NK

จากการเปรียบเทียบ IR สเปกตรัมของเซรามิกส์C1NK-old และ C1NK-new ดังแสดงในรูปที่ 4.23 ซึ่งใช้ชนิดของวัสดุในการสังเคราะห์ที่เหมือนกัน แตกต่างกันกันเพียงปริมาณของวัสดุเท่านั้น พบว่า IR สเปกตรัมไม่แตกต่างกัน และจากการวิเคราะห์ IR สเปกตรัมของเซรามิกส์C1NK เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลในเซรามิกส์ พบว่าไม่ใช่สารประกอบคาร์บอนิลและไฮโดรคาร์บอน แต่เป็นหมู่ฟังก์ชันของอีเทอร์ สารประกอบคลอไรด์และโบรไมด์ ซึ่งสังเกตได้จากแถบการมี C-O ในช่วง 1000-1300 cm^{-1} , C-C ในช่วง 600-800 cm^{-1} และ C-Br ในช่วง 400-600 cm^{-1} ตามลำดับ

3) เซรามิกส์C2-S30



รูปที่4.24IR สเปกตรัมของเซรามิกส์C2S₃₀

จากการวิเคราะห์ IR สเปกตรัมของเซรามิกส์C2S₃₀เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลในเซรามิกส์ พบว่าไม่ใช่สารประกอบคาร์บอนิลและไฮโดรคาร์บอน จากรูปที่ 4.24IR สเปกตรัมพบว่ามีO-H ในช่วง 3200-3600 cm^{-1} และมี C-O ในช่วง1000-1300 cm^{-1} ทำให้ทราบว่าเป็นหมู่ฟังก์ชันของแอลกอฮอล์และฟีนอล (หรืออีเทอร์ เพราะมี 2 แถบในช่วง1000-1300 cm^{-1}) นอกจากนี้ยังพบหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบคลอไรด์และโบรไมด์ จากการมีC-Clในช่วง 600-800 cm^{-1} และ C-Br ในช่วง400-600 cm^{-1} ตามลำดับ

2.2.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย Multipoint Surface Area Analyzers model; BET)

BET เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ความพรุน (porosity) และพื้นที่ผิว (surface area) ของวัสดุ ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์เซรามิกส์ด้วย BET เพื่อให้ทราบขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะของเซรามิกส์โดยผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.8

จากตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของเซรามิกส์ที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET สามารถเรียงลำดับชนิดเซรามิกส์ที่มีพื้นที่ผิวมากไปหาน้อยดังนี้ C1NK > C2S30 > C1K1 > C1NZ โดยเซรามิกส์C1NZมีพื้นที่ผิวต่ำสุด ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางกายภาพที่มีลักษณะแข็ง ไม่มีรูพรุน นอกจากนี้ปริมาณเซลล์ที่ถูกตรึงบนเซรามิกส์C1NZ มีน้อยที่สุด (ผลการตรึงเซลล์บนเซรามิกส์ทั้ง 6 ชนิดในเบื้องต้น ได้แสดงไว้ในส่วนที่ 2 “การตรึงจุลินทรีย์บนเซรามิกส์” ในหัวข้อ 3.2) ดังนั้น เซรามิกส์ชนิดนี้จึงไม่เหมาะสมสำหรับการเป็นวัสดุตรึง

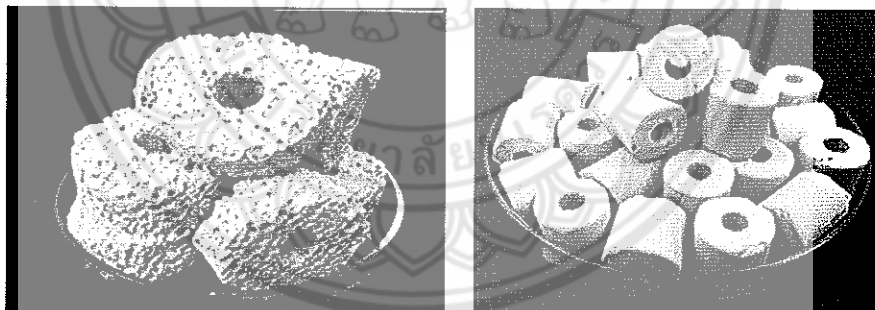
เซลล์ อย่างไรก็ตาม การเกาะติดของเซลล์บนเซรามิกส์แต่ละชนิดไม่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของเซรามิกส์เพียงอย่างเดียว แต่ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น ความพรุน หนูฟังก์ชันและชนิดประจุที่ผิวเซรามิกส์

ตารางที่ 4.8 พื้นที่ผิวของเซรามิกส์ที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET

ชนิดของเซรามิกส์	BET results	
	BET surface area (m ² /g)	Total area in pores(m ² /g)
C1NZ	0.95	0.000
C1NK	9.98	6.084
C1K1	5.04	2.148
C2S30	9.91	3.609

3. การสังเคราะห์เซรามิกส์ กลุ่ม C3 หรือ นาโนเซรามิกส์

ในการทดลองนี้ได้ใช้เซรามิกส์ 4 ชนิด โดยมี 2 ชนิด เป็นเซรามิกส์ที่สั่งซื้อจากร้านขายปลา ซึ่งมีลักษณะของเซรามิกส์ที่แตกต่างกัน คือ China aluminum (CA) มีรูพรุนใหญ่ พื้นผิวขรุขระ เปราะ สีเหลืองอ่อน และ Ceramic ring (CR) รูพรุนเล็กมาก ผิวเรียบ แข็ง สีขาว แสดงในรูปที่ 4.25 เพื่อใช้ในการศึกษาสูตรการเคลือบสารละลายไทเทเนียมและวิธีการเคลือบที่เหมาะสม และอีก 2 ชนิด เป็นเซรามิกส์ที่สังเคราะห์จากงานวิจัยนี้ คือ เซรามิกส์C1K1 และ C1NK เพื่อใช้เป็นเซรามิกส์ทดสอบต่อไป



(a) เซรามิกส์CA(b)เซรามิกส์CR

รูปที่ 4.25 ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกส์ที่สั่งซื้อจากร้านขายปลา

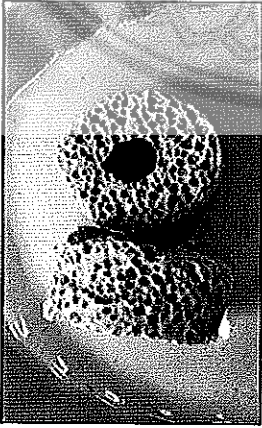
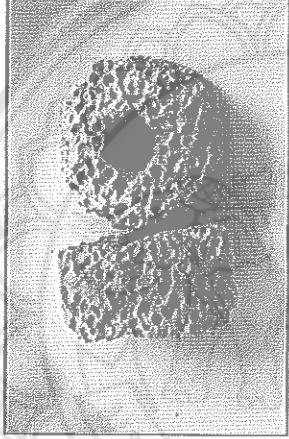
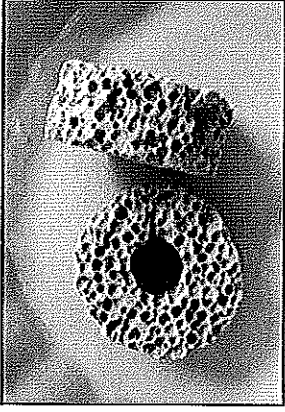
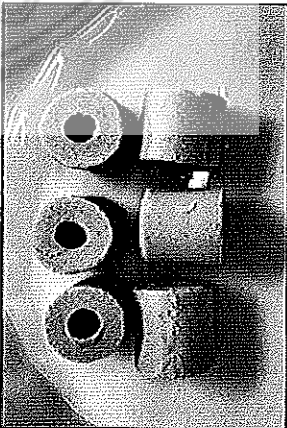
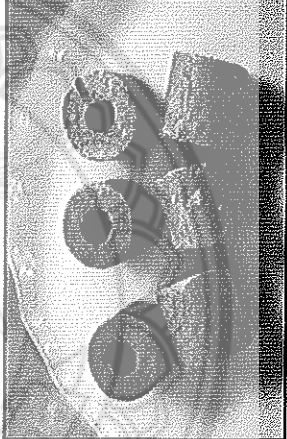
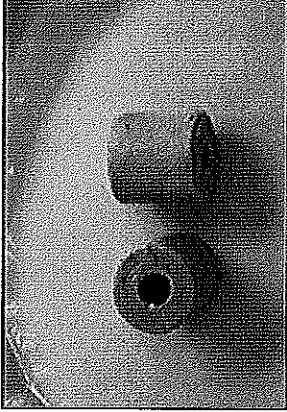
3.1 เซรามิกส์CA และ CR

3.1.1 ผลการเคลือบเซรามิกส์ทางกายภาพ

ผลการเคลือบเซรามิกส์CA และ CR ด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์และเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส แสดงในตารางที่ 4.9ซึ่งพบว่าเซรามิกส์ที่เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สังเกตเห็นสีขาวของสาร TiO₂ เคลือบผิวเซรามิกส์โดยสีผิวของเซรามิกส์เมื่อเทียบกับก่อนเคลือบเปลี่ยนแปลงไม่มากเนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าวเกิดการเผาไหม้สมบูรณ์ กล่าวคือ สารอินทรีย์ระเหยยากถูกกำจัดออกหมด [32] ในทางตรงกันข้าม เซรามิกส์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสมีสีคล้ำ

[รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์] บทที่ 4

ตารางที่ 4.9 ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกก่อนและหลังการเคลือบด้วย TiO₂ และเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 องศาเซลเซียส

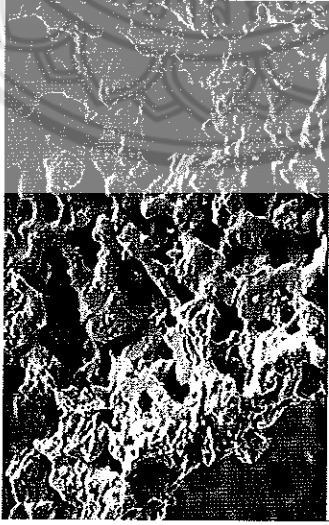
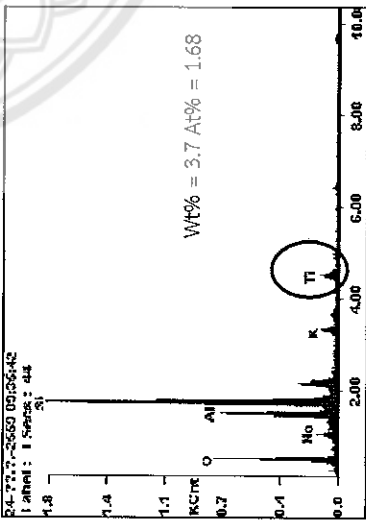

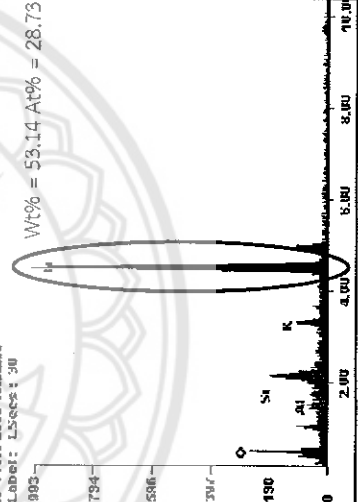

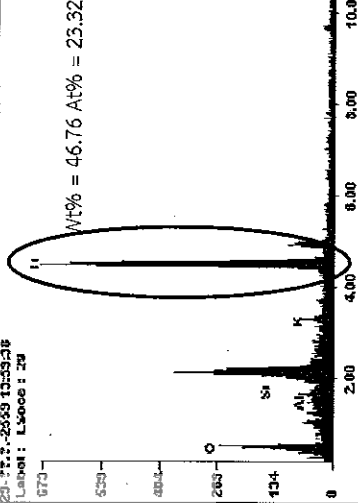
Type of ceramics	Without TiO ₂ (control)	The burn condition (coated TiO ₂)
China aluminum		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>500 °C</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>600 °C</p>  </div> </div>
Ceramic ring		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>500 °C</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>600 °C</p>  </div> </div>

[รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์]

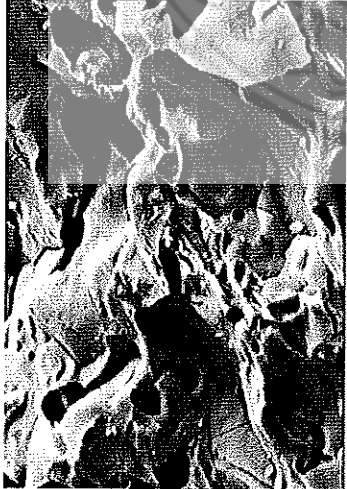
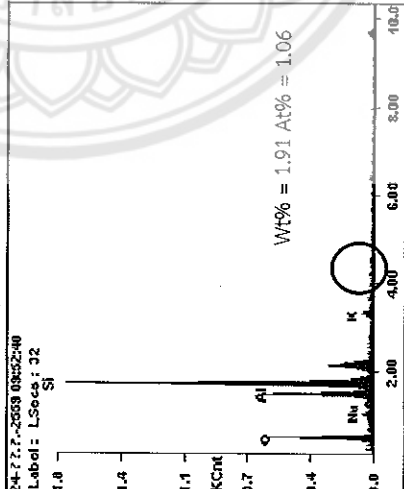

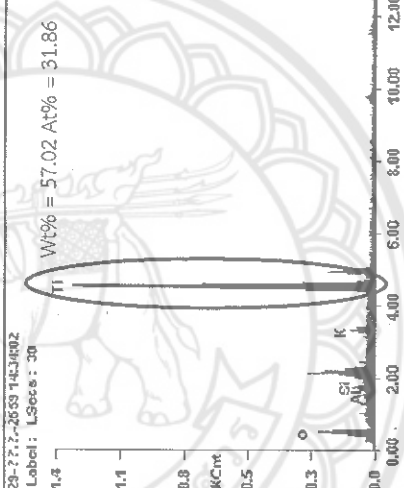

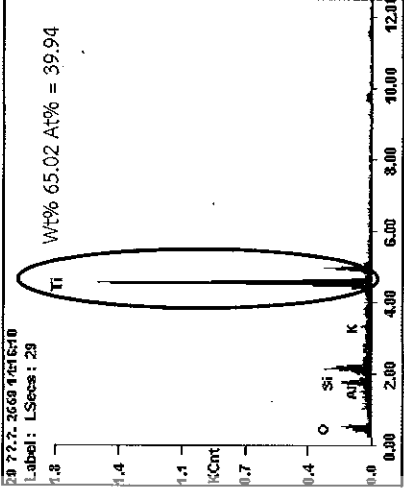
3.1.2 การศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของนาโนเซรามิกส์ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์

1) ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางกายภาพด้วยเครื่อง Scanning electron microscopy (SEM/EDX)

ตารางที่ 4.10 ลักษณะพื้นผิว (morphology) และส่วนประกอบของธาตุ (element component) ของเซรามิกส์ ที่เคลือบและไม่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส

Type of ceramics	Without TiO ₂	The burned condition (Coded TiO ₂)	600 °C
China aluminum	 <p>Mag = 1000 X Scale Bar = 10 µm Signal = SEI PU = 20.00 kV Date Acquired = 10 Day = 20.02.17 Spot Size = 200 Beam No. = EDX 10000000-27</p>  <p>23-7777-2553 09:05:42 Label: L5sec: 44</p>	 <p>Mag = 800 X Scale Bar = 5 µm Signal = SEI PU = 20.00 kV Date Acquired = 9 Day = 20.02.17 Spot Size = 200 Beam No. = EDX 10000000-27</p>  <p>23-7777-2653 13:32:30 Label: L5sec: 30</p>	 <p>Mag = 800 X Scale Bar = 5 µm Signal = SEI PU = 20.00 kV Date Acquired = 9 Day = 20.02.17 Spot Size = 200 Beam No. = EDX 10000000-27</p>  <p>23-7777-2653 13:33:17 Label: L5sec: 28</p>

[รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์]

Type of ceramics	Without TiO ₂	The burned condition (coded TiO ₂)	600 °C
Ceramic ring	 <p>Mag = 800 X WD = 15 mm Signal A = SEI FI = 2.083 A Count Speed = 10 EV = 20.00 kV Spot Size = 250 Slit No. = LEO 1450949-27</p>  <p>24-7-77-2053 03052-40 Label: LSecs: 32 Wt% = 1.91 At% = 1.06</p>	 <p>Mag = 800 X WD = 14 mm Signal A = SEI FI = 2.090 A Count Speed = 10 EV = 20.00 kV Spot Size = 280 Slit No. = LEO 1450949-27</p>  <p>23-7-77-2653 14334002 Label: LSecs: 30 Wt% = 57.02 At% = 31.86</p>	 <p>Mag = 800 X WD = 15 mm Signal A = SEI FI = 2.086 A Count Speed = 10 EV = 20.00 kV Spot Size = 280 Slit No. = LEO 1450949-27</p>  <p>20-7-77-2668 4416418 Label: LSecs: 29 Wt% = 65.02 At% = 39.94</p>

จากตารางที่ 4.10 ลักษณะพื้นผิว (SEM) ขนาดของรูพรุนของเซรามิกทั้ง 2 ชนิด ที่เคลือบด้วย TiO₂ ลดลงเมื่อเทียบกับเซรามิกที่ไม่ผ่านการเคลือบ ซึ่งสอดคล้องกับส่วนประกอบของธาตุที่วิเคราะห์ด้วย EDX พบว่าเซรามิกที่ไม่ผ่านการเคลือบมีธาตุ Ti ในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุอื่นๆ ในขณะที่เซรามิกที่เคลือบ TiO₂ พบธาตุ Ti ในปริมาณที่สูงกว่าเซรามิกที่ไม่ผ่านการเคลือบ

ตารางที่ 4.11%Wtและ %At ของธาตุต่างๆ ที่พบในเซรามิกส์เคลือบและไม่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600องศาเซลเซียส)

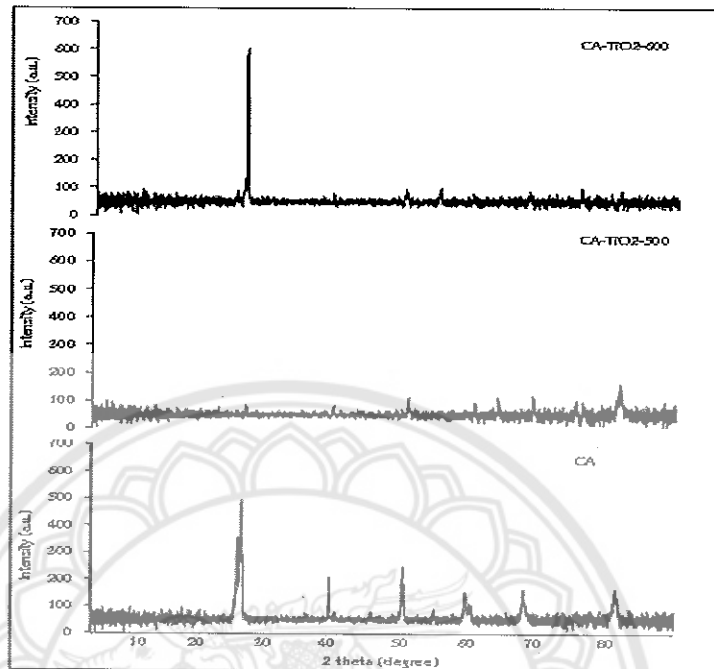
Element	EDX qualitative analysis of China aluminum (CA)					
	Without TiO2		With TiO2-500		With TiO2-600	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
O	40.08	54.39	41.31	66.85	49.53	73.96
Al	13.95	11.22	01.34	01.28	00.84	00.74
Si	37.07	28.65	01.34	01.23	00.92	00.78
K	02.16	01.20	02.88	01.91	01.96	01.20
Ti	03.70	01.68	53.14	28.73	46.76	23.32

Element	EDX qualitative analysis of Ceramic ring (CR)					
	Without TiO2		With TiO2-500		With TiO2-600	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
O	38.73	52.47	38.47	64.36	29.77	54.75
Al	01.49	01.41	00.90	00.89	01.08	01.18
Si	13.16	10.57	01.52	01.45	03.48	03.65
K	44.70	34.49	02.09	01.43	00.64	00.48
Ti	01.91	01.06	57.02	31.86	65.02	39.94

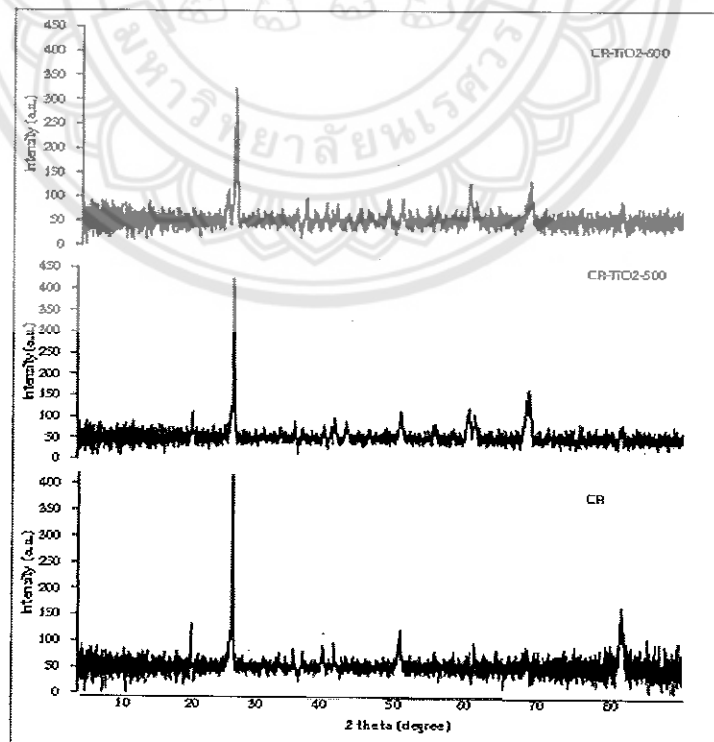
*หมายเหตุ Element % = Wt% (weight %) หรืออีกชื่อ Con% (concentration%) และ Atomic

2) ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางเคมีด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD)

■ China aluminum (AC)

รูปที่ 4.26 ผล XRD ของเซรามิกส์ชนิด AC ที่เคลือบด้วย TiO_2

■ Ceramic ring (CR)

รูปที่ 4.27 ผล XRD ของเซรามิกส์ชนิด CR ที่เคลือบด้วย TiO_2

จากรูปที่ 4.26 และ 4.27 ความสูงของพีคที่ตำแหน่งต่างๆ ภายหลังจากเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงไป โดยตำแหน่งพีคของ 2-theta ที่บ่งบอกได้ว่ามีไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ที่ 101, 004, 200, 211, 204, 220 และ 215 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ตรงกับโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส (Anataes) ถือเป็นเฟสที่มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนสูงและเป็นเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Photo catalysis reaction)

3.2 เซรามิกส์C1-K1 และ C1-NK

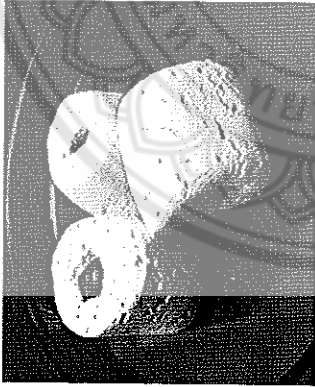
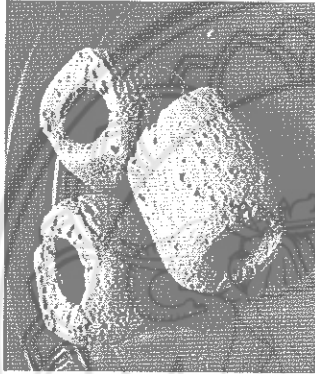
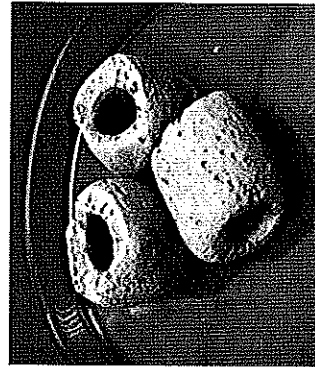
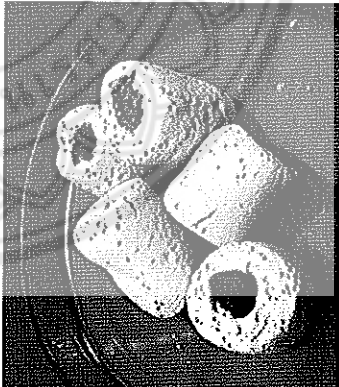


3.2.1 ผลการเคลือบเซรามิกส์ทางกายภาพ

ลักษณะทางกายภาพของนาโนเซรามิกส์แสดงในตารางที่ 4.12โดยสีผิวของนาโนเซรามิกส์ที่ผ่านการเคลือบและเผาแบบเจือไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทั้งที่ 3 และ 5 รอบ เมื่อเทียบกับเซรามิกส์ที่ไม่เคลือบพบว่าการเปลี่ยนแปลงของสีผิวเซรามิกส์ เนื่องจากเกิดการเผาแบบไม่สมบูรณ์ กล่าวคือ ส่วนประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ในส่วนผสมของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนเซรามิกส์ถูกเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิที่เผาไหม้สารอินทรีย์ได้สมบูรณ์คือ ประมาณ 600 องศาเซลเซียส ขึ้นไป [32]



[รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์] บทที่ 4

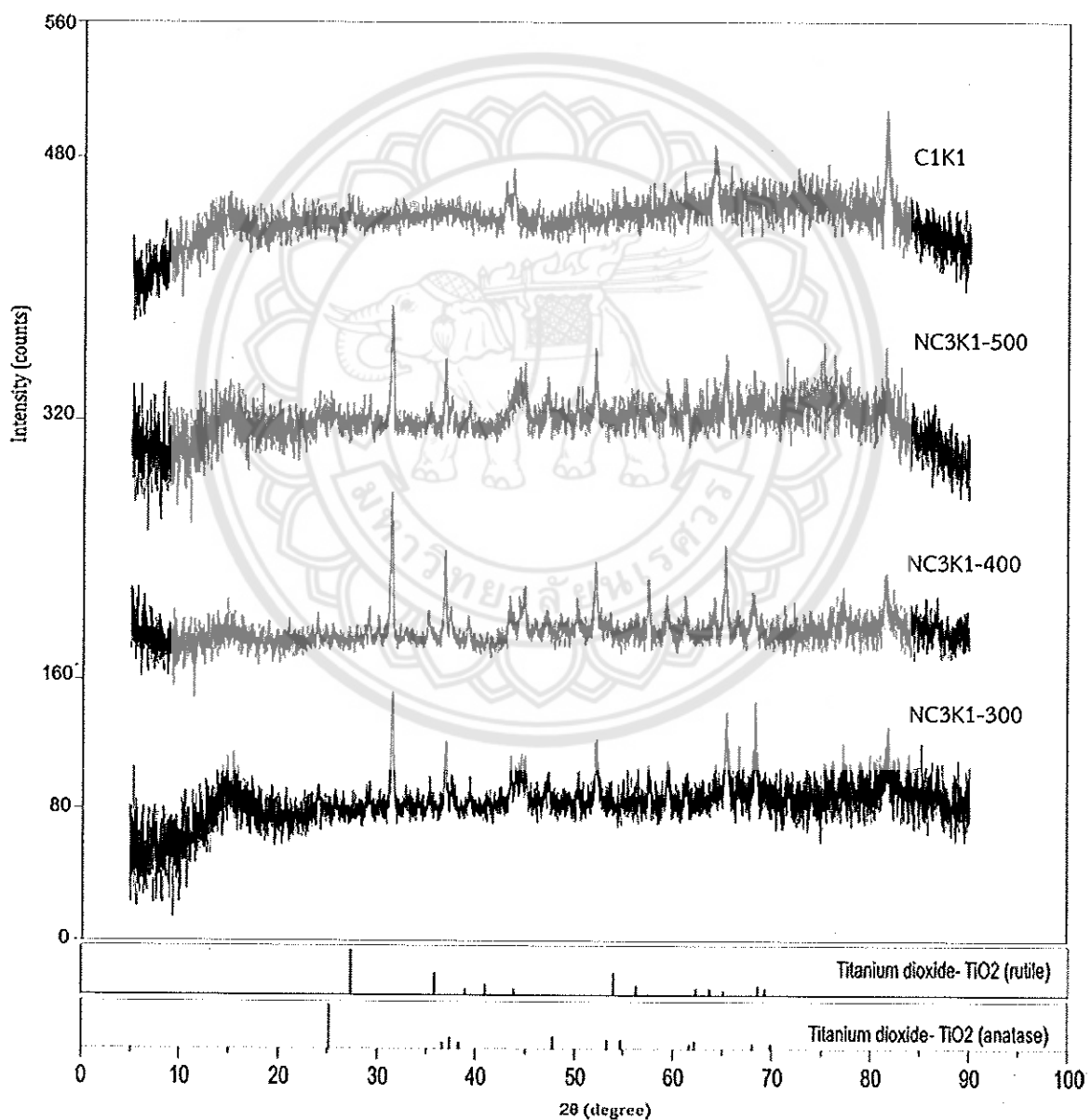
ตารางที่ 4.1.2 ลักษณะทางกายภาพของนาโนเซรามิกส์เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ลำดับ	สูตรเซรามิกส์	ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกส์		
		ไม่เคลือบและเผา	เคลือบและเผา 3 รอบ	เคลือบและเผา 5 รอบ
1	C1K1			
2	C1NK			

3.2.2 การศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของเซรามิกส์ที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์

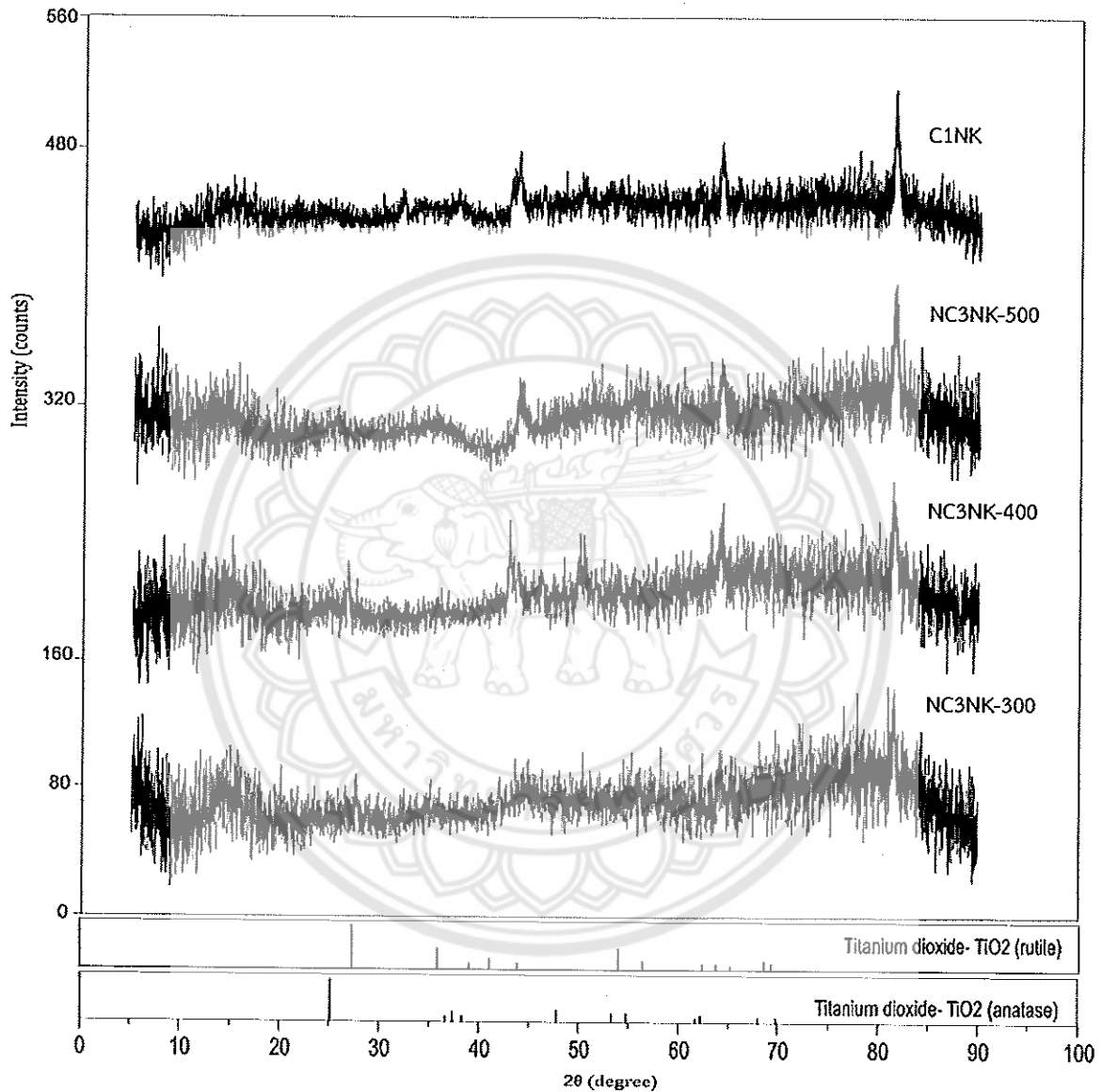
1) ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางเคมีด้วยเครื่องXRD

ทำการวิเคราะห์ชนิดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผิวของนาโนเซรามิกส์ NC3K1 และ NC3NK ที่ถูกเผาแบบเจือไนโตรเจน (N-dope) ที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง XRD โดยชนิดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ต้องการในงานวิจัยนี้ คือ ผลึกอนาเทส (anatase) ผล XRD ของนาโนเซรามิกส์ NC3K1 ดังแสดงในรูปที่ 4.28 พบว่านาโนเซรามิกส์ที่เผาที่อุณหภูมิ ทั้ง 3 คือ 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นผลึกอนาเทส ทั้งนี้ได้เลือกอุณหภูมิการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส ในการสังเคราะห์นาโนเซรามิกส์ NC3K1 สำหรับใช้ในการทดสอบ การกำจัดพาราควอตในน้ำต่อไป



รูปที่ 4.28 XRD ของ NC3K1 ที่เผาแบบเจือไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C

ผล XRD ของนาโนเซรามิกส์ NC3NK ดังแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่ามีเพียงนาโนเซรามิกส์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นผลึกอนาเทสส่วนที่อุณหภูมิ 300 และ 400 เซลเซียส เป็นผลึกรูไทล์ (rutile) ทั้งนี้ได้เลือกอุณหภูมิการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส ในการสังเคราะห์นาโนเซรามิกส์ NC3NK สำหรับใช้ในการทดสอบการกำจัดพาราควอตในน้ำต่อไป



รูปที่ 4.29 XRD ของ NC3NK ที่เผาแบบเจือไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C

ไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อแบ่งตามลักษณะโครงสร้าง แบ่งได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ รูไทล์ (rutile) อนาเทส (anatase) และบรูคไทล์ (brookite) โดยผลึกรูไทล์และอนาเทสมีขนาดอนุภาค ขนาดของรูพรุน และพื้นที่ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ต่างกัน เกิดจากการใช้อุณหภูมิที่ต่างกันในการสังเคราะห์ โดยผลึกรูไทล์ใช้อุณหภูมิสูงกว่าผลึกอนาเทสโดยขนาดและพื้นที่ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ผลึกแบบรูไทล์และอนาเทสแสดง

ในตารางที่ 4.13 จากตารางแสดงให้เห็นว่าไททาเนียมไดออกไซด์ผลึกอนาเทสมีขนาดผลึกและรูพรุนเล็กและมีพื้นที่ผิวมาก ในขณะที่ผลึกรูไทล์มีขนาดผลึกและรูพรุนที่ใหญ่และพื้นที่ผิวลดลง

ตารางที่ 4.13 ชนิดผลึก ขนาดและพื้นที่ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์[23]

ชนิดผลึก	ขนาดของผลึก (nm)	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ขนาดของรูพรุน (nm)	Band gap energy(eV)
รูไทล์	76.24	0.44	17.670	3.0
อนาเทส	9.41	174.50	2.285	3.2

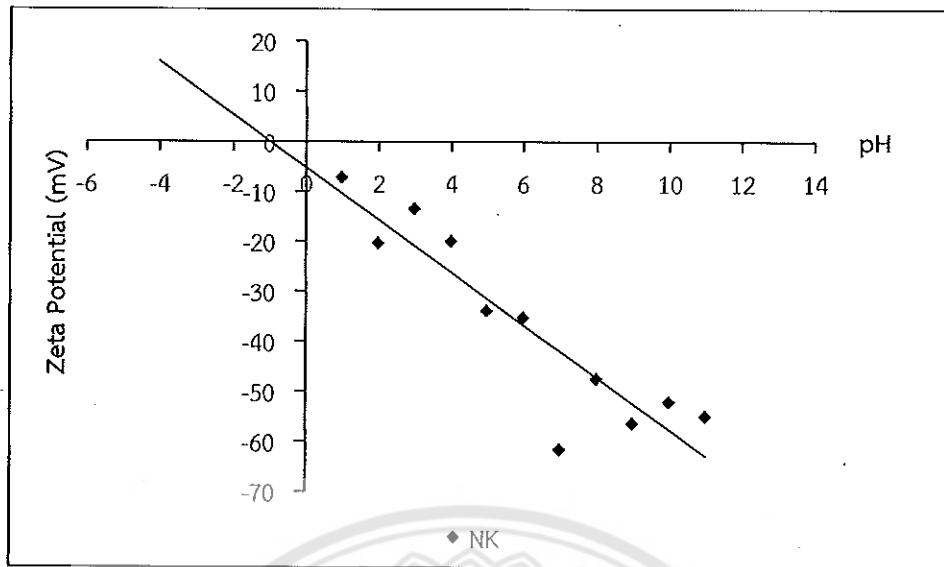
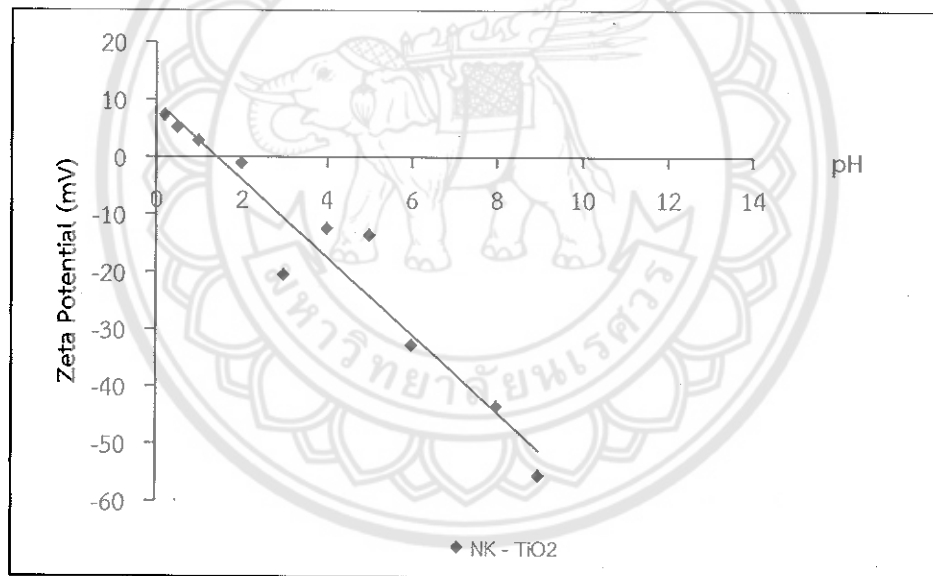
ในงานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์นาโนเซรามิกส์ให้ได้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างของผลึกแบบอนาเทส (anatase) โดยผลึกในรูปแบบอนาเทสมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ดีกว่าผลึกแบบรูไทล์เนื่องจากผลึกอนาเทสมีค่าศักย์รีดักชันของคอนดักชันแบนด์ที่สูงกว่าผลึกรูไทล์ ทำให้มีความสามารถในการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังตัวรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า[23] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองการกำจัดสารพาราควอตในงานวิจัยของ ภัชราภรณ์, 2558 [37] โดยได้ใช้ผงไททาเนียมไดออกไซด์ผลึกอนาเทสทดสอบกำจัดสารพาราควอตเข้มข้น 15 ppm. ที่พีเอช 11 ด้วยปริมาณสาร 1 กรัม พบว่าสามารถกำจัดสารพาราควอตได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ในเวลา 45 นาที

2) ผลการวิเคราะห์ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ C3หรือนาโนเซรามิกส์

การวิเคราะห์ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์และสารไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบติดผิวเซรามิกส์ด้วยเครื่อง Malvern Zetasizer Nano series เป็นการหาค่าจุดที่ค่าพีเอชของทั้งประจุบวกและประจุลบมารวมกันมีค่าเท่ากับศูนย์ (point of zero charge) โดยค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์และนาโนเซรามิกส์ของทั้ง 2 ชนิด (C1K1 และ C1NK) แสดงดังต่อไปนี้

2.1) เซรามิกส์C1NK และนาโน NC3NK

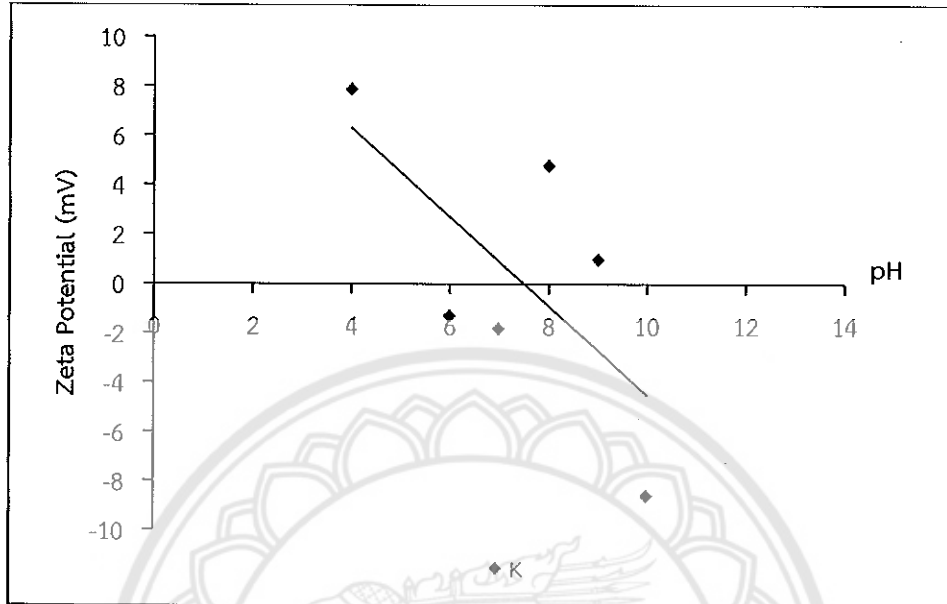
ทำการวิเคราะห์ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ชนิด C1NK (ไม่เคลือบ TiO₂) และนาโนเซรามิกส์NC3NK (เคลือบด้วยTiO₂)โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่4.30และ 4.31ตามลำดับ พบว่าค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ที่ไม่เคลือบด้วยสารนาโนเท่ากับ -0.53 ส่วนค่าศักย์ซีต้าของนาโนเซรามิกส์NC3NK เท่ากับ 1.5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวของทั้งเซรามิกส์และนาโนเซรามิกส์เป็นประจุลบ

รูปที่ 4.30 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ชนิด C1NK (ไม่เคลือบ TiO₂)รูปที่ 4.31 ค่าศักย์ซีต้าของนาโนเซรามิกส์ชนิด NC3NK (เคลือบ TiO₂)

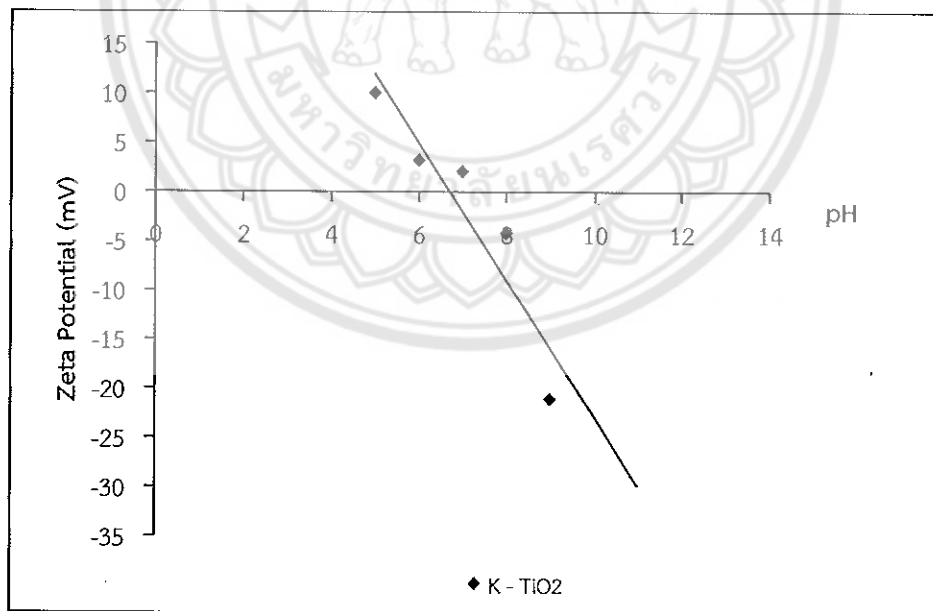
2.2) เซรามิกส์C1K และนาโนเซรามิกส์NC3K

ทำการวิเคราะห์ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์C1K (ไม่เคลือบ TiO₂) และนาโนเซรามิกส์NC3K (เคลือบด้วย TiO₂) โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.32 และ 4.33 ตามลำดับ พบว่าค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ที่ไม่เคลือบด้วยสารนาโนเท่ากับ 7.43 ส่วนค่าศักย์ซีต้าของนาโนเซรามิกส์NC3K เท่ากับ 6.72 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของเซรามิกส์และนาโนเซรามิกส์ที่พีเอชของสารละลายต่ำกว่า 7.43 เป็นประจุบวก ในขณะที่สารพาราควอตนั้นมีประจุบวกเช่นกัน ดังนั้นการทดสอบการกำจัดสารพาราควอตในน้ำด้วย

เซรามิกส์และนาโนเซรามิกส์ที่พีไอของสารละลาย 7 จะเกิดการผลักรันของประจุบวก ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารพาราควอดต่ำ



รูปที่ 4.32 ค่าศักย์ซีต้าของเซรามิกส์ชนิด C1K (ไม่เคลือบ TiO_2)



รูปที่ 4.33 ค่าศักย์ซีต้าของนาโนเซรามิกส์ชนิด NC3K (เคลือบ TiO_2)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติของเซรามิกส์

- 1) เซรามิกส์ 4 ชนิด คือ C1K1, C1NK และ C2S (ประกอบด้วย C2S-30 และ C2S-50) ที่สามารถดูดซับน้ำและมีความคงตัวเมื่อสัมผัสน้ำ แต่มีเพียง 2 ชนิดที่มีคุณสมบัติดูดซับพาราควอต คือ C1NK และ C2S
- 2) เซรามิกส์ C1NK มีรูพรุนที่ผิวจำนวนมาก มีพื้นที่ผิว $9.98 \text{ m}^2/\text{g}$ และประจุที่ผิวเป็นลบ ในขณะที่เซรามิกส์ C2S มีพื้นที่ผิว $9.91 \text{ m}^2/\text{g}$ มีประจุที่ผิวเป็นลบและมีหมู่ฟังก์ชันของแอลกอฮอล์และฟีนอลร่วมด้วย

การพัฒนาและตรวจสอบประสิทธิภาพการกำจัดด้วยนาโนเซรามิกส์

- 1) วิธีการจุ่มเคลือบทำให้ปริมาณสารไททาเนียมไดออกไซด์เกาะติดผิวเซรามิกส์ที่สุด
- 2) อุณหภูมิในการเผาเซรามิกส์ที่ทำให้ได้ผลดีต่อนาเทส คือ 500 องศาเซลเซียส
- 3) ชนิดนาโนเซรามิกส์ NK สามารถกำจัดพาราควอตด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลซิส โดยสามารถกำจัดได้สูงสุด 71.05 เปอร์เซ็นต์ ด้วยสภาวะการทดสอบ คือ พาราควอตเข้มข้น 5 มก./ล, พีเอช 7, อุณหภูมิ 28°C , กำลังวัตต์ 60 วัตต์ และจำนวนก้อนของนาโนเซรามิกส์ 5 ก้อน (มีปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 1.9 ก/ล)
- 4) รูปแบบการดูดซับพาราควอตของนาโนเซรามิกส์ NK เป็นลักษณะการดูดซับแบบแลงก์เมียร์ ไอโซเทอม
- 5) ค่าจลนพลศาสตร์ในการกำหนดลำดับการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ First order-model มีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (r) เท่ากับ 0.9353 มิลลิกรัม/ลิตร - นาที, ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 0.0198 ต่อนาที, ค่าครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) เท่ากับ 35 นาที



Degradation of paraquat from contaminated water using green TiO₂ nanoparticles synthesized from *Coffea arabica* L. in photocatalytic process

Patcharaporn Phuinthiang and Puangrat Kajitvichyanukul

ABSTRACT

The TiO₂ nanoparticles synthesized from the extract of *Coffea arabica* L. (or TiO₂/C) were used to remove paraquat from contaminated water in heterogeneous photocatalysis process. In this work, the sol-gel process using *Coffea arabica* L. as the solvent chemical were performed to obtain the TiO₂ nano-catalyst. The value of pH_{PZC} of TiO₂/C was 2.9 which caused a highly acidic surface of catalyst. The paraquat is effectively removed in alkaline medium due to the adsorption ability of paraquat on the surface of TiO₂/C. The paraquat degradation followed the pseudo-first-order model with the apparent rate constants of 5.84×10^{-2} , 4.08×10^{-2} , and $2.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for TiO₂/C, TiO₂, and without TiO₂, respectively, under the presence of ultraviolet (UV) and H₂O₂. The combined TiO₂/C with UV and H₂O₂ was the most efficient process, exhibiting a maximum 66.3% degradation of 50 mg/L over 90 min at pH 10.

Key words | chemical oxidation, green chemistry, nanoparticles, paraquat, TiO₂, water treatment

Patcharaporn Phuinthiang
Puangrat Kajitvichyanukul (corresponding author)
Center of Excellence on Environmental Research and Innovation, Faculty of Engineering,
Naresuan University,
Phitsanulok 65000,
Thailand
E-mail: puangrat@nu.ac.th

INTRODUCTION

Titanium dioxide (TiO₂) has proved to be a highly useful and active photocatalytic material to remove or degrade recalcitrant organic contaminants through the chemical oxidation reaction for water and air purification. Due to its physical and chemical properties, the application of TiO₂ with ultraviolet (UV) has been widely used, and it has been considered as one type of advanced oxidation processes (Chen *et al.* 2016). The organic pollutants can be degraded by photocatalytic oxidation in which photo-induced holes in TiO₂ oxidize OH⁻ or water molecules adsorbed on the surface of the particles to produce HO[•] and O₂^{•-} which subsequently attack adsorbed organic molecules (Hoffman *et al.* 1995). Photocatalytic reactions have been applied to degrade several pesticides including atrazine, bentazon, monuron, dichlorvos, propyzamide, dicloran and triadimefon (Pelizzetti *et al.* 1989; Pelizzetti *et al.* 1993; Pramuro *et al.* 1993; Minero *et al.* 1997).

The emerging of 'green chemistry' leads to the new synthesizing method of nanoparticles that can improve the physico-chemical properties of the materials. These green nanoparticles are expected to provide higher efficiency in contaminant removal (Humayun *et al.* 2017). However, few works reported in detail about the kinetics and degradation efficiency of the pollutant using those green nanomaterials,

especially the TiO₂. In this area, there has also been increasing interest in identifying environmentally friendly materials that are multifunctional and provide good properties of materials. In this work, coffee extract was chosen to be a solvent for TiO₂ formation following the green chemistry synthesis method. Caffeine/polyphenols from coffee extracts can form complexes with metal ions in solution and reduce them to the corresponding metals (Nadagouda *et al.* 2010). The caffeine/polyphenols contain molecules bearing alcoholic functional groups which can be exploited for reduction, as well as stabilization of the nanoparticles. Thus, these chemicals act as reducing agent and stabilizing agent in TiO₂ synthesis. The chemicals from coffee extracts are also the capping agent or dispersing agent of TiO₂ that can prevent the agglomeration of the nanoparticles and enhance the photocatalytic efficiency of the nanomaterials (Nadagouda *et al.* 2010; Varma 2012).

This work aims to synthesize the TiO₂ using green methods by applying the green solvent obtained from the extract of *Coffea arabica* L. (or TiO₂/C) and applying it in removal of paraquat from aqueous solution. Paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride) is a widely used commercial herbicide applied in many agricultural activities. This chemical has a high toxicity to mammals and is

recognized as a potent human poison. The U.S. EPA has classified paraquat as a possible carcinogen and has recommended the maximum concentration of paraquat in drinking water at 200 µg/L (Rossi 1997). The removal of paraquat using TiO₂ has been published previously (Zahedi *et al.* 2015). However, the application of green photocatalytic to remove paraquat is not reported elsewhere.

In this work, the details in kinetics and paraquat degradation efficiency were calculated and reported. The paraquat degradation performance using this new type of TiO₂/C in comparison with that using the conventional TiO₂ was also discussed. This approach addresses several factors that play an important role in paraquat removal enhancement by this new type of green TiO₂ nanomaterial.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Titanium tetraisopropoxide (TTIP), paraquat, and glacial acetic acid (CH₃COOH) were purchased from Aldrich Chemicals, Thailand. Nitric acid (HNO₃), sulphuric acid (H₂SO₄) and sodium hydroxide (NaOH) were obtained from Merck Chemicals, Thailand. All chemicals were used as received for preparing the nanocatalysts and conducting photocatalytic experiments. The 18 MΩ deionised water (H₂O) was used for the preparation of all the solutions. All reagents used were of analytical grade and employed as received.

TiO₂ catalyst synthesis

All experiments were conducted at the Center of Excellence on Environmental Research and Innovation, Naresuan University. The typical sol-gel synthesis of TiO₂-loaded nanoparticles was used in this work. The method is as follows: TTIP (4.83 mL), glacial acetic acid (15.35 mL) and water were used in the molar ratio of 1:10:300.16 TTIP was mixed with glacial acetic acid in an ice bath. When this mixture turned to a sol, it was stirred at room temperature to form a gel before undergoing the drying process. After drying at 100 °C for 90 min, the powder was collected and calcined at 600 °C. The nanoparticles obtained from this process were shortly denoted as 'TiO₂'.

For the green TiO₂ nanoparticles synthesized from *Coffea arabica* L., 1 g of coffee was boiled in 50 mL of water and filtered through a filter paper (Whatman, No. 41). Then 5 mL of coffee extract was added to the mixture solution of TTIP and glacial acetic acid. The drying process

was the same procedure as above. The obtained TiO₂ nanoparticles were denoted as 'TiO₂/C'.

Adsorption and photocatalytic of paraquat

Photocatalysis experiments were performed in a batch reactor. The reactor was cylindrical with a volume of 1.1 L made from quartz glass (ACE Glass Co. 7841-06; Vinland, NJ, USA). The UV light source was a 10 W (Philips) with 254 nm wavelength. The initial concentration of paraquat was in the range of 5–50 mg/L, and the catalyst was 0.6 g/L. In this photocatalytic experiment, the paraquat solution was injected into the reactor and treated in batch operation mode with a steady temperature maintained at 25 ± 2 °C throughout the test in an oxygen atmosphere. The liquid was allowed to equilibrate in the dark for 30 min. The paraquat adsorption data were collected. After reaching equilibrium, the reaction was started by switching on the light at $t=0$, and the initial concentration of paraquat was designated as C_0 . The initial pH of solution was 7. It was adjusted to pH 3 by adding 36.8 N H₂SO₄ and to pH 10 by adding NaOH before the photoreaction experiment unless otherwise specified. At a chosen interval of irradiation time, aliquots of the reaction mixture were withdrawn and filtered through a membrane filter (0.1 µm). Paraquat concentration was detected by a colorimetric method using UV-Vis spectrophotometer (Model Lambda 650, Perkin Elmer, USA) by reducing paraquat to its blue radical. A solution sample in the test tube was added with 0.1% sodium dithionite in 0.1 M sodium hydroxide. The mixture was gently mixed and measured for light absorbance within 1 min. The detection was done at 600 nm wavelength using a spectrophotometer. The paraquat concentrations in the final solution for each experiment were also confirmed by liquid chromatography-mass spectrometry (Model Single Quadrupole LC/MS, Agilent, USA). Total organic carbon (TOC) analysis was done by TOC carbon analyzers (Model TOC-L, Shimadzu, Japan). The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area for all nanoparticles were done by BET surface area analyzer (Model SA-9600, Horiba, Japan). Analysis of pH at point of zero charge (pH_{pzc}) for all nanoparticles was measured by Zetasizer (Model ZS90, Malvern, UK).

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorption of paraquat onto TiO₂ surface

Preliminary adsorption experiments revealed that in the absence of TiO₂, no noticeable change in paraquat

concentration occurred during a 60-min experimental period. Adsorption of paraquat using TiO₂/C at different pH was evaluated as shown in Figure 1. The adsorption was rapid in the first few minutes and reached equilibrium within 20 min for all pH conditions. The paraquat adsorption was highest at pH 10 with the maximum adsorption capacity of 20 mg/g. At pH 3 and pH 7, the maximum adsorption capacities were 16.8 and 12.2 mg/g, respectively. Our results are in good agreement with previous work. Florencio *et al.* (2004) reported that the degradation of diquat and paraquat did not take place in acid medium but was pronounced in an alkaline solution. Less adsorption of paraquat on the surface of TiO₂ resulted in low degradation of the chemicals in acidic and moderate degradation in neutral pH medium (Florencio *et al.* 2004).

The paraquat adsorption of TiO₂/C was compared with that of TiO₂ from chemical-based process as shown in Figure 2. The BET surface areas of TiO₂/C (75.8 m²/g) was slightly changed when compared with TiO₂ (73.2 m²/g). While the values of pH_{zpc} were 2.9 and 4.6 for TiO₂/C, and TiO₂, respectively. The lower the pH_{zpc} causes the higher affinity for cations to adsorb on the surface of nanoparticles. Thus, using the *Coffea Arabica L.* for TiO₂ synthesis mainly affected

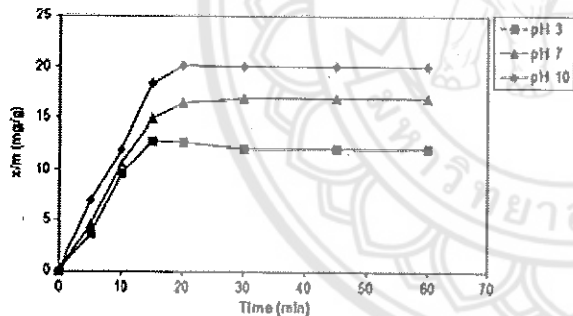


Figure 1 | Adsorption of paraquat using TiO₂/C at different pHs. Experimental condition: [TiO₂] = 0.6 g/L, and [PQ] = 50 ppm.

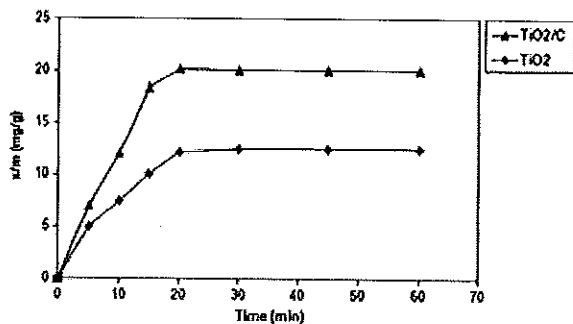


Figure 2 | Comparison of paraquat adsorption using TiO₂/C, and TiO₂, at pH 10. Experimental condition: [TiO₂] = 0.6 g/L, [PQ] = 50 ppm and pH 10.

on the surface charge rather than the surface area and, consequently, resulting in higher adsorption ability of TiO₂/C over TiO₂. At pH 10, the surface charges of the catalyst were negative, favouring the adsorption of cations like paraquat. This finding also occurred for other types of catalyst such as TiO₂/SBA-15 and Cu-TiO₂/SBA-15 (Sorolla II *et al.* 2012).

Paraquat removal by TiO₂/C photocatalytic reaction

Paraquat degradation using TiO₂/C with UV in different concentrations of paraquat is shown in Figure 3. The removal percentages of paraquat with initial concentrations of 5, 10, 20, 35, and 50 mg/L were 76.3, 52.1, 31.7, 27.9, and 4.3%, respectively. These results clearly indicate that low concentration paraquat solutions were easily degraded by photocatalytic reactions. However, as the initial concentration of paraquat increased (higher than 35 ppm), the TiO₂/C with UV hardly degraded paraquat within 1 h. It was previously reported that the paraquat removal using TiO₂ was feasible for the concentration lower than 30 mg/L since it is chemically stable in nature (Moctezuma *et al.* 1999). The paraquat solutions remained stable in the temperature range of 20–40 °C and after standing for 23 days (Florencio *et al.* 2004).

To enhance the paraquat degradation, H₂O₂ was added to the experiment. Solutions of 50 ppm paraquat were irradiated under four different conditions: H₂O₂/UV, TiO₂/C with UV (without H₂O₂), TiO₂/C with UV + H₂O₂, TiO₂ with UV (without H₂O₂), and TiO₂ with UV + H₂O₂ systems. Figure 4 shows the changes in the degree of degradation of aqueous paraquat versus irradiation time. It is noted that there was no paraquat degradation by the direct photolysis with a 10 W UV lamp during 90 min. As shown previously in Figure 3, the 50 mg/L of paraquat was hardly decreased using TiO₂/C with UV irradiation and the removal efficiency was only 4.3%. The paraquat removal increased up to 36.2%

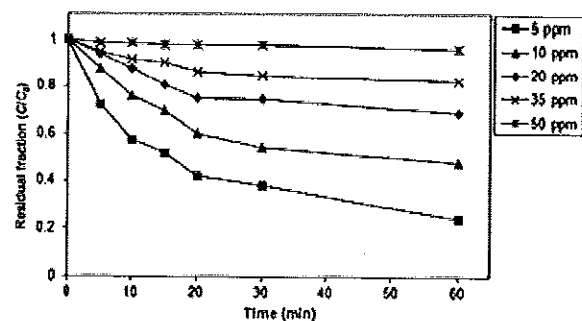


Figure 3 | Paraquat degradation by photocatalytic process using different concentration of TiO₂/C. Experimental condition: [TiO₂] = 0.6 g/L, UV 10 watt and pH 10.

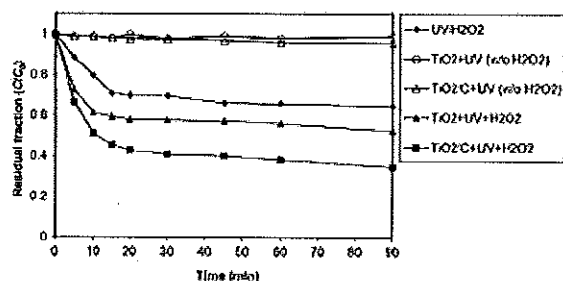
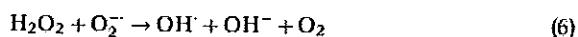


Figure 4 | Paraquat degradation using different processes. (a) UV/H₂O₂, (b) TiO₂ + UV (without H₂O₂), (c) TiO₂/C + UV (without H₂O₂), (d) TiO₂/C + UV + H₂O₂, and (e) TiO₂ + UV + H₂O₂. Experimental condition: [TiO₂] = 0.6 g/L, [PQ] = 50 ppm, [H₂O₂] = 10 mM, UV = 10 W, and pH 10.

in the presence of 10 mM of H₂O₂ under UV irradiation (without TiO₂/C). Approximately 66.3% of paraquat was degraded within 90 min when 0.6 g/L TiO₂/C was added with UV and 10 mM H₂O₂.

In comparison, the paraquat degradation using TiO₂/C was compared with TiO₂ in the presence of H₂O₂ under UV irradiation as shown in the same figure. The TiO₂/C provided the higher photocatalytic efficiency for paraquat degradation than the TiO₂. The high efficiency in paraquat removal using TiO₂/C partially due to the high adsorption of paraquat onto its surface as explained earlier, enhancing more paraquat to react with OH radicals. The least amount of degradation was observed for chemical based TiO₂, which has slightly lower surface area, higher value of pH_{pzc} and the lower adsorption of paraquat on its surface as seen in Figure 2. The overall percentages of degradation for paraquat after 90 min of irradiation were 66.3, 48.7, 36.2, and 4% for TiO₂/C with UV + H₂O₂, TiO₂ with UV + H₂O₂, UV/H₂O₂, and TiO₂/C + UV (without H₂O₂), respectively.

The reaction mechanisms during the TiO₂ in the presence of H₂O₂ under UV irradiation are summarized as follows (Barakat *et al.* 2005; Gao *et al.* 2015):



where RH refers to the paraquat compound.

In the system that contained only TiO₂, the electron (e⁻) and hole (h⁺) on the TiO₂ surface were generated upon UV irradiation (Equation (1)). Equations (3), (4), and (7) express that the hydroxyl radicals were formed under light excitation when the positive holes reacted with OH⁻ on the TiO₂ surface. When the H₂O₂ was presented in the system, the UV/H₂O₂ reaction can generate OH[·] (Equation (2)), enhancing the rate of photocatalytic reaction. H₂O₂ was a better electron acceptor than oxygen in other mechanisms (Equation (5)). Thus, the amount of electron recombination decreased, and the paraquat degradation using this photocatalytic process was enhanced as shown in Figure 4.

To describe the kinetics of this paraquat degradation, the Langmuir-Hinshelwood model (or L-H model) was selected as it demonstrated a good fit in photocatalysis process in many previous works (Rajeshwar *et al.* 2008). The development of this model to obtain a kinetic equation depends on the limiting step (adsorption, surface reaction, or desorption). The L-H model relates the degradation rate (*r*) to the concentration of the organic reactant (*C*), as shown in Equation (8).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (8)$$

where *k_r* is the rate constant, and *K_{ad}* is the adsorption equilibrium constant. When the adsorption is relatively weak, or the concentration of the reactant is low, Equation (8) can be simplified to be the first-order kinetics with an apparent rate constant *k_{app}* (Equation (9)):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_r K_{ad} t = -k_{app} t \quad (9)$$

Plotting $-\ln(C/C_0)$ vs. reaction time (*t*) generates a straight line with a slope equal to *k_{app}* (Chiou *et al.* 2008). The apparent rate constants (*k_{app}*), initial degradation rates (*r*), and correlation coefficients (*R*²) for paraquat degradation using different types of TiO₂ are shown in Table 1.

Table 1 | Apparent rate constants (*k_{app}*), initial degradation rates (*r*), and correlation coefficients (*R*²) for paraquat degradation using different types of TiO₂

TiO ₂	Photocatalytic condition	<i>k_{app}</i> (min ⁻¹)	<i>r</i> (mM/min)	<i>R</i> ²
-	UV + 10 mM H ₂ O ₂	0.0228	0.0044	0.9990
TiO ₂	UV + 10 mM H ₂ O ₂	0.0408	0.0106	0.8391
TiO ₂ /C	UV only	0.0014	0.0004	0.9080
TiO ₂ /C	UV + 10 mM H ₂ O ₂	0.0584	0.0130	0.9203

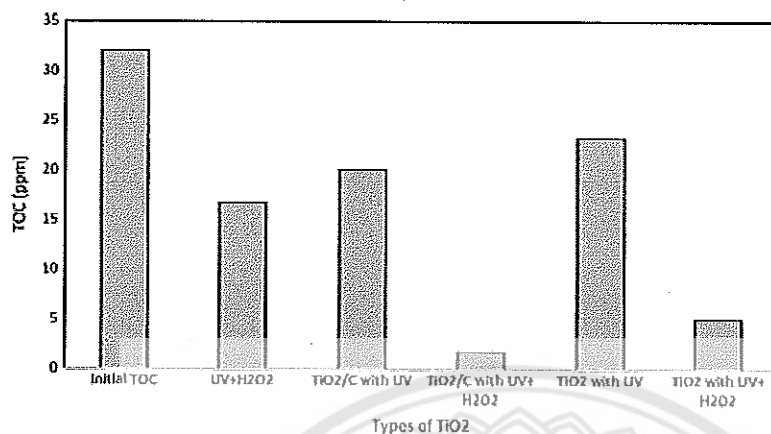


Figure 5 | TOC concentration of paraquat in photocatalytic process using different processes. Experimental condition: [TiO₂] = 0.6 g/L, [PQ] = 50 ppm, [H₂O₂] = 10 mM, UV = 10 W, and pH 10.

The initial reaction rate of the TiO₂/C with UV + H₂O₂ (5.84×10^{-2} mM/min) in paraquat removal was nearly forty-two fold that of the TiO₂/C with UV but without the H₂O₂ system (1.4×10^{-3} mM/min). This difference is attributed to the contributions of the hydroxyl radicals produced by H₂O₂ during the TiO₂/C with the UV + H₂O₂ process.

The degradation percentage of paraquat regarding mineralization of TOC in the presence of UV + H₂O₂, TiO₂ with UV and TiO₂ with UV + H₂O₂ was also investigated. The initial concentration of paraquat was 50 ppm with an initial TOC value of 32.08 ppm. The degradation percentage and mineralization to the TOC of paraquat using different processes are shown in Figure 5. All cases were expressed as mean \pm standard deviation. An analysis of variance (ANOVA) was used to test the significance of the results with $p < 0.05$ and $F = 4.34$ was statistically significant. From the results, mineralization of paraquat for TiO₂/C in the presence of UV with H₂O₂ showed the highest yield. By contrast, the TiO₂ from chemical-based synthesis provided lowest TOC percentage removal.

CONCLUSIONS

In this work, a green, low-cost, and reproducible of TiO₂ nanoparticles were used to remove paraquat from contaminated water in heterogeneous photocatalysis process. The novel 'green' nanoparticles were obtained by the sol-gel process using coffee as the solvent chemical. The paraquat degradation using the TiO₂/C was conducted in comparison with the TiO₂ from chemical-based synthesis. Both TiO₂ with UV and TiO₂ with UV/H₂O₂ have been investigated.

From overall experiments, the combined TiO₂/C with UV and H₂O₂ was the most effective photocatalyst, exhibiting a maximum 66.3% degradation of 50 mg/L over 90 min at pH 10. The paraquat removal depended on the pH of the medium. The TiO₂/C provided the highest adsorption percentage of paraquat due to its dominated negative charge on the surface. The BET surface areas of TiO₂/C (75.8 m²/g) was slightly changed when compared with TiO₂ (73.2 m²/g); however, the values of pH_{pzc} of both materials were pronouncedly different. The pH_{pzc} of TiO₂ were 2.9, and 4.6 for TiO₂/C, and TiO₂, respectively. Thus, the surface charge of particles played a major role for the adsorption of positive ions of paraquat in this work. The high adsorption of paraquat on TiO₂/C led to high efficiency in paraquat removal. The Langmuir-Hinshelwood model could well describe the photodegradation of paraquat during all three catalytic oxidation processes. The apparent first-order rate constants were 5.84×10^{-2} , 4.08×10^{-2} , and $2.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for TiO₂/C, TiO₂, and UV, respectively, under the presence of UV and H₂O₂. Results from this work offer the benefit of using the green nanoparticles (such as TiO₂/C) in pollutant removal for water and wastewater treatment.

ACKNOWLEDGEMENT

This research received funding support from National Research Council, Thailand (NRCT) through Naresuan University under grant No. R2562B021 and Thailand Research Fund under grant No. BRG6180009.

REFERENCES

- Barakat, M. A., Tseng, J. M. & Huang, C. P. 2005 Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 99-104.
- Chen, J., Cen, J., Xu, X. & Li, X. 2016 The application of heterogeneous visible light photocatalysts in organic synthesis. *Catalysis Science and Technology* 6, 349-362.
- Chiou, C. H., Wu, C. Y. & Juang, R. S. 2008 Photocatalytic degradation of phenol and *m*-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 62 (3), 559-564.
- Florencio, M. H., Pires, E., Castro, A. L., Nunes, M. R., Borges, C. & Costa, F. M. 2004 Photodegradation of diquat and paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide: evolution of degradation reactions and characterization of intermediates. *Chemosphere* 55, 345-355.
- Gao, M., Zhu, L., Ong, W. L., Wang, J. & Ho, G. W. 2015 Structural design of TiO₂-based photocatalyst for H₂ production and degradation applications. *Catalytic Science Technology* 5, 4705-4726.
- Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. 1995 Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95 (1), 69-96.
- Humayun, M., Raziq, E., Khan, A. & Luo, W. 2017 Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews* 11, 86-102.
- Minero, C., Maurino, V. & Pelizzetti, E. 1997 Heterogeneous photocatalytic transformations of s-triazine derivatives. *Research on Chemical Intermediates* 23 (4), 291-310.
- Moctezuma, E., Leyva, E., Monreal, E., Villegas, N. & Infante, D. 1999 Photocatalytic degradation of the herbicide paraquat. *Chemosphere* 39 (5), 511-517.
- Nadagouda, M. N., Castle, A. B., Murdock, R. C., Hussain, S. M. & Varma, R. S. 2010 *In vitro* biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chemistry* 12, 114-122.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Zerbini, O. & Borgarello, E. 1989 Photocatalytic degradation of bentazon by TiO₂ particles. *Chemosphere* 18 (8), 1437-1445.
- Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L. & Serpone, N. 1993 Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique: photooxidation of phenol and atrazine. *Langmuir* 9 (11), 2995-3001.
- Pramono, E., Vincenti, M., Augugliaro, V. & Palmisano, L. 1993 Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions. *Environmental Science & Technology* 27 (9), 1790-1795.
- Rajeshwar, K., Osugi, M. E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C. R., Zanoni, M. V. B., Kajitvichyanukul, P. & Krishnan-Ayer, R. 2008 Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (4), 171-192.
- Rossi, L. 1997 *Registration Eligibility Decision (RED): Paraquat Dichloride*. Report EPA 738-P-96-018, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Sorolla II, M. G., Dalida, M. L., Khemthong, P. & Grisdanurak, N. 2012 Photocatalytic degradation of paraquat using nano-sized Cu-TiO₂/SBA-15 under UV and visible light. *Journal of Environmental Sciences* 24 (6), 1125-1132.
- Varma, R. S. 2012 Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications. *Current Opinion in Chemical Engineering* 1, 123-128.
- Zahedi, F., Behpour, M., Ghorcishi, S. M. & Khalilian, H. 2015 Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO₂ nanostructure thin films under visible and sun light irradiation using continuous flow photoreactor. *Solar Energy* 120, 287-295.

First received 26 August 2018; accepted in revised form 26 November 2018. Available online 6 December 2018

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ และผลที่ได้รับจากโครงการวิจัย

การเปรียบเทียบ	ข้อเสนอที่วางแผนไว้	งานวิจัยที่ได้ดำเนินการ
วัตถุประสงค์	เพื่อพัฒนาไบโอเซรามิกส์ให้มีรูปร่างที่หลากหลาย ตามความต้องการของอุตสาหกรรม	เพื่อพัฒนาไบโอเซรามิกส์ให้มีรูปร่างที่หลากหลาย ตามความต้องการของอุตสาหกรรม
กิจกรรม	การสังเคราะห์เซรามิกส์ และศึกษาลักษณะสมบัติของเซรามิกส์ที่ได้	การสังเคราะห์เซรามิกส์ และศึกษาลักษณะสมบัติของเซรามิกส์ที่ได้
ผลที่ได้รับจากโครงการ	ได้องค์ความรู้ในการผลิตเซรามิกส์เพื่อใช้ในการทำไบโอเซรามิกส์ในปีที่ 2	ได้องค์ความรู้ในการผลิตเซรามิกส์เพื่อใช้ในการทำไบโอเซรามิกส์ในปีที่ 2

