

การศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำ โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ได้ด้วย  
ไนโตรเจนโดยเตรียมจากกะลามะพร้าว ในการดูดซับแบบกะ ทั้งการทดลอง  
และแบบจำลองเชิงโมเลกุล



นางสาวยุพาวรรณ มณีวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2565

PARACETAMOL REMOVAL FROM WATER BY N-DOPED ACTIVATED  
CARBON DERIVED FROM COCONUT SHELL IN A BATCH  
ADSORPTION: EXPERIMENTAL AND MOLECULAR SIMULATION  
STUDY

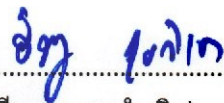


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering  
Suranaree University of Technology  
Academic Year 2022

การศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำ โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน  
โดยเตรียมจากกะลามะพร้าว ในการดูดซับแบบกะ  
ทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล

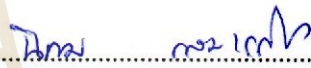
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้หน้าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ



(รศ. ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(อ. ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิ์ชัย)

กรรมการ



(อ. ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐยางกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

และประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ยุพาวรรณ มณีวงศ์ : การศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำ โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนโดยเตรียมจากกะลามะพร้าว ในการดูดซับแบบกะ ทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล (PARACETAMOL REMOVAL FROM WATER BY N-DOPED ACTIVATED CARBON DERIVED FROM COCONUT SHELL IN A BATCH ADSORPTION : EXPERIMENTAL AND MOLECULAR SIMULATION STUDY)  
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง, 128 หน้า.

คำสำคัญ : การดูดซับ/พาราเซตามอล/ถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจน/แบบจำลองเชิงโมเลกุล

ในปัจจุบันมีปริมาณยาพาราเซตามอลจำนวนมากปนเปื้อนในน้ำซึ่งส่งผลเสียต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาเทคโนโลยีการกำจัดพาราเซตามอลโดยใช้กระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนจากกะลามะพร้าว (N-Doped AC) เตรียมได้จากถ่านชาร์ (Char) และถ่านกัมมันต์ (AC) ที่ได้จากการนำกะลามะพร้าวมาผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันและการก่อกัมมันต์ซึ่งเป็นถ่านตั้งต้นในการโด๊ปไนโตรเจนด้วยยูเรีย (Urea) และกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โดยศึกษาผลของถ่านตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจน อุณหภูมิที่กระตุ้นในการกระตุ้นทางเคมี และอัตราส่วนของแก๊สออกซิไดซ์ระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สไนโตรเจน พบว่าถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนโดยเตรียมจากกะลามะพร้าวทุกตัวอย่างได้รับการพัฒนาทั้งความเป็นรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่าน สำหรับการดูดซับพาราเซตามอลทำการทดลองแบบกะที่อุณหภูมิ 298 K เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์และสมมูลของการดูดซับพาราเซตามอลพบว่าสมการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion) เหมาะสมในการใช้อธิบายกลไกการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนมากกว่าสมการอื่นๆ เนื่องจากวัสดุดูดซับที่ใช้ในการดูดซับจริงมีการเชื่อมต่อกันของรูพรุนหลายขนาดจึงทำให้กระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นมีความซับซ้อน โดยความสามารถสูงสุดในการดูดซับพาราเซตามอลของถ่านทั้งหมดเหล่านี้มีค่าอยู่ในช่วง 39.9 ถึง 357.1 mg/g โดยในบรรดาถ่านทั้งหมด NAC-1123-1:0 เป็นถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุนสูงคือ 538 m<sup>2</sup>/g ซึ่งเป็นมีความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลสูงที่สุด นอกจากนี้ปริมาณพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับที่สมมูลมีค่าค่อนข้างคงที่ไม่ว่าจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายพาราเซตามอลซึ่งบ่งชี้ว่าขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลมากกว่าประจุทางไฟฟ้าสถิตของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านที่ใช้ดูดซับ ซึ่งเห็นได้จากผลการจำลองโมเลกุลด้วยการใช้แบบจำลองโมเลกุลแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC) ในการศึกษาของขนาดรูพรุน(0.6-6 nm) หมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ หมู่ไนโตรเจน ได้แก่ Pyrrolic (N-5) Pyridinic (N-6) และ Quaternary Nitrogen (NQ) หมู่ที่มีออกซิเจน ได้แก่ หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คาร์บอนิล (-C=O) และไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (Perfect Surface) และความเข้มข้นของพาราเซตามอล (25-2000 mg/L) โดยการทดสอบด้วยระบบของผสมระหว่างพาราเซตามอลกับน้ำที่อุณหภูมิ 298K พบว่าความเข้มข้นของพาราเซตามอลทุกความเข้มข้นรูพรุนขนาด 0.7 nm เป็นขนาดของรูพรุนที่เหมาะสม

ในการดูดซับพาราเซตามอลมากที่สุด เนื่องจากเกิดดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมบูรณ์ และหมู่ฟังก์ชันชนิด หมูไนโตรเจนโดยเฉพาะ N-6 ที่อยู่บนพื้นผิวของรูพรุนสามารถดูดซับพาราเซตามอลได้ดีกว่าหมู่ที่มี ออกซิเจน นอกจากนี้ความเข้มข้นของพาราเซตามอลในช่วง 25-1000 mg/L มีผลต่อการดูดซับพารา เซตามอลที่รูพรุนขนาดมากกว่า 2 nm แต่ไม่มีผลต่อการดูดซับที่รูพรุนขนาด น้อยกว่า 2 nm นอกจากนี้ต้นทุนการผลิตโดยประมาณสำหรับการผลิตถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่ได้ป ด้ด้วยไนโตรเจนอยู่ที่ประมาณ 0.73 2.63 และ 3.83 U.S.\$/kg ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ว่าต้นทุนในการผลิต มีการแข่งขันกันสูงมากในท้องตลาด อย่างไรก็ตามถ่านกัมมันต์ที่ได้ป ด้ด้วยไนโตรเจนมีราคาถูกที่สุดใน การแยกพาราเซตามอลในจำนวนที่เท่ากันออกจากน้ำ



สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา ศุภมาส มณีรัตน์  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นิพนธ์ กอสมาน

YUPAWAN MANEEWONG : PARACETAMOL REMOVAL FROM WATER BY N-DOPED  
ACTIVATED CARBON DERIVED FROM COCONUT SHELL IN A BATCH  
ADSORPTION : EXPERIMENTAL AND MOLECULAR SIMULATION STUDY.  
THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. NIKOM KLOMKLIAG, Ph.D., 128 PP.

Keywords : Adsorption/Paracetamol/ N-doped AC/Simulation

Nowadays, large amounts of paracetamol are contaminated in water, which has great potential to negatively affect health and environment. Therefore, this work studies the technologies for the purification of water using adsorption via N-doped AC which is prepared by Char and activated carbon (AC) derived from coconut shells were modified using urea and KOH. The effect of starting sample (AC and Char) activated temperature and gas agent was studied. It was found that all sample the pore size and surface functional group were developed thoroughly. Paracetamol (PC) removal from aqueous solution was accomplished by adsorption in a batch system at 298K in order to studied kinetic and equilibrium of paracetamol adsorption. The intraparticle diffusion model was suitable to describe the kinetic PC removal from water rather than other models because of a complicated adsorption process in the pore connection of actual materials. The maximum capacity of these adsorbents was in a range of 39.9–357.1mg/g. Among them, the NAC-1123-1:0 had the highest surface area (538m<sup>2</sup>/g) and the highest PC adsorption capacity. The PC equilibrium uptakes in these samples were not pH-dependent, indicating that the pore size is the most dominant factor than the electrostatic charge of functional group on the solid surface for adsorption, which is evidenced in our simulation results. Furthermore, a Grand Canonical Monte Carlo simulation was used to study equilibrium adsorption. The effect of pore size (0.6–6 nm) functional group type (carboxylic, hydroxyl, carbonyl, quaternary-N, pyrrolic-N, and pyridinic-N) and the bulk concentration (25–2000 mg/L) were investigated on PC-water mixtures at 298K. It was found that the maximum capacity was found in the pore size of 0.70nm, which was the best fit for complete monolayer coverage of PC molecules. The simulation confirmed that N-group types, especially pyridinic-N were more attractive than O-group types for enhanced PC removal. Furthermore, the bulk concentration in the range of 25–1000 mg/L plays a key role on the capacity in mesoporous size, but not in microporous size. In addition, the estimated cost of production for char, AC, and N-doped AC were about 0.73, 2.63, and 3.83 U.S./kg respectively, indicating a highly competitive cost in the market. However, the N-doped

AC was the cheapest price in order to remove the same amount of PC from aqueous solution.



School of Chemical Engineering  
Academic Year 2022

Student's Signature \_\_\_\_\_ สุภาวดี งามศรี  
Advisor's Signature \_\_\_\_\_ ดร. อรุณ งามศรี

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาในการให้คำปรึกษา แนะนำ และความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ได้แก่

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ให้โอกาสทางศึกษา ให้แนวคิด คอยช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด ตลอดจนให้คำแนะนำในการเขียนและช่วยตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.ธีระสุต สุขกำเนิด หัวหน้าสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำปรึกษา และให้กำลังใจมาโดยตลอด

อาจารย์ ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิชัย อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และชี้แนะแนวทางการเขียน

อาจารย์ ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และชี้แนะแนวทางการเขียน

ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) หรือ The Thailand Research Fund (TRF) และสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สัญญาทุน สกว.6280210 ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณ ภาควิชาโครงสร้างพื้นฐานระดับชาติด้าน e-Science ที่ได้ให้ใช้โครงสร้างพื้นฐานทางด้านการคำนวณสมรรถนะสูง ได้แก่ ระบบคอมพิวเตอร์ ระบบจัดเก็บข้อมูล เครือข่ายคอมพิวเตอร์ และฐานข้อมูลในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์ต่าง ๆ รวมถึงบุคลากรทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัยครั้งนี้

ยุพาวรรณ มณีวงศ์



# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ณ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>2 บริทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>5</b>
2.1 วัสดุดูดซับ.....	5
2.2 กระบวนการพัฒนารูพรุนของถ่านชาร์.....	6
2.3 กระบวนการดูดซับพาราเซตามอล.....	9
2.4 แบบจำลองเชิงโมเลกุล.....	15
<b>3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>24</b>
3.1 เครื่องมือและสารเคมีในการทดลอง.....	24
3.2 วิธีการทดลอง.....	28
3.2.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์ที่โตปไนโตรเจนจากกะลามะพร้าว.....	28
3.2.2 ศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลแบบกะ (Batch System).....	34
3.2.3 การใช้แบบจำลองโมเลกุลแกรนต์คาโนนิคอลมอนติคาร์โล.....	36
<b>4 วิเคราะห์และอภิปรายผลการทดลอง.....</b>	<b>43</b>
4.1 ถ่านชาร์.....	43
4.1.1 สมบัติของถ่านชาร์.....	43
4.2 ถ่านกัมมันต์ที่โตปไนโตรเจน.....	45

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.1 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจน.....	45
4.2.2 ผลของถ่านตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจน.....	47
4.2.3 ผลของอุณหภูมิที่กระตุ้นในการกระตุ้นทางเคมี.....	48
4.2.4 ผลของอัตราส่วนของแก๊สออกซิไดซ์ระหว่าง CO <sub>2</sub> กับ N <sub>2</sub> .....	48
4.2.5 สมบัติทางเคมีของถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจน.....	49
4.3 ผลของความเป็นกรด ต่างของสารละลายพาราเซตามอล.....	53
4.4 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับพาราเซตามอล.....	54
4.5 สมดุลของการดูดซับพาราเซตามอล.....	61
4.6 ศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของวัสดุดูดซับที่ถูกใช้ไปแล้ว.....	64
4.7 การวิเคราะห์ต้นทุนในการผลิตวัสดุดูดซับ.....	65
4.8 ผลกระทบจากขนาดของรูพรุน.....	66
4.9 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของรูพรุน.....	69
4.10 ผลกระทบจากความเข้มข้นของพาราเซตามอล.....	71
<b>5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>74</b>
5.1 สรุปผล.....	74
5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป.....	75
<b>รายการอ้างอิง.....</b>	<b>76</b>
<b>ภาคผนวก.....</b>	<b>83</b>
ภาคผนวก ก.....	83
ภาคผนวก ข.....	113
<b>ประวัติผู้เขียน.....</b>	<b>128</b>

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจน..... 7
2.2	ปริมาณการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น ในช่วง 0-500 mg/L..... 10
2.3	แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์..... 14
2.4	พารามิเตอร์ของโมเดลของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในแบบจำลองโมเดล GCMC..... 22
2.5	ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของโมเดลพาราเซตามอลและน้ำ..... 23
4.1	องค์ประกอบทางเคมีสมบัติความเป็นรูพรุนของถ่านชาร์ทั้งหมด..... 45
4.2	องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติความเป็นรูพรุนของถ่านชาร์ที่ได้ปไนโตรเจน..... 47
4.3	ค่าของพารามิเตอร์จาก สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม และสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม..... 56
4.4	ค่าของพารามิเตอร์จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว..... 59
4.5	ค่าของพารามิเตอร์ที่ได้จากสมการการแพร่ในรูพรุนของการดูดซับพาราเซตามอล..... 60
4.6	ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลที่มากที่สุดของถ่านทุกตัวอย่างในงานวิจัยนี้ และวัสดุดูดซับในงานวิจัยอื่น ๆ..... 64
4.7	ต้นทุนการผลิตโดยประมาณสำหรับการผลิตถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน..... 66

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างที่เป็นไปได้ของถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจน.....	6
2.2	กลไกการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนบนกราฟีนออกไซด์.....	7
2.3	ปริมาณการดูดซับพาราเซตามอลเป็นฟังก์ชันกับตัวแปรอื่น ๆ.....	11
2.4	ระบบของการจำลองโมเลกุล.....	17
2.5	ระบบเริ่มต้นของแบบจำลองโมเลกุล.....	17
2.6	ระบบของแบบจำลองโมเลกุลที่การเคลื่อนที่ครั้งที่ 1.....	18
2.7	การเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นในแบบจำลอง.....	19
2.8	แบบจำลองโมเลกุลของของไหล.....	20
2.9	ภาพจำลองมุมมองด้านข้างของรูพรุนต่างๆที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน และไม่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว.....	21
3.1	ภาพแผนผังแสดงองค์ประกอบของเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ของการดูดซับ.....	25
3.2	เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุ (ยี่ห้อ/รุ่น : ASAP2020Plus).....	25
3.3	เครื่อง FTIR.....	26
3.4	หลักการการทำงานของเครื่องมือ XPS.....	26
3.5	เครื่อง UV-Vis spectrophotometer.....	27
3.6	หลักการการทำงานของเครื่องมือ CHN/O Analyzer.....	27
3.7	Horizontal Furnace.....	28
3.8	ขั้นตอนการเตรียมถ่านชาร์.....	29
3.9	ขั้นตอนการคาร์บอนไนเซชัน.....	29
3.10	ขั้นตอนการกระตุ้นถ่านชาร์.....	30
3.11	ขั้นตอนการกระตุ้น.....	30
3.12	ขั้นตอนการโด๊ปไนโตรเจนบนถ่านชาร์.....	32
3.13	ขั้นตอนการ Doped Nitrogen บนถ่านกัมมันต์.....	34
3.14	ตัวอย่างไฟล์ NIKO.f90.....	37
3.15	ตัวอย่างไฟล์ input.text.....	38
3.16	ตัวอย่างไฟล์ para1.Text.....	38
3.17	ตัวอย่างไฟล์ TIP4P2005.Text.....	39

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.18 ตัวอย่างไฟล์ soli.Text.....	39
3.19 ตัวอย่างหน้าโปรแกรม WinSCP.....	40
3.20 ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ผ่านโปรแกรม PuTTY.....	40
3.21 ไฟล์ที่แสดงผลการการคำนวณจาก GCMC.....	41
3.22 แผนผังการดำเนินงานตามหลักการ GCMC.....	42
4.1 (a) ไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจนของวัสดุดูดซับ.....	44
(b) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของถ่านชาร์	
4.2 (a) ไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน.....	46
(b) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของถ่านชาร์ที่ได้ปไนโตรเจน	
4.3. ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของถ่านทั้งหมด.....	46
4.4 แสดงหมู่ฟังก์ชันของถ่านทั้งหมดด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FTIR).....	49
4.5 N 1s สเปกโตรสโกปีโฟสอิลิเก็คตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ของวัสดุดูดซับทั้งหมด.....	50
4.6 หมู่ฟังก์ชันประเภทหมู่ไนโตรเจนบนพื้นผิวของถ่านทั้งหมด.....	52
4.7 การหาค่า $pH_{pzc}$ บนพื้นผิวของตัวดูดซับทุก ๆ ตัวอย่าง.....	53
4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับกับ pH.....	54
ของสารละลายพาราเซตามอล ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 25 mg/L	
4.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับพาราเซตามอลบนถ่าน Char AC และ NAC-1123-1:0.....	55
ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน อุณหภูมิ 298 เคลวิน	
4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $q_t$ กับ $t^{0.5}$ ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านชาร์.....	58
(a) 25 mg/L และ (b) 125 mg/L	
4.11 แผนผังกลไกกระบวนการดูดซับพาราเซตามอลโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจน.....	59
4.12 สมดุลการดูดซับของพาราเซตามอลออกจากน้ำบนถ่านทุกๆตัวอย่าง.....	62
ที่อุณหภูมิ 298 K	
4.13 ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลที่เป็นฟังก์ชันกับ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ และ.....	63
(b) ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน	
4.14 ความสามารถในการนำกลับมาใหม่ของ Char AC และ NAC-1123-1:0.....	65
4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้.....	67
ในวัฏภาคของแข็งกับขนาดของรูพรุนบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน	
4.16 การกระจายของความร้อน (heat contributions) ของการดูดซับพาราเซตามอล.....	67
บนรูพรุนที่มีหมู่ N-6 บนพื้นผิว	

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17	กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่.....68 ตามแนวแกน Z ของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน N-6 ที่ความเข้มข้น 25 mg/L
4.18	ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สภาวะ...69 สมดุลของการจำลองของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน N-6 ที่ความเข้มข้น 25 mg/L
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงดูดระหว่างหมู่ฟังก์ชันกับโมเลกุลของของไหล.....70 (a) พาราเซตามอล (b) น้ำ
4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้..... 71 ในวัฏภาคของแข็งที่สภาวะสมดุลกับขนาดของรูพรุนที่
4.21	การกระจายของความร้อน (heat contributions).....72 ของการดูดซับพาราเซตามอลบนรูพรุนที่มีหมู่ N-6 บนพื้นผิว และความเข้มข้นต่างกัน
4.22	ตำแหน่งที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนของอะตอม O กับ H ของพาราเซตามอล.....73
4.23	เปอร์เซ็นต์ของการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับ.....73



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ผลิตภัณฑ์ของยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วโดยใช้เพื่อสุขภาพของมนุษย์และสัตว์ เช่นการใช้ยาเพื่อบรรเทาอาการเจ็บปวดในชีวิตประจำวัน นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์สุขภาพอื่น ๆ อีกมากมายที่ล้วนแล้วแต่ทำให้สุขภาพดีขึ้น ในขณะที่เดียวกันผลิตภัณฑ์ยาเหล่านี้ก็ส่งผลเสียต่อสุขภาพของมนุษย์และสัตว์เช่นกันหากได้รับในปริมาณที่ไม่เหมาะสมต่อร่างกายอีกทั้งยังส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม (Nunes et al. 2014, 2017) โดยพบว่าปริมาณของยาจำนวนมากถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำจืดได้แก่ แม่น้ำ ลำคลอง ทั้งจากแหล่งอุตสาหกรรมผลิตยา โรงพยาบาล หรือตามครัวเรือนต่าง ๆ ในชุมชน ส่งผลให้มีการปนเปื้อนของยาในแหล่งน้ำจืด (Ternes, 1998; Carballa et al. 2004; Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, and Guwy 2009; Zhou et al. 2009) ซึ่งเป็นแหล่งน้ำดิบที่สำคัญสำหรับการใช้งานในด้านอุตสาหกรรม เกษตรกรรม และการผลิตพลังงาน รวมทั้งเป็นทรัพยากรที่จำเป็นต่อการดำรงชีวิตของทุกระบบนิเวศ (Teodosiu et al. 2018) ถ้ากรรมวิธีในการบำบัดน้ำไม่มีประสิทธิภาพมากพอที่จะทำให้น้ำสะอาดอาจส่งผลทำให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์และสัตว์ได้ ถึงแม้ว่าจะมียาปนเปื้อนในปริมาณที่น้อยก็ตามแต่ก็ทำให้เกิดการสะสมในร่างกายและเกิดผลเสียต่อสุขภาพในที่สุด (Vannini et al. 2011; Montes-Grajales, Fennix-Agudelo, and Miranda-Castro 2017; Fabbri 2015) ดังนั้นเราจึงสนใจเทคโนโลยีที่มาทำให้น้ำปนเปื้อนกลายเป็นน้ำที่ปราศจากสิ่งปนเปื้อนให้เหมาะต่อการบริโภคอุปโภค ซึ่งการดูดซับเป็นวิธีการพื้นฐานที่ง่ายที่สุดในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนเหล่านั้นโดยใช้ ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) (Delgado et al. 2019; Sellaoui et al. 2017) ซิลิกา (Silica) (Sui et al. 2019) ซีโอไลต์ (Zeolite) (Kraus et al. 2018) และวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Framework: MOFs) (Li et al. 2019) รวมทั้งถ่านชาร์ (Char) (Benedetti et al. 2019) เป็นตัวดูดซับ โดยในบรรดาตัวดูดซับที่กล่าวมาทั้งหมดถ่านกัมมันต์เหมาะที่จะนำมาใช้ในการศึกษาทำวิจัยนี้ เนื่องจากถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุของแข็งที่มีความพรุน พื้นผิวที่มีคุณสมบัติทั้งมีขั้วและไม่มีขั้วนอกจากนี้ยังมีพื้นที่ผิวในการดูดซับที่มาก ถึงแม้ว่าถ่านชาร์จะใช้พลังงานในการผลิตน้อยกว่าแต่ก็มีความสามารถในการดูดซับเพียงเล็กน้อยและวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากกว่าถ่านกัมมันต์แต่การใช้งานยังไม่เสถียรเมื่อสัมผัสกับน้ำ (Xie et al. 2020) นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ยังเป็นวัสดุที่นำไปใช้งานได้หลากหลายในกระบวนการอุตสาหกรรม เช่น ใช้ในการแยกสารรวมทั้งสามารถนำไปใช้ในการทำให้ของเหลวหรือแก๊สมีความบริสุทธิ์ขึ้น (González-García, 2018) ถ่านกัมมันต์สามารถเตรียมได้จากวัตถุดิบที่หลากหลายซึ่งวัตถุดิบที่จะนำมาผลิตถ่านกัมมันต์ได้จะต้องมีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ โดยทั่วไปจะใช้ถ่านหิน ไม้ไผ่ กะลามะพร้าว ไม้ไผ่ ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม และพอลิเมอร์ต่าง ๆ (González-García, 2018) ในบรรดาสารตั้งต้นของคาร์บอน วัสดุชีวมวลตามธรรมชาติมีความโดดเด่นในเรื่องของต้นทุนที่ต่ำและสามารถนำกลับมาใช้ได้

ใหม่ซึ่งเป็นปัจจัยหลักในการเลือกสารตั้งต้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเลือกใช้กะลามะพร้าวเป็นวัตถุดิบตั้งต้นเนื่องจากมะพร้าวเป็นพืชผลจากการเกษตรของไทย อีกทั้งยังเป็นพืชเศรษฐกิจดั้งเดิมที่มีปริมาณผลิตผลสูงในภาคใต้ของไทย ซึ่งเมื่อนำเนื้อมะพร้าวไปใช้ในการประกอบในครัวเรือนหรือนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหารแล้ว กะลามะพร้าวจึงเป็นส่วนที่เหลือจากการทำประโยชน์ที่มีปริมาณมาก โดยบางส่วนนำไปใช้ประโยชน์ในการประดิษฐ์สิ่งของ เช่น โคมไฟ กระบาย หรือเครื่องประดับต่างๆ แต่ก็ถือว่ากะลามะพร้าวยังเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร โดยวัสดุเหลือทิ้งนี้จะถูกนำมาเพิ่มมูลค่าในอีกรูปแบบหนึ่งโดยการแปรรูปเป็นถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจน (N-doped Activated Carbon)

กระบวนการเปลี่ยนวัสดุชีวมวลจากธรรมชาติเป็นตัวดูดซับแบ่งเป็นกระบวนการทางกายภาพและทางเคมี (Ahmadpour and Do, 1996) โดยกระบวนการทางกายภาพประหยัดกว่าเนื่องจากไม่มีสารเคมีตกค้างเหมือนกระบวนการทางเคมีจึงสามารถนำไปใช้งานได้ทันทีโดยไม่ต้องล้างสารเคมีที่ตกค้างออก อย่างไรก็ตามสารละลายปนเปื้อนที่มีขี้ เช่น พาราเซตามอล ไอบูโพรเฟน หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ต้องใช้ตัวดูดซับที่ผลิตจากกระบวนการทางเคมีโดยการออกซิเดชันหรือกระตุ้นด้วยสารเคมี เช่น ยูเรีย (urea) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และ โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) เพราะกระบวนการทางเคมีสามารถสร้างหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของของแข็งได้มากกว่ากระบวนการทางกายภาพ (Chiang, Huang, and Chiang 2002) และการมีหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ คาร์บอกซิล (Carboxyl: COOH) ฟีนอล (Phenol) ไฮดรอกซิล (Hydroxyl: OH) กรดแอนไฮไดรด์ (Acid Anhydride) และหมู่นิโตรเจน (Nitrogen Groups) บนพื้นผิวของคาร์บอนจะส่งผลทำให้เกิดเคมีพื้นผิว (Surface Chemical) (Miura and Morimoto, 1991; Boehm, 1994) ซึ่งพฤติกรรมการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ไม่สามารถอธิบายได้จากพื้นที่ผิวจำเพาะหรือการกระจายตัวของขนาดรูพรุนเพียงอย่างเดียว โครงสร้างรูพรุนของคาร์บอนก็เป็นตัวกำหนดความสามารถในการดูดซับ และในขณะเดียวกันหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวก็มีผลต่อการดูดซับของตัวถูกดูดซับที่มีขี้และไม่ขี้ โดยถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนเป็นการเพิ่มหมู่นิโตรเจนโดยให้อะตอมของไนโตรเจนแทรกตัวลงไปแทนที่อะตอมคาร์บอนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เพื่อเพิ่มความเป็นขี้ของพื้นผิวและจะทำให้สามารถดูดซับสารที่มีขี้ได้เพิ่มขึ้น และที่ผ่านมามีถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนก็ถูกนำไปดูดซับสารต่าง ๆ รวมถึงสารประกอบยา (Klomkliang, Do, and Nicholson 2012; Klomkliang et al. 2017; Bahamon and Vega, 2017) อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการดูดซับที่เพิ่มขึ้นบนถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนไม่สามารถบอกได้ว่ามีผลมาจากการโด๊ปด้วยไนโตรเจน (N-Doping) เพียงอย่างเดียว แต่ยังมีปัจจัยอื่นที่สามารถเป็นไปได้ เช่น การกระจายตัวของรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore Size Distribution) สำหรับการดูดซับของของไหลที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เช่นสารประกอบจำพวกยาก็มีบทบาทที่สำคัญเช่นกัน (Bahamon and Vega, 2017) โดยงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นในการศึกษาการดูดซับยาพาราเซตามอล ซึ่งเป็นหนึ่งในสารประกอบยาที่พบมากที่สุด ในสภาพแวดล้อมทางน้ำ (Gómez et al. 2007; Gracia-Lor, Sancho, and Hernández 2011) ในช่วงปี 2553-2561 มีงานทดลองบางส่วนรายงานการดูดซับพาราเซตามอลจากสารละลายในช่วงความเข้มข้น 0-500 mg/l ที่สมมูลรวมถึงจลนศาสตร์การดูดซับ (Ruiz et al. 2010; Akpotu and Moodley, 2018; Lladó et al. 2015; Mestre et al. 2011; Cabrita et al. 2010; Galhetas et al. 2014; García-Mateos et al. 2015; Marques et al. 2017) ดังนั้นผลลัพธ์ต่อไปนี้เป็นปริมาณการดูดซับของพาราเซตามอลมากที่สุด 250 mg/g บนถ่านกัม



มันต์จากถ่านหิน (Coal-Activated Carbon) ซึ่งมีพื้นผิว  $1234 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีปริมาตรรูพรุน  $0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$  โดยตัวดูดซับนี้ประกอบด้วยคาร์บอน 91 เปอร์เซ็นต์ และ ไนโตรเจน 1.01 เปอร์เซ็นต์ พบว่า จลนพลศาสตร์การดูดซับที่เหมาะสมคือสมการอัตราการดูดซับเทียมอันดับสอง (Pseudo-Second Order) อย่างไรก็ตามยังไม่มีงานทดลองที่สนใจจะศึกษาผลกระทบของหมู่ไนโตรเจนบนถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนในการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำ ดังนั้นเราจึงสนใจที่จะศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนจากกะลามะพร้าวจากการทดลองโดยใช้ต้นแบบของกระบวนการดูดซับแบบกะ (Batch Adsorption) เพื่อให้ง่าย และสะดวกในการศึกษาไอโซเทอรัมการดูดซับและคุณสมบัติการแพร่ของโมเลกุลพาราเซตามอล อีกทั้งยังใช้แบบจำลองโมเลกุลเพื่อมาช่วยอธิบายรายละเอียดเพิ่มเติมในปัจจุบันที่เราไม่สามารถควบคุมได้จากการทดลอง เช่น ขนาดของรูพรุน และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับซึ่งเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของพาราเซตามอลเช่นกัน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำในถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจน (N-doped Activated Carbon) ซึ่งได้จากกะลามะพร้าวในกระบวนการดูดซับแบบกะซึ่งแบ่งเป็นวัตถุประสงค์ย่อยได้ดังนี้

- 1) เพื่อพัฒนาความเป็นรูพรุนของถ่าน ได้แก่ การเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน โดยการกระตุ้นด้วยกระบวนการทางความร้อนโดยใช้แก๊สออกซิไดซ์คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไนโตรเจน และกระตุ้นด้วยกระบวนการทางเคมีโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
- 2) เพื่อพัฒนาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่าน โดยเพิ่มหมู่ไนโตรเจนจากการโด๊ปด้วยยูเรีย
- 3) เพื่อศึกษาความสามารถในการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำโดยใช้ถ่านที่เตรียมได้จากกระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน ในกระบวนการดูดซับแบบกะ
- 4) เพื่อศึกษาผลกระทบของขนาดรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ได้แก่ หมู่ออกซิเจนซึ่งประกอบด้วย หมู่คาร์บอกซิล ( $\text{COOH}$ ) หมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}$ ) และหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C=O}$ ) อีกประเภทคือหมู่ไนโตรเจน (N-group types) ที่ประกอบด้วย Pyrrolic (N-5) Pyridinic (N-6) และ Quaternary Nitrogen (NQ) ด้วยแบบจำลองโมเลกุลแกรนด์คาโนนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC)

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ ดังนี้

- 1) การผลิตถ่านชาร์ (Char) โดยนำกะลามะพร้าวมาเผาโดยใช้ความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) ที่อุณหภูมิ  $873 \text{ K}$  เป็นเวลา  $1 \text{ hr}$  หลังจากนั้นนำถ่านชาร์ที่เตรียมได้ไปกระตุ้นโดยใช้ความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่อุณหภูมิ  $1173 \text{ K}$  เป็นเวลา  $1 \text{ hr}$  จะได้ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon: AC) โดยในงานวิจัยจะศึกษาปัจจัยที่ผลต่อการพัฒนาความเป็นรูพรุน ได้แก่ ผลของถ่านตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจน (N-Doped Activated Carbon) ผลของอุณหภูมิที่กระตุ้นในการกระตุ้นทางเคมี และผลของอัตราส่วนของแก๊สออกซิไดซ์ระหว่าง  $\text{CO}_2$  กับ  $\text{N}_2$  ด้วยกระบวนการเตรียมถ่านต่าง ๆ ดังนี้ นำถ่านชาร์หรือถ่านกัมมันต์

มาผสมกับยูเรีย ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:1 และใช้ความร้อนภายใต้การไหลของอากาศแอร์ซีโร (Air Zero) ที่อุณหภูมิ 623 K เป็นเวลา 1 hr เพื่อที่จะทำให้มีหมู่ไนโตรเจนบนพื้นผิวของของแข็งและฝังตัวอยู่บนชั้นแกรฟีน (Graphene) ของของแข็ง หลังจากนั้นนำมาผสมกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และใช้ความร้อนภายใต้การไหลของ CO<sub>2</sub> พร้อมกับ N<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 1023 และ 1123 K เป็นเวลา 1 hr และอัตราส่วนของ CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> ในระหว่างการกระตุ้นด้วย KOH เป็นอัตราส่วนดังนี้ 0:1 1:1 และ 1:0 ซึ่งคาดว่าทำให้ความร้อนโดยใช้แก๊สออกซิไดซ์เป็น CO<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub> จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนเพิ่มขึ้นรวมถึงเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจน ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ เขียนแทนด้วย NC-a-b:c โดยที่ a หมายถึง อุณหภูมิ และ b:c หมายถึง อัตราส่วนของ CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> ในการกระตุ้นทางเคมีด้วยอัลคาไลน์ นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ เขียนแทนด้วย NAC-a-b:c

2) การดูดซับพาราเซตามอลจากสารละลายที่มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 25-2000 mg/L โดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมไว้ในข้อแรก ได้แก่ ถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ (NC-a-b:c) และถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ (NAC-a-b:c) ในกระบวนการดูดซับแบบกะ (Batch Adsorption) ที่อุณหภูมิห้อง (298 K) เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Kinetic Adsorption) โดยใช้สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order) อันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) สมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว (Homogeneous Solid Diffusion) และสมการการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle Diffusion) นอกจากนี้ยังศึกษาสมดุลการดูดซับ (Equilibrium Adsorption) ของพาราเซตามอล โดยใช้สมการแลงมัวร์ (Langmuir Equation) และสมการฟรุนดิช (Freundlich Equation)

3) การจำลองแบบมอนติคาร์โล (GCMC) ช่วยในการอธิบายกลไกการแยกของพาราเซตามอลออกจากน้ำโดยคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับจุลภาค ซึ่งจะศึกษา 3 ปัจจัย ได้แก่ ผลกระทบจากขนาดของรูพรุน โดยอ้างอิงจากขนาดรูพรุนจริงของวัสดุดูดซับที่ผลิตได้ หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่าน ได้แก่ หมู่ไนโตรเจน (N-5 N-6 N-Q) หมู่ออกซิเจน (OH COOH CO) และไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (Perfect Surface) และความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่แตกต่างกันในช่วง 25-2000 mg/L ที่อุณหภูมิ 298 K

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการศึกษา

1) เพื่อผลิตวัสดุดูดซับจากวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรได้แก่ กะลามะพร้าว ซึ่งคาดว่าจะสามารถทำให้กะลามะพร้าวมีมูลค่าที่เพิ่มมากขึ้น โดยใช้ประโยชน์เป็นวัสดุดูดซับในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆ เช่น การดูดซับพาราเซตามอล

2) สามารถนำไปใช้ในการออกแบบกระบวนการการดูดซับที่ขนาดใหญ่ขึ้นที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้งานในอุตสาหกรรม

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 วัสดุดูดซับ

กระบวนการดูดซับด้วยวัสดุดูดซับเนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่ายที่สุดในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในน้ำ โดยมีวัสดุดูดซับที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่ ซีโอไลต์ (Zeolite) ซิลิกา (Silica) วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Framework: MOFs) ถ่านชาร์ (Char) และถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) เป็นต้น

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก (ขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 nm) นิยมใช้เป็นตัวดูดซับเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีการกระจายตัวของรูพรุนน้อย มีความเสถียรในสภาวะกรด สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้สูง มีความเสถียรในสภาวะที่มีความชื้นและอุณหภูมิสูง แต่ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีพื้นผิวน้อยทำให้ไม่สามารถดูดซับได้เป็นปริมาณมาก

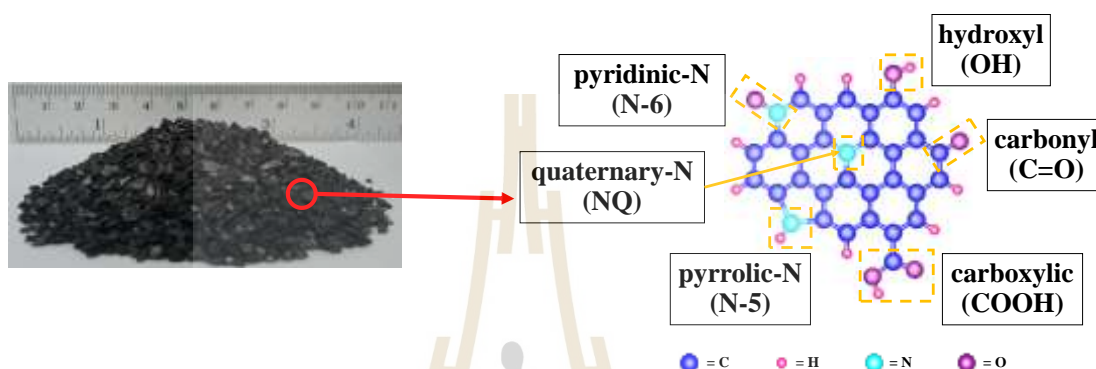
ซิลิกา (Silica) เป็นอีกวัสดุหนึ่งที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวค่อนข้างสูงและมีสมบัติเด่นคือมีขนาดรูพรุนที่สม่ำเสมอเท่ากันตลอดทั้งโครงสร้าง ขนาดของรูพรุนของซิลิกาสามารถออกแบบให้มีขนาดตามต้องการตั้งแต่ 2-30 nm อย่างไรก็ตามการนำซิลิกามาใช้สำหรับดูดซับไม่เป็นที่แพร่หลายมากนักเมื่อเทียบกับวัสดุคาร์บอน เนื่องจากวัสดุซิลิกามีพื้นที่ผิวไม่สูงมากเมื่อเทียบกับวัสดุคาร์บอน

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Framework: MOFs) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นตาข่ายทำให้มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติการกระจายตัวของรูพรุนน้อย (Uniform Pore Size) และสามารถออกแบบโครงสร้างตามการเปลี่ยนสารประกอบโลหะหรือสารอินทรีย์เพื่อเพิ่มการดูดซับสารแบบเฉพาะเจาะจงได้ ถึงแม้ MOFs มีข้อดีหลากหลายประการแต่ MOFs ส่วนใหญ่จะมีความเสถียรของโครงสร้างต่ำในสภาวะที่มีความชื้น

ถ่านชาร์ (Char) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันซึ่งถ่านชาร์ที่ได้นี้จะให้ค่าความร้อนสูงกว่าวัตถุดิบชีวมวลเริ่มต้นและไม่มีควัน มีความสามารถในการดูดซับได้เพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงจะทำการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านชาร์ได้โดยวิธีการกระตุ้นต่อไปเพื่อเปลี่ยนให้เป็นถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) เป็นวัสดุรูพรุนที่เหมาะสมใช้งานในด้านการดูดซับ เนื่องด้วยถ่านกัมมันต์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอินทรีย์วัตถุซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักโดยถูกผลิตขึ้นจากกระบวนการก่อกัมมันต์ (Activation) ทำให้ได้โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนเล็ก ๆ เกิดขึ้นบนพื้นผิวเป็นจำนวนมาก ถ่านกัมมันต์ที่ได้นี้จึงมีความสามารถในการดูดซับสูง นอกจากนี้ขนาดของรูพรุนภายในถ่านกัมมันต์ยังเป็นอีกปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ โดยรูพรุนภายในถ่านกัมมันต์มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุน 3 ขนาด ได้แก่ รูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 nm) รูพรุนขนาดกลาง (2-50 nm) และรูพรุนขนาดใหญ่ (มากกว่า 50 nm)

ถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจน (N-doped Activated Carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ชนิดหนึ่งที่มีการให้โมเลกุลของไนโตรเจนไปแทรกตัวอยู่บนพื้นผิวโดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของ Pyridinic Amine หรือ Pyrrolic เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ เนื่องจากมีแรงดึงดูดที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลของของไหลที่มีขั้ว (พาราเซตามอล) กับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับซึ่งโครงสร้างที่เป็นได้แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจน

## 2.2 กระบวนการพัฒนารูพรุนของถ่านชาร์

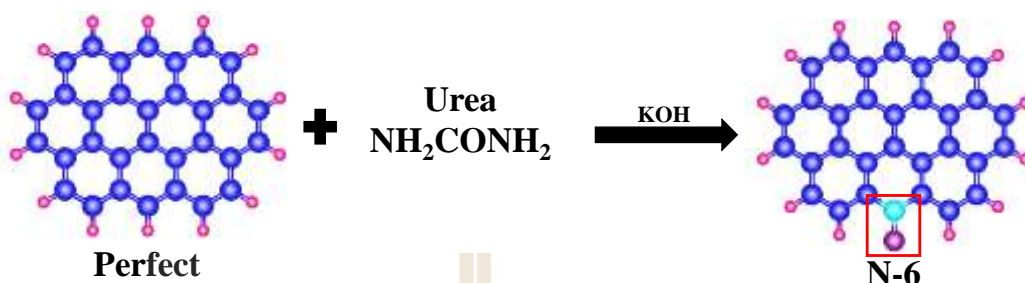
กระบวนการพัฒนาความเป็นรูพรุนของถ่านชาร์สามารถทำได้ด้วยการกระตุ้นโดยแบ่งเป็นกระบวนการกระตุ้นทางกายภาพหรือความร้อนและการกระตุ้นทางเคมี

การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical Activation) เป็นขั้นตอนการทำให้ถ่านชาร์มีพื้นที่ผิวจำเพาะ หรือปริมาตรทั้งหมดของรูเพิ่มขึ้น โดยการออกซิไดซ์ด้วยแก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) หรือไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) เป็นต้น โดยใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นค่อนข้างสูง

การกระตุ้นทางเคมี (Chemical Activation) เป็นขั้นตอนการเพิ่มคุณภาพของรูพรุนเช่นกันกับการกระตุ้นทางกายภาพ นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวได้ดีกว่ากระตุ้นทางกายภาพ โดยการนำสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นมาผสมกับถ่านตั้งต้นที่ต้องการพัฒนาแล้ว นำมาผ่านความร้อนโดยส่วนใหญ่จะนำไปผ่านกระบวนการบอโนเซชันอีกรอบ สารเคมีที่นิยมใช้ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{KOH}$ ) โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาคุณสมบัติความเป็นรูพรุนของถ่านชาร์ และปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ให้หมู่ฟังก์ชันของหมู่ไนโตรเจนเพิ่มขึ้น จึงทำการกระตุ้นทั้งสองวิธีที่กล่าวมาข้างต้น โดยเรียกว่ากระบวนการโด๊ปไนโตรเจน ซึ่งการโด๊ปไนโตรเจนบนถ่านกัมมันต์หรือวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแสดงกลไกการโด๊ปไนโตรเจนดังรูปที่ 2.2 โดยอะตอมของไนโตรเจนจะไปแทนที่อะตอมคาร์บอนบนกราฟีนออกไซด์ของถ่านกัมมันต์ ในงานวิจัยนี้โด๊ปไนโตรเจนจากอะตอมไนโตรเจนที่อยู่ในยูเรีย โดยการนำมา

ผสมในสัดส่วนที่เท่ากันหลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนและกระตุ้นด้วยแอลคาไลน์โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 2.2 กลไกการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนบนกราฟีนออกไซด์

นอกจากนี้วิธีการการโด๊ปไนโตรเจน (N-Doped) บนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนมีวิธีการสังเคราะห์หลากหลายวิธีด้วยกันแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจน

วัตถุดิบตั้งต้น	การเตรียม	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ): $V_{\text{m}}/V_{\text{t}}$ (%)	C/O/N, (wt.%)	อ้างอิง
Biomass D-glucose	Urea treatment และกระตุ้นด้วย $\text{K}_2\text{CO}_3$ ที่ 973K	2827: -	84/- /4.69	(Yue et al. 2018)
Rotten Strawberries	Hydrothermal method ที่ 453 K และกระตุ้นด้วย KOH ที่ 973K	1577: -	79/16/2. 6	(Yue et al. 2017)
Sucrose	Heating sucrose with urea, และกระตุ้นด้วย KOH ที่ 923K	2366: 0.32	-/-/6.1	(Sivadas et al. 2016)

ตารางที่ 2.1 ถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจน (ต่อ)

วัตถุดิบตั้งต้น	การเตรียม	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ): $V_m/V_t$ (%)	C/O/N, (wt.%)	อ้างอิง
Petroleum coke	Modification with 1M $HNO_3$ solution ที่ 353K	978: 0.70	84/14/1.45	(Zhang et al. 2016)
Petroleum coke	Urea-modification ด้วยอากาศ ที่ 623K และ then activation และ กระตุ้นด้วย KOH ที่ 973K	2299: -	86/-/0.29	(Bai et al. 2015)
Petroleum coke	ให้ความร้อนแก่วัตถุดิบตั้งต้น ด้วยอากาศและแอมโมเนีย 623K และ และกระตุ้น ด้วย KOH ที่ 973K	2329: -	8/-/1.01	(Yang et al. 2016)
Coal-B (commercial)	Wet oxidized ด้วย $(NH_4)_2S_2O_8$	889: 0.59	71.6/21.5/0.4	(Ruiz et al. 2010)
MCM-41	$NH_2$ -MCM-41 with reduced graphene oxide (RGO)	50.9: -	18.4/76.8/3.09	(Akpotu and Moodley, 2018)
Coffee grounds	Amoxidation by melamine ที่ 433K และ กระตุ้นด้วย KOH ที่ 873K	990: 0.82	-/-/5.1	(Liu and Huang, 2018)
N rich (31wt%) carbon	Chloroacetonitrile was mixed with trimethylsilyl imidazole และ กระตุ้นด้วย KOH ที่ 973K	2386: -	-/8.3/11.9	(Sethia and Sayari, 2015)
Indole (99.8%)	Pyrolysis of microporous polyindole ด้วย KOH ที่ 973K	1503: -	-/-/3.24	(Ren et al. 2017)
Coal-B (commercial)	กระตุ้นทางกายภาพ	1033: 0.60	85.6/1.9/0.6	(Ruiz et al. 2010)

อย่างไรก็ตามในงานวิจัยทั้งหมดที่กล่าวมายังไม่มีงานทดลองใดที่ศึกษาผลกระทบของหมู่ไนโตรเจนบนถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวที่โด๊ปไนโตรเจน (N-doped Activated Carbon) ในการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำ ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จะทำการศึกษาศักยภาพการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนจากกะลามะพร้าว (N-doped Activated Carbon) โดยจะนำกะลามะพร้าวมาเผาที่อุณหภูมิ 873 K ให้ได้ถ่านชาร์ เรียกว่ากระบวนการคาร์บอนเซชัน จากนั้นนำไปกระตุ้นภายใต้อัตราการไหลของ CO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 1173 K เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ ต่อมานำถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์ไปปรับปรุงโดยการโด๊ปไนโตรเจน (N-Doped) ด้วยยูเรียและกระตุ้นพื้นผิวด้วยเคมีคือ KOH โดยอัตราส่วนของมวล KOH ต่อถ่านกัมมันต์หรือถ่านชาร์ที่โด๊ปไนโตรเจนแล้วเป็น 2:1 ภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกันได้แก่ อุณหภูมิของการกระตุ้นที่ 1023 และ 1123 K และอัตราส่วนของแก๊สออกซิไดซ์ระหว่าง CO<sub>2</sub> กับ N<sub>2</sub> ที่ใช้กระตุ้นทางเคมี เป็น 0:1 1:1 และ 1:0 ตามลำดับ

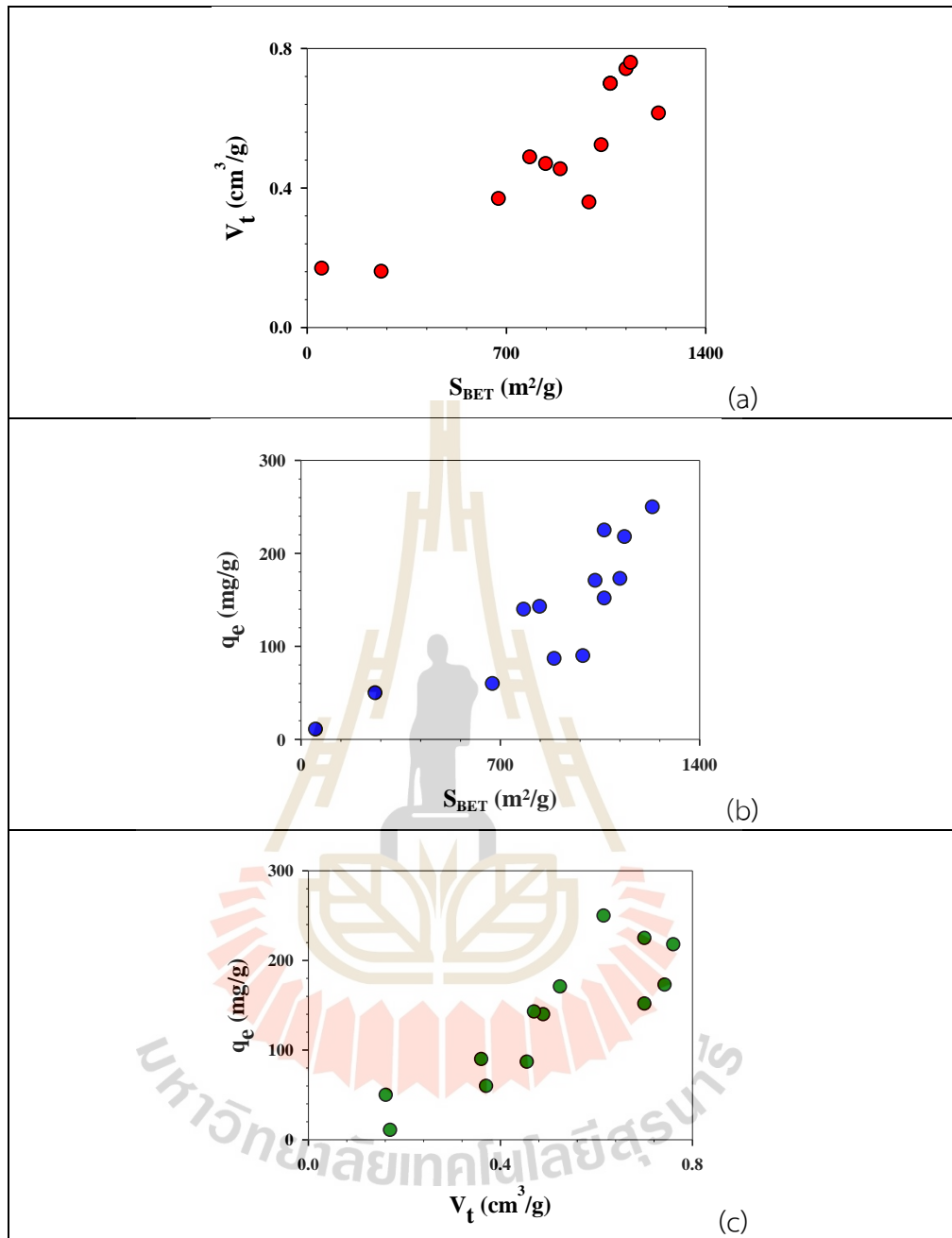
### 2.3 กระบวนการการดูดซับพาราเซตามอล

ในปัจจุบันมีปริมาณยาพาราเซตามอลจำนวนมากปนเปื้อนในน้ำซึ่งส่งผลเสียต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม โดยมีนักวิจัยหลายท่านได้ให้ความสนใจและศึกษาเทคโนโลยีในการกำจัดยาที่ปนเปื้อนในน้ำ ซึ่งบ่งชี้ไปที่กระบวนการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำ โดยงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาศักยภาพการดูดซับพาราเซตามอลจากถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากวัสดุตั้งต้นแตกต่างกันอย่างหลากหลายและให้ข้อมูลเกี่ยวกับการดูดซับพาราเซตามอลจากการทดลองดังตารางที่ 2.2 และนำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟดังรูปที่ 2.3 พบว่า พื้นผิวจำเพาะของตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.3 (a) โดยทั้งพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเป็นคุณสมบัติทางกายภาพที่ส่งผลต่อการดูดซับซึ่งเมื่อพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับของพาราเซตามอลก็จะเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.3 (b) และ (c) และปริมาณการดูดซับที่มากที่สุดคือ 250 mg/g ของตัวดูดซับที่มีพื้นผิวจำเพาะ 1234 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด 0.615 cm<sup>3</sup>/g นอกจากนี้คุณสมบัติทางเคมีของตัวดูดซับยังเป็นอีกปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับด้วย เช่น หมู่ฟังก์ชัน ซึ่งได้แก่ หมู่ไนโตรเจน และหมู่ที่มีออกซิเจนโดยสามารถทราบได้จากองค์ประกอบทางเคมีแสดงดังตารางที่ 2.2 ยกตัวอย่างเช่น ตัวดูดซับ NPK กับ Biomass-AC มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบร้อยละ 0.88 และ 0.4 โดยมวลตามลำดับ ซึ่งพบว่าตัวดูดซับ NPK สามารถดูดซับได้มากกว่า Biomass-AC ซึ่งเป็นไปได้ว่าหมู่ไนโตรเจนส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับพาราเซตามอลเพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับหมู่ออกซิเจนพิจารณาได้จากตัวดูดซับ Wood-AC กับ ACC อย่างไรก็ตามในการทดลองไม่สามารถแยกพิจารณาที่ละเอียดได้ ดังนั้นจึงนำแบบจำลองโมเลกุลมาช่วยในการอธิบายรายละเอียดการดูดซับบนของแข็งเพิ่มเติม

ตารางที่ 2.2 ปริมาณการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วง 0-500 mg/L

ตัวดูดซับ	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g): V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	C/O/N (%)	อุณหภูมิ (K): pH	q <sub>e</sub> (mg/g)	อ้างอิง
Coal-B AC	1033: 0.524	85.6/1.9/0.6	303: 5.8	171	(Ruiz et al. 2010)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Coal-B AC	889: 0.455	71.6/21.5/0.4	303: 5.8	87	(Ruiz et al. 2010)
MCM-41-G	50.9: 0.17	18.4/76.8/3.09	298: 2	10.9	(Akpotu and Moodley, 2018)
F-400 (coal)	1234: 0.615	91/-/1.01	298: 7	250	(Lladó et al. 2015)
NPK (coal)	782: 0.489	88/-/0.88	298: 7	140	(Lladó et al. 2015)
SBC (coal)	260: 0.161	41/-/1.57	298: 7	50	(Lladó et al. 2015)
commercialized AC	1065: 0.70	92.9/6.2/0.3	303: 7	151.9	(Mestre et al. 2011)
Wood-AC	1120: 0.742	-/3.6/-	303: 7	173	(Cabrita et al. 2010)
Biomass-AC	990: 0.36	85.1/8.8/0.4	298: 7	90	(García-Mateos et al. 2015)
ACC	1136: 0.76	91/9/-	303: 7	218	(Marques et al. 2017)
GAC	838: 0.47	94.8/5.2/-	303: 7	143	(Marques et al. 2017)
NS	1065: 0.70	93.2/6.8/-	303: 7	225	(Marques et al. 2017)
DD	672: 0.37	-	298: 6.5	60	(De Lima et al. 2015)





รูปที่ 2.3 ปริมาณการดูดซับพาราเซตามอลที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรรูพรุนทั้งหมดกับพื้นที่ผิวซึ่งได้มาจากข้อมูลการทดลองในตารางที่ 2.2 และพล็อตกราฟ (a) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนกับ พื้นที่ผิวจำเพาะ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับที่สถานะสมดุลในวัฏภาคของแข็งกับพื้นที่ผิวจำเพาะ และ (c) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับที่สถานะ สมดุลในวัฏภาคของแข็งกับปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน

สำหรับจลนพลศาสตร์ของการดูดซับเป็นการศึกษาเพื่อให้ทราบถึงกลไกของการดูดซับซึ่งเป็นการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารถูกดูดซับกับผิวของวัสดุดูดซับซึ่งจะทราบถึงอัตราเร็วการดูดซับโดยจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบการดูดซับได้ สมการจลนพลศาสตร์ที่นิยมใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับอย่างแพร่หลายคือ สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order) และอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) ในกระบวนการการดูดซับจำนวนโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่มาติดบนพื้นผิวของตัวดูดซับมีค่าเท่ากับปริมาณของตัวถูกดูดซับในวัฏภาคของแข็ง ( $q_t$ ) หาได้ดังสมการที่ 2.1

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V_s}{W} \quad (2.1)$$

โดยที่  $C_i, C_t$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นและที่เวลาใด ๆ ในวัฏภาคของเหลว มีหน่วยเป็น mg/L

$V_s$  คือ ปริมาตรของสารละลาย (ตัวถูกดูดซับ) มีหน่วยเป็น mL

$W$  คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ มีหน่วยเป็น mg

ค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ สามารถหาได้ดังสมการต่อไป

สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order) (Lagergren, 1898)

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.2)$$

โดยที่  $q_t, q_e$  คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลาใดๆและที่สภาวะสมดุลในวัฏภาคของแข็งตามลำดับ มีหน่วยเป็น mg/g

$k_1$  คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับของอันดับหนึ่งเทียม มีหน่วยเป็น  $\text{min}^{-1}$

จากสมการที่ 2.2 เป็นสมการเส้นตรงซึ่งเมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log(q_e - q_t)$  กับ  $t$  จะได้ความชันของกราฟคือค่า  $k_1$

สมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) (Ho and McKay, 1998)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.3)$$

โดยที่  $h$  คือ  $k_2 q_e^2$

$k_2$  คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับของสมการอันดับสองเทียม มีหน่วยเป็น  $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$

จากสมการที่ 2.3 เป็นสมการเส้นตรงซึ่งเมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{q_t}$  กับ  $t$

จะสามารถหาค่า  $q_e$  ได้จากความชันของกราฟ และหาค่า  $k_2$  ได้จากจุดตัดแกน  $y$  ของกราฟ

นอกจากการดูดซับที่ผิวของวัสดุดูดซับยังพบขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุนของวัสดุซึ่งก็มีส่วนสำคัญในขั้นตอนการดูดซับ ดังนั้นสมการที่เกี่ยวข้องกับการแพร่ภายในรูพรุนจึงเป็นอีกสมการที่ถูกนำมาใช้อธิบายการดูดซับพาราเซตามอลในงานวิจัยครั้งนี้ด้วย โดยสมการการแพร่ภายในรูพรุนที่สนใจจะศึกษามีดังนี้ สมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว (Homogeneous

Solid Diffusion Model: HSDM) (Reichenberg, 1953) และสมการการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle Diffusion) (Qiu et al. 2009)

สมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว (Homogeneous Solid Diffusion)

โดยแบบจำลองนี้ใช้อธิบายการถ่ายโอนมวลสารของวัสดุที่ต่อสัณฐานเป็นทรงกลมมีสมการดังนี้

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-D_s n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (2.4)$$

โดยที่  $q_\infty, \bar{q}$  คือ ความเข้มข้นเฉลี่ยในตัวดูดซับที่เวลาอนันต์และที่เวลาใดๆ ตามลำดับ มีหน่วยเป็น mg/g

$D_s$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ภายในรูพรุน มีหน่วยเป็น  $m^2/s$

$R$  คือ รัศมีของอนุภาคหรือวัสดุดูดซับ มีหน่วยเป็น nm

สมการการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle Diffusion)

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \quad (2.5)$$

โดยที่  $k_p$  คือ ค่าคงที่อัตราของการแพร่ภายในรูพรุน มีหน่วยเป็น  $mg \cdot (g)^{-1} \cdot (min)^{-1/2}$

$C$  คือ ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับความหนาของชั้นฟิล์ม มีหน่วยเป็น mg/g

สำหรับไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherm) หรือความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับ (Adsorbent) กับความดันที่อุณหภูมิคงที่ โดยทฤษฎีที่นิยมใช้อธิบายไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherm) ได้แก่ แลงมัวร์ (Langmuir) (Langmuir, 1918) เป็นไอโซเทิร์มที่ง่ายที่สุดและเป็นการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งการเกิดการดูดซับมาจากสมมติฐาน ดังต่อไปนี้ โมเลกุลดูดซับบนพื้นที่จำกัดของผิวตัวดูดซับ พื้นที่ของตัวดูดซับเหมาะสมกับโมเลกุลที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer) พื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะจำกัดปริมาณของโมเลกุลที่จะดูดซับ พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆ พื้นที่ของตัวดูดซับ โมเลกุลที่จะถูกดูดซับสามารถที่จะย้ายข้ามผิวหรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้จากสมมติฐานต่างๆ สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

ซึ่งสามารถเขียนอยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} \quad (2.7)$$

โดยที่  $q_m$  คือ ความสามารถสูงสุดในการดูดซับ มีหน่วยเป็น mg/g

$K_L$  คือ ค่าคงที่การดูดซับแบบชั้นเดียว มีหน่วยเป็น L/mg

จากสมการที่ 2.7 เป็นสมการเส้นตรงซึ่งเมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{q_e}$  กับ  $\frac{1}{C_e}$

จะสามารถหาค่า  $K_L$  ได้จากความชันของกราฟ และหาค่า  $q_m$  ได้จากจุดตัดแกน y ของกราฟ

ส่วนอีกทฤษฎีที่นิยมใช้เช่นกันคือ ฟรุนดิช (Freundlich) (Freundlich, 1906) ซึ่งใช้ทั้งการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ มักอธิบายการดูดซับของสารประกอบประเภทอินทรีย์และสารอนินทรีย์บนตัวดูดซับหลายประเภท นอกจากนี้ยังเป็นไอโซเทิร์มที่พัฒนาจากแลงมัวร์ที่เกิดบนผิวหน้าวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous) ซึ่งไม่เป็นเนื้อเดียว โดยที่การดูดซับบนพื้นผิวของตัวถูกดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer) และมีสมการดังต่อไปนี้

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (2.8)$$

โดยที่  $K_f$  คือ ค่าคงที่แสดงความสามารถของการดูดซับหลายชั้น มีหน่วยเป็น  $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$

$n$  คือ ค่าคงที่แสดงการขึ้นตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย

จากสมการที่ 2.8 เป็นสมการเส้นตรงซึ่งเมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log(q_e)$  กับ  $\log(C_e)$  จะสามารถหาค่า  $n$  ได้จากความชันของกราฟ และหาค่า  $K_f$  ได้จากจุดตัดแกน  $y$  ของกราฟ

ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับพาราเซตามอล โดยแสดงผลดังตารางที่ 2.3 และพบว่าสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียบเหมาะสมกับการดูดซับสารละลายพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์มากกว่าอันดับหนึ่งเทียบ

ตารางที่ 2.3 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์

ตัวดูดซับ	สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียบ			สมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียบ			อ้างอิง
	$q_e, \text{ cal}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e, \text{ cal}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^4$ ( $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ )	$R^2$	
Coal-B AC	-	-	-	171	1.00	0.998	(Ruiz et al. 2010)
( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Coal-B AC	-	-	-	81	0.54	0.996	(Ruiz et al. 2010)
MCM-41-G	8.47	1.62	0.91	-	-	-	(Akpotu and Moodley, 2018)
F-400 (coal)	-	-	-	190.1	1.52	-	(Lladó et al. 2015)
NPK (coal)	-	-	-	110.3	2.16	-	(Lladó et al. 2015)
Commercializ ed AC	-	-	-	151	0.27	0.999	(Mestre et al. 2011)

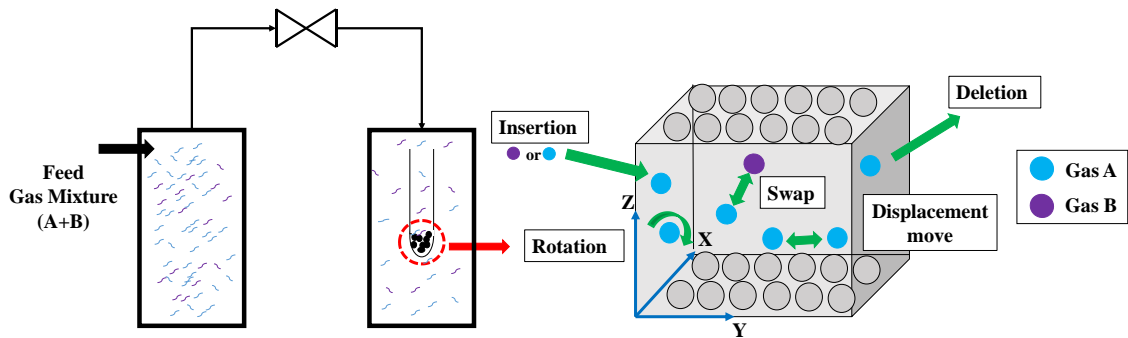
ตารางที่ 2.3 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ (ต่อ)

ตัวดูดซับ	สมการอัตราการดูดซับ อันดับหนึ่งเทียม			สมการอัตราการดูดซับอันดับ สองเทียม			อ้างอิง
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^4$ (g•(mg• min) <sup>-1</sup> )	$R^2$	
Wood-AC Commercialized	-	-	-	173	17.6	0.998	(Cabrita et al. 2010)
NS (Commercial AC)	-	-	-	217	40	0.999	(Galhetas et al. 2014)
ACC	-	-	-	222	26	0.999	(Marques et al. 2017)
GAC	-	-	-	132	1	0.999	(Marques et al. 2017)
Dende Coconut AC	58	0.081	0.93	62	1.9	0.988	(De Lima et al. 2015)

## 2.4 แบบจำลองเชิงโมเลกุล

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา มีงานวิจัยน้อยมากที่ทำการศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลจากสารละลายด้วยแบบจำลองโมเลกุล ได้แก่ Terzyk et al. (2012) ได้ทำการศึกษาแบบจำลองการดูดซับพาราเซตามอลในแท่งนาโนคาร์บอนหลายแท่งที่มีตรรกกันที่อุณหภูมิห้องโดยใช้แบบจำลองโมเลกุลไดนามิก (Molecular Dynamics Simulation, MD) พบว่าโมเลกุลของพาราเซตามอลจับตัวอยู่บนพื้นผิวชั้นนอกสุดของแท่งนาโนคาร์บอน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุลพาราเซตามอลก็จะเริ่มจับตัวอยู่บริเวณช่องว่างระหว่างแท่งกับพื้นผิวในชั้นถัดมา ต่อมา Gauden et al. (2014) ได้ศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนในการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำในรูพรุนโดยใช้แบบจำลองโมเลกุลไดนามิก (Molecular Dynamics Simulation, MD) พบว่าปริมาณการดูดซับพาราเซตามอลน้อยลงเพราะเกิดการสะสมโมเลกุลของน้ำในทางเข้าของรูพรุนเกิดการอุดตันในรูพรุน (Pore Blockage) เนื่องจากเกิดการแก่งแย่งในการดูดซับระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลกับน้ำในหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของทางเข้ารูพรุนซึ่งความแข็งแรงของพันธะระหว่างโมเลกุลน้ำกับหมู่ฟังก์ชันมากกว่าความแข็งแรงของพันธะระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลกับหมู่ฟังก์ชัน โดยการอุดตันในรูพรุนจะเห็นได้ชัดยิ่งขึ้นในรูพรุนที่มีขนาดเล็กและจะหายไปเมื่อรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเช่น รูพรุนขนาดกลาง (Mesopore Size) อย่างไรก็ตามแบบจำลอง MD นั้นไม่สามารถทราบข้อมูลสมมูลของการดูดซับ ดังนั้นการจำลองแบบแกรนด์แคนนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC) จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับ

การดูดซับความสมดุลในระดับจุลภาค ในหลายปีต่อมา Bahamon and Vega 2017 ศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลออกจากสารละลายในช่วงความเข้มข้น 0-100 mg/L บนถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิห้องซึ่งใช้ GCMC ในการจำลองถ่านกัมมันต์ขึ้นมาให้เสมือนของจริงที่ระบุเปอร์เซ็นต์ออกซิเจนพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดรูพรุน โดยปัจจัยเหล่านี้ยังไม่ได้ถูกตรวจสอบในแต่ละปัจจัยอย่างชัดเจนดังนั้นในงานวิจัยนี้ยังไม่ประสบความสำเร็จในการศึกษาผลกระทบจากปัจจัยทั้งหมดที่กล่าวมา มีเพียงปริมาณของรูพรุนทั้งหมดปัจจัยเดียวที่มีข้อมูลเพียงพอในการสรุปว่าปริมาณของรูพรุนทั้งหมดมีผลต่อการดูดซับซึ่งพบว่าปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณรูพรุนทั้งหมดเพิ่มขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลด้วยแบบจำลองโมเลกุล GCMC โดยจะจำลองโครงสร้างถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล หมู่ออกซิเจน และไม่มีหมู่ฟังก์ชัน โดยจะศึกษาความเข้มข้นของพาราเซตามอลตั้งแต่ 25-2000 mg/L เพื่อมาช่วยอธิบายรายละเอียดเพิ่มเติมว่าหมู่ฟังก์ชันมีผลอย่างไรต่อการดูดซับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลกระทบของขนาดรูพรุนด้วยการใช้แบบจำลองแกรนต์คาโนนิคอลลอนติคาร์โล (GCMC) ซึ่งนำหลักการของอุณหพลศาสตร์สถิติ (Statistical Thermodynamics) มาประยุกต์ใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับบนพื้นผิวของแข็งซึ่งจำลองมาจากการทดลองการดูดซับแก๊สของตัวดูดซับในระบบวัดปริมาตร โดยเริ่มแรกจะทำการวัดปริมาตรค่าเริ่มต้นหลังจากนั้นทำการป้อนแก๊สผสมเข้ามาที่ความดันหนึ่งแล้วแก๊สก็เริ่มเคลื่อนที่เข้าไปในภายในของตัวดูดซับและเกิดการดูดซับจนระบบเข้าสู่สมดุลก็วัดค่าปริมาตรสุดท้ายของระบบที่ความดันนั้นทำให้สามารถทราบปริมาณการดูดซับได้ โดยแบบจำลองโมเลกุล GCMC ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาแบบจำลองตัวดูดซับเป็นหลักซึ่งจะทำการจำลองรูพรุนของตัวดูดซับเป็นกล่องสี่เหลี่ยม โดยกำหนดค่าพลังงานศักย์เชิงเคมี (Chemical Potential,  $\mu$ ) ปริมาตร (Volume,  $V$ ) และอุณหภูมิ (Temperature,  $T$ ) ของระบบไว้ จากนั้นจะใช้คอมพิวเตอร์ทำการคำนวณพลังงานของระบบ เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอนุภาคหรือมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอนุภาค ระบบจะทำการคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป ถ้าพลังงานของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าต่ำกว่าระบบเดิม ระบบก็เปลี่ยนไปตามรูปแบบใหม่ (Configuration) จะทำการจำลองซ้ำๆจนกระทั่งพลังงานของระบบไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าระบบเข้าสู่สมดุล (Equilibrium) ตามสภาวะที่กำหนดให้ ระบบมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจาก 5 เหตุการณ์คือ การใส่โมเลกุลเข้าไป (Insertion) การดึงโมเลกุลออก (Deletion) การย้ายตำแหน่งของโมเลกุล (Displacement Move) การเปลี่ยนชนิดของโมเลกุล (Swap) และการหมุนของโมเลกุล (Rotation) แสดงดังรูปที่ 2.4 ในหนึ่งครั้งของการจำลองการดูดซับโดยใช้ GCMC จะประกอบด้วยทางเลือกหนึ่งในห้าของเหตุการณ์ที่จะเกิดขึ้นทั้งหมดด้วยความน่าจะเป็นที่เท่ากัน โดยในแต่ละกรณีนั้นอาจจะเพิ่มจำนวน ลดจำนวน การย้ายตำแหน่ง การเปลี่ยนชนิดโมเลกุลหรือการหมุนสำหรับโมเลกุลที่ถูกสุ่มขึ้นมา ซึ่งจำนวนครั้งในการสุ่มอาจมากถึง  $5 \times 10^7$  ครั้ง ซึ่งพิจารณาได้จากความหนาแน่นของระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลง จากนั้นก็จะสามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับเฉลี่ย และพลังงานของระบบเฉลี่ย

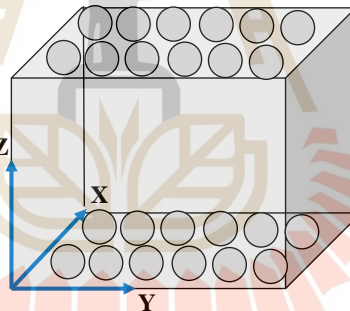


รูปที่ 2.4 ระบบของการจำลองโมเลกุล

### 2.4.1 หลักการของแบบจำลองโมเลกุล GCMC

มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) กำหนดค่า พลังงานศักย์เชิงเคมี (Chemical Potential,  $\mu$ ) ปริมาตร (Volume) และอุณหภูมิ (Temperature, T) ของระบบ จากนั้นระบบจะทำการคำนวณพลังงานเริ่มต้นของระบบไว้



รูปที่ 2.5 ระบบเริ่มต้นของแบบจำลองโมเลกุล

2) ใส่ความดันตั้งแต่ 0.1-110000 Pa เข้าไปในระบบโดยแต่ละความดันจะทำให้แก๊สเกิดการเคลื่อนที่และในระบบจริงจะเกิดการเคลื่อนที่มากมายนับไม่ถ้วน แต่ในแบบจำลองนี้เราจะสมมติให้มีการเคลื่อนที่ 10000 การเคลื่อนที่และพิจารณาที่อุณหภูมิ 298 K โดยการเคลื่อนที่ของแก๊สทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระบบมี 5 เหตุการณ์ตามที่กล่าวไว้ข้างต้น ซึ่งระบบจะทำการเลือกหนึ่งในห้าของเหตุการณ์ที่จะเกิดขึ้นทั้งหมดด้วยความน่าจะเป็นที่เท่ากันคำนวณดังสมการต่อไปนี้

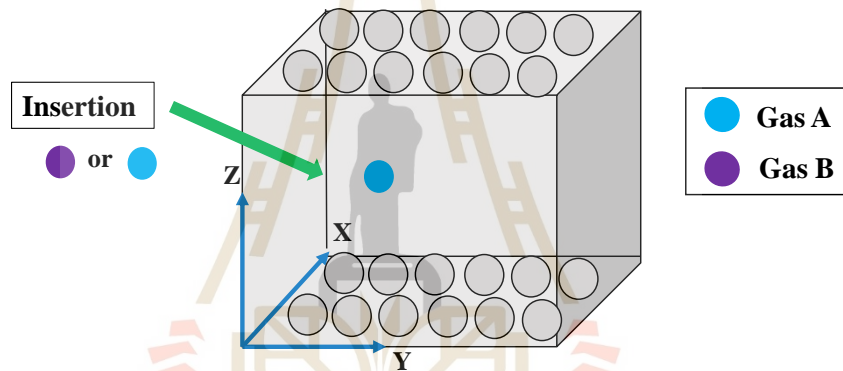
$$\text{Displacement: } P = \min \{1, \exp(-\beta(U_n - U_o))\} \quad (2.9)$$

$$\text{Insertion: } P = \min \left\{ 1, \frac{z_i V}{N_i + 1} \exp[-\beta(U_n - U_o)] \right\} \quad (2.10)$$

$$\text{Deletion: } P = \min \left\{ 1, \frac{N_i}{z_i V} \exp[-\beta(U_n - U_o)] \right\} \quad (2.11)$$

$$\text{Swap } i \rightarrow j: P = \min \left\{ 1, \frac{z_j N_i}{z_i (N_j + 1)} \exp[-\beta(U_n - U_o)] \right\} \quad (2.12)$$

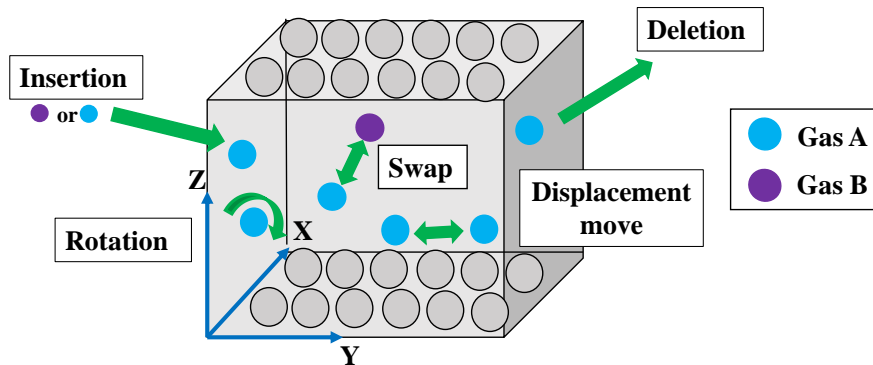
สำหรับการเคลื่อนที่ครั้งที่ 1 ของระบบเหตุการณ์ที่จะเกิดขึ้นก็คือการใส่โมเลกุลเข้าไปซึ่งเป็นโมเลกุลของแก๊สผสมที่มีองค์ประกอบเป็นแก๊ส A และ แก๊ส B โดยระบบจะทำการเลือกองค์ประกอบแก๊ส A หรือ แก๊ส B เข้าในระบบก่อนด้วยหลักการความน่าจะเป็น หลังจากนั้นระบบก็จะคำนวณพลังงานนี้ไว้ แต่สำหรับการเคลื่อนที่เหตุการณ์ต่างๆ ได้แก่ การดึงออก การย้ายตำแหน่ง การเปลี่ยนชนิดของโมเลกุล และการหมุนของโมเลกุลจะทำการเลือกโมเลกุลจากโมเลกุลที่มีอยู่ทั้งหมดภายในระบบ



รูปที่ 2.6 ระบบของแบบจำลองโมเลกุลที่การเคลื่อนที่ครั้งที่ 1

3) หลังจากนั้นก็จะพิจารณาการเคลื่อนที่ครั้งที่ 2 3 4 5 ไปจนถึงครั้งที่ 10000 โดยทุกครั้งเมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอนุภาคหรือมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอนุภาค ระบบจะทำการคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป ถ้าพลังงานของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าต่ำกว่าระบบเดิม ระบบก็เปลี่ยนไปตามรูปแบบ (Configuration) ใหม่ แต่ถ้าพลังงานที่เปลี่ยนแปลงน้อยกว่าเดิม ระบบจะยอมรับและสามารถให้โมเลกุลอยู่ตำแหน่งนี้ได้ แต่ถ้าพลังงานที่เปลี่ยนแปลงมากกว่าเดิม โปรแกรมก็จะทำการคำนวณอีกที่ว่าสามารถอยู่ตำแหน่งนั้นได้หรือไม่โดยมีความน่าจะเป็นน้อยกว่าเดิม โดยในแต่ละกรณีที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้นอาจจะเป็นการเพิ่มจำนวน ลดจำนวน การย้ายตำแหน่ง การเปลี่ยนชนิดของโมเลกุล หรือการหมุนสำหรับโมเลกุลที่ถูกสุ่มขึ้นมา โดยจะทำการจำลองซ้ำๆจนกระทั่งพลังงานของระบบไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าระบบเข้าสู่สมดุล (Equilibrium)





รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นในแบบจำลอง

4) เมื่อแต่ละความดันเข้าสู่สมดุลระบบจะทำการเก็บข้อมูลของค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความดันนั้นๆ ไว้ ซึ่งจะนำค่าต่างๆ เหล่านี้ไปวิเคราะห์กลไกการดูดซับ เช่น จำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ปริมาณการดูดซับของโมเลกุลต่อปริมาตรรูพรุน แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล แรงดึงดูดระหว่างของแข็งกับของไหล ตำแหน่งของโมเลกุลที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน การกระจายความหนาแน่นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ เป็นต้น

#### 2.4.2 การคำนวณพลังงานของการดูดซับจาก GCMC

การจำลองการดูดซับในระบบของของไหลกับของแข็งโดยใช้แบบจำลอง GCMC มีการคำนวณแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหลที่แตกต่างกันสองโมเลกุล และของไหลกับของแข็งที่กระทำต่อกัน เพื่อช่วยในการอธิบายกลไกการดูดซับของของไหลบนของแข็ง การคำนวณแรงดึงดูดระหว่างของไหลกับของไหลนั้นจะพิจารณาจากจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองโมเลกุลโดยใช้สมการของ Lennard-Jones 12 - 6 และกฎของคูลอมบ์ (Coulomb's law) (Potoff and Siepmann 2001) เพื่อคำนวณแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล แสดงดังสมการ 2.13

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}^2} \quad (2.13)$$

เมื่อ  $U_{ij}(r)$  คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับด้วยตัวเอง  
 $\sigma_{ij}$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลในระยะที่ปะทะ (Collision diameter)  
 $\varepsilon_{ij}$  คือ พลังงานของการดึงดูดระหว่างโมเลกุล  
 $r$  คือ ระยะห่างระหว่างศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสอง  
 $\varepsilon_0$  คือ ค่า Permittivity ของสุญญากาศ ( $8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J}\cdot\text{m})$ )  
 $q_i, q_j$  คือ ค่าความเป็นประจุบนโมเลกุล (Coulombic Charge)  
 สำหรับการคำนวณแรงดึงดูดระหว่างของไหลกับของแข็งนั้น ใช้สมการของ Steele 10-4-3 (Steele 1973) แสดงดังสมการ 2.14

$$U_{F-S} = 2\pi\sigma^2\varepsilon_s \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma}{Z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma}{Z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(Z+0.61\Delta)^3} \right] \quad (2.14)$$

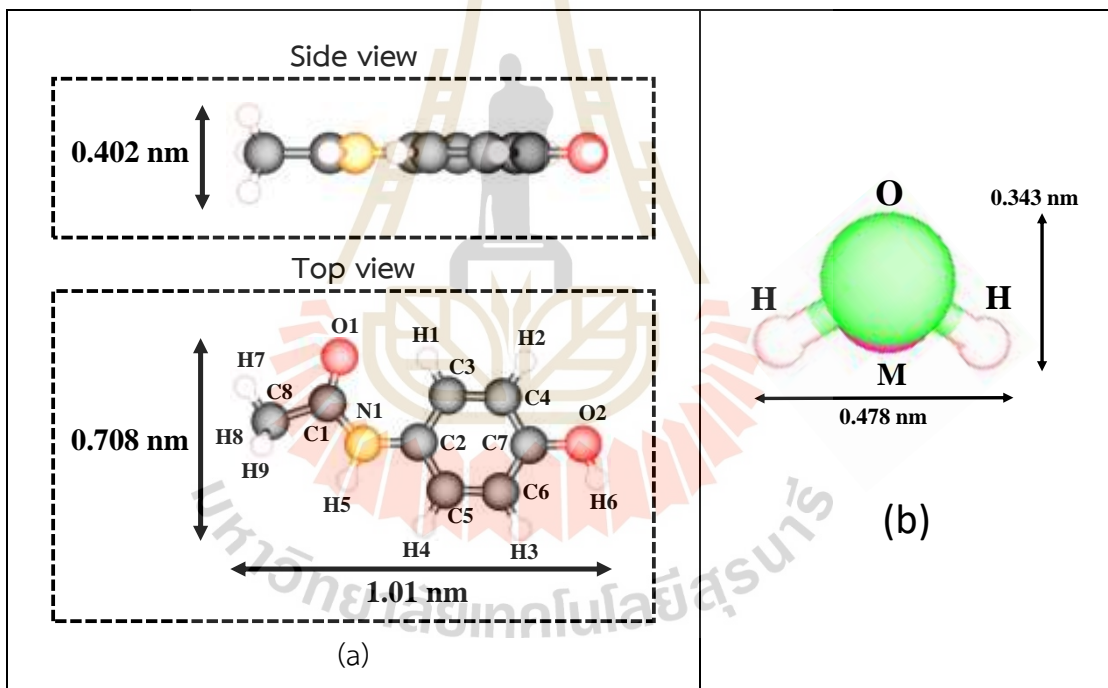
โดยที่  $\sigma, \varepsilon$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางและพลังงานในการดึงดูดระหว่างโมเลกุลกับของแข็ง

- $\Delta$  คือ พื้นที่ว่างระหว่างแกรฟีนกับระนาบฐาน (0.3354 nm)  
 $z$  คือ ระยะห่างจากตำแหน่งอะตอมของตัวดูดซับที่ตั้งฉากกับพื้นผิวของแข็ง  
 $\rho_s$  คือ ความหนาแน่นของอะตอมคาร์บอนที่อยู่ในชั้นแกรฟีน (38.2 nm<sup>-2</sup>)

สำหรับความร้อนของการดูดซับทั้งระบบ (Total Heat of Adsorption:  $U_t$ ) สามารถคำนวณได้จากผลรวมของค่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหลและค่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไหลกับของแข็ง แสดงดังสมการ 2.15

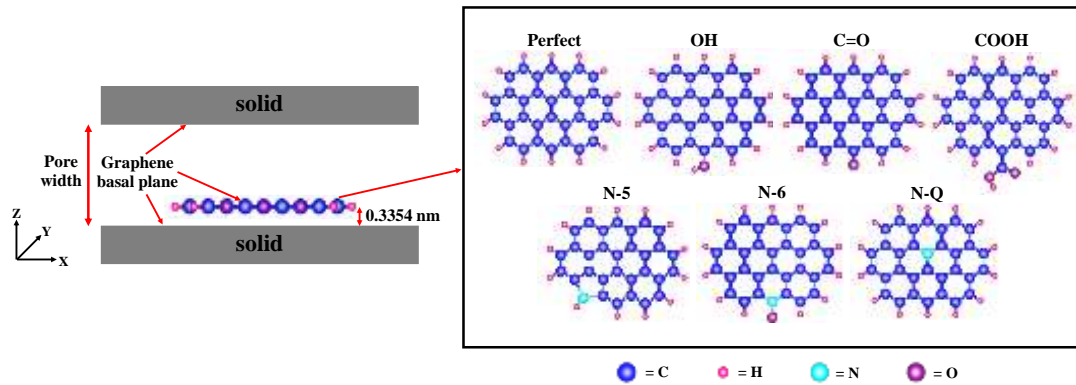
$$U_t = U_{F-S} + U_{F-F} \quad (2.15)$$

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC ในการศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำโดยใช้วัสดุดูดซับที่เป็นของแข็ง โดยแบบจำลองโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แบบจำลองโมเลกุลของของไหล (a) พาราเซตามอล และ (b) น้ำ

พื้นผิวของแข็งมีทั้งส่วนที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันและไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (Perfect surface) สร้างแบบจำลองสำหรับหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด 6 ประเภท แสดงดังรูปที่ 2.9 ได้แก่ COOH C=O OH NQ N-5 และ N-6 โดยหมู่ฟังก์ชันวางเรียงตัวขนานกับระนาบฐานของแกรฟีน (Graphene Basal Plane) ซึ่งมีระยะห่างจากระนาบฐาน 0.3354 nm



รูปที่ 2.9 ภาพจำลองมุมมองด้านข้างของรูพรุนต่างๆที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันและไม่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

ดังนั้นแรงดึงดูดระหว่างของแข็งกับโมเลกุลของของไหลสามารถคำนวณได้จากผลรวมของแรงดึงดูดโมเลกุลของพาราเซตามอลกับแกรฟีน ( $U_{PC-Gr}$ ) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับแกรฟีน ( $U_{W-Gr}$ ) แรงดึงดูดโมเลกุลของพาราเซตามอลกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของแข็ง ( $U_{PC-Fn}$ ) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของแข็ง ( $U_{W-Fn}$ ) แสดงดังสมการ 2.16 นอกจากนี้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหลทั้งสองโมเลกุลสามารถคำนวณได้จากผลรวมของแรงดึงดูดโมเลกุลของพาราเซตามอลด้วยกันเอง ( $U_{PC-PC}$ ) แรงดึงดูดโมเลกุลของพาราเซตามอลกับโมเลกุลของน้ำ ( $U_{PC-W}$ ) และแรงดึงดูดโมเลกุลของน้ำด้วยกันเอง ( $U_{W-W}$ ) แสดงดังสมการ 2.17

$$U_{F-S} = U_{PC-Gr} + U_{W-Gr} + U_{PC-Fn} + U_{W-Fn} \quad (2.16)$$

$$U_{F-S} = U_{PC-PC} + U_{W-W} + U_{PC-W} \quad (2.17)$$

นอกจากนี้ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้แก่  $q$   $\sigma$   $\epsilon$  ของอะตอมพาราเซตามอล น้ำ และหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด ที่ใช้ในการคำนวณจากคอมพิวเตอร์โดยใช้แบบจำลองโมเลกุล GCMC แสดงดังตารางที่ 2.4 และ ตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.4 พารามิเตอร์ของโมเลกุลของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในแบบจำลองโมเลกุล GCMC (Travis and Gubbins, 1999; Jorge, Schumacher and Seaton, 2002; Tenney and Lastoskie, 2006; Psarras, He, and Wilcox 2017)

หมู่ฟังก์ชัน	$q$ (e)	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
<b>C=O</b>			
C	0.5	0.34	0.2327
O	-0.5	0.31	0.6566
<b>OH</b>			
O	-0.64	0.31	0.6566
H	0.44	0.131	0.2493
<b>COOH</b>			
C	0.55	0.34	0.2327
O (=O)	-0.5	0.31	0.6566
O (-O-)	-0.58	0.31	0.6566
H	0.45	0.131	0.2493
<b>N-5</b>			
C (CN)	-0.31	0.34	0.2327
N	-0.96	0.3296	0.5019
H (NH)	0.46	0.131	0.2493
<b>NQ</b>			
C (CN)	0.37	0.34	0.2327
N	-1.17	0.3296	0.5019
<b>N-6</b>			
C (CN)	0.34	0.34	0.2327
N	-0.52	0.3296	0.5019
O (NO)	-0.47	0.31	0.6566

ตารางที่ 2.5 ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของโมเลกุลพาราเซตามอล (Paluch and Maginn, 2013) และ น้ำ (Abascal and Vega, 2005).

Atom site/fluid	x (nm)	y (nm)	z (nm)	q (e)	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
Paracetamol						
O1	-0.2529	-0.1432	-0.0001	-0.520	0.3029	0.5024
C1	-0.2617	-0.0219	-0.0001	0.520	0.3564	0.4606
N1	-0.1540	0.0631	-0.0002	-0.470	0.3297	0.8374
C2	-0.0160	0.0332	-0.0001	0.140	0.3551	0.2931
C3	0.0349	-0.0971	0	-0.115	0.3551	0.2931
C4	0.1720	-0.1182	0	-0.115	0.3551	0.2931
C5	0.0735	0.1402	-0.0001	-0.115	0.3551	0.2931
C6	0.2106	0.1188	0	-0.115	0.3551	0.2931
C7	0.2607	-0.0110	0	0.110	0.3551	0.2931
O2	0.3947	-0.0389	0.0001	-0.540	0.3154	0.6368
C8	0.3957	0.0498	0.0003	-0.270	0.3671	0.3350
H1	-0.0332	-0.1805	0	0.115	0.2420	0.1256
H2	0.2115	-0.2188	0.0001	0.115	0.2420	0.1256
H3	0.2782	0.2034	0	0.115	0.2420	0.1256
H4	0.0360	0.2419	-0.0001	0.115	0.2420	0.1256
H5	-0.1757	0.1614	-0.0002	0.330	0.0400	0.1926
H6	0.4445	0.0434	0.0001	0.430	0.0400	0.1926
H7	-0.4069	0.1110	0.0900	0.090	0.2352	0.0921
H8	-0.4055	0.1153	-0.0865	0.090	0.2352	0.0921
H9	-0.4747	-0.0246	-0.0021	0.090	0.2352	0.0921
Water						
O	0	0	0	-	0.3159	0.7746
M	-	-	-	-1.1128	-	-
H	0	0	0	0.5564	-	-

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

การวิจัยเรื่องการศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำโดยถ่านกัมมันต์ที่ได้ป็นโตรเจนผลิตจากกะลามะพร้าวทั้งการทดลองและการใช้แบบจำลองโมเลกุล มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับพาราเซตามอลที่สามารถเพิ่มความสามารถในการการดูดซับ โดยงานวิจัยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

#### 3.1 เครื่องมือและสารเคมีในการทดลอง

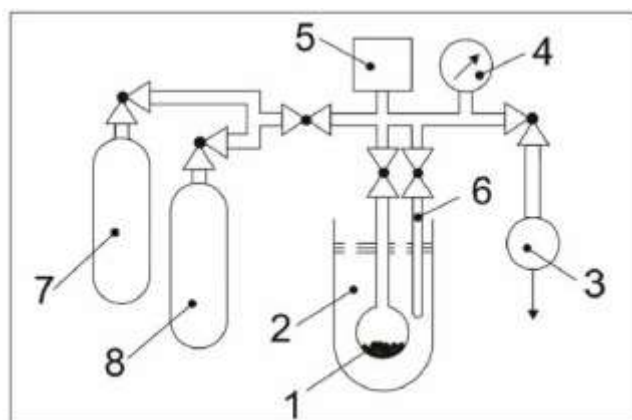
การเตรียมถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวที่ได้ป็นโตรเจน ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยขั้นตอนการเตรียมโดยกระบวนการทางกายภาพและเคมี การวิเคราะห์ต่างๆ โดยจำแนกอุปกรณ์และเครื่องมือในขั้นการเตรียมและการวิเคราะห์หลักๆดังนี้

1) เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์ ได้แก่ ชุดเครื่องมือบดย่อยละเอียด เครื่องเขย่าพร้อมชุดตะแกรงร่อน ตู้อบไล่ความชื้น และเตาเผาแบบท่อแนวนอน

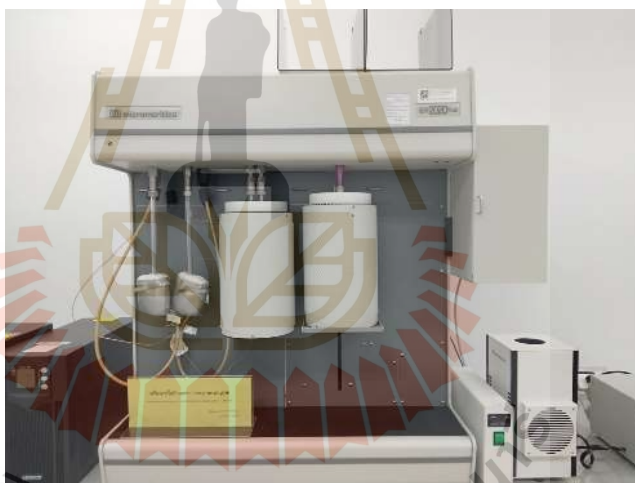
2) เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ได้แก่ เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) UV-Vis Spectrophotometer CHN/O Analyzer และเตาเผา โดยแต่ละเครื่องมือมีหลักการใช้งานคร่าวๆ ดังนี้

เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุ เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นผิวและการกระจายของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุน ในแบบต่างๆ ด้วยวิธีให้ตัวอย่างมีการดูดซับหรือคายแก๊สเพื่อวิเคราะห์หาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน พื้นที่ผิวของผงตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Volumetric gas adsorption method เช่น แก๊สไนโตรเจน แสดงดังรูปที่ 3.1 โดยแต่ละหมายเลขแสดงความหมายดังนี้

- 1) ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์
- 2) Dewar
- 3) ระบบปั๊ม สูญญากาศ
- 4) อุปกรณ์ตรวจจับอุณหภูมิและความดัน
- 5) ท่อเชิงปริมาตรแก๊ส
- 6) ท่อวัดความดันไออิมตัว
- 7) แก๊สที่ใช้ในการดูดซับ
- 8) ที่วางสำหรับวัดแก๊ส

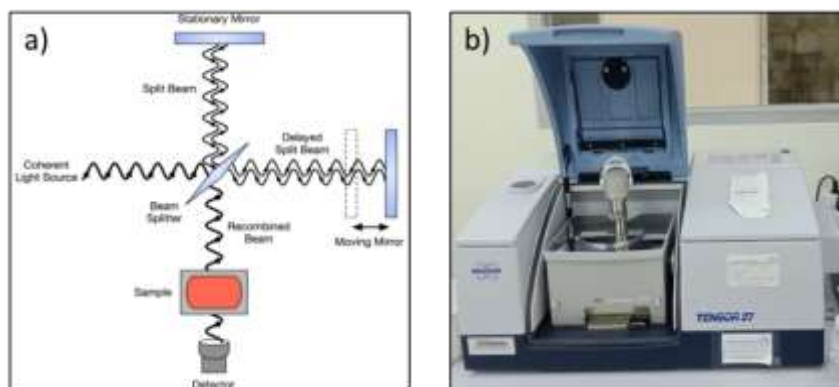


รูปที่ 3.1 ภาพแผนผังแสดงองค์ประกอบของเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของการดูดซับ (Ye et al. 2019)



รูปที่ 3.2 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุ (ยี่ห้อ/รุ่น : ASAP2020Plus)

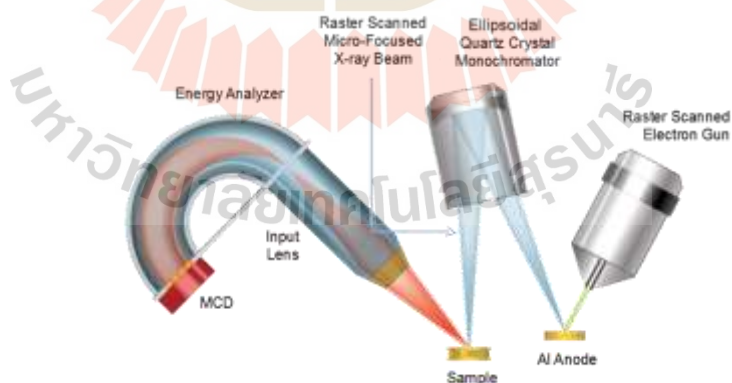
FTIR Spectrometer (Fourier transform Infrared (FTIR) Spectroscopy) ในงานวิจัยนี้ ใช้เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในวัสดุดูดซับ มีหลักการโดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ทำให้เกิดช่วงเลขคลื่น  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (nondestructive) คือไม่มีการเปลี่ยนแปลง คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวอย่างหลังการวัด นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่สะดวก ไม่ยุ่งยาก ใช้เวลาในการวัดสั้น และมีความปลอดภัยสูงสามารถวัดตัวอย่างได้ทั้งในรูปของแข็งและของเหลว



รูปที่ 3.3 a) หลักการทำงานของเครื่องมือ FTIR Spectrometer b) ลักษณะเครื่อง FTIR Spectrometer

ที่มา: [https://hmong.in.th/wiki/Fourier\\_transform\\_infrared\\_spectroscopy](https://hmong.in.th/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy)

X-ray Photoelectron Spectroscopy ใช้เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีของวัสดุดูดซับ โดยใช้แสงในย่านของ Soft X-ray เพื่อการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Core Electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้

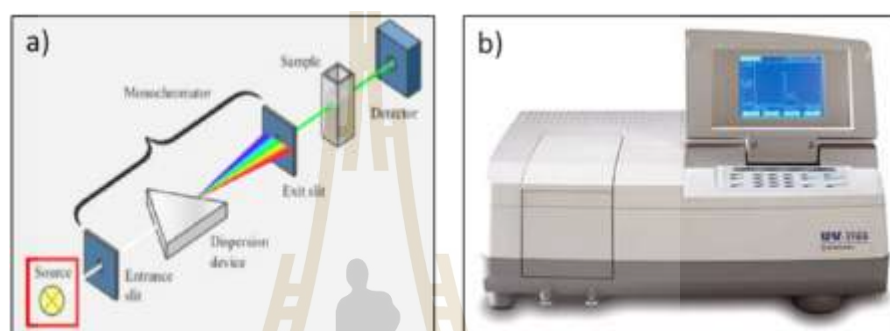


รูปที่ 3.4 หลักการทำงานเครื่องมือ XPS

ที่มา: <https://www.phi.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>



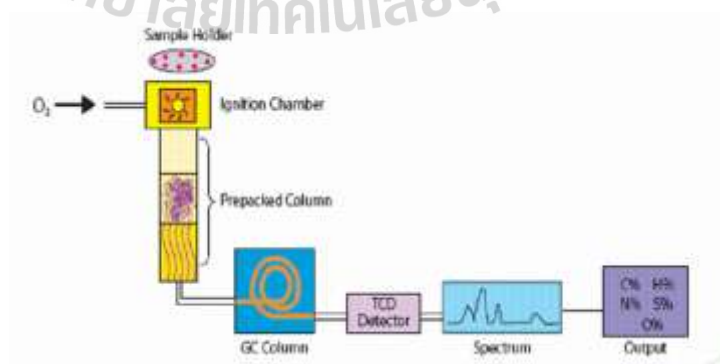
UV-Vis Spectrophotometer ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับไป โดยเครื่องมือนี้จะใช้หลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra Violet (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 nm ดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ใน ตัวอย่าง เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่างได้



รูปที่ 3.5 a) หลักการการทำงานของเครื่องมือ UV-Vis Spectrophotometer b) ลักษณะเครื่อง UV-Vis

ที่มา: [http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV\\_Vis](http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis)  
[http://mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id\\_sub=41&id=46](http://mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id_sub=41&id=46)

CHN/O Analyzer ใช้ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของตัวดูดซับ ได้แก่ คาร์บอน ไนโตรเจน ไฮโดรเจน และออกซิเจน โดยใช้เทคนิคการเผาไหม้ (Combustion)



รูปที่ 3.6 หลักการการทำงานของเครื่องมือ CHN/O Analyzer

ที่มา: <http://www.saif.iitb.ac.in/chn.html>

Horizontal Furnace (เตาเผาแบบท่อแนวนอน) ใช้ในการผลิตวัสดุคูดซับสำหรับงานวิจัยนี้



รูปที่ 3.7 Horizontal Furnace

3) แก๊สที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ชนิด N-Doped ได้แก่ Carbon Dioxide Industrial Gas ( $\text{CO}_2$  99.5%) Nitrogen Industrial Gas ( $\text{N}_2$  99.99%) และ Air Zero (21%  $\text{O}_2$  +  $\text{N}_2$  Balance Mixed Gas)

4) สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ พาราเซตามอล (Acetaminophen) ยูเรีย (Urea) และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

## 3.2 วิธีการทดลอง

การทดลองนี้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้

### 3.2.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนจากกะลามะพร้าว

ซึ่งขั้นตอนแรกนี้ได้ทำการผลิตถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจนจากกะลามะพร้าว เริ่มจากการทดลองตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมกะลามะพร้าว การทำให้เป็นถ่านชาร์ กระตุ้นถ่านชาร์ให้เป็นถ่านกัมมันต์ การปรับปรุงพื้นผิวถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์ด้วยการกระตุ้น และการวิเคราะห์คุณสมบัติต่าง ๆ ของถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปไนโตรเจน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 3.2.1.1 การเตรียมกะลามะพร้าว

นำกะลามะพร้าวซึ่งเป็นส่วนเปลือกแข็งอยู่ระหว่างเนื้อมะพร้าวและเปลือกนอกมะพร้าวมาเป็นวัตถุดิบในการเตรียมถ่านกัมมันต์ โดยการเตรียมกะลามะพร้าวมีดังนี้

1) นำกะลามะพร้าวมาบดในเครื่องบด แล้วนำมาร่อนเพื่อคัดขนาดโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 16 และ 18 (1-1.18 mm)

2) นำกะลามะพร้าวที่คัดขนาดแล้วไปอบเพื่อไล่ความชื้นอีกครั้งที่อุณหภูมิ 383 K เป็นเวลา 24 hr

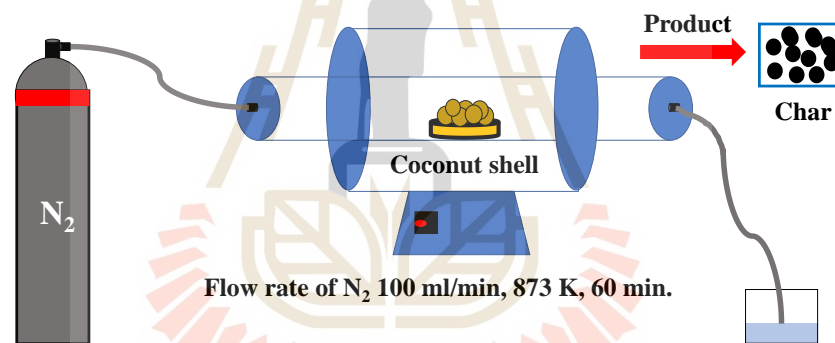
### 3.2.1.2 การเตรียมถ่านชาร์

ในการเตรียมถ่านชาร์จากกะลามะพร้าวนี้เป็นขั้นตอนการนำกะลามะพร้าวมาให้ความร้อนที่สภาพไร้อากาศในเตาเผาแบบท้อเพื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบคาร์บอนให้กับถ่านชาร์ ซึ่งนับว่าเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการเริ่มต้นการพัฒนาโครงสร้างรูพรุนเบื้องต้น โดยมีวิธีการทดลองดังนี้

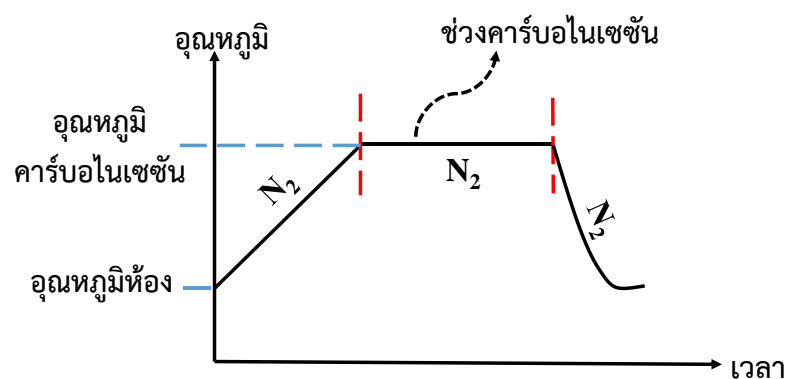
1) นำเม็ดกะลามะพร้าวประมาณ 25 g ไปให้ความร้อนในเตาเผาแบบท้อแบบนอนที่อุณหภูมิ 873 K ภายใต้บรรยากาศการไหลของ  $N_2$  ที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  เมื่อถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ต้องการ ปล่อยให้ตัวอย่างให้อยู่ที่อุณหภูมินี้ต่อไปอีกเป็นเวลา 1 hr เรียกขั้นตอนนี้ว่าคาร์บอไนเซชัน จากนั้นปิดเตาและปล่อยให้ถ่านชาร์เย็นตัวภายใต้บรรยากาศการไหลของ  $N_2$  จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิต้อง

2) เผาถ่านตามวิธีการข้อที่ 1 ซ้ำ อีก 2 ครั้ง ซึ่งจะได้ถ่านชาร์ทั้งหมดจำนวน 3 ตัวอย่าง

3) นำถ่านชาร์ที่เย็นตัวแล้วไปเก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์และใช้งานต่อ



รูปที่ 3.8 ขั้นตอนการเตรียมถ่านชาร์

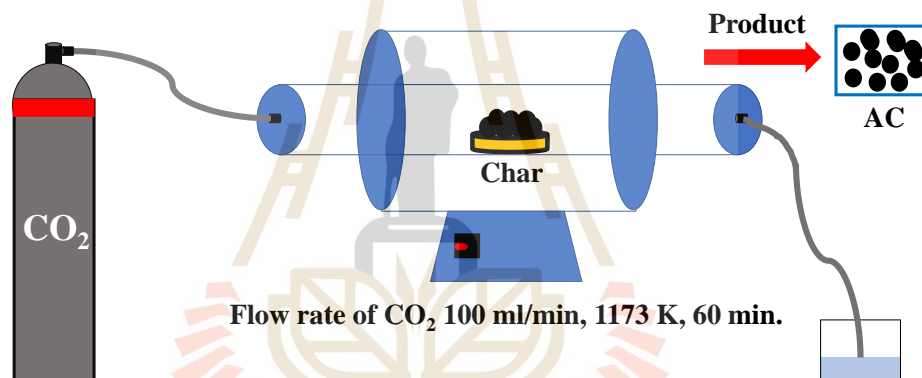


รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการคาร์บอไนเซชัน

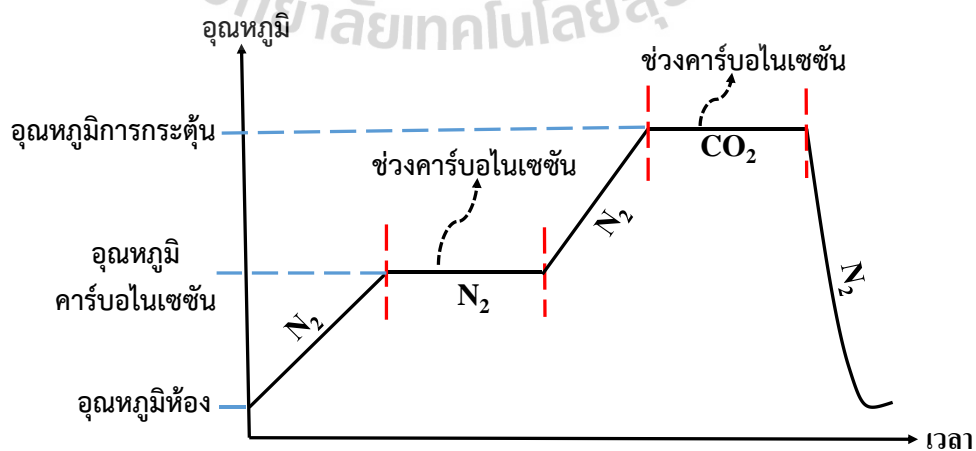
### 3.2.1.3 การกระตุ้นถ่านชาร์

ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเตาเผาแบบท่อแนวนอน โดยใช้ถ่านชาร์ที่เตรียมจากขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 1173 K โดยมีขั้นตอนการกระตุ้นดังนี้

- 1) นำถ่านชาร์น้ำหนัก 10 g ไปเผาในเตาเผาแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิ 1173 K โดยก่อนที่อุณหภูมิจะถึง 1173 K ให้เผาภายใต้บรรยากาศการไหลผ่านของ  $N_2$  ที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 2) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึงอุณหภูมิกระตุ้นที่ 1173 K เปลี่ยนการไหลผ่านของแก๊สไนโตรเจนไปเป็น  $CO_2$  โดยใช้เวลาในการกระตุ้น 1 hr
- 3) เมื่อครบกำหนดเวลาที่ต้องการแล้ว ทำการปิดเตาและเปลี่ยนการไหลผ่านของ  $CO_2$  เป็น  $N_2$  จากนั้นปล่อยให้อุณหภูมิกายในเตาเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิต้อง จึงนำถ่านกัมมันต์ที่ได้ออกจากเตาเผา แล้วนำมาเก็บไว้เพื่อไปทำการทดลองและวิเคราะห์ผลต่อไป



รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการกระตุ้นถ่านชาร์



รูปที่ 3.11 ขั้นตอนการกระตุ้น

### 3.2.1.4 การโด๊ปด้วยไนโตรเจน (Doped Nitrogen) บนถ่านชาร์

ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ ด้วยการผสมถ่านชาร์กับยูเรียแล้วนำไปกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และกระตุ้นด้วยความร้อนโดยใช้แก๊สออกซิไดซ์ คือ  $\text{CO}_2$  และ  $\text{N}_2$  ที่อัตราการไหลในอัตราส่วนที่ต่างกันที่อุณหภูมิ 1023 และ 1123 K โดยมีขั้นตอนดังนี้

1) นำถ่านชาร์ 5 g ผสมกับยูเรีย 5 g ( ในอัตราส่วน 1:1 ) ไปเผาในเตาเผาแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิ 623 K ภายใต้บรรยากาศการไหลผ่านของ  $\text{N}_2$  อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min

2) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 623 K เปลี่ยนการไหลผ่านของ  $\text{N}_2$  ไปเป็น Air Zero โดยใช้เวลาในการเผา 1 hr โดยเรียกถ่านที่ได้ว่า NC ( N-Doped Char)

3) นำ NC 5 g มาผสมกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10 g ( ในอัตราส่วน 1:2 ) แล้วเติมน้ำกลั่น 50 mL จากนั้นกวนเป็นเวลา 24 hr ที่อัตราการหมุน 350 rpm แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 393 K เป็นเวลา 24 hr

4) นำ NC ที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไปกระตุ้นในเตาเผาแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิ 1023 และ 1123 K ภายใต้บรรยากาศการไหลผ่านของแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min

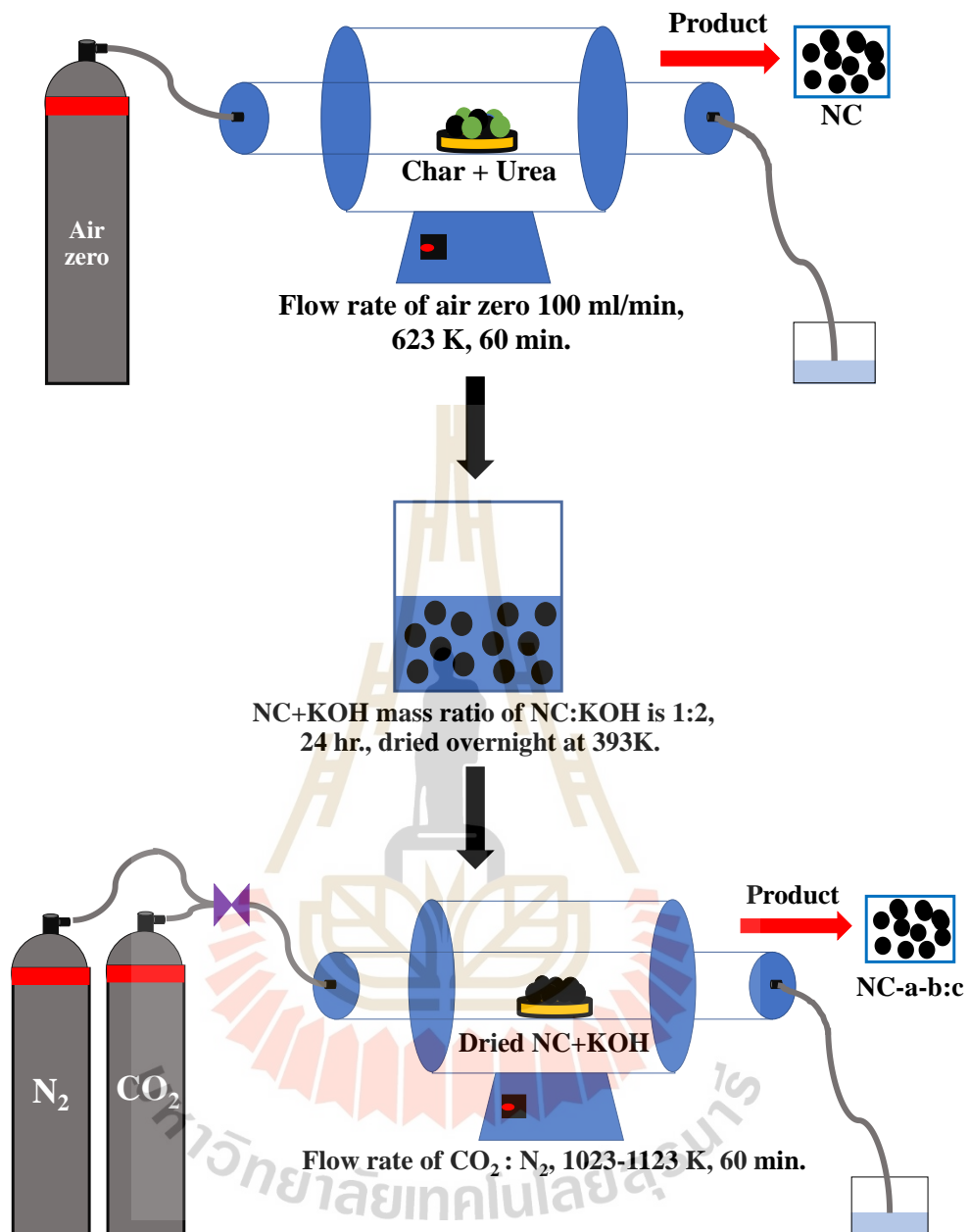
5) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึงอุณหภูมิกระตุ้นตามที่ต้องการ เปลี่ยนการไหลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สไนโตรเจนในอัตราส่วนของอัตราการไหลดังนี้ 0:1 1:1 และ 1:0 (อัตราการไหลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่ออัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน) โดยใช้เวลาในการกระตุ้น 1 hr

6) เมื่อครบกำหนดเวลาที่ต้องการแล้ว ทำการปิดเตาและเปลี่ยนการไหลผ่านเป็น  $\text{N}_2$  จากนั้นปล่อยให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งถ่านที่เตรียมได้เรียกว่า ถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ (NC-a-b:c) โดยที่ a คือ อุณหภูมิที่กระตุ้น และ b:c คือ อัตราส่วนของอัตราการไหลของ  $\text{CO}_2$ : $\text{N}_2$  เมื่อได้ NC-a-b:c แล้วเก็บไว้นำไปวิเคราะห์ต่อไป โดยในขั้นตอนนี้จะได้วัสดุชุดซึบดังนี้ NC-1023-1:1 NC-1123-0:1 NC-1123-1:1 และ NC-1123-1:0

### 3.2.1.5 การโด๊ปไนโตรเจนบนถ่านกัมมันต์

ในขั้นตอนนี้ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นถ่านตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจน โดยการผสมถ่านกัมมันต์กับยูเรียแล้วนำไปกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และกระตุ้นด้วยความร้อนโดยใช้แก๊สออกซิไดซ์ คือ  $\text{CO}_2$  และ  $\text{N}_2$  ที่อัตราการไหลในอัตราส่วนที่ต่างกันที่อุณหภูมิ 1023 และ 1123 K โดยมีขั้นตอนดังนี้

1) นำถ่านกัมมันต์ 5 g ผสมกับยูเรีย 5 g ( ในอัตราส่วน 1:1 ) ไปเผาในเตาเผาแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิ 623 K ภายใต้บรรยากาศการไหลผ่านของ  $\text{N}_2$  อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min



รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการได้ปไนโตรเจนบนถ่านชาร์

2) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 623 K เปลี่ยนการไหลผ่านของแก๊สไนโตรเจนไปเป็น Air zero โดยใช้เวลาในการเผา 1 hr โดยเรียกถ่านที่ได้ว่า NAC (N-Doped AC)

3) นำ NAC 5 g มาผสมกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10 g ( ในอัตราส่วน 1:2 ) แล้วเติมน้ำกลั่น 50 mL จากนั้นกวนเป็นเวลา 24 hr ที่อัตราการหมุน 350 rpm แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 393 K เป็นเวลา 24 hr

4) นำ NAC ที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไปกระตุ้นในเตาเผาแบบท่อแนวอนที่อุณหภูมิ 1023 และ 1123 K ภายใต้บรรยากาศการไหลผ่านของ  $N_2$  อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

5) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึงอุณหภูมิกระตุ้นตามที่ต้องการ เปลี่ยนการไหลเป็นแก๊ส  $CO_2$  และ  $N_2$  ในอัตราส่วนของอัตราการไหลดังนี้ 0:1 1:1 และ 1:0 โดยใช้เวลาในการกระตุ้น 1 hr

6) เมื่อครบกำหนดเวลาที่ต้องการแล้ว ทำการปิดเตาและเปลี่ยนการไหลผ่านเป็น  $N_2$  จากนั้นปล่อยให้อุณหภูมิภายในเตาเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่า ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปัดด้วยไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ (NAC-a-b:c) โดยที่ a คือ อุณหภูมิที่กระตุ้น และ b:c คือ อัตราส่วนของอัตราการไหลของ  $CO_2$ :  $N_2$  เมื่อได้ NAC-a-b:c แล้วเก็บไว้นำไปวิเคราะห์ต่อไป โดยในขั้นตอนนี้จะได้วัสดุชุดซัพดังนี้ NAC-1023-1:1 NAC-1123-0:1 NAC-1123-1:1 และ NAC-1123-1:0

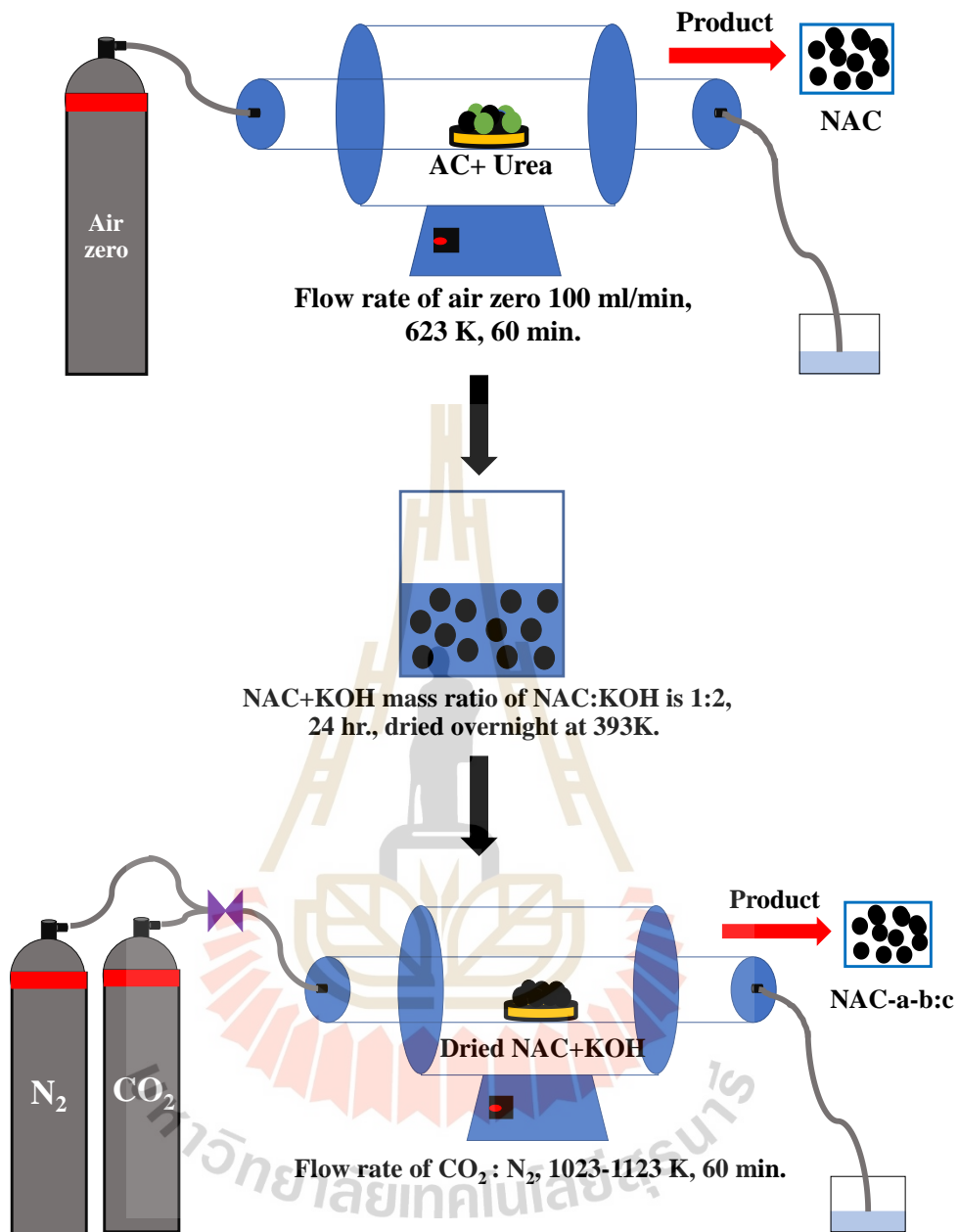
### 3.2.1.6 การวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆของวัสดุชุดซัพทั้งหมด

ในการวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆของถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปัดด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ (NC-a-b:c) และถ่านกัมมันต์ที่ได้ปัดด้วยไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ (NAC-a-b:c) โดยใช้เครื่องมือดังนี้

1) วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ NC-a-b:c และ NAC-a-b:c ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน (CHN/O Analyzer) ซึ่งอาศัยการเผาไหม้อย่างรวดเร็ว (flash combustion) เพื่อเปลี่ยนธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ในตัวอย่างไปเป็นแก๊สที่สัมพันธ์กับธาตุนั้นๆ อย่างมีสัดส่วนที่แน่นอน เช่น ธาตุไนโตรเจนจะถูกเปลี่ยนไปเป็น  $N_2$  ธาตุคาร์บอนจะถูกเปลี่ยนไปเป็น  $CO_2$  และธาตุไฮโดรเจนจะถูกเปลี่ยนเป็นไอน้ำ ( $H_2O$ ) จากนั้นจึงแยกแก๊สผสมออกจากกันเพื่อหาปริมาณแก๊สแต่ละชนิดต่อไป

2) วิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนรวมของถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ NC-a-b:c และ NAC-a-b:c ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุ (ยี่ห้อ/รุ่น :ASAP2020Plus)

3) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ NC-a-b:c และ NAC-a-b:c ด้วยเครื่อง FTIR Spectrometer และเครื่อง XPS



รูปที่ 3.13 ขั้นตอนการ Doped Nitrogen บนถ่านกัมมันต์

### 3.2.2 ศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลแบบกะ (Batch System)

ขั้นตอนนี้เป็นการนำถ่านทุก ๆ ตัวอย่างที่เตรียมได้จากขั้นตอนแรกมาทำการดูดซับพาราเซตามอล โดยศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Kinetic adsorption) และสมดุลของการดูดซับ (Equilibrium Adsorption) ที่อุณหภูมิห้อง 298 K โดยมีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราเซตามอลอยู่ในช่วง 25-2000 mg/L ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้



### 3.2.2.1 การหา Spectrum ที่เหมาะสมสำหรับสารละลายพาราเซตามอล

ในขั้นตอนนี้เป็นการหา Spectrum ที่เหมาะสมสำหรับเพื่อวัดค่าการดูดซับ (Abs) ของสารละลายพาราเซตามอลในเครื่อง UV-VIS Spectroscopy โดยมีขั้นตอนดังนี้

1) เตรียมสารละลายพาราเซตามอลความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0-100 mg/L

2) ใส่สารละลายตัวอย่างที่เตรียมไว้ในเครื่อง UV-VIS Spectroscopy เพื่อวิเคราะห์หา Spectrum ที่เหมาะสมที่จะใช้ในการวัดค่าการดูดซับของสารละลายพาราเซตามอล

### 3.2.2.2 การทำ Calibration Curve ของสารละลายพาราเซตามอล

Calibration Curve เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่าการดูดซับที่วัดได้จากเครื่อง UV-VIS Spectroscopy โดยกราฟนี้นำไปใช้การหาความเข้มข้นของสารละลายพาราเซตามอลที่เหลือจากการดูดซับ ซึ่งในการทดลองนี้มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) เตรียมสารละลายพาราเซตามอลความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0-100 mg/L

2) นำสารละลายที่เตรียมไว้ไปวัดค่าการดูดซับเพื่อนำค่าการดูดซับที่วัดได้ไปพล็อตกราฟกับความเข้มข้นของสารละลายที่นำไปวัดค่า โดยความเข้มข้นของสารละลายคือแกน X และแกน Y คือ ค่าการดูดซับ ซึ่งช่วงความเข้มข้นของสารละลายที่นำไปวัดค่าการดูดซับต้องให้ค่าการดูดซับที่อยู่ระหว่าง 0-1

3) เมื่อได้ Calibration Curve แล้วเก็บข้อมูลนี้ไว้ใช้ในการหาค่าความเข้มข้นที่เหลือจากการดูดซับในขั้นตอนต่อไป

### 3.2.2.3 การศึกษากลไกการดูดซับด้วยแบบจำลองจลนพลศาสตร์ (Kinetic Adsorption)

ในการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับนี้เพื่อให้ทราบถึงกลไกของการดูดซับซึ่งเป็นการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารละลายพาราเซตามอลและถ่านกัมมันต์ที่โด้ปไนโตรเจน แบบจำลองที่นิยมใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ดูดซับที่เกิดขึ้นมี 2 แบบคือ สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order) และอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) โดยในการทดลองนี้เป็นการหาพารามิเตอร์ของจลนพลศาสตร์ เช่น ค่าคงที่ของอัตราการดูดซับ เพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมในการอธิบายกลไกการดูดซับสารละลายพาราเซตามอล นอกจากนี้ยังศึกษาแบบจำลองการแพร่ภายในรูพรุนเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแพร่ภายในรูพรุน โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1) เตรียมสารละลายพาราเซตามอลที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 25 และ 125 mg/L จำนวนปริมาตร 5 L ต่อหนึ่งความเข้มข้น

2) นำถ่านที่เตรียมได้ทุกอย่างมาดูดซับสารละลายพาราเซตามอล

3) เตรียมวัสดุดูดซับ 40 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิดขนาด 125 mL แล้วเทสารละลายพาราเซตามอลปริมาตร 50 mL ลงในขวดรูปชมพู่และนำไปกวนที่ความเร็วรอบ 350 rpm

4) จับเวลาในการดูดซับสารละลายพาราเซตามอลดังนี้ 10 20 30 40 50 60 180 420 960 1,440 2,500 และ 3,000 min ตามลำดับ

5) เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำสารละลายพาราเซตามอลไปกรองเอาถ่านออก แล้วนำสารละลายพาราเซตามอลไปวัดค่าการดูดซับด้วยเครื่อง UV-VIS Spectroscopy เพื่อนำไปหาความเข้มข้นที่เหลือจากการดูดซับจาก Calibration Curve และเก็บข้อมูลที่ไว้เพื่อไปวิเคราะห์ต่อ

6) ทำการทดลองให้ครบทุกความเข้มข้นเริ่มต้นและถ่านทุกตัวอย่างที่เตรียมไว้โดยทำตามข้อที่ 3-5

### 3.2.2.4 การศึกษาสมดุลของการดูดซับ ( Equilibrium Adsorption )

สมดุลของการดูดซับของของเหลวสามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่เริ่มคงที่ต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ ( $q_e$ ) กับความเข้มข้นสุดท้ายที่เหลืออยู่ในสารละลายหรือความเข้มข้นที่สมดุล ( $C_e$ ) ในสภาวะความดันและอุณหภูมิคงที่ ซึ่งเรียกความสัมพันธ์นี้ว่าไอโซเทิร์มของการดูด

1) เตรียมสารละลายพาราเซตามอลที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วง 25 – 2000 mg/L แต่ละความเข้มข้นเตรียมจำนวนปริมาตร 5 L

2) นำถ่านที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนแรกมาดูดซับสารละลายพาราเซตามอล

3) เตรียมวัสดุดูดซับ 40 mg ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิดขนาด 125 mL แล้วเทสารละลายพาราเซตามอลปริมาตร 50 mL ลงในขวดรูปชมพู่และนำไปกวนที่ความเร็วรอบ 350 rpm

4) จับเวลาในการดูดซับสารละลายพาราเซตามอลดังนี้ 10 20 30 40 50 60 180 420 960 1,440 2,500 และ 3,000 min ตามลำดับ

5) เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำสารละลายพาราเซตามอลไปกรองเอาถ่านออก แล้วนำสารละลายพาราเซตามอลไปวัดค่าการดูดซับด้วยเครื่อง UV-VIS Spectroscopy เพื่อนำไปหาความเข้มข้นที่เหลือจากการดูดซับจาก Calibration Curve และเก็บข้อมูลที่ไว้เพื่อไปวิเคราะห์ต่อ

6) ทำการทดลองให้ครบทุกความเข้มข้นเริ่มต้นและถ่านทุกตัวอย่างที่เตรียมไว้โดยทำตามข้อที่ 3-5

### 3.2.3 การใช้แบบจำลองโมเลกุลแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC โดยจะใช้ภาษา Fortran ในการเขียนโค้ดสำหรับการคำนวณปริมาณต่าง ๆ ด้วยซูเปอร์คอมพิวเตอร์ ซึ่งในแบบจำลองนี้จำลองของแข็งเป็นแผ่นแกรไฟต์ที่มีความยาวจำกัดสองด้านวางคู่ขนานกันบนล่างเป็นแบบร่อง (Graphitic Slit-pore) แสดงดังรูปที่ 2.9 ในระบบการใช้แบบจำลอง GCMC กำหนดความยาวของขอบเขตการศึกษา แกน X และ Y (ระนาบฐาน: Basal Plane) เท่ากับ 10 nm และกำหนดแกน Z เป็นความกว้างของขนาดรูพรุน โดยจะศึกษาผลของความเข้มข้นที่แตกต่างกันได้แก่ 25 125 1000 และ 2000 mg/L ขนาดของรูพรุนซึ่งจะอ้างอิงจากขนาดรูพรุนของวัสดุดูดซับที่ผลิตได้โดยทำการจำลองระบบให้มีขนาดรูพรุนที่แตกต่างกันในช่วง 0.61 ถึง 6 nm นอกจากนี้หมู่มุมฟังก์ชันของของแข็งก็เป็นอีกปัจจัยที่จะศึกษาถึงผลกระทบต่อ การดูดซับพาราเซตามอล โดยสร้างแบบจำลองสำหรับหมู่มุมฟังก์ชัน

ทั้งหมด 6 ประเภท แสดงดังรูปที่ 3.18 ได้แก่ COOH C=O OH NQ N-5 และ N-6 เป็นหมู่ฟังก์ชันหลัก ๆ ที่พบบนถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ NC-a-b:c และ NAC-a-b:c

### 3.2.3.1 ขั้นตอนการดำเนินการรัน GCMC

1) สร้างไฟล์เตอร์สำหรับใช้ GCMC ในการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ ภายในไฟล์เตอร์จะประกอบด้วยไฟล์ NIKO.f90 input.txt para1.txt TIP4P2005.txt และ soli.txt โดยแต่ละไฟล์อธิบายได้ดังนี้

ไฟล์ NIKO.f90 เป็นโค้ดคำสั่งที่ใช้ในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการตามหลักการของ GCMC เพื่อนำไปวิเคราะห์การดูดซับพาราเซตามอล เขียนโดยใช้ภาษา Fortran



```

program MultiSiteMixture2D

implicit none

!*****
!   DECLARATION OF VARIABLE
!*****

! INTEGERS
integer(8) :: i, j, k, N, DispMove
integer(8), dimension(10) :: Ni
integer(8) :: iComp, NComp
integer(8) :: Natoms, Natomfn

integer(8) :: NCycle
integer(8), dimension(10) :: NMove, NAccpt

integer(8) :: iEqui, iSamp
integer(8) :: NumProp
integer(8), dimension(10) :: NumSites, NumAtoms
integer(8), dimension(10) :: NumChSites, NumCh
integer(8), dimension(100) :: is1
integer(8), dimension(100) :: is2

```

รูปที่ 3.14 ตัวอย่างไฟล์ NIKO.f90

ไฟล์ input.txt เป็นไฟล์ที่ป้อนข้อมูลอุณหภูมิ ความดัน ขนาดของรูพรุน ความเข้มข้นของสารละลาย รวมถึงข้อมูลของโมเลกุลของของไหลที่ต้องใช้ในการคำนวณตามหลักการ GCMC

```

input - Notepad
File Edit Format View Help
para1.txt           !Parameters file
TIP4P2005.txt
output.txt          !Output file
plot.txt            !Plotting file
position.txt        !x,y,z position
localdens.txt       !local density distribution
plotComp.txt        !Plotting file
soli.txt
!!!
2                   !Which Program (1 - NVT, 2 - GCMC)
298.0               !Temperature in K
0.1
1
5                   ! pressure [Pa]
10
50

```

รูปที่ 3.15 ตัวอย่างไฟล์ input.txt

ไฟล์ para1.txt เป็นไฟล์ที่ระบุค่า  $q\sigma\epsilon$  ตำแหน่ง x y z ของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบโมเลกุลพาราเซตามอล (Site Position) และ ตำแหน่ง x y z ของประจุของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบโมเลกุลพาราเซตามอล (Charge Position)

```

para1 - Notepad
File Edit Format View Help
!Fluid
151.163             !Molecular Weight in g/mol
20                  !Number of atoms type
20                  !Number of Sites
2.960 105.76        ! O1
3.750 52.88         ! C1
3.250 85.62         ! N1
3.550 35.25         ! C2
3.550 35.25         ! C3
3.550 35.25         ! C4
3.550 35.25         ! C5
3.550 35.25         ! C6
3.550 35.25         ! C7
3.070 85.62         ! O2
3.500 33.24         ! C8
2.420 15.11         ! H1
2.420 15.11         ! H2
2.420 15.11         ! H3
2.420 15.11         ! H4
0.000 0.00         ! H5
0.000 0.00         ! H6
2.500 15.11         ! H7
2.500 15.11         ! H8
2.500 15.11         ! H9

```

รูปที่ 3.16 ตัวอย่างไฟล์ para1.Text

ไฟล์ TIP4P2005.txt เป็นไฟล์ที่ระบุค่า  $q \sigma \epsilon$  Sites Position และ Charge Position ของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของโมเลกุลน้ำ

```

TIP4P2005 - Notepad
File Edit Format View Help
|Fluid
18.01528                               !Molecular Weight in g/mol
1                                       !Number of atoms type
1                                       !Number of Sites
3.1589 93.20                           !O, Sigma in A and WellDepth in K for H2O
|Sites Position
1      0.00      0.00      0.00
0      0.00      0.00      0.00
2
3                                       !Number of charges type
-1.1128                                !Number of sites charge
0.5564                                  !M, Charge
8.85430E-12                             !H, Charge
|Charge Position
2      -0.75695   -0.58588   0.00
1      0.00       -0.1546    0.00
2      0.75695   -0.58588   0.00
0      0.00       0.00      0.00
!
!The permittivity of free space in C2J-1m-1

```

รูปที่ 3.17 ตัวอย่างไฟล์ TIP4P2005.Text

ไฟล์ soli.txt เป็นไฟล์ที่ระบุค่า  $q \sigma \epsilon$  Sites Position ของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างหมู่มงกต่าง ๆ

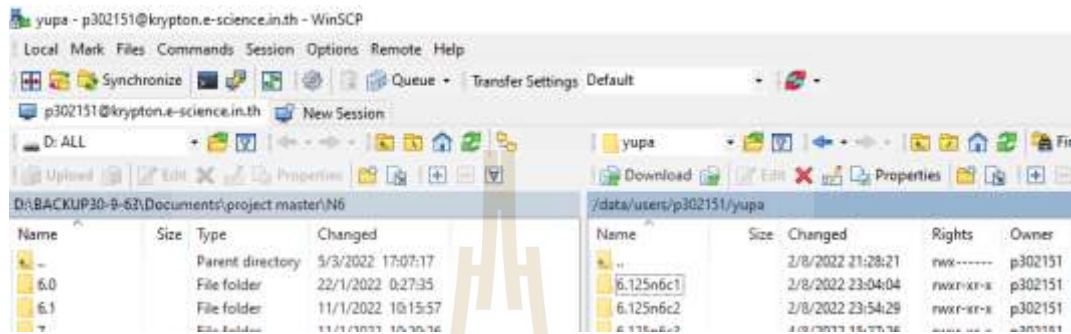
```

soli - Notepad
File Edit Format View Help
42
1      47.96      51      3.354      3.4      28      0
2      52.88      51      3.354      3.4      28      0
3      51.65      51.71    3.354      3.4      28      0
4      54.11      51.71    3.354      3.4      28      0
5      46.73      53.13    3.354      3.4      28      0
6      49.19      53.13    3.354      3.4      28      0
7      51.65      53.13    3.354      3.4      28      0
8      54.11      53.13    3.354      3.4      28      0
9      45.5       53.84    3.354      3.4      28      0
10     47.96      53.84    3.354      3.4      28      0
11     50.42      53.84    3.354      3.4      28      0
12     52.88      53.84    3.354      3.4      28      0
13     55.34      53.84    3.354      3.4      28      0
14     45.5       55.26    3.354      3.4      28      0
15     47.96      55.26    3.354      3.4      28      0
16     50.42      55.26    3.354      3.4      28      0
17     52.88      55.26    3.354      3.4      28      0
18     55.34      55.26    3.354      3.4      28      0

```

รูปที่ 3.18 ตัวอย่างไฟล์ soli.Text

2) งานวิจัยนี้จะคำนวณโดยใช้ซูเปอร์คอมพิวเตอร์จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ โยโปรแกรม WinSCP ในการถ่ายโอนข้อมูลจากคอมพิวเตอร์ทั่วไปกับซูเปอร์คอมพิวเตอร์จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ เมื่อสร้างไฟล์ที่กล่าวข้างต้นเรียบร้อยแล้วก็ถ่ายโอนข้อมูลไปที่ซูเปอร์คอมพิวเตอร์




รูปที่ 3.19 ตัวอย่างหน้าโปรแกรม WinSCP

3) หลังจากถ่ายโอนข้อมูลเรียบร้อยแล้วจะใช้โปรแกรม PuTTY ในการเขียนคำสั่งให้รันการคำนวณตามหลักการ GCMC

```
[c2921r22@krypton ~]$ cd 10A25N6
[c2921r22@krypton 10A25N6]$ ls
input.txt NIKO.f90 paral.txt soli.txt TIP4P2005.txt z.job
[c2921r22@krypton 10A25N6]$ ifort -O3 -o run_program NIKO.f90
[c2921r22@krypton 10A25N6]$ qsub z.job
81480.krypton.e-science.in.th
```

รูปที่ 3.20 ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ผ่านโปรแกรม PuTTY

4) เมื่อซูเปอร์คอมพิวเตอร์เริ่มคำนวณ จะแสดงผลในไฟล์ต่าง ๆ ได้แก่ plot.txt plotComp.txt position.txt localdens.txt แสดงดังรูปที่ 3.25

/data/users/p302151/yupa/6.125n6c1		
Name	Size	Changed
		3/8/2022 18:10:33
error	0 KB	2/8/2022 21:31:40
input.txt	1 KB	2/8/2022 21:22:20
localdens.txt	49 KB	2/8/2022 23:04:01
NIKO.f90	187 KB	4/3/2022 16:11:39
output	3 KB	2/8/2022 21:32:17
output.txt	1 KB	2/8/2022 21:32:17
para1.txt	4 KB	22/12/2021 15:07:29
plot.txt	4 KB	2/8/2022 23:04:01
plotComp.txt	6 KB	2/8/2022 23:04:01
position.txt	1,544 KB	2/8/2022 23:04:01
run_program	1,143 KB	2/8/2022 21:31:07
solli.txt	2 KB	10/2/2022 18:12:24
TIP4P2005.txt	1 KB	22/12/2021 14:28:15
zjob	1 KB	14/2/2022 0:48:30

รูปที่ 3.21 ไฟล์ที่แสดงผลการการคำนวณจาก GCMC

โดยขั้นตอนการคำนวณตามหลักการของ GCMC แสดงดังแผนผังในรูปที่ 3.26 ซึ่งอธิบายรายละเอียดได้ดังนี้

1) ป้อนค่าปริมาตร (Volume,  $V$ ) และอุณหภูมิ (Temperature,  $T$ ) ของระบบ และค่าพลังงานศักย์เชิงเคมี (Chemical Potential,  $\mu$ ) โดยได้จากการนำความดัน ( $P$ ) มาคำนวณ จากนั้นระบบจะทำการคำนวณพลังงานเริ่มต้นของระบบไว้

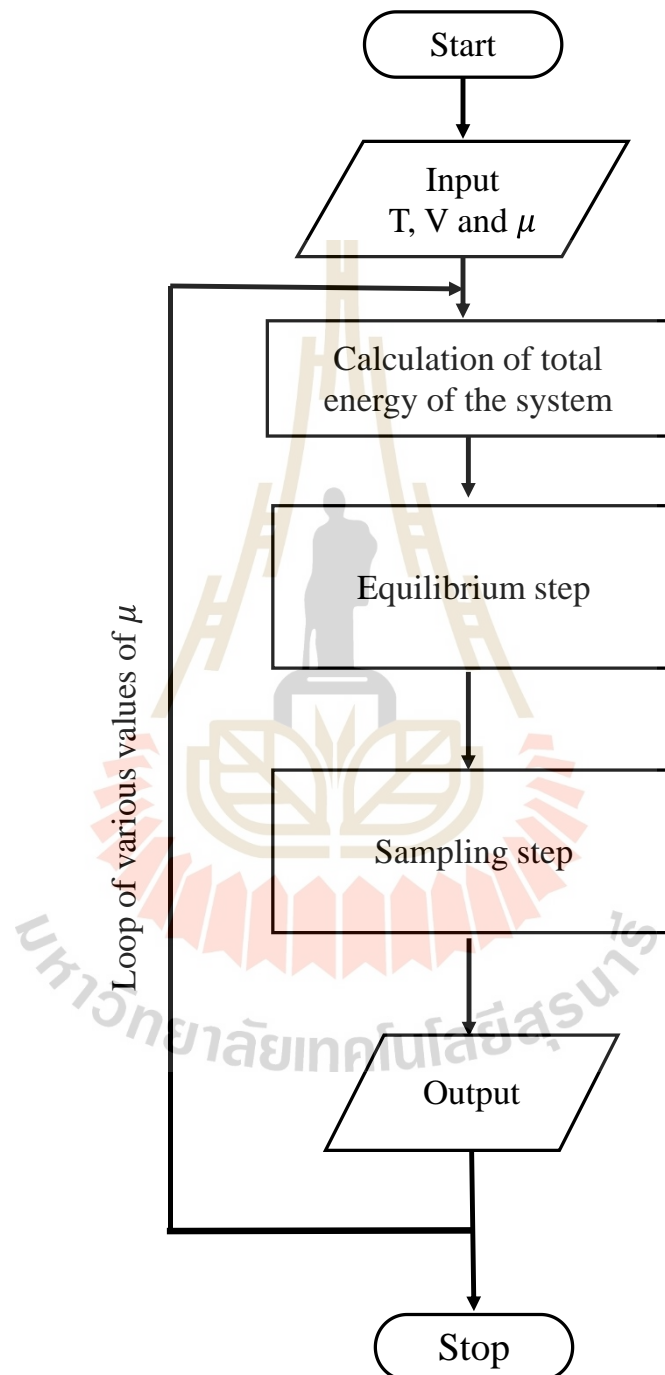
2) คำนวณพลังงานของระบบในตอนเริ่มต้นไว้ โดยจำกัดให้  $T$  และ  $V$  เป็นค่าคงที่ และ  $\mu$  โดยกำหนดค่าที่แตกต่างกัน

3) หลังจากนั้นเข้าสู่ Equilibrium Step ซึ่งแก๊สเกิดการเคลื่อนที่และในระบบจริงจะเกิดการเคลื่อนที่มากมายนับไม่ถ้วน โดยการเคลื่อนที่ของแก๊สทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระบบมี 5 เหตุการณ์ตามที่กล่าวไว้ดังหัวข้อ 2.4 ดังนั้นจึงต้องกำหนดจำนวนรอบของการเคลื่อนที่ (Number of Cycles) ที่มากเพียงพอที่จะให้พลังงานของระบบไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเข้าสู่สมดุล (Equilibrium) โดยในแต่ละการเคลื่อนที่จะใช้หลักการความน่าจะเป็นในการตัดสินใจว่าจะยอมรับค่าพลังงานที่การเคลื่อนที่นั้นหรือไม่ถ้าไม่ก็จะคำนวณใหม่แต่ถ้ายอมรับก็จะคำนวณการเคลื่อนที่ถัดไปซึ่งจะทำการจำลองซ้ำๆจนครบตามจำนวนรอบการเคลื่อนที่ที่กำหนดไว้ เมื่อระบบเข้าสู่สมดุลแล้วจะคำนวณพลังงานทั้งหมดของอนุภาคหรือโมเลกุลที่ถูกเลือกไว้

4) หลังจากนั้นเข้าสู่ Sampling Step โดยเป็นขั้นตอนการสุ่มตัวอย่างที่ได้จากการเข้าสู่สมดุลมาคำนวณพลังงานเฉลี่ยเพื่อนำค่าเหล่านี้มาคำนวณค่าพารามิเตอร์ที่สนใจ ได้แก่ ความสามารถในการดูดซับ ตำแหน่งการดูดซับสำหรับการสร้าง Snapshot และค่าพลังงานในการดึงดูดเป็นต้น

5) แสดงผลข้อมูลที่ต้องการในไฟล์ต่าง ๆ ได้แก่ plot.txt plotComp.txt position.txt localdens.txt

6) เปลี่ยนค่า  $\mu$  ใหม่และทำซ้ำในข้อ 3.2.11.4.2 - 3.2.11.4.5 จนกว่าจะถึงค่า  $\mu$  สุดท้ายที่ป้อนเข้าระบบ โดย  $\mu$  ที่ป้อนเข้าสู่ระบบได้จากนำความดันมาคำนวณจาก Equation of State



รูปที่ 3.22 แผนผังการดำเนินงานตามหลักการ GCMC



## บทที่ 4

### วิเคราะห์และอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจน จัดเตรียมโดยการนำกะลามะพร้าวที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรมาแปรสภาพเป็นถ่านชาร์ด้วยกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน และทำการพัฒนาคุณสมบัติของถ่านชาร์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับโดยการกระตุ้นทางความร้อนและเคมี ซึ่งในบทนี้จะนำเสนอผลการวิเคราะห์ในส่วนของการทดลองทั้งหมด ซึ่งประกอบด้วยสมบัติของถ่านทุก ๆ ตัวอย่าง ได้แก่ ถ่านชาร์ (Char) และถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจนทั้งจากถ่านตั้งต้นที่เป็นถ่านชาร์ (NC-a-b:c) และถ่านกัมมันต์ (NAC-a-b:c) ผลการดูดซับของพาราเซตามอลของถ่านทุกตัวอย่างเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับพาราเซตามอล ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ( $S_{BET}$ ) ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน ( $V_t$ ) และ หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลโดยใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนต์คาโนนิคอลลมอนติคาร์โล (GCMC) เพื่อช่วยการอธิบายกลไกการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำโดยคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับจุลภาค ซึ่งจะศึกษา 3 ปัจจัย คือ ผลกระทบจากขนาดรูพรุนทั้งรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง (0.6-6 nm) หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่าน ได้แก่ หมู่ไนโตรเจน (N-5 N-6 NQ) หมู่ที่มีออกซิเจน (OH COOH C=O) และไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (Perfect Surface) ที่อุณหภูมิ 298 K และความเข้มข้นของพาราเซตามอล คือ 25 125 1000 และ 2000 mg/L

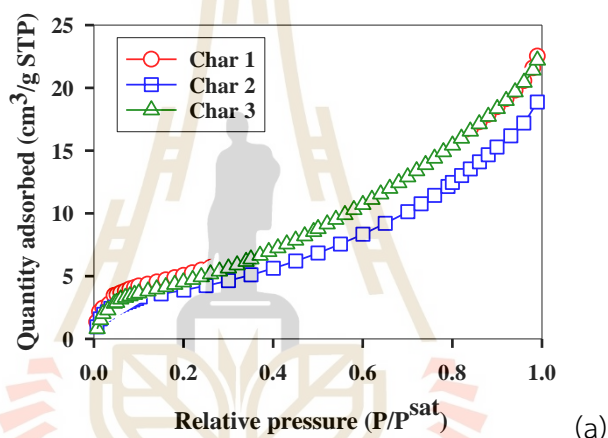
#### 4.1 ถ่านชาร์

ถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำกะลามะพร้าวมาคาร์บอนไนเซชันโดยเป็นกระบวนการที่เริ่มสร้างโครงสร้างของรูพรุน และใช้สถานะในการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 873 K เวลา 1 hr ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน ซึ่งถ่านชาร์ที่ผลิตได้จะนำไปเป็นถ่านตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์และถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจน ดังนั้นในการเตรียมถ่านชาร์หนึ่งชุดไม่เพียงพอต่อการใช้งาน จึงเตรียมถ่านชาร์ทั้งหมด 3 ชุด ได้แก่ Char1 Char2 และ Char3 โดยมีขั้นตอนและสถานะในการเตรียมเหมือนกันทุกประการเพื่อศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของถ่านชาร์ทุกตัวอย่าง

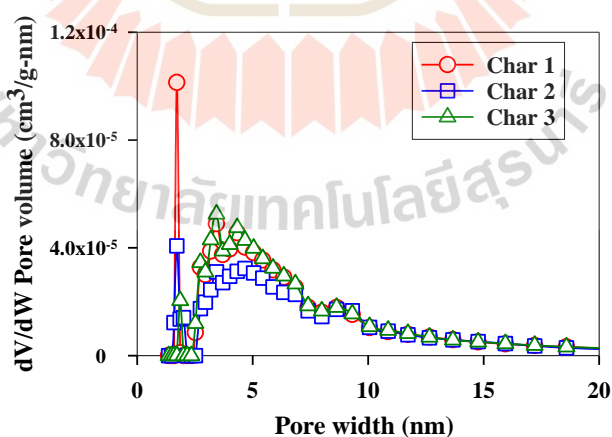
##### 4.1.1 สมบัติของถ่านชาร์

สำหรับองค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O) แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าถ่านชาร์ทั้งหมดมีองค์ประกอบทางเคมีที่คล้ายคลึงกันโดยส่วนใหญ่ประกอบด้วยคาร์บอนในปริมาณ 73 - 82 wt. % ตามด้วยออกซิเจน 15-24 wt. % และไฮโดรเจน 2.4 wt. % ตามลำดับ นอกจากนี้ถ่านชาร์ทั้งหมดมีไนโตรเจนน้อยมากซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0.01-0.06 wt. %

สำหรับคุณสมบัติรูพรุนของ Char1 Char2 และ Char3 วิเคราะห์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน ได้ผลดังรูปที่ 4.1(a) ไอโซเทิร์มของถ่านชาร์ทั้งหมดมีลักษณะการดูดซับเป็นแบบ II ตาม IUPAC จากไอโซเทิร์มจะเห็นได้ว่าในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับเส้นกราฟจะเว้าเข้าหาแกน  $p/p^{sat}$  แสดงถึงการเติมเต็มในรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore: < 2 nm) และการดูดซับแบบขั้นเดียว จากนั้นที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับหลายชั้นในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการกระจายตัวของรูพรุนแสดงดังรูปที่ 4.1 (b) โดยถ่านชาร์ทั้งหมดแสดงพีคของการกระจายตัวรูพรุนขนาดเล็กเพียงเล็กน้อยและการกระจายตัวรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore: 2-5 nm) เป็นส่วนใหญ่ และจากข้อมูลในตารางที่ 4.1 แสดงค่าคุณสมบัติทางกายภาพของถ่านชาร์ทั้งหมด ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนโดยมีค่าเท่ากับ 15 ถึง 18  $m^2/g$  และ 0.026 ถึง 0.035  $cm^3/g$  ตามลำดับ



(a)



(b)

รูปที่ 4.1 (a) ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนของวัสดุดูดซับ (b) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของถ่านชาร์

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีสมบัติความเป็นรูพรุนของถ่านชาร์ทั้งหมด

ถ่าน	ไนโตรเจน (wt. %)	คาร์บอน (wt. %)	ไฮโดรเจน (wt. %)	ออกซิเจน (wt. %)	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m <sup>2</sup> /g)	ปริมาตร ทั้งหมดของรู พรุน (cm <sup>3</sup> /g)
Char1	0.01	82.00	2.41	15.58	18	0.035
Char2	0.01	73.95	2.40	23.64	15	0.026
Char3	0.06	73.40	2.42	24.13	17	0.034

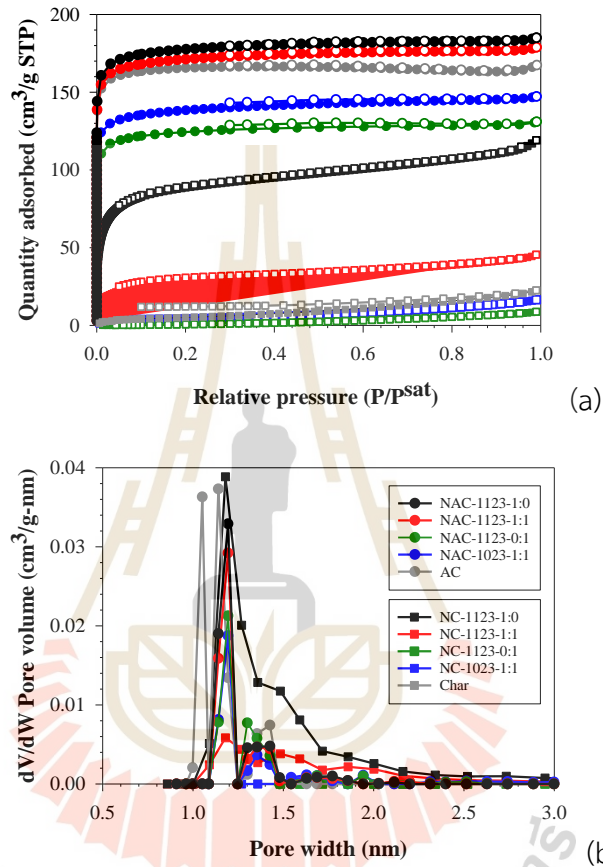
## 4.2. ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน

ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการพัฒนาสภาพพื้นผิวจากกระบวนการกระตุ้นทางความร้อนและเคมี โดยนำถ่านตั้งต้น คือ ถ่านชาร์ (Char) และถ่านกัมมันต์ (AC) มาทำการได้ปด้วยไนโตรเจนเพื่อทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของรูพรุนและมีหมู่ไนโตรเจนบนพื้นผิวเพิ่มขึ้นด้วยการผสมถ่านชาร์หรือถ่านกัมมันต์กับยูเรียแล้วนำไปเผาภายใต้การไหลของ Air zero ซึ่งเป็นขั้นตอนในการได้ปหมู่ไนโตรเจนจากยูเรียลงบนพื้นผิวของถ่าน หลังจากนั้นนำไปกระตุ้นทางเคมีโดยให้ KOH ทำปฏิกิริยากับตัวถ่านและกระตุ้นด้วยความร้อนภายใต้อัตราการไหลของ CO<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub> (KOH Activation) สำหรับในการทดลองนี้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีและทางกายของถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน ได้แก่ ถ่านตั้งต้นสำหรับการได้ปด้วยไนโตรเจน คือ ถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์ อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นคือ 1023 และ 1123 K อัตราส่วนของแก๊สออกซิไดซ์ระหว่าง CO<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub> ที่ต่างกันคือ 0:1 1:1 และ 1:0 สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ (NC-a-b:c) เตรียมถ่านได้ทั้งหมด 4 ตัวอย่าง ประกอบด้วย NC-1023-1:1 NC-1123-0:1 NC-1123-1:1 และ NC-1123-1:0 และถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ (NAC-a-b:c) ก็เตรียมถ่านสำหรับดูดซับได้ทั้งหมด 4 ตัวอย่างเช่นกัน ได้แก่ NAC-1023-1:1 NAC-1123-0:1 NAC-1123-1:1 และ NAC-1123-1:0

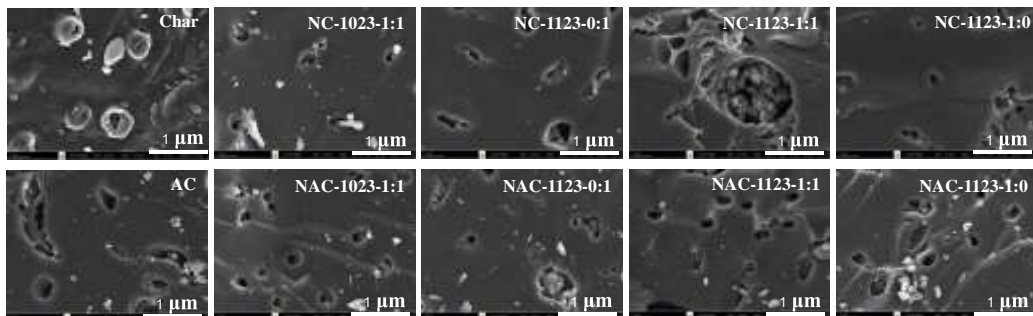
### 4.2.1 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน

ในการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุดูดซับ โดยทั่วไปจะวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุดูดซับ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ การกระจายขนาดของรูพรุน และปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน โดยพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนเป็นปริมาณที่บ่งบอกความเป็นรูพรุนของวัสดุดูดซับ ถ้ามีค่ามากก็จะมีความเป็นรูพรุนที่มากขึ้นซึ่งเป็นปัจจัยหลักๆ ที่มีผลต่อการดูดซับในการทดลองนี้ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีการให้ตัวอย่างของถ่านมีการดูดซับหรือคายแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K พบว่า ไอโซเทิร์มของถ่านทุกตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นทั้งทางความร้อนและเคมี มีลักษณะการดูดซับเช่นเดียวกับถ่านชาร์เป็นแบบ II ตาม IUPAC แสดงดังรูปที่ 4.2 (a) ซึ่งบ่งบอกว่าวัสดุดูดซับสามารถดูดซับได้อย่างต่อเนื่องตั้งแต่การดูดซับแบบขั้นเดียวไปจนถึงการดูดซับหลายขั้น และวัสดุดูดซับยังมีการกระจายขนาดของรูพรุนในช่วงกว้างๆ สอดคล้องกับรูปที่ 4.2 (b) ที่แสดงพีคทั้งในช่วงของรูพรุนขนาดเล็ก (micropore < 2 nm) และรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore > 2 nm) และเมื่อพิจารณาลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนจากภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวแสดง

ดังรูปที่ 4.3 พบว่าพื้นผิวมีลักษณะเนื้อถ่านค่อนข้างเรียบและมีความเป็นรูพรุนมากกว่าถ่านชาร์ นอกจากนี้ข้อมูลไอโซเทิร์มของการดูดซับและการกระจายของขนาดรูพรุนของแก๊สไนโตรเจนยังสามารถนำไปคำนวณเพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนของถ่านที่ผ่านสภาวะการเตรียมที่แตกต่างกันแสดงค่าดังตารางที่ 4.2 พบว่า พื้นผิวจำเพาะอยู่ในช่วง  $13 - 538 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนอยู่ในช่วง  $0.014-0.285 \text{ cm}^3/\text{g}$



รูปที่ 4.2 (a) ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 K (b) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนทุกตัวอย่าง



รูปที่ 4.3. ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของถ่านทั้งหมด

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติความเป็นรูพรุนของถ่านชาร์ที่ได้ไปไนโตรเจน

ถ่าน	ไนโตรเจน (wt. %)	คาร์บอน (wt. %)	ไฮโดรเจน (wt. %)	ออกซิเจน (wt. %)	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m <sup>2</sup> /g)	ปริมาตร ทั้งหมดของรู พรุน (cm <sup>3</sup> /g)
Char	0.01	82.00	2.41	15.58	18	0.035
NC-1023-1:1	2.61	49.80	2.30	45.29	14	0.023
NC-1123-0:1	2.78	48.70	1.55	46.97	13	0.014
NC-1123-1:1	1.99	49.21	1.42	47.39	111	0.066
NC-1123-1:0	2.09	55.68	2.02	40.21	313	0.175
AC	0.84	85.07	1.04	13.06	498	0.256
NAC-1023-1:1	2.89	85.41	1.05	10.65	421	0.227
NAC-1123-0:1	3.04	78.19	0.58	18.18	377	0.201
NAC-1123-1:1	2.67	78.42	0.62	18.28	511	0.275
NAC-1123-1:0	2.51	80.58	0.70	16.21	538	0.285

#### 4.2.2 ผลของถ่านตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจน

ในการทดลองเพื่อวิเคราะห์ว่าถ่านตั้งต้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปด้วยไนโตรเจนที่ผ่านขั้นตอนการเตรียมต่างกัน มีผลกระทบต่อสมบัติความเป็นรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนอย่างไร จึงได้ทำการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจนจากถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์ โดยถ่านตั้งต้นทั้งสองต่างกันที่กระบวนการเตรียมแต่วัสดุตั้งต้นคือกะลามะพร้าวเช่นเดียวกัน จากผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบสภาวะการได้ไปไนโตรเจนเดียวกันที่ทุก ๆ สภาวะถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปด้วยไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ (NAC-a-b:c) มีทั้งพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนมากกว่าของถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ (NC-a-b:c) เนื่องจากถ่านชาร์เป็นวัสดุที่เตรียมโดยกระบวนการคาร์บอนในเซชันซึ่งเป็นขั้นตอนในการพัฒนารูพรุนเบื้องต้นเท่านั้นจึงทำให้ถ่านชาร์มีความเป็นรูพรุนที่น้อยหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ โดยเมื่อนำไปพัฒนาโดยการกระตุ้นทางความร้อนและเคมีโดยการได้ไปไนโตรเจนทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนเพิ่มจนถึง 313 m<sup>2</sup>/g และ 0.175 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ แต่ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่ได้จากการนำถ่านชาร์ซึ่งผ่านการคาร์บอนในเซชันไปทำการก่อกัมมันต์หรือกระตุ้นด้วยความร้อนโดยใช้ CO<sub>2</sub> เป็นแก๊สออกซิไดซ์ซึ่งเป็นขั้นตอนในการพัฒนารูพรุนให้มีความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้นซึ่งก็ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจาก 18 m<sup>2</sup>/g เป็น 498 m<sup>2</sup>/g ในขณะเดียวกันปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนก็เพิ่มขึ้นจาก 0.035 cm<sup>3</sup>/g ไปจนถึง 0.256 cm<sup>3</sup>/g และเมื่อนำถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจนก็ส่งผลให้ทั้งพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน โดยถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนมากที่สุด คือ NAC-850-1:0 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 538 m<sup>2</sup>/g และ 0.285 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ

#### 4.2.3 ผลของอุณหภูมิที่กระตุ้นในการกระตุ้นทางเคมี

ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ได้นาโนโตรเจน ขั้นตอนการกระตุ้นทางเคมีก็เป็นขั้นตอนที่สำคัญเช่นกันในการพัฒนารูพรุนของวัสดุดูดซับ โดยหลังจากที่นำถ่านตั้งต้นได้แก่ ถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์ไปทำการได้นาโนโตรเจนจากการผสมด้วยยูเรียแล้วออกซิไดซ์ด้วย Air Zero ที่อุณหภูมิ 623 K แล้วนำไปการกระตุ้นเคมีด้วยการผสมกับ KOH หลังจากนั้นนำไปกระตุ้นด้วยความร้อนอีกครั้ง ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิกระตุ้นที่แตกต่างกันได้แก่ 1023 และ 1123 K ได้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นจาก 1023 เป็น 1123 K ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนเพิ่มขึ้นทั้งในกรณีถ่านตั้งต้นเป็นถ่านชาร์ (NC-1023-1:1 และ NC-1123-1:1) และถ่านกัมมันต์ (NAC-1023-1:1 และ NAC-1123-1:1) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการที่เพิ่มอุณหภูมิกระตุ้นสามารถช่วยให้แก๊สออกซิไดซ์ทำปฏิกิริยากับอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างเดิมได้มากขึ้นจึงทำให้มีรูพรุนเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาสมบัติความพรุนของ NC-1023-1:1 ซึ่งเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้นาโนโตรเจนเทียบกับถ่านชาร์ที่วัสดุตั้งต้น พบว่าทั้งพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนมีค่าลดลงจาก 18 เป็น 14 m<sup>2</sup>/g และ จาก 0.035 เป็น 0.023 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ ในทางตรงกันข้าม NC-1123-1:1 จะมีค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนเพิ่มขึ้นจาก 18 เป็น 111 m<sup>2</sup>/g และ จาก 0.035 เป็น 0.066 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ เป็นผลมาจาก NC-1023-1:1 ใช้อุณหภูมิกระตุ้นที่สูงไม่เพียงพอ (น้อยกว่า 1123 K) ในการสลายสารเคมีบางตัวที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของถ่านแล้วเข้าไปอุดบริเวณที่เป็นรูพรุน

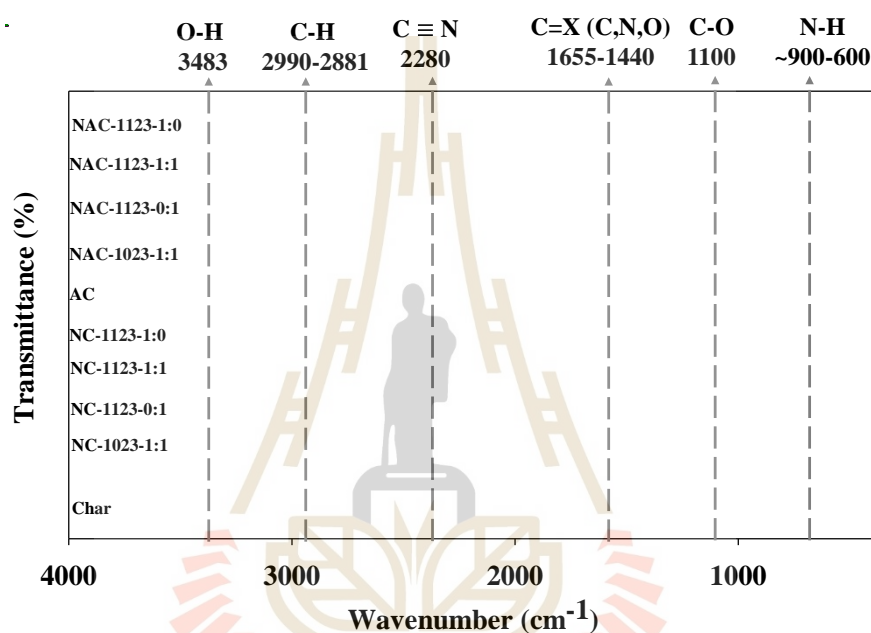
#### 4.2.4 ผลของอัตราส่วนของแก๊สออกซิไดซ์ระหว่าง CO<sub>2</sub> กับ N<sub>2</sub>

สำหรับการกระตุ้นทางเคมีนอกจากอุณหภูมิที่กระตุ้นจะส่งผลต่อสมบัติความพรุนของถ่านแล้ว อีกปัจจัยที่คาดว่าจะมีผลเช่นกันคือแก๊สออกซิไดซ์ที่ใช้ในการกระตุ้นเมื่อให้ความร้อน ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนของแก๊สออกซิไดซ์ระหว่าง CO<sub>2</sub> กับ N<sub>2</sub> ในอัตราส่วนที่ต่างกันได้แก่ 0:1 คือ ไม่มี CO<sub>2</sub> 1:1 คือ CO<sub>2</sub> กับ N<sub>2</sub> ในอัตราส่วนที่เท่ากัน และ 1:0 คือ มีเพียง CO<sub>2</sub> ซึ่งแบ่งถ่านออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้นาโนโตรเจนจากถ่านชาร์ ได้แก่ NC-1123-0:1 NC-1123-1:1 และ NC-1123-1:0 และกลุ่มที่สองเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้นาโนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ ได้แก่ NAC-1123-0:1 NAC-1123-1:1 และ NAC-1123-1:0 จากผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่า ถ่านกลุ่มแรกในการกระตุ้นโดยใช้แก๊สออกซิไดซ์ที่ไม่มี CO<sub>2</sub> (NC-1123-0:1) พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนจะมีค่าน้อยที่สุดคือ 13 m<sup>2</sup>/g และ 0.014 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ และถ่านที่ใช้แค่ CO<sub>2</sub> เป็นแก๊สออกซิไดซ์ (NC-1123-1:0) มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนมากที่สุดคือ 313 m<sup>2</sup>/g และ 0.175 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ ในทำนองเดียวกันถ่านกลุ่มที่สองได้ผลการทดลองเช่นเดียวกับถ่านกลุ่มแรก กล่าวคือ NAC-1123-0:1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนน้อยที่สุดคือ 377 m<sup>2</sup>/g และ 0.201 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ และ NAC-1123-1:0 มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนมากที่สุดคือ 538 m<sup>2</sup>/g และ 0.285 cm<sup>3</sup>/g ตามลำดับ เนื่องจาก CO<sub>2</sub> มีความสามารถในการออกซิไดซ์ได้ดีกว่า N<sub>2</sub> จึงทำให้เนื้อคาร์บอนของถ่านถูกนำไปใช้ในการก่อให้เกิดรูพรุนได้มากกว่า นอกจากนี้เมื่อพิจารณา NC-1123-0:1 กับ ถ่านชาร์ และ NAC-1123-0:1 กับ ถ่านกัมมันต์ พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ได้นาโนโตรเจนทั้งสองมีพื้นที่จำเพาะ และปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนลดลงจากถ่านตั้งต้น ซึ่งถ่านดังกล่าวเป็นถ่านที่ไม่ได้ใช้ CO<sub>2</sub> เป็นแก๊ส

ออกซิไดซ์และถึงแม้ว่าอุณหภูมิที่กระตุ้นจะสูงเพียงพอต่อการสลายสารเคมีบางตัวที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับอะตอมคาร์บอนแล้วก็ตาม แสดงให้เห็นว่าแก๊สออกซิไดซ์เป็นอีกปัจจัยสำคัญที่ส่งต่อการพัฒนาารุพรุนเช่นกัน

#### 4.2.5 สมบัติทางเคมีของถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจน

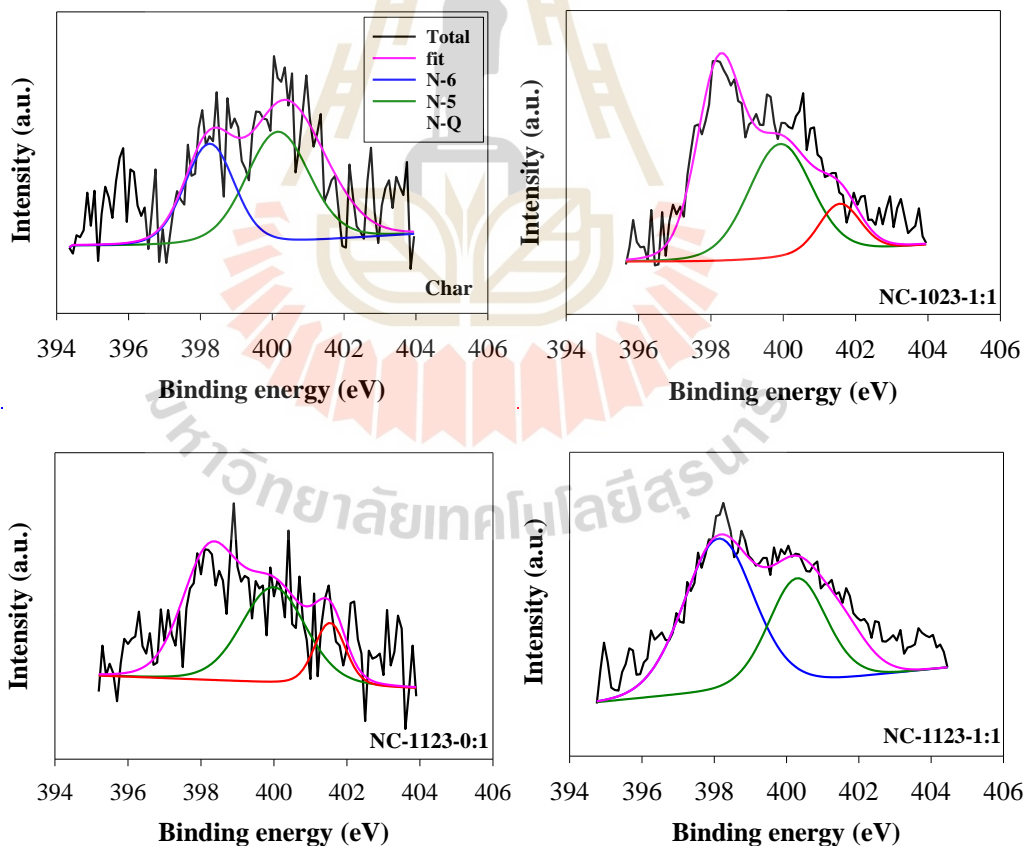
นอกจากการพัฒนาพื้นผิวของถ่านจะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งของรูพรุนเพิ่มขึ้น หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านก็ได้รับการพัฒนาเช่นกัน โดยหมู่ฟังก์ชันที่เกิดบนพื้นผิวของถ่าน ได้แก่ C-H, C=C, C=N, C=O, C-OH และ N-H แสดงดังรูป 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงหมู่ฟังก์ชันของถ่านทั้งหมดด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR)

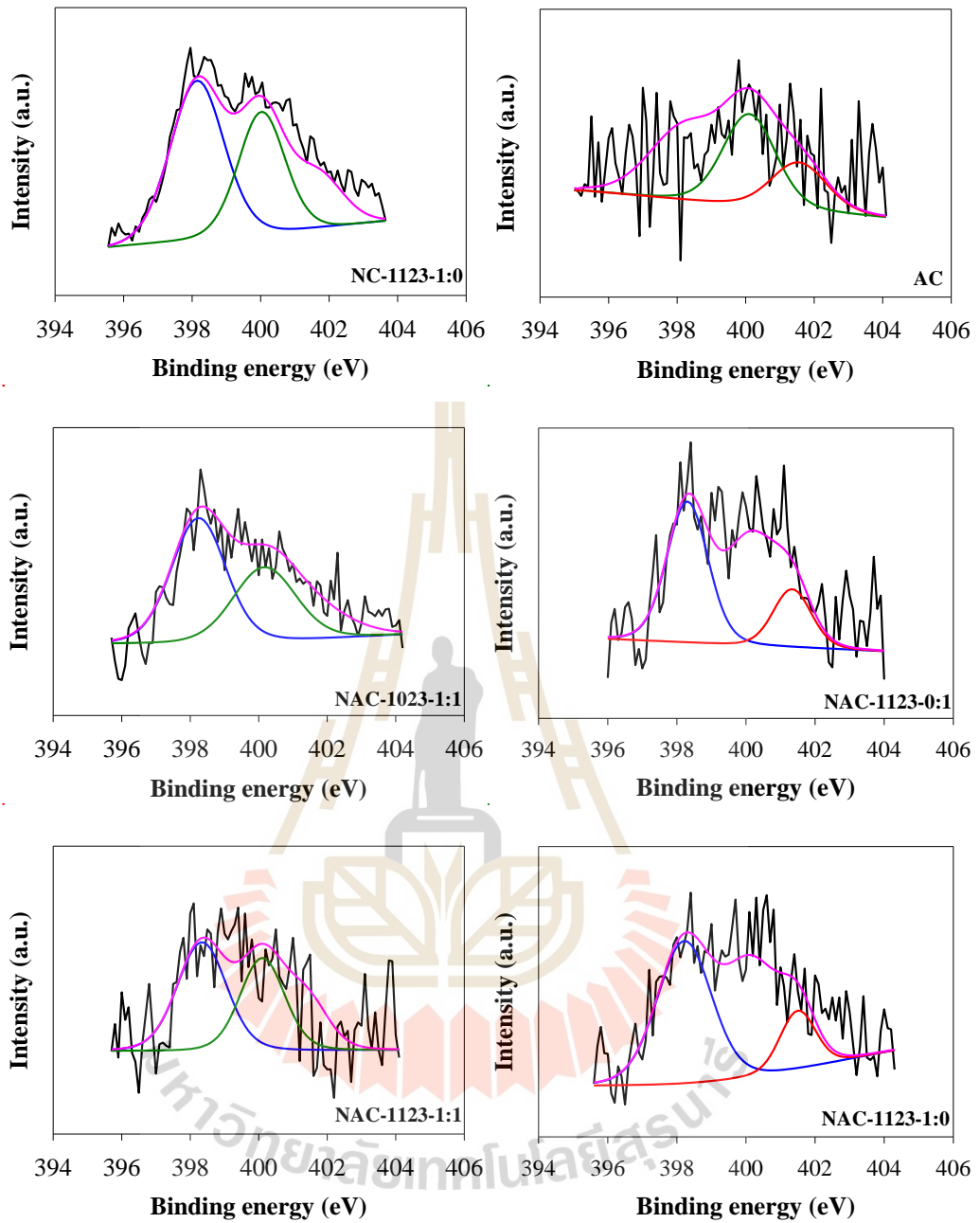
เมื่อพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุดูดซับแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่า ถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ และ ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านกัมมันต์ทุกตัวอย่างประกอบด้วยคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักในปริมาณ 78-85 wt.% ตามด้วยออกซิเจน 10-18 wt.% และ ไฮโดรเจน 0.5-2.4 wt.% นอกจากนี้ยังพบไนโตรเจน 0.01-3.04 wt.% สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนจากถ่านชาร์ทุกตัวอย่างจะประกอบด้วยปริมาณอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนในปริมาณใกล้เคียงกันโดยพบในช่วง 40-55 wt.% จากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการโด๊ปไนโตรเจนพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจนทุกตัวอย่างมีองค์ประกอบของอะตอมไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจากถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์จนถึงปริมาณ 3.04 wt.% ซึ่งปริมาณไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่ามีอะตอมของไนโตรเจนแทรกตัวเข้าไปบนพื้นผิวของถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์ โดยอะตอมไนโตรเจนที่แทรกตัวอยู่พื้นผิวอยู่ในรูปของหมู่ไนโตรเจน ได้แก่ Pyrrolic (N-5) Pyridinic(N-6) และ Quaternary Nitrogen (NQ) ซึ่งวิเคราะห์โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy,

XPS จะเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding Energy) ชั้นในสุด (Core Electron) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะเจาะจงใช้ระบุธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุ จากการวิเคราะห์แสดงผลดังรูปที่ 4.5 N 1s สเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ของวัสดุดูดซับทั้งหมดปรากฏจำนวนสามพีคของสเปกตรัมที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน 398 400 และ 401.5 eV โดยบ่งบอกว่าเป็นหมู่นิโตรเจน N-6 N-5 และ NQ ตามลำดับ เมื่อพิจารณา % Area จากพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละพีคซึ่งเป็นค่าที่ใช้บอกปริมาณหมู่นิโตรเจนแต่ละประเภทแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าถ่านชาร์ประกอบด้วยอะตอมไนโตรเจนที่อยู่ในรูปของ N-5 มากที่สุด ถ่านกัมมันต์ประกอบด้วย N-6 และ N-5 เป็นส่วนใหญ่ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน และถ่านทุกตัวอย่างประกอบด้วย NQ ในปริมาณน้อยที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถ่านที่กระตุ้นโดยไม่ใช้  $\text{CO}_2$  เป็นแก๊สออกซิไดซ์ ซึ่งได้แก่ NC-1123-0:1 และ NAC-1123-0:1 ปริมาณของ N-Q ลดลงเมื่อเทียบกับถ่านตั้งต้นคือถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์ตามลำดับ เมื่อพิจารณาถ่านที่กระตุ้นโดยมีการใช้  $\text{CO}_2$  เป็นแก๊สออกซิไดซ์ด้วยทั้งสองอุณหภูมิกระตุ้นได้แก่ NC-1023-1:1 NC-1123-1:1 NC-1123-1:0 NAC-1023-1:1 NAC-1123-1:1 และ NAC-1123-1:0 พบปริมาณของ N-6 เป็นองค์ประกอบมากที่สุด

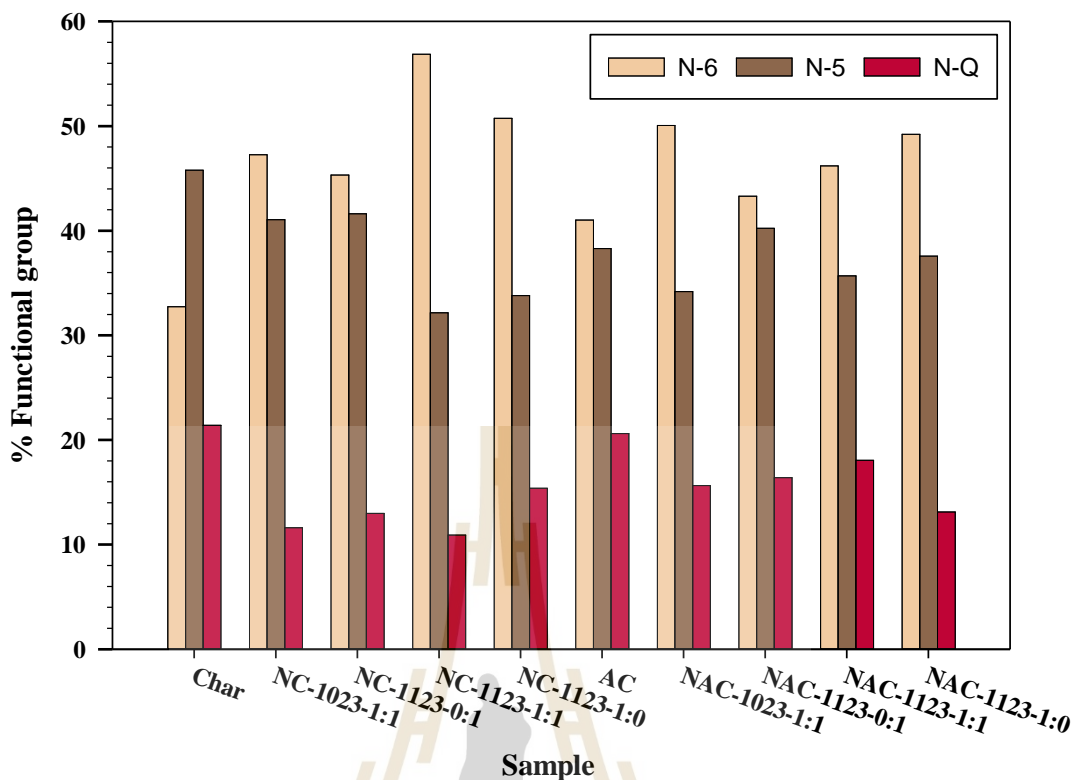


รูปที่ 4.5 N 1s สเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ของวัสดุดูดซับทั้งหมด



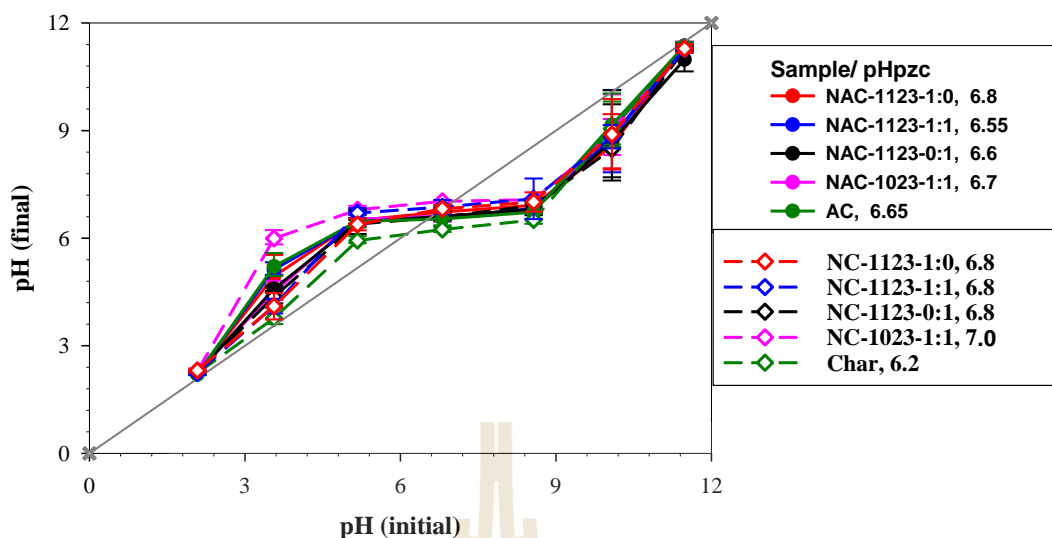


รูปที่ 4.5 N 1s สเปกโตรสโกปีโฟสโฟรีสไอเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ของวัสดุดูดซับทั้งหมด (ต่อ)



รูปที่ 4.6 หมู่ฟังก์ชันประเภทหมู่นิโตรเจนบนพื้นผิวของถ่านทั้งหมด

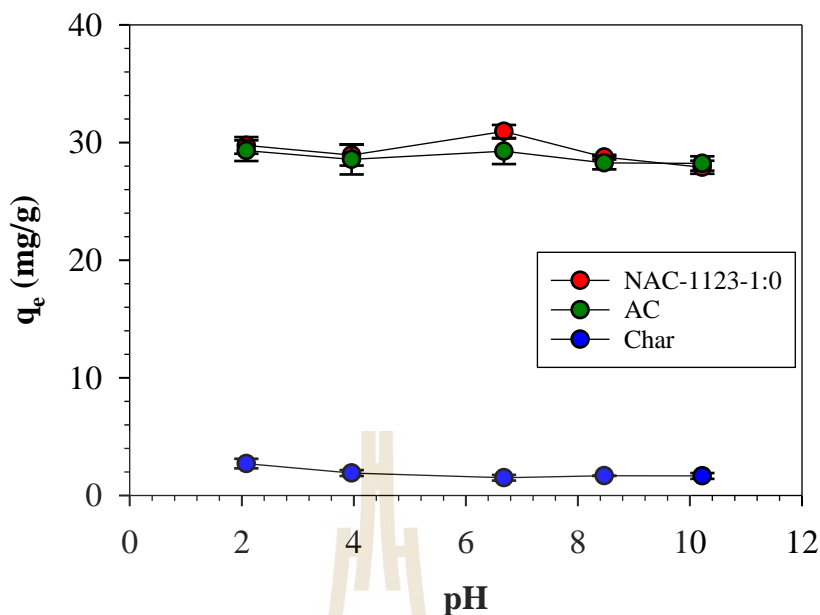
นอกจากนี้ยังศึกษาค่าความเป็นกรด ต่างที่ทำให้ผลรวมของประจุบนพื้นผิวดูดซับเท่ากับ ศูนย์ หรือจุดที่ประจุของตัวดูดซับเป็นศูนย์ เรียกว่า  $pH_{pzc}$  ซึ่งมีค่าขึ้นอยู่กับไฟฟ้าสถิตของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของของแข็ง จากรูปที่ 4.7 แสดงวิธีการอ่านค่า  $pH_{pzc}$  ของตัวดูดซับต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลอง พบว่า ค่า  $pH_{pzc}$  ของตัวดูดซับในงานวิจัยนี้มีค่าอยู่ในช่วง 6.2 ถึง 7.0 เนื่องจากบนพื้นผิวดูดซับปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่เป็นหมู่นิโตรเจน และหมู่ออกซิเจนซึ่งสอดคล้องจากที่กล่าวข้างต้น โดยเมื่อสารละลายมีค่า pH ต่ำกว่า ค่า  $pH_{pzc}$  พื้นผิวของตัวดูดซับจะมีประจุเป็นบวก และสารละลายมีค่า pH สูงกว่า ค่า  $pH_{pzc}$  พื้นผิวของตัวดูดซับจะมีประจุเป็นลบ



รูปที่ 4.7 การหาค่า  $pH_{pzc}$  บนพื้นผิวของตัวดูดซับทุก ๆ ตัวอย่าง

#### 4.3 ผลของความเป็นกรด ต่างของสารละลายพาราเซตามอล

เนื่องจากถ่าน NAC-1123-1:0 มีค่าพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนสูงที่สุดในบรรดาถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปไนโตรเจนจึงนำมาทดสอบผลกระทบที่มีต่อความสามารถในการดูดซับที่สารละลายพาราเซตามอลมี pH แตกต่างกันโดยมีค่าอยู่ในช่วง pH 2 ถึง 10 เทียบกับถ่านที่เป็นถ่านตั้งต้น คือ ถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์ จากการทดลองพบว่า ปริมาณพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับค่อนข้างคงที่ถึงแม้ว่า pH ของสารละลายจะแตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 4.8 ซึ่งบ่งชี้ว่าขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลมากกว่าประจุทางไฟฟ้าสถิตของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านที่ใช้ดูดซับ โดยแสดงให้เห็นจากผลการรันแบบจำลอง GCMC ในบทที่ 5 สำหรับงานวิจัยนี้ศึกษาจลนศาสตร์และสมดุลของการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำที่ pH เท่ากับ 6.6

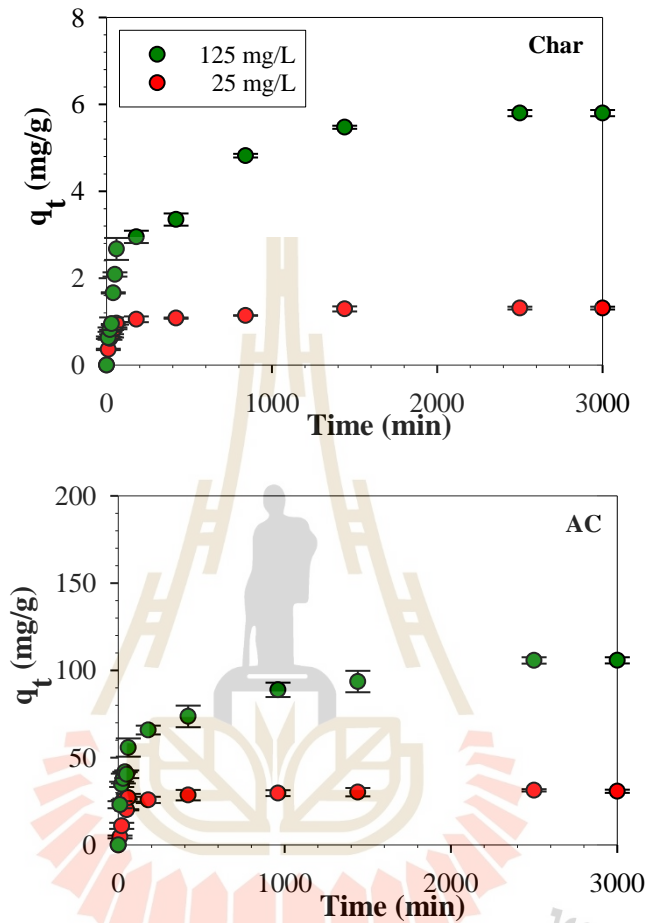


รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับกับ pH ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราเซตามอล เท่ากับ 25 mg/L

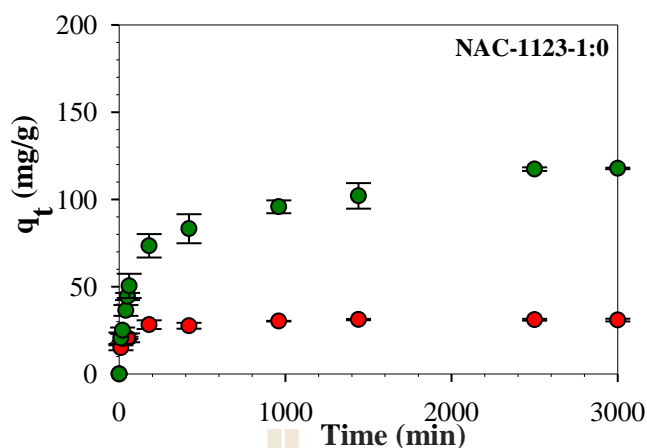
#### 4.4 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับพาราเซตามอล

ในงานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่างที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราเซตามอลแตกต่างกันคือ 25 mg/L และ 125 mg/L เพื่อให้ทราบถึงกลไกของการดูดซับและขั้นตอนที่กำหนดการดูดซับพาราเซตามอล จากการผลการทดลองโดยการนำถ่านมาดูดซับพาราเซตามอลในกระบวนการแบบกะที่เวลาต่าง ๆ พบว่าความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาซึ่งความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในวัฏภาคของเหลวนำมาคำนวณปริมาณพาราเซตามอลที่สามารถดูดซับได้ในวัฏภาคของแข็ง (Uptake:  $q_t$ ) พบว่า ปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ในวัฏภาคของแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการสัมผัสกันระหว่างพื้นผิวของถ่านกับสารที่ถูกดูดซับ (เวลาสัมผัส) เพิ่มขึ้นสำหรับถ่านทุก ๆ ตัวอย่างและจะเริ่มมีค่าคงที่เมื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลแสดงดังรูปที่ 4.9 เนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นพาราเซตามอลระหว่างในสารละลาย (วัฏภาคของเหลว) กับบนพื้นผิวของถ่าน (วัฏภาคของแข็ง) โดยที่เวลาเริ่มต้น ( $t = 0$ ) ยังไม่มีโมเลกุลของพาราเซตามอลบนพื้นผิวของตัวดูดซับ และในสารละลายมีปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลเท่ากับปริมาณในความเข้มข้นเริ่มต้น ซึ่งความเข้มข้นที่แตกต่างกันของทั้งสองบริเวณนี้ทำให้เกิดการแพร่ของโมเลกุลพาราเซตามอลโดยจะแพร่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังความเข้มข้นต่ำ เมื่อเวลาสัมผัสเพิ่มขึ้นโมเลกุลของพาราเซตามอลมีโอกาที่จะเกาะบนพื้นผิวและในรูพรุนของถ่านมากขึ้นทำให้ปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่อยู่ในสารละลายลดลงและบนพื้นผิวของตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลในสารละลายกับบนพื้นผิวของถ่านเท่ากันก็จะเข้าสู่สภาวะสมดุล โดยโมเลกุลพาราเซตามอลประกอบด้วยทั้งส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้วส่งผลทำให้สามารถดึงดูดได้ดีทั้งกับชั้นแกรฟีน (Graphene Layer) และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่าน นอกจากนี้ปริมาณของโมเลกุลของ

พาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของการดูดซับบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่างและทุก ๆ ความเข้มข้นเริ่มต้น สำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำๆ (25 mg/L) จะเข้าสู่สภาวะสมดุลเร็วกว่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่สูงขึ้น (125 mg/L)



รูปที่ 4.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับพาราเซตามอลบนถ่าน Char AC และ NAC-1123-1:0 ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นที่แตกต่างกัน อุณหภูมิ 298 K



รูปที่ 4.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับพาราเซตามอลบนถ่าน Char AC และ NAC-1123-1:0 ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน อุณหภูมิ 298 K (ต่อ)

ตารางที่ 4.3 ค่าของพารามิเตอร์จาก สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม และสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม

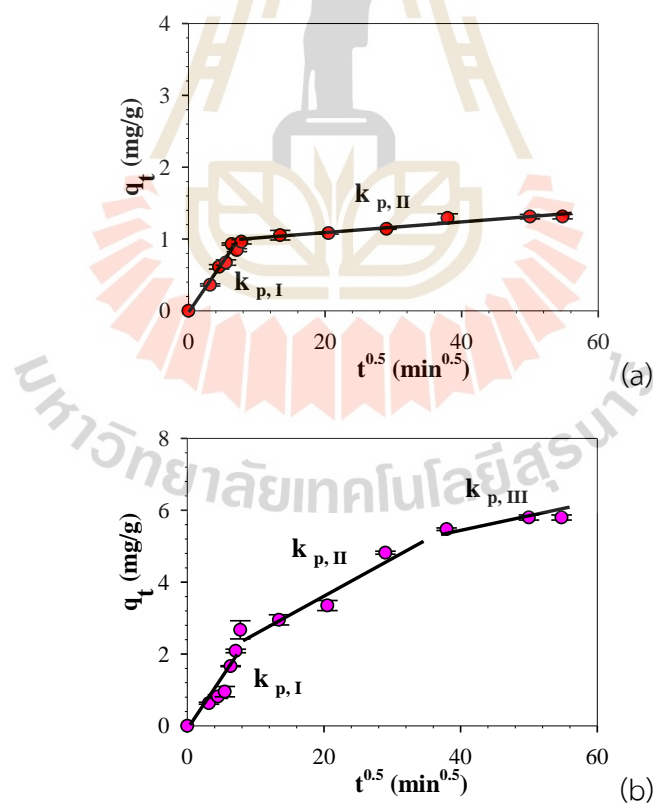
ถ่าน	$C_i$ (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	สมการอัตราการดูดซับ อันดับหนึ่งเทียม			สมการอัตราการดูดซับอันดับ สองเทียม		
			$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	$k_2$ ( $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ )	$R^2$
Char	25	1.333	1.333	0.0012	0.611	1.347	0.0157	0.909
	125	5.850	5.848	0.0012	0.903	6.112	0.0010	0.941
AC	25	30.04	30.06	0.0055	0.401	30.03	0.0024	0.880
	125	107.1	107.2	0.0016	0.843	107.5	0.00009	0.927
NAC- 1123-1:0	25	30.33	30.20	0.0246	0.781	30.77	0.0014	0.847
	125	109.8	109.6	0.0053	0.923	116.3	0.00015	0.952

จากข้อมูลปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาจนเข้าสู่สภาวะสมดุล สามารถนำมาอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับโดยการคำนวณอัตราเร็วการดูดซับได้จากสมการจลนพลศาสตร์ได้แก่สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-First Order) และสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) โดยค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ของการดูดซับที่ได้จากสมการจลนพลศาสตร์แสดงดังตารางที่ 4.3 มา

คำนวณปริมาณพาราเซตามอลที่สามารถดูดซับได้ที่เวลาต่าง ๆ เทียบกับผลการทดลองพบว่าสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียมให้ค่าที่ใกล้เคียงกับการทดลองมากกว่าสมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม บ่งชี้ว่าการดูดซับพาราเซตามอลเป็นตามสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียมมากกว่าอันดับหนึ่งเทียม หรือกล่าวได้ว่าการดูดซับในขั้นตอนการแพร่ของโมเลกุลพาราเซตามอลเข้าสู่รูพรุนภายในของถ่านเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับได้เหมาะสมกว่าการแพร่ของโมเลกุลพาราเซตามอลเข้าหาพื้นผิวภายนอกของถ่าน และค่าคงที่อัตราการดูดซับของสมการอันดับสองเทียมมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มขึ้นสำหรับถ่านทุก ๆ ตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาการแพร่ภายในรูพรุนของถ่าน โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ภายในรูพรุน ( $D_p$ ) บอกความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลพาราเซตามอลภายในรูพรุน ซึ่งนำข้อมูลปริมาณของโมเลกุลของพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้มาคำนวณโดยใช้สมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว (Homogeneous Solid Diffusion Model) พบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับค่าคงที่อัตราการดูดซับของสมการอันดับสองเทียม กล่าวได้ว่า ถ่านดูดซับตัวเดียวกันค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ภายในรูพรุนลดลงเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มมากขึ้นแสดงดังตารางที่ 4.4 ซึ่งผลที่ได้นี้ไม่สอดคล้องกับทฤษฎีที่ว่าค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ภายในรูพรุนควรมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเพราะว่าแรงขับโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นส่งผลให้การแพร่ภายในรูพรุนเร็วขึ้นด้วย จากผลการทดลองดังกล่าวเป็นผลมาจากสมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียวเป็นแบบจำลองที่ได้มาจากสมมติฐานที่ว่าตัวดูดซับที่มีการกระจายตัวขนาดของรูพรุนที่ขนาดเท่า ๆ กัน แต่สำหรับตัวดูดซับที่นำมาใช้ในการทดลองเป็นถ่านที่มีการกระจายตัวขนาดของรูพรุนที่หลากหลายแตกต่างกันตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กไปจนถึงรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งการแพร่ภายในรูพรุนของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนไม่สามารถอธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นได้จากการใช้สมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากลไกการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนเพิ่มเติมจากที่กล่าวข้างต้น โดยใช้สมการการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle Diffusion) อธิบายกลไกการดูดซับพาราเซตามอล เมื่อนำข้อมูลปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ ณ เวลาต่าง ๆ มาพล็อตกราฟเส้นตรงความสัมพันธ์ระหว่าง  $q_t$  กับ  $t^{0.5}$  แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า ลักษณะของเส้นกราฟมีความชัน 2 ช่วงสำหรับความเข้มข้นเริ่มต้น 25 mg/L และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 125 mg/L จะมีความชันของเส้นกราฟ 3 ช่วง กล่าวได้ว่า การดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่างมีกลไกดูดซับที่ประกอบด้วยขั้นตอนการถ่ายโอนมวลสารภายนอกรูพรุน (Process I) และการดูดซับภายในรูพรุนทั้งรูพรุนที่มีขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ (Process II และ Process III) แสดงแผนผังกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 4.11

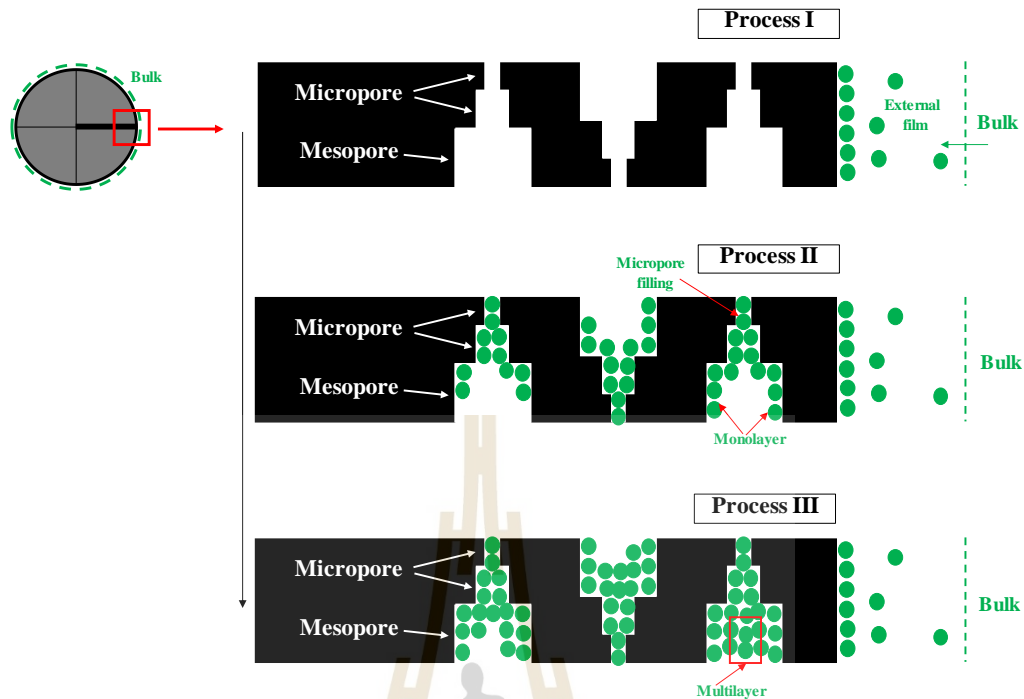
ตารางที่ 4.4 ค่าของพารามิเตอร์จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว  
(Homogeneous Solid Diffusion Model)

ถ่าน	$C_i$ (mg/L)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	Homogeneous Solid Diffusion Model		
			$q_{e, cal}$ (mg/g)	$D_s \times 10^{12}$ ( $m^2/s$ )	$R^2$
Char	25	1.333	1.688	5.080	0.931
	125	5.850	5.812	0.693	0.946
AC	25	30.04	30.04	6.509	0.800
	125	107.1	107.0	1.210	0.939
NAC-1123-1:0	25	30.33	30.33	6.909	0.861
	125	109.8	109.8	3.800	0.932



รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $q_t$  กับ  $t^{0.5}$  ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านชาร์  
(a) 25 mg/L และ (b) 125 mg/L





รูปที่ 4.11 แผนผังกลไกกระบวนการดูดซับพาราเซตามอลโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่โตบีนโตรเจน

จากกราฟแสดงดังรูปที่ 4.10 สามารถหาค่า  $k_p$  และ  $C$  ได้จากความชันและจุดตัดแกน  $y$  ของกราฟดังนี้ ค่า  $k_p$  มีค่าเท่ากับความชัน โดยค่า  $k_{p,I}$ ,  $k_{p,II}$  และ  $k_{p,III}$  คือ ค่าคงที่อัตราของการแพร่ภายในรูพรุนสำหรับ Process I, Process II และ Process III ตามลำดับ และค่า  $C$  มีค่าเท่ากับจุดตัดแกน  $y$  โดยพิจารณาแต่ละช่วงความชันซึ่งค่าต่าง ๆ เหล่านี้แสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่า ค่า  $k_{p,I}$  ของถ่านทุก ๆ ตัวอย่าง และทุก ๆ ความเข้มข้นเริ่มต้นมีค่ามากกว่า  $k_{p,II}$  และ  $k_{p,III}$  บ่งชี้ได้ว่าการถ่ายโอนมวลสารของโมเลกุลพาราเซตามอลภายนอกรูพรุนเกิดขึ้นได้เร็วกว่าการดูดซับภายในรูพรุน เนื่องจากโมเลกุลพาราเซตามอลในสารละลายสัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวภายนอกของถ่านแต่ภายในรูพรุนต้องมีการแพร่ของโมเลกุลพาราเซตามอลเข้ามาก่อนจึงจะสามารถเกิดการดูดซับได้จึงทำให้เกิดขึ้นได้ช้ากว่า สำหรับขั้นตอนการดูดซับภายในรูพรุนจะเริ่มเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวของโมเลกุลของสารบนพื้นผิวทั้งบริเวณรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง โดยที่รูพรุนขนาดเล็กสามารถดูดซับโมเลกุลของสารจนเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมบูรณ์เพราะมีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมและแรงดึงดูดที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลของสารกับพื้นผิวของผนังภายในรูพรุนแสดงดัง Process II ในแผนผัง นอกจากนี้สำหรับ Process II แรงขับโมเลกุลของสารจากในสารละลายไปยังพื้นผิวของรูพรุนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 125 mg/L สูงกว่า 25 mg/L เห็นได้ชัดเจนจากค่า  $k_{p,II}$  ที่ความเข้มข้น 125 mg/L มีค่ามากกว่าที่ความเข้มข้น 25 mg/L เมื่อเวลาสัมผัสเพิ่มมากขึ้นจะเข้าสู่การดูดซับในขั้นตอน Process III ตามแผนผัง กล่าวคือ จะเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นในรูพรุนที่มีขนาดกว้างขึ้นเพื่อให้การดูดซับเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง และจะเกิดขึ้นได้เฉพาะในสารละลายที่แรงขับโมเลกุลของสารที่มากพอหรือที่

ความเข้มข้นสูง ๆ เท่านั้นแสดงดังรูปที่ 4.11 โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 125 mg/L สามารถแสดงการดูดซับ Process III ได้ ในขณะที่ความเข้มข้นน้อยกว่านี้ (25 mg/L) เกิดได้เฉพาะการดูดซับในตอนเริ่มต้นไปจนถึงการดูดซับแบบชั้นเดียวเท่านั้น นอกจากนี้เมื่อนำค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนไปคำนวณหาปริมาณโมเลกุลพาราเซตามอลที่สามารถดูดซับได้ที่เวลาต่าง ๆ เมื่อเทียบกับผลการทดลองได้ค่าที่ใกล้เคียงกันมาก ๆ ในทุกช่วงเวลา

ตารางที่ 4.5 ค่าของพารามิเตอร์ที่ได้จากสมการการแพร่ในรูพรุนของการดูดซับพาราเซตามอล

ถ่าน	$C_i$	Process I		Process II		Process III	
		$k_{p, I}$	$C_I$	$k_{p, II}$	$C_{II}$	$k_{p, III}$	$C_{III}$
Char	25	0.133	0.00	0.010	0.92	-	-
	125	0.375	0.00	0.072	2.94	0.012	5.20
NC-1023-1:1	25	0.207	0.00	0.009	1.63	-	-
	125	0.301	0.00	0.064	1.84	0.018	3.48
NC-1123-0:1	25	0.142	0.00	0.008	0.85	-	-
	125	0.299	0.00	0.077	1.72	0.016	3.51
NC-1123-1:1	25	2.444	0.00	0.196	21.4	-	-
	125	6.000	0.00	2.632	29.2	0.282	90.9
NC-1123-1:0	25	2.500	0.00	0.079	26.1	-	-
	125	3.077	0.00	1.071	23.3	0.537	43.6
AC	25	5.000	0.00	0.044	27.7	-	-
	125	7.680	0.00	1.303	49.4	0.202	87.9
NAC-1023-1:1	25	0.96	0.00	0.039	23.9	-	-
	125	1.500	0.00	1.292	2.99	0.238	43.0

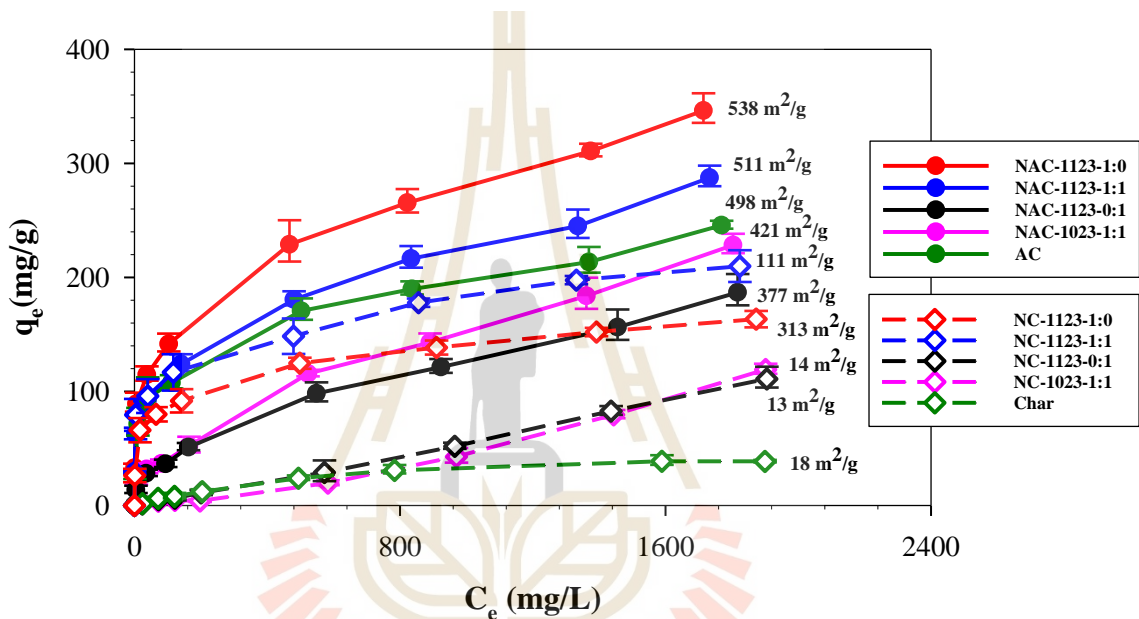
ตารางที่ 4.5 ค่าของพารามิเตอร์ที่ได้จากสมการการแพร่ในรูพรุนของการดูดซับพาราเซตามอล  
(ต่อ)

ถ่าน	$C_i$	Process I		Process II		Process III	
		$k_{p, I}$	$C_i$	$k_{p, II}$	$C_{II}$	$k_{p, III}$	$C_{III}$
NAC-1123-0:1	25	0.910	0.00	0.094	19.8	-	-
	125	2.000	0.00	1.061	0.76	0.193	27.5
NAC-1123-1:1	25	2.600	0.00	0.047	28.4	-	-
	125	6.494	0.00	2.063	33.4	0.606	81.8
NAC-1123-1:0	25	3.000	0.00	0.089	26.1	-	-
	125	8.929	0.00	2.857	40.0	0.455	95.0

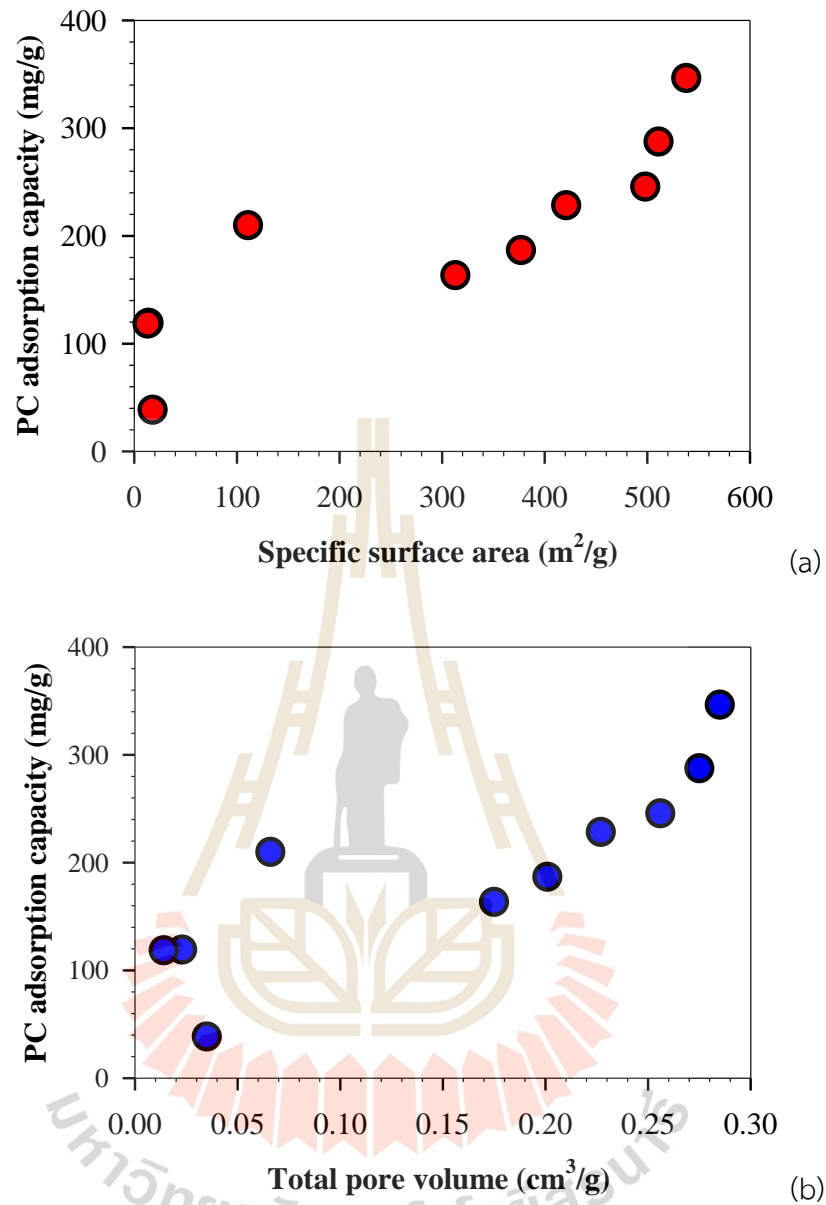
#### 4.5 สมดุลของการดูดซับพาราเซตามอล

ในการอธิบายข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลที่สถานะสมดุล สามารถอธิบายได้จากไอโซเทิร์มของการดูดซับซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ในวัฏภาคของแข็งที่สถานะสมดุล ( $q_e$ ) เทียบกับความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่ละลายอยู่ในสารละลาย (วัฏภาคของเหลว) ที่สถานะสมดุล (Equilibrium concentration:  $C_e$ ) ณ ความดันและอุณหภูมิคงที่ นำข้อมูลผลการทดลองของการดูดซับที่ความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วง 25-2000 mg/L มาพล็อตกราฟไอโซเทิร์มแสดงผลดังรูปที่ 4.12 พบว่า กราฟไอโซเทิร์มของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่างมีแนวโน้มของค่า  $q_e$  เพิ่มมากขึ้นเมื่อค่า  $C_e$  เพิ่มขึ้น โดยถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนซึ่งเป็นถ่านที่ได้รับการพัฒนาความเป็นรูพรุนมีความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลมากขึ้นเทียบจากถ่านชาร์ กล่าวได้ว่า ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลเพิ่มขึ้นตามพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนที่เพิ่มขึ้น ซึ่ง NAC-1123-1:0 เป็นถ่านที่มีความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลมากที่สุดสำหรับทุก ๆ  $C_e$  โดยมีค่าความสามารถในการดูดซับมากที่สุดเท่ากับ 357.1 mg/g ถึงแม้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนที่เพิ่มขึ้นจะช่วยให้ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลเพิ่มตาม แต่ก็ยังมีถ่านบางตัวอย่างในการทดลองนี้แสดงผลในทางตรงกันข้ามแสดงดังรูปที่ 4.12 และรูปที่ 4.13 ยกตัวอย่างเช่น NC-1123-1:1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 111 m<sup>2</sup>/g แสดงความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลได้มากกว่า NAC-1123-0:1 ที่ซึ่งมีพื้นที่จำเพาะมากกว่าคือ 377 m<sup>2</sup>/g ในช่วง  $C_e$  ที่กว้างๆ เช่นเดียวกันกับกรณีของ NC-1123-1:1 (111 m<sup>2</sup>/g) เทียบกับ NC-1123-1:1 (313 m<sup>2</sup>/g) กล่าวได้ว่า นอกจากพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนจะมีผลต่อค่าความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลแล้ว ปัจจัยอื่นๆเช่น ขนาดรูพรุน และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านก็เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถของการดูดซับเช่นกัน

ซึ่งค่าความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลที่มากที่สุดของถ่านแต่ละตัวอย่างในงานวิจัยนี้และวัสดุดูดซับในงานวิจัยอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 4.6 อย่างไรก็ตามปัจจัยเหล่านี้ที่มีผลต่อความสามารถของการดูดซับพาราเซตามอลไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนจากการทดลอง ดังนั้นจึงใช้แบบจำลองโมเลกุล GCMC มาช่วยในการอธิบายเพิ่มเติมจากการทดลองซึ่งอธิบายในหัวข้อที่ 4.8 ถึง 4.10 นอกจากนี้ นำข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับพาราเซตามอลจากการทดลองมาเทียบกับไอโซเทิร์มการดูดซับที่ได้จากสมการแลงมัวร์และฟรุนดลิช พบว่า โมเลกุลของพาราเซตามอลแสดงการดูดซับแบบหลายชั้นบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่างยกเว้นถ่านชาร์ เนื่องจากไอโซเทิร์มการดูดซับจากการทฤษฎีฟรุนดลิชใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าสมการแลงมัวร์ซึ่งมีค่า  $R^2 > 0.95$



รูปที่ 4.12 สมดุลการดูดซับของพาราเซตามอลออกจากน้ำบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่าง ที่อุณหภูมิ 298 K



รูปที่ 4.13 ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลที่เป็นฟังก์ชันกับ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ และ (b) ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน

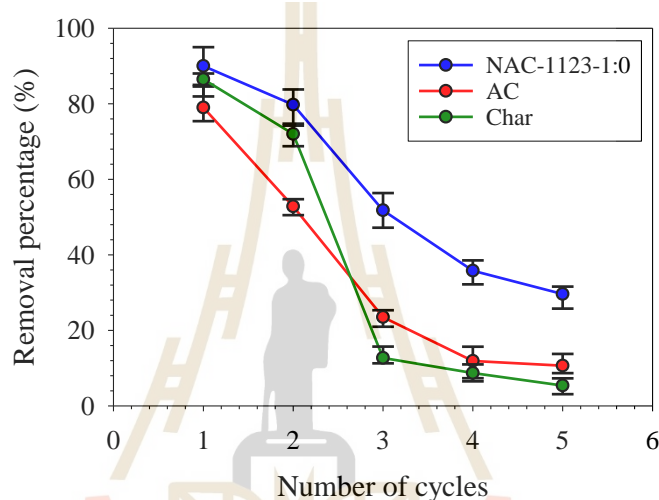
ตารางที่ 4.6 ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลที่มากที่สุดของถ่านทุกตัวอย่างในงานวิจัยนี้และวัสดุดูดซับในงานวิจัยอื่น ๆ

ตัวอย่าง	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_t$ ( $cm^3/g$ )	$C_i$ ( $mg/L$ )	PC ads. Capacity, $q_{max}$ , ( $mg/g$ )	Ref.
Char	18	0.035	25-2000	39.9	งานวิจัยนี้
NC-1023-1:1	14	0.023	25-2000	119.1	งานวิจัยนี้
NC-1123-0:1	13	0.014	25-2000	118.5	งานวิจัยนี้
NC-1123-1:1	111	0.066	25-2000	209.9	งานวิจัยนี้
NC-1123-1:0	313	0.175	25-2000	163.4	งานวิจัยนี้
AC	498	0.256	25-2000	245.0	งานวิจัยนี้
NAC-1023-1:1	421	0.227	25-2000	228.4	งานวิจัยนี้
NAC-1123-0:1	377	0.201	25-2000	186.8	งานวิจัยนี้
NAC-1123-1:1	511	0.275	25-2000	287.5	งานวิจัยนี้
NAC-1123-1:0	538	0.285	25-2000	357.1	งานวิจัยนี้
AC modified by thermal (ACTT)	1127	-	10-1000	241.8	(Bernal, Giraldo, and Moreno-Piraján 2021)
Banana peel Biochar	524	0.250	0.5-200	49.4	(Patel et al. 2021)
Non-spherical biochar	1033	1.074	50-1200	147.0	(Tran et al. 2020)
spherical biochar from pure glucose	1292	0.704	50-1200	286.0	(Tran et al. 2020)
AC (oak)-KOH-1173K	298	-	100	64.92	(Nourmoradi et al. 2018)

#### 4.6 ศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของวัสดุดูดซับที่ถูกใช้ไปแล้ว

ในการศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของวัสดุดูดซับที่ถูกใช้ไปแล้ว โดยการนำไปแช่ในน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 393K เป็นเวลา 3 hr พบว่าทุก ๆ รอบของการนำกลับมาใช้ใหม่โมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับสามารถหลุดออกจากตัวดูดซับได้ 85 % ซึ่งจากรูปที่ 4.14 แสดงความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของ Char AC และ NAC-1123-1:0 โดยแสดงให้เห็นว่าเมื่อเริ่มทำการนำกลับมาใช้ใหม่ครั้งแรกจนถึงครั้งที่ 5 ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลของ Char AC

และ NAC-1123-1:0 ลดลงเหลือ 6 11 และ 30 % ตามลำดับ และวัสดุดูดซับเหล่านี้จำนวนรอบเหมาะสมที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ คือ 2 รอบ นอกจากนี้ NAC-1123-1:0 แสดงประสิทธิภาพที่ดีที่สุดสำหรับทุกรอบของการดูดซับและคายซับพาราเซตามอล โดยการที่ความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลลดลงในจำนวนรอบที่ใช้งานที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากแรงดึงดูดที่แข็งแกร่งระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลกับรูพรุนที่ขนาดเล็กมาก ๆ โดยเฉพาะรูพรุนขนาด 0.7 nm ซึ่งยากต่อการที่จะทำให้โมเลกุลพาราเซตามอลหลุดออกตัวดูดซับด้วยวิธีการนำไปแช่น้ำร้อน โดยได้รับการตรวจสอบจากแบบจำลองโมเลกุลที่อธิบายมาในข้างต้นว่ารูพรุนขนาด 0.7 nm แสดงค่าพลังงานของแรงดึงดูดกับโมเลกุลพาราเซตามอลมากที่สุด



รูปที่ 4.14 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของ Char AC และ NAC-1123-1:0

#### 4.7 การวิเคราะห์ต้นทุนในการผลิตวัสดุดูดซับ

สำหรับการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์ต้องคำนึงถึงทั้งราคาต้นทุนในการผลิตตัวดูดซับและความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลของตัวดูดซับนั้น ๆ ด้วย โดยจากตารางที่ 4.7 แสดงต้นทุนโดยประมาณในการผลิตถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนซึ่งมีราคาประมาณ 0.73 2.63 และ 3.83 U.S.\$/kg ตามลำดับ โดยมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่า AC ส่วนใหญ่ในท้องตลาด นอกจากนี้ได้ทำการคำนวณอัตราส่วนระหว่างต้นทุนโดยประมาณสำหรับการผลิตตัวดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลแสดงดังคอลัมน์สุดท้ายในตารางที่ 4.7 ถึงแม้ว่าต้นทุนโดยประมาณสำหรับการผลิตถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนจะสูงกว่า Char และ AC แต่ถ่านกัมมันต์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนมีราคาที่ถูกที่สุด คือ  $1.0728 \times 10^{-5}$  U.S.\$/mg PC สำหรับการแยกพาราเซตามอลจำนวนเท่ากันออกจากน้ำ ดังนั้นกะลามาพิจารณาจึงถือได้ว่าเป็นแหล่งชีวมวลที่คุ้มค่าและมีแนวโน้มสูงที่จะเหมาะจะผลิตเป็นตัวดูดซับสำหรับการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำในระดับอุตสาหกรรม

ตารางที่ 4.7 ต้นทุนการผลิตโดยประมาณสำหรับการผลิตถ่านชาร์ ถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่  
ได้ไปด้วยไนโตรเจน

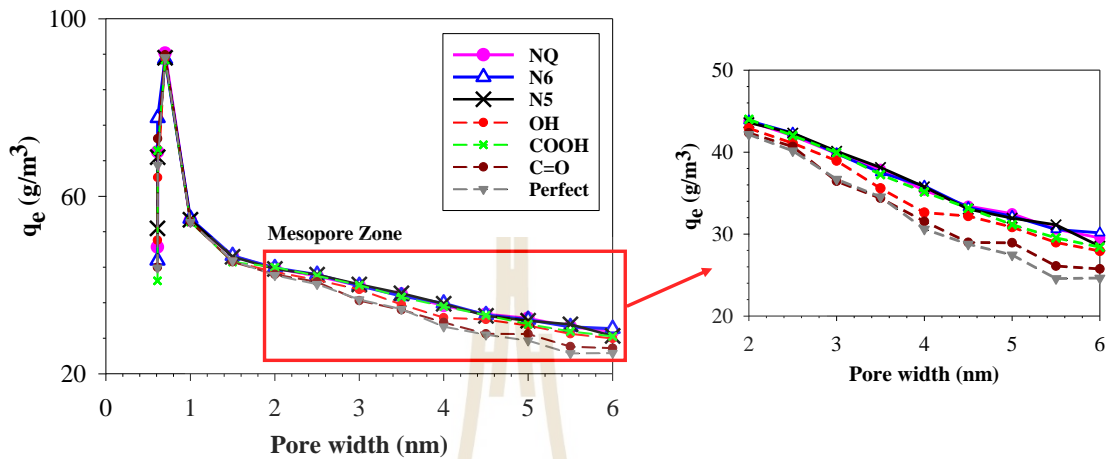
ถ่าน	ต้นทุนการผลิต โดยประมาณ (U.S.\$/kg)	ความสามารถใน การดูดซับ PC (mg PC/g)	ต้นทุนการผลิตโดยประมาณ/ ความสามารถในการดูดซับPC (U.S.\$/mg PC)
Char	0.73	39.9	$1.8250 \times 10^{-5}$
AC	2.63	245.0	$1.0735 \times 10^{-5}$
N-doped AC	3.83	357.1	$1.0728 \times 10^{-5}$

#### 4.8 ผลกระทบจากขนาดของรูพรุน

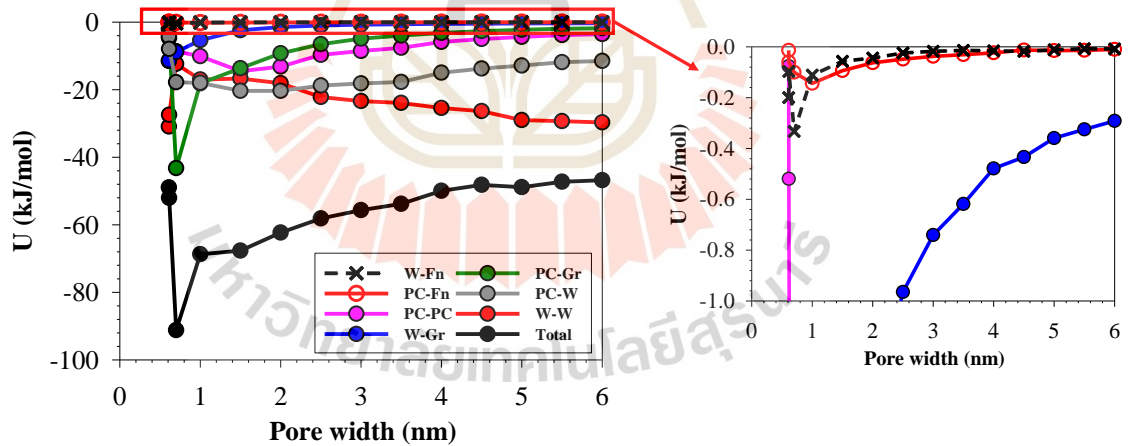
จากการวิเคราะห์ผลของความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลหรือปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ในวัฏภาคของแข็งที่สภาวะสมดุล ( $q_e$ ) สำหรับรูพรุนทุก ๆ ขนาด ขนาดของรูพรุนที่ทำการศึกษา คือ 0.61 ถึง 6 nm ที่ได้จาก GCMC แสดงผลดังรูปที่ 4.15 พบว่า ขนาดรูพรุนที่เหมาะสมในการดูดซับมีผลต่อความสามารถของการดูดซับพาราเซตามอล กล่าวได้ว่า รูพรุนที่มีขนาดเล็กและขนาดกลางเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการพัฒนาความสามารถในการดูดซับ สำหรับรูพรุนในช่วงขนาดกลางที่มีขนาดตั้งแต่ 2 ถึง 6 nm ปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ในวัฏภาคของแข็งที่สภาวะสมดุลจะมีค่าน้อยลงเมื่อรูพรุนมีขนาดกว้างขึ้น และเมื่อพิจารณารูพรุนในช่วงขนาดเล็ก คือ 0.61 ถึง 2 nm พบว่ารูพรุนที่มีขนาดเล็ก ๆ มีความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลได้ดีกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลกับพื้นผิวของรูพรุนที่มีขนาดเล็ก ๆ มีความแข็งแรงกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลกับพื้นผิวของรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นในกระบวนการดูดซับนี้สามารถดูดซับโมเลกุลของน้ำได้มากขึ้นเมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นจึงส่งผลให้โมเลกุลพาราเซตามอลถูกดูดซับได้น้อยลง จากที่กล่าวมาสามารถอธิบายได้จากข้อมูลแสดงดังรูปที่ 4.16 โดยแสดงการกระจายของความร้อน (Heat Contributions) ของการดูดซับพาราเซตามอลบนรูพรุนที่มีหมู่ N-6 บนพื้นผิว ค่าพลังงานที่แสดงมีค่าติดลบบ่งบอกได้ว่าในระบบการดูดซับพาราเซตามอลนี้มีการปลดปล่อยหรือคายพลังงานออกจากระบบ (Exothermic) ถึงแม้ว่าการดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับแกรฟีนมีพลังงานน้อยกว่าโมเลกุลพาราเซตามอลกับแกรฟีน ( $U_{W-Gr} < U_{PC-Gr}$ ) แต่โมเลกุลของน้ำสามารถดูดซับได้ดีกว่าโมเลกุลของพาราเซตามอลในรูพรุนที่มีขนาดมากกว่า 2 nm เนื่องจากโมเลกุลของน้ำเกิดแรงดึงดูดที่แข็งแรงโดยเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลพาราเซตามอลในส่วนที่มีขั้วที่ถูกดูดซับในรูพรุน และกับโมเลกุลของน้ำด้วยกันเอง อ้างอิงจากค่า  $U_{PC-W}$  และ  $U_{W-W}$  ซึ่งมีค่าประมาณ -16 และ -30 kJ/mol ตามลำดับ โดยมีค่ามากกว่า  $U_{PC-PC}$  ที่มีค่าประมาณ -10 kJ/mol อย่างไรก็ตามรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 0.61 nm ไม่สามารถดูดซับโมเลกุลพาราเซตามอลได้เพราะว่าผลกระทบจากขนาดของโมเลกุลพาราเซตามอล โดยโมเลกุลพาราเซตามอลเริ่มถูกดูดซับในรูพรุนที่มีขนาดมากกว่า 0.6 นาโนเมตรเป็นต้นไป จนกระทั่งเกิดพีคที่ 0.7 nm กล่าวได้ว่า ที่รูพรุนขนาด 0.7 nm สามารถดูดซับโมเลกุลพาราเซตามอลได้มากที่สุด สอดคล้องกับค่า  $U_{PC-Gr}$  ที่มีค่ามากที่สุดที่รูพรุนขนาดนี้ คือ -45 kJ/mol เนื่องจากรูพรุนที่มีขนาด



0.7 nm เหมาะสำหรับการดูดซับพาราเซตามอลมากที่สุดโดยสามารถเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมบูรณ์ และ  $U_{PC-Gr}$  แสดงค่าสูงสุดอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหลด้วยกันเอง ได้แก่  $U_{PC-PC}$   $U_{PC-W}$  และ  $U_{W-W}$



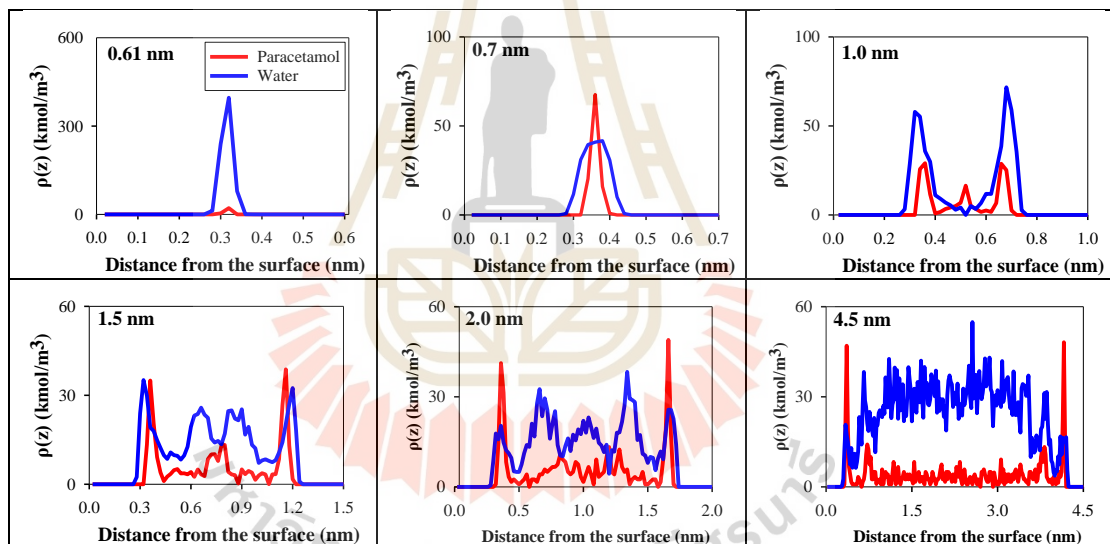
รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ในวัฏภาคของแข็งกับขนาดของรูพรุนบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน



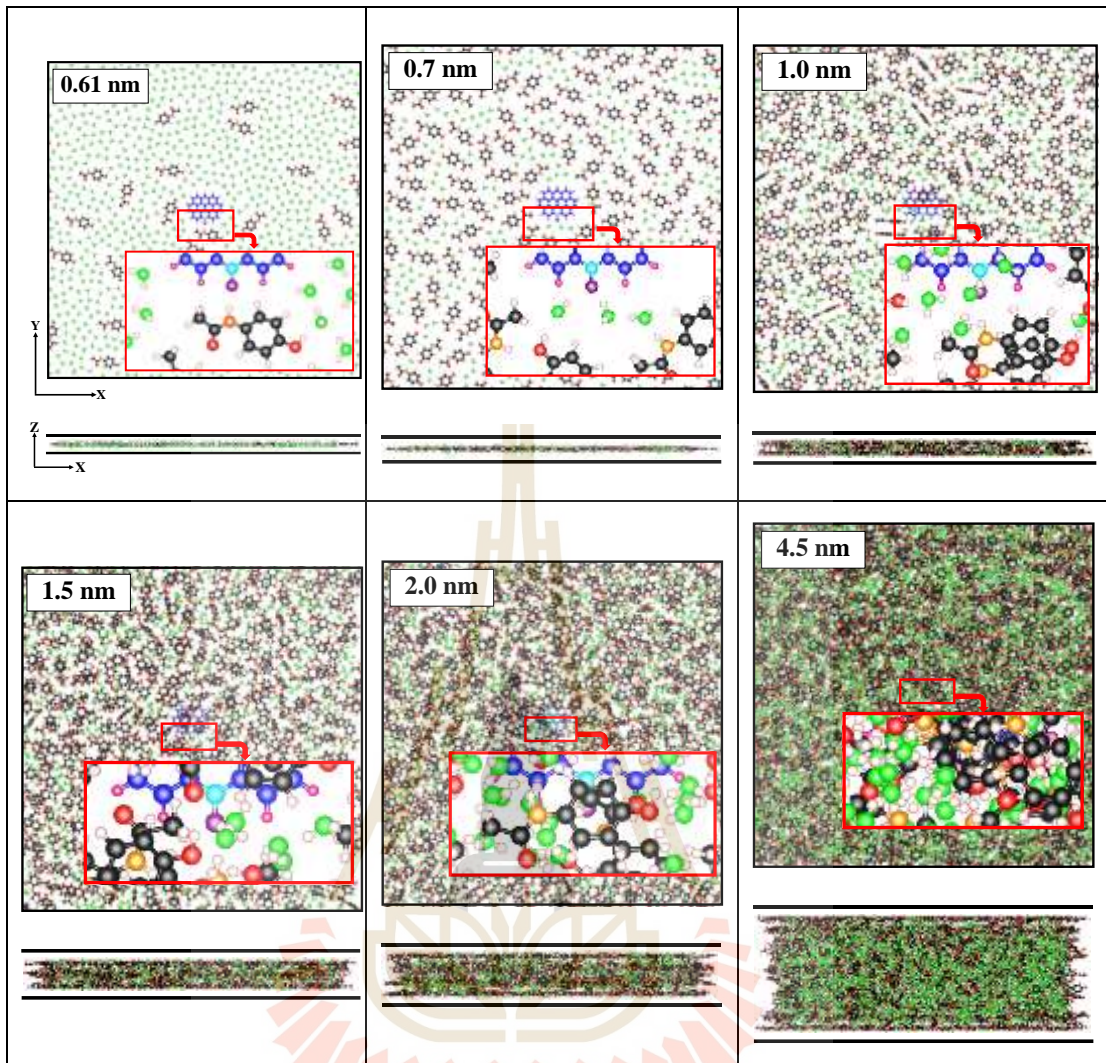
รูปที่ 4.16 การกระจายของความร้อน (heat contributions) ของการดูดซับพาราเซตามอลบนรูพรุนที่มีหมู่ N-6 บนพื้นผิว

นอกจากนี้พฤติกรรมของการดูดซับพาราเซตามอลออกจากน้ำสามารถอธิบายเพิ่มเติมได้จากการกระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) และ ภาพถ่ายที่สมดุค (snapshot) แสดงดังรูปที่ 4.17 และ รูปที่ 4.18 พบว่าโมเลกุลของพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับแสดงการจัดเรียงตัวในลักษณะที่ส่วนของวงเบนซีนขนานกับ

พื้นผิวของรูพรุนในระนาบฐาน (ระนาบ xy) เมื่อขนาดรูพรุนกว้างขึ้นเป็น 1 ถึง 1.5 nm โมเลกุลของพาราเซตามอลบางโมเลกุลถูกดูดซับเป็นแบบชั้นเดียวใกล้บริเวณผนังรูพรุนด้านบนและด้านล่าง และเกิดการก่อดัวของการดูดซับชั้นที่สองขึ้นระหว่างผนังรูพรุนด้านบนและด้านล่าง ในขณะที่เดียวกันบางโมเลกุลก็แสดงการดูดซับแบบชั้นเดียวเท่านั้นเนื่องจากวงเบนซินของพาราเซตามอลบางโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวในลักษณะตั้งฉากกับระนาบฐานของรูพรุน จากรูป 4.17 สามารถสังเกตเห็นได้ว่าโมเลกุลพาราเซตามอลและโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับภายในทุก ๆ รูพรุนที่มีขนาดอยู่ในช่วงขนาดกลางก่อดัวเป็นการดูดซับชั้นแรกและชั้นที่สองบริเวณ 0.38 และ 0.75 nm จากพื้นผิวด้านล่างตามลำดับ แต่เมื่อระยะที่เกิดการก่อดัวห่างจากพื้นผิวเพิ่มมากขึ้นทั้งสองโมเลกุลถูกดูดซับในรูปแบบที่ผันผวน จากข้อมูลการกระจายความหนาแน่นของทั้งสองโมเลกุล พบว่า โมเลกุลของพาราเซตามอลส่วนใหญ่ถูกดูดซับบนชั้นแรกเนื่องจากเกิดแรงดึงดูดที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลกับพื้นผิวบริเวณที่ไม่มีขั้วและแกรฟีน ในทางตรงข้ามโมเลกุลของน้ำส่วนใหญ่จะถูกดูดซับในบริเวณที่ห่างจากพื้นผิวมาก ๆ เป็นผลมาจากโมเลกุลของน้ำด้วยตัวเองเกิดแรงดึงดูดที่แข็งแรงโดยเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล



รูปที่ 4.17 กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) ของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ N-6 ที่ความเข้มข้น 25 mg/L

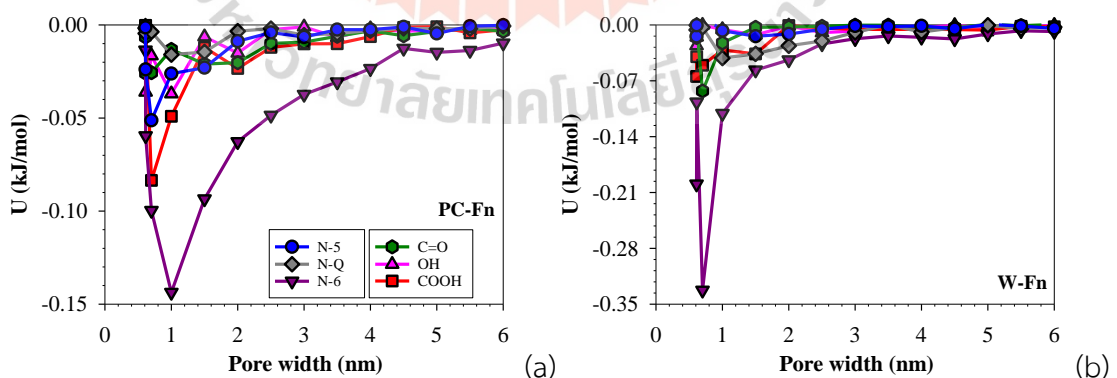


รูปที่ 4.18 ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สถานะสมดุลของการจำลองของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน N-6 ที่ความเข้มข้น 25 mg/L

#### 4.9 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของรูพรุน

เพื่อต้องการศึกษาผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลจากหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของรูพรุน โดยบนพื้นผิวของถ่านในส่วนการทดลองประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันสองประเภทหลักๆ คือ หมู่ออกซิเจน (O-group Types) ประกอบด้วย หมู่คาร์บอกซิล (COOH) หมู่ไฮดรอกซิล (OH) และหมู่คาร์บอนิล (C=O) อีกประเภทคือหมู่ไนโตรเจน (N-group Types) ประกอบด้วย Pyrrolic (N-5) Pyridinic (N-6) และ Quaternary Nitrogen (NQ) สำหรับการทดลองไม่สามารถแยกวิเคราะห์ผลกระทบของแต่ละหมู่ฟังก์ชันในงานวิจัยนี้จึงใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC มาช่วยในการอธิบายกลไกการดูดซับพาราเซตามอลเพิ่มเติม จากรูปที่ 4.15 แสดงชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวรูพรุนที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ พบว่า หมู่ฟังก์ชันไม่มีผลต่อการดูดซับพาราเซตามอลที่เกิดขึ้นภายในรู

พอรุนขนาดเล็ก แต่ส่งผลต่อการดูดซับภายในรูพอรุนในช่วงขนาดกลาง นอกจากนี้ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันประเภทหมู่นิโตรเจนบนพื้นผิวช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลได้ดีกว่าวัสดุดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันประเภทหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวเนื่องจากพื้นผิวของรูพอรุนที่มีหมู่ N-5 N-6 และ NQ ดูดซับได้ปริมาณที่ใกล้เคียงกันและสามารถดูดซับปริมาณโมเลกุลพาราเซตามอลได้มากกว่าพื้นผิวของรูพอรุนที่มีหมู่ออกซิเจนและพื้นผิวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน จากที่กล่าวมาสอดคล้องกับผลที่ได้จากแรงดึงดูดระหว่างหมู่ฟังก์ชันกับโมเลกุลพาราเซตามอล ( $U_{PC-Fn}$ ) หรือโมเลกุลของน้ำ ( $U_{W-Fn}$ ) แสดงดังรูปที่ 4.19 หมู่ N-6 แสดงค่าของแรงดึงดูดมากที่สุด กล่าวได้ว่า หมู่ N-6 เกิดแรงดึงดูดที่แข็งแกร่งที่สุดในบรรดาหมู่ฟังก์ชันทั้งหมดกับทั้งโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำส่งผลให้สามารถดูดซับพาราเซตามอลได้มากที่สุด ในทางตรงกันข้ามถึงแม้ว่า หมู่ N-5 กับ NQ มีแรงดึงดูดที่อ่อนกว่าโมเลกุลของพาราเซตามอลแต่มีแรงดึงดูดที่แข็งแกร่งกับโมเลกุลของน้ำมากกว่าหมู่ออกซิเจนซึ่งทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลกับโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับบริเวณหมู่ฟังก์ชันและบนระนาบของรูพอรุนมากขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาเฉพาะหมู่ออกซิเจน หมู่ COOH เกิดแรงดึงดูดที่แข็งแกร่งมากที่สุดในบรรดาหมู่ออกซิเจนส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลได้ดีกว่าหมู่ C=O และ หมู่ OH นอกจากนี้พื้นผิวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันมีความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลน้อยสุด กล่าวได้ว่า การที่พื้นผิวของตัวดูดซับประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันไม่ว่าจะเป็นหมู่นิโตรเจนหรือหมู่ออกซิเจนทำให้สามารถดูดซับพาราเซตามอลได้ดีกว่าพื้นผิวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน สำหรับกรณีในการทดลอง ถึงแม้ว่า NC-1123-1:1 มีพื้นที่จำเพาะน้อยกว่า NC-1123-1:0 แต่มีปริมาณหมู่ N-6 เป็นองค์ประกอบในปริมาณที่มากกว่าอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าปริมาณของ N-6 ที่เป็นองค์ประกอบของถ่านหรือวัสดุดูดซับมีบทบาทอย่างมากในการดูดซับพาราเซตามอล โดยเห็นจากผลการทดลองว่าถ่านที่มีปริมาณ N-6 เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนที่มากส่วนใหญ่สามารถดูดซับพาราเซตามอลได้ในปริมาณที่มากเมื่อเทียบกับถ่านที่มีปริมาณ N-6 เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนที่น้อย



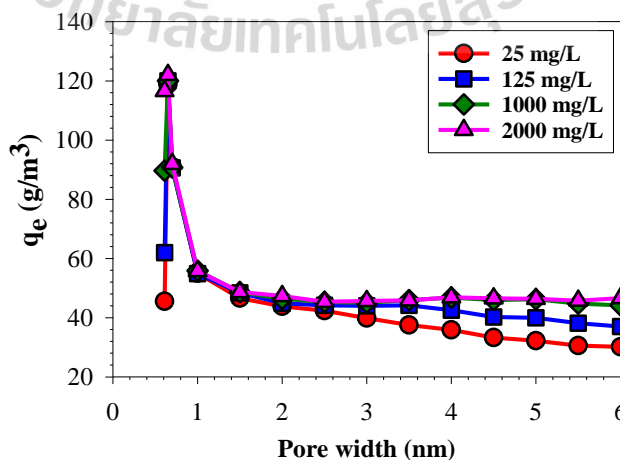
รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงดูดระหว่างหมู่ฟังก์ชันกับโมเลกุลของของไหล

(a) พาราเซตามอล (b) น้ำ ที่อุณหภูมิ 298 K ความเข้มข้น 25 mg/L

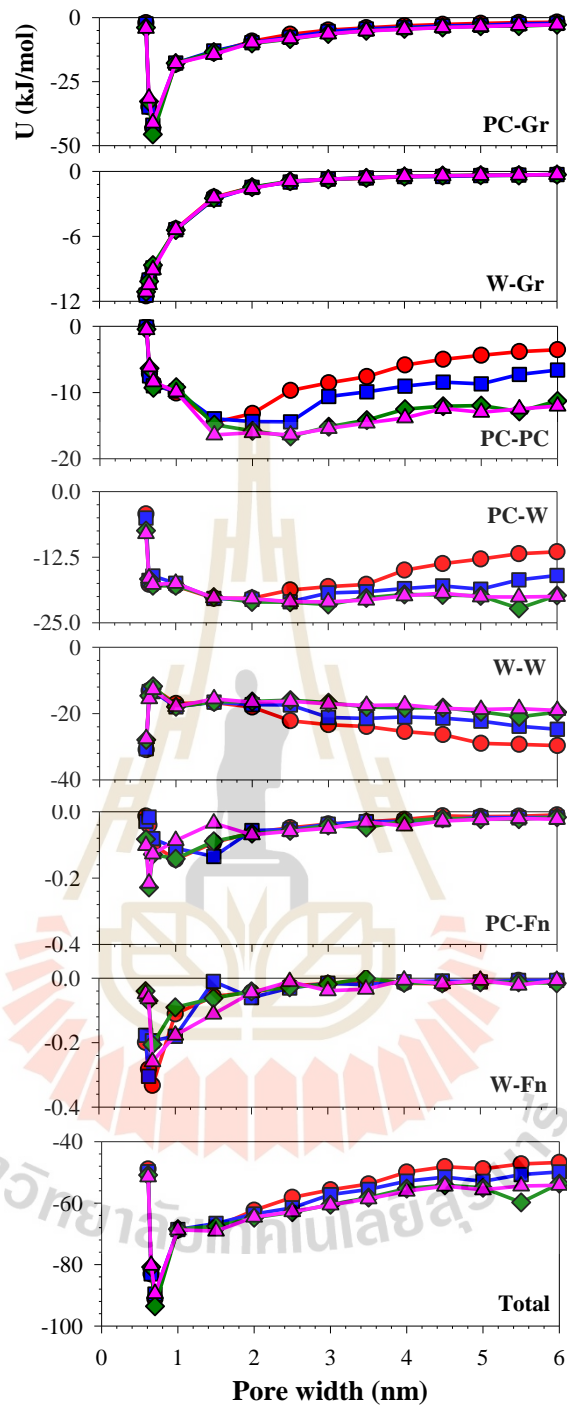
#### 4.10 ผลกระทบจากความเข้มข้นของพาราเซตามอล

ในงานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบผลกระทบต่อการดูดซับพาราเซตามอลจากความเข้มข้นแตกต่างกันได้แก่ 25 125 1000 และ 2000 mg/L โดยพิจารณาที่รูพรุนที่มีหมู่ N-6 และมีขนาดแตกต่างกันในช่วง 0.61 ถึง 6 nm แสดงผลดังรูปที่ 4.20 พบว่า ความเข้มข้นไม่มีผลต่อปริมาณการดูดซับโมเลกุลพาราเซตามอลที่รูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 nm) แต่จะส่งผลต่อการดูดซับพาราเซตามอลในรูพรุนขนาดกลาง (มากกว่า 2 nm) กล่าวได้ว่า รูพรุนในช่วงขนาดกลางเมื่อมีขนาดใหญ่ขึ้น ปริมาณการดูดซับพาราเซตามอลจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นระหว่างในวัฏภาคของของไหลกับวัฏภาคของของแข็งเพิ่มขึ้นทำให้แรงขับเพิ่มมากขึ้นแต่เมื่อความเข้มข้นที่มากถึง 1000 mg/L เป็นต้นไปความเข้มข้นจะไม่มีต่อการดูดซับพาราเซตามอลในทุก ๆ ขนาดรูพรุน โดยจากที่กล่าวมาสามารถใช้ข้อมูลของค่าพลังงานในการดึงดูดที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับมาสนับสนุนแสดงผลดังรูป 4.21 พบว่า ความเข้มข้นส่งผลต่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหลโดยที่ความเข้มข้นสูง ๆ ค่าของ  $U_{PC-PC}$  มีค่ามากกว่าที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ สำหรับรูพรุนที่ขนาดในช่วง 2 ถึง 6 nm และ  $U_{PC-W}$  มีแนวโน้มเช่นเดียวกับ  $U_{PC-PC}$  ในขณะเดียวกัน  $U_{W-W}$  มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาผลของแรงดึงดูดระหว่างของแข็งกับของไหลที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน พบว่า ความเข้มข้นไม่มีผลต่อ  $U_{PC-Gr}$   $U_{W-Gr}$   $U_{PC-Fn}$  และ  $U_{W-Fn}$  สำหรับรูพรุนทุกขนาด

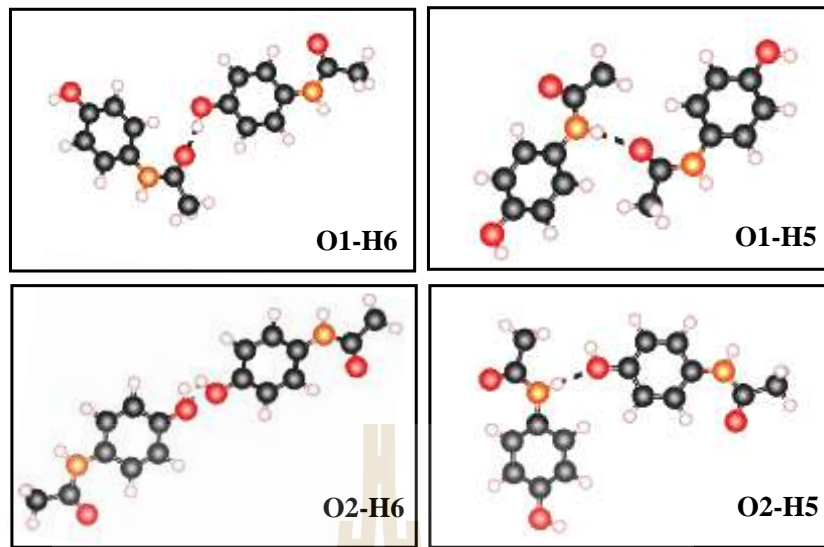
นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเฉพาะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลที่เกิดขึ้นจะเกิดการดึงดูดด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมออกซิเจน (O) กับอะตอมไฮโดรเจน (H) ของโมเลกุลพาราเซตามอลอีกโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 4.22 ตำแหน่งที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ คือ O1-H6 O1-H5 O2-H6 และ O2-H5 จากรูปที่ 4.23 แสดงเปอร์เซ็นต์ของการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับที่ตำแหน่ง O1-H6 O1-H5 O2-H6 และ O2-H5 พบว่า ทุก ๆ ความเข้มข้นจะเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง O1-H6 มากที่สุดและเกิดที่ตำแหน่ง O2-H5 น้อยที่สุด โดยที่รูพรุนขนาดเล็กมีเปอร์เซ็นต์ในการเกิดพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง O1-H5 คือ 45% ในขณะที่ O1-H6 จะมีเปอร์เซ็นต์มากที่สุด คือ 45% สำหรับรูพรุนขนาดกลาง และจะมีเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำของการเกิดพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง O2-H6 และ O2-H5 คือ 20% และ 5% ตามลำดับ



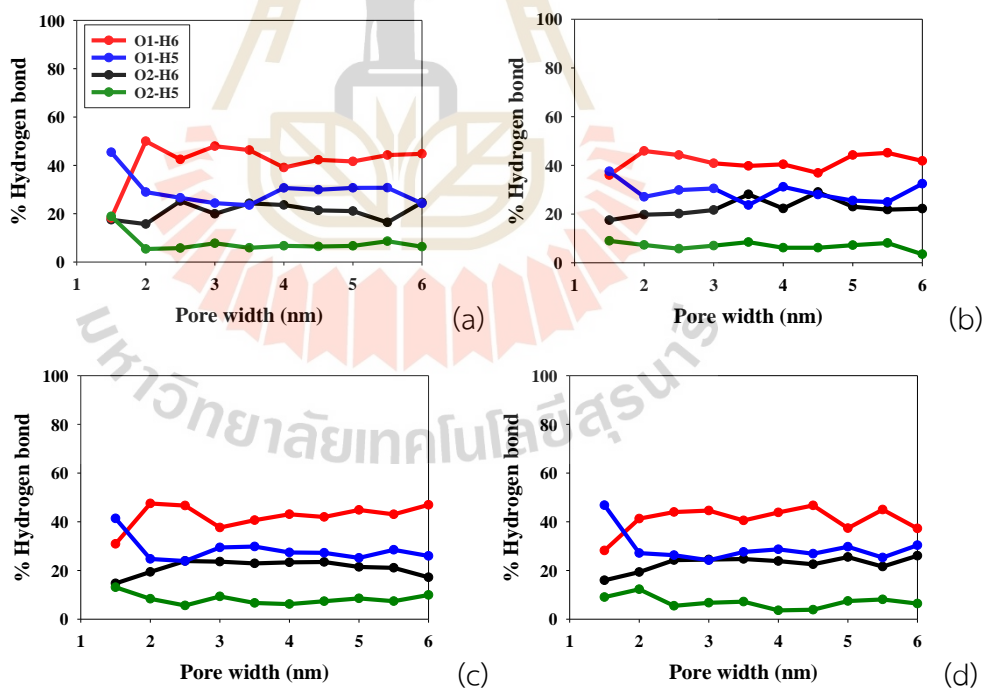
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับได้ในวัฏภาคของแข็งที่สถานะสมดุลกับขนาดของรูพรุนที่ 0.6-6 nm



รูปที่ 4.21 การกระจายของความร้อน (Heat Contributions) ของการดูดซับพาราเซตามอลบนรูพรุนที่มีหมู่ N-6 บนพื้นผิว และความเข้มข้นต่างกัน



รูปที่ 4.22 ตำแหน่งที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมออกซิเจนกับอะตอมไฮโดรเจนของโมเลกุลพาราเซตามอล



รูปที่ 4.23 เปอร์เซ็นต์ของการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลพาราเซตามอลที่ถูกดูดซับที่ตำแหน่ง O1-H6 O1-H5 O2-H6 และ O2-H5 ที่ความเข้มข้นต่างกัน (a) 25 mg/L (b) 125 mg/L (c) 1000 mg/L และ (d) 2000 mg/L

## บทที่ 5

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผล

จากผลการศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำ โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ดัดด้วยไนโตรเจน โดยเตรียมจากกะลามะพร้าว ในการดูดซับแบบกะ ทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุลสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1) ถ่านกัมมันต์ที่ดัดด้วยไนโตรเจนโดยเตรียมจากกะลามะพร้าวทุกตัวอย่างมีความเป็นรูพรุนที่เพิ่มมากขึ้น และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านได้รับการปรับปรุง

2) ในการศึกษาการดูดซับพาราเซตามอลความเป็นกรด ต่างของสารละลายพาราเซตามอลไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอล โดยการดูดซับในขั้นตอนการแพร่ของโมเลกุลพาราเซตามอลเข้าสู่รูพรุนภายในของถ่านเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับพาราเซตามอลเนื่องจากสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียมเหมาะสมในการอธิบายกลไกการดูดซับพาราเซตามอลมากกว่าสมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม และสมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียวไม่เหมาะสมใช้ในการอธิบายกลไกการดูดซับ นอกจากนี้สมการแพร่ภายในรูพรุน (Intraparticle Diffusion) อธิบายได้ว่าขั้นตอนในการดูดซับประกอบด้วยขั้นตอนการถ่ายโอนมวลสารภายนอกรูพรุน (Process I) และการดูดซับภายในรูพรุนทั้งรูพรุนที่มีขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ (Process II และ Process III) โดยโมเลกุลของพาราเซตามอลสามารถเกิดการดูดซับแบบหลายชั้น และความเข้มข้นที่ 25 mg/L ไม่เกิดขั้นตอน Process III และ NAC-1123-1:0 สามารถดูดซับพาราเซตามอลได้มากที่สุดคือ 357.1 mg/g

3) จากผลการศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำโดยใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนต์คาโนนิคอลลมอนติคาร์โล (GCMC) พบว่าขนาดของรูพรุนในช่วงขนาดเล็ก (Micropores < 2 nm) ไม่มีผลต่อความสามารถของการดูดซับ แต่รูพรุนที่มีขนาดมากขึ้นเป็นรูพรุนที่มีขนาดกลาง (Mesopores > 2 nm) ส่งผลต่อการดูดซับโดยจะมีความสามารถในการดูดซับพาราเซตามอลเมื่อขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้น และรูพรุนขนาด 0.7 nm เหมาะสมในการดูดซับพาราเซตามอลมากที่สุด นอกจากนี้สำหรับรูพรุนที่พื้นผิวไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (perfect surface) จะดูดซับโมเลกุลพาราเซตามอลได้น้อยเมื่อเทียบกับพื้นผิวที่มีหมู่ฟังก์ชัน โดยหมู่ฟังก์ชันชนิดหมู่นิโตรเจน (N-5 N-6 NQ) ที่อยู่บนพื้นผิวของรูพรุนสามารถดูดซับพาราเซตามอลได้ดีกว่าหมู่ที่มีออกซิเจน (OH COOH C=O) และ N-6 มีบทบาทสำคัญในการเพิ่มความสามารถการดูดซับพาราเซตามอล ยิ่งไปกว่านั้นความเข้มข้นไม่มีผลต่อการดูดซับพาราเซตามอลที่รูพรุนขนาดน้อยกว่า 2 nm แต่มีผลต่อการดูดซับที่รูพรุนขนาดมากกว่า 2 แต่ที่ความเข้มข้นสูง ๆ ตั้งแต่ 1000 mg/L เป็นต้นไปไม่มีผลต่อปริมาณการดูดซับพาราเซตามอลสำหรับทุก ๆ ขนาดของรูพรุน และโมเลกุลพาราเซตามอลตั้งตูดกันด้วยพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง O1-H6 O1-H5 O2-H6 และ O2-H5



## 5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

- 1) เพิ่มการศึกษาผลของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการกระตุ้นหลังจากที่โตปโนโตรเจนแล้วซึ่งคาดว่าจะมีผลต่อสมบัติความเป็นรูปทรงและความสามารถในการดูดซับ
- 2) เพิ่มการศึกษาผลของการดูดซับยาชนิดอื่น ๆ เช่น ไอบูโพรเฟน เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่โตปโนโตรเจนโดยเตรียมจากกะลามะพร้าว
- 3) เพิ่มการศึกษาการแยกพาราเซตามอลออกจากน้ำที่มาจากแหล่งปนเปื้อนจริง เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับจากสารละลายที่มีเพียงน้ำและพาราเซตามอล
- 4) เพิ่มการศึกษาผลอุณหภูมิสำหรับการดูดซับพาราเซตามอลทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล



## รายการอ้างอิง

- Abascal, J.L.F., and Vega, C. (2005). A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 123: 234505.
- Ahmadpour, A., and Do, D.D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34: 471-79.
- Akpotu, S.O., and Brenda, M. (2018). Application of as-synthesised MCM-41 and MCM-41 wrapped with reduced graphene oxide/graphene oxide in the remediation of acetaminophen and aspirin from aqueous system. *Journal of Environmental Management*, 209: 205-15.
- Bahamon, D., and Vega, L.F. (2017). Pharmaceutical Removal from Water Effluents by Adsorption on Activated Carbons: A Monte Carlo Simulation Study. *Langmuir*, 33: 11146-55.
- Bai, R., Mingli, Y., Gengshen, H., Leqiong, X., Xin, H., Zhiming, L, Sunli, W., Wei, D., and Maohong, F. (2015). A new nanoporous nitrogen-doped highly-efficient carbonaceous CO<sub>2</sub> sorbent synthesized with inexpensive urea and petroleum coke. *Carbon*, 81: 465-73.
- Benedetti, V., Eleonora, C., Francesco, P., and Marco, B. (2019). CO<sub>2</sub> Adsorption study on pure and chemically activated chars derived from commercial biomass gasifiers. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 33: 46-54.
- Bernal, V., Liliana, G., and Moreno-Piraján, J.C. (2021). Understanding the solid-liquid equilibria between paracetamol and activated carbon: Thermodynamic approach of the interactions adsorbent-adsorbate using equilibrium, kinetic and calorimetry data. *Journal of Hazardous Materials*, 419: 126432.
- Boehm, H.P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32: 759-69.
- Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A.S., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., and Ania, C.O. (2010). Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chemical Engineering Journal*, 163: 249-55.
- Carballa, M., Francisco O., Juan, M., Lema, María L., García-Jares, C., Isaac, R., Gómez, M., and Thomas, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38: 2918-26.

- Hung-Lung, C., Huang, C.P., and Chiang, P.C. (2002). The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere*, 47: 257-65.
- De Lima, H., Regiane C.F., Augusto C., Osório, C.J., Pedro, A., Karina, C., Gisele, G., and Maria, A.B. (2015). Adsorption of Paracetamol Using Activated Carbon of Dende and Babassu Coconut Mesocarp.
- Delgado, N., Alberto, C., Agustín, N., and Damián, M. (2019). Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management*, 236: 301-08.
- Fabbri, E. (2015). Pharmaceuticals in the environment: expected and unexpected effects on aquatic fauna. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1340: 20-28.
- Freundlich, H. (1906). Über die adsorption in lösungen. Über Die Adsorption in Lösungen: 385-470.
- Galhetas, M., Mestre, A.S., Pinto, Moisés L. Ibrahim, G., Helena, L., and Carvalho, Ana P. (2014). Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 240: 344-51.
- García-Mateos, F.J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M.D., Cotoruelo, L.M., Rodríguez-Mirasol, J. and Cordero, T. (2015). Removal of paracetamol on biomass derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical Engineering Journal*, 279: 18-30.
- Gauden, P.A., Terzyk, A.P., Furmaniak, S., Włoch, J., Kowalczyk, P., and Zieliński, W., (2014). MD simulation of organics adsorption from aqueous solution in carbon slit-like pores. Foundations of the pore blocking effect. *J Phys Condens Matter*, 26: 055008.
- Gómez, M. J., Martínez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A. R., and Agüera, A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66: 993-1002.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82: 1393-414.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., and Félix, H. (2011). Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater

- samples by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218: 2264-75.
- Ho, Y. S., and McKay, G. (1998). Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76: 183-91.
- Jorge, M., Christian S., and Seaton, N.A. (2002). Simulation Study of the Effect of the Chemical Heterogeneity of Activated Carbon on Water Adsorption. *Langmuir*, 18: 9296-306.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., and Guwy, A.J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43: 363-80.
- Klomkliang, N., Do, D.D., and Nicholson, D. (2012). Affinity and Packing of Benzene, Toluene, and p-Xylene Adsorption on a Graphitic Surface and in Pores. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 5320-29.
- Klomkliang, N., Orathai, N., Sarita, T., Toshihide, H., Kouki, N. Do, D.D., and Nicholson, D. (2017). Adsorption of methanol on highly graphitized thermal carbon black effects of the configuration of functional groups and their interspacing. *Carbon*, 118: 709-22.
- Kraus, M., Ulf, T., Frank, H., Frank-Dieter, K., and Ulf, R. (2018). Competing adsorption of toluene and water on various zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 351: 356-63.
- Lagergren, S.K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24: 1-39.
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361-403.
- Li, X., Wen, M., Hongmei, L., Yu, B., and Huwei, L. (2019). Metal-organic frameworks as advanced sorbents in sample preparation for small organic analytes. *Coordination Chemistry Reviews*, 397: 1-13.
- Liu, S.H., and Yi-Yang, H. (2018). Valorization of coffee grounds to biochar derived adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 175: 354-60.
- Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Antonio, D.D., and Solé-Sardans, M. (2015). Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 95: 51-59.

- Marques, S.C.R., Marcuzzo, Jossano M., Baldan, Mauricio R., Mestre, Ana S., and Carvalho, Ana P. (2017). Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 321: 233-44.
- Mestre, Ana S., Bexiga, Ana S., Margarida, P., Marta, A., Moisés, L., Pinto, Inês M., Fonseca, Isabel M., and Carvalho, Ana P. (2011). Activated carbons from sisal waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102: 8253-60.
- Miura, K., and Tetsuo, M., (1991). Adsorption sites for water on graphite. 5. Effect of hydrogen-treatment of graphite. *Langmuir*, 7: 374-79.
- Montes-Grajales, D., Fennix-Agudelo, M., and Miranda-Castro, W. (2017). Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Science of The Total Environment*, 595: 601-14.
- Nourmoradi, H., Kobra, F.M., Ali, J., and Bahram, K. (2018). Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6: 6807-15.
- Nunes, B., Antunes, S.C., Santos, J., Martins, L., and Castro, B. B. (2014). Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: a headache to environmental regulators?. *Ecotoxicol Environ Saf*, 107: 178-85.
- Nunes, B., Nunes, J., Amvm, S., Figueira, E., and Freitas, R. (2017). Toxicological effects of paracetamol on the clam *Ruditapes philippinarum*: exposure vs recovery. *Aquat Toxicol*, 192: 198-206.
- Paluch, A.S., and Maginn, E.J. (2013). Efficient Estimation of the Equilibrium Solution-Phase Fugacity of Soluble Nonelectrolyte Solids in Binary Solvents by Molecular Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 13743-60.
- Patel, M., Rahul, K., Pittman, C.U., and Dinesh, M. 2021. Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: Environmental and process parameter influences. *Environmental Research*, 201: 111218.
- Potoff, J.J., and Ilja, J (2001). Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. 47: 1676-82.
- Psarras, P., Jiajun, H., and Jennifer, W. (2017). Effect of Water on the  $CO_2$  Adsorption Capacity of Amine-Functionalized Carbon Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56: 6317-25.

- Qiu, H., Lu, L., Bing-cai, P., Qing-jian, Z., Wei-ming, Z., and Quan-xing, Z. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10: 716-24.
- Reichenberg, D. (1953). Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 75: 589-97.
- Ren, X., He, L., Jian, C., Lijuan, W., Arindam, M., Hengquan, Y., and Qihua, Y. (2017). N-doped porous carbons with exceptionally high CO<sub>2</sub> selectivity for CO<sub>2</sub> capture. *Carbon*, 114: 473-81.
- Ruiz, B., Cabrita, I., Mestre, A.S., Parra, J.B., Pires, J., Carvalho, A.P., and Ania, C.O. (2010). Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution', *Applied Surface Science*, 256: 5171-75.
- Sellaoui, L., Eder, C.L., Guilherme L.D., and Abdelmottaleb B.L. (2017). Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. *Journal of Molecular Liquids*, 234: 375-81.
- Sethia, G., and Abdelhamid, S. (2015). Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO<sub>2</sub> capture. *Carbon*, 93: 68-80.
- Sivadas, D.L., Sujith, V., Rajeev, R., Ninan, K.N., and Prabhakaran, K. (2016). Nitrogen-enriched microporous carbon derived from sucrose and urea with superior CO<sub>2</sub> capture performance. *Carbon*, 109: 7-18.
- Steele, W.A. (1973). The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science*, 36: 317-52.
- Sui, H., Jijiang, L., Lin, H., Xingang, L., and Ammi, J. (2019). Adsorption and desorption of binary mixture of acetone and ethyl acetate on silica gel. *Chemical Engineering Science*, 197: 185-94.
- Tenney, C.M., and Christian, M. (2006). Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons. 25: 343-54.
- Teodosiu, C., Andreea-Florina, G., George, B., and Silvia, F. (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *Journal of Cleaner Production*, 197: 1210-21.

- Ternes, T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32: 3245-60.
- Terzyk, A.P., Agnieszka, P., Marek, W., and Gauden, P.A. 2012. Enhanced adsorption of paracetamol on closed carbon nanotubes by formation of nanoaggregates: Carbon nanotubes as potential materials in hot-melt drug deposition-experiment and simulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 376: 209-16.
- Tran, H., Fatma, T., Nguyen, T.H.H, Dong, T.N, Lima, E C., Giang, T.L., Chang-Tang, C., Vhahangwele, M., and Seung, H.W. (2020). Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 394: 122255.
- Travis, K.P., and Gubbins, K.E. (1999). Transport Diffusion of Oxygen–Nitrogen Mixtures in Graphite Pores: A Nonequilibrium Molecular Dynamics (NEMD) Study. *Langmuir*, 15: 6050-59.
- Vannini, C., Guido, D., Milena, M., Fabrizio, D.M., Massimo, L., Sara, C., and Marcella, B. (2011). Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Aquatic Toxicology*, 101: 459-65.
- Xie, L.H., Ming-Ming, X., Xiao-Min, L., Min-Jian, Z., and Jian-Rong, L. (2020). Hydrophobic Metal–Organic Frameworks: Assessment, Construction, and Diverse Applications. *Advanced Science*, 7: 1901758.
- Yang, M., Liping, G., Gengshen, H., Xin, H., Jie, C., Siwei, S., Wei, D., and Maohong, F. (2016). Adsorption of CO<sub>2</sub> by Petroleum Coke Nitrogen-Doped Porous Carbons Synthesized by Combining Ammoxidation with KOH Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55: 757-65.
- Ye, J., Shu, T., Song, L., Dazhen, T., Junjian, W., and Hao, X. (2019). Abnormal adsorption and desorption of nitrogen at 77 K on coals: Study of causes and improved experimental method. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 70: 102940.
- Yue, L., Linli, R., Linlin, W., Liying, A., Chunyun, H., Changdan, M., Herbert D., and Xin, H. (2018). Efficient CO<sub>2</sub> Adsorption on Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from d-Glucose. *Energy & Fuels*, 32: 6955-63.
- Yue, L., Linli, R., Liwei, W., Linlin, W., Jiayi, W., Xin, H., Herbert, D., Jie, Y., and Maohong, F. (2017). Efficient CO<sub>2</sub> Capture by Nitrogen-Doped Biocarbons Derived from Rotten Strawberries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56: 14115-22.

- Zhang, Y., Xuejin, L., Jufeng, H., Wei, X., and Zifeng, Y. 2016. Functionalization of Petroleum Coke-Derived Carbon for Synergistically Enhanced Capacitive Performance Nanoscale Research Letters, 11: 163.
- Zhou, J.L., Zhang, Z.L., Banks, E., Grover, D., and Jiang, J.Q. (2009). Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. Journal of Hazardous Materials, 166: 655-61.

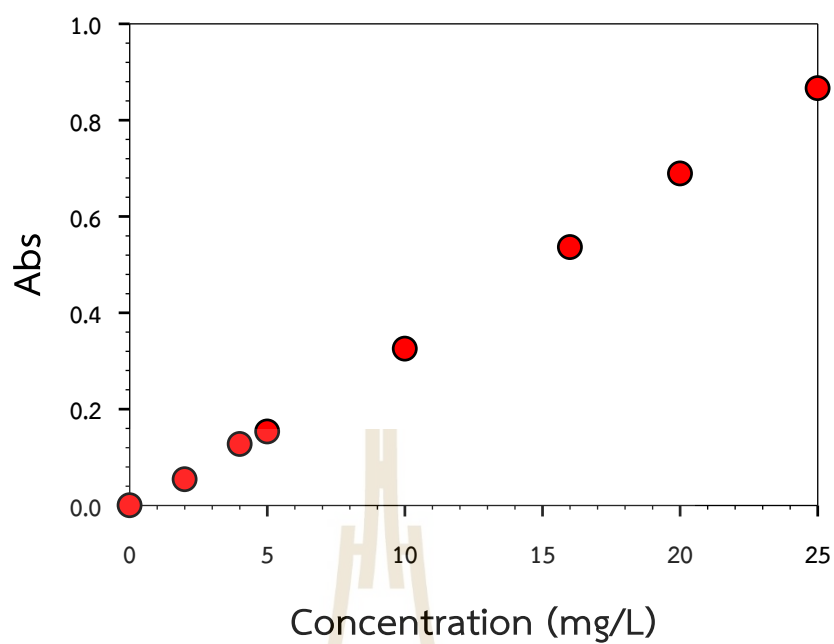






ภาคผนวก ก

ตารางข้อมูลและรูปเพิ่มเติม



รูปที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่าการดูดซับที่วัดได้

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่านชาร์

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	$C_t$ (mg/L)	$q_t$ (mg/g)	$C_t$ (mg/L)	$q_t$ (mg/g)
10	24.93	0.372	124.0	0.65
20	24.72	0.634	123.8	0.85
30	24.67	0.699	123.8	0.85
40	24.50	0.918	123.2	1.65
50	24.57	0.830	122.9	2.05
60	24.44	0.983	122.2	2.85
180	24.43	1.01	122.2	2.85
420	24.37	1.07	121.9	3.25
960	24.32	1.14	120.6	4.85
1440	24.16	1.33	120.2	5.45
2500	24.16	1.33	119.8	5.85
3000	24.16	1.33	119.8	5.85

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NC-1023-1:1

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	24.20	1.29	123.9	0.672
20	24.39	1.05	123.8	0.797
30	24.17	1.33	123.5	1.23
40	24.10	1.41	123.4	1.43
50	24.07	1.45	123.5	1.31
60	24.12	1.39	122.6	2.33
180	23.91	1.64	122.4	2.68
420	23.70	1.91	121.9	3.23
960	23.66	1.96	121.8	3.38
1440	23.59	2.05	121.2	4.12
2500	23.61	2.02	120.9	4.57
3000	23.52	2.13	121.0	4.45

ตารางที่ ก.3 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NC-1123-0:1

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	24.62	0.757	124.3	0.227
20	24.43	0.994	124.3	0.261
30	24.51	0.896	124.0	0.672
40	24.55	0.856	123.7	0.958
50	24.69	0.678	123.3	1.57
60	24.51	0.900	122.7	2.31
180	24.69	0.678	123.2	1.65
420	24.61	0.777	121.9	3.31
960	24.48	0.935	121.3	3.96
1440	24.20	1.29	121.5	3.73
2500	24.18	1.31	121.0	4.33
3000	24.12	1.39	121.0	4.36

ตารางที่ ก.4 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NC-1123-1:1

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	22.57	3.33	114.0	13.1
20	18.22	8.76	113.4	13.8
30	21.32	4.89	101.5	28.8
40	12.63	15.7	113.2	14.2
50	16.38	11.1	120.1	5.48
60	7.829	21.8	91.43	41.3
180	8.461	21.0	67.48	71.3
420	2.568	28.3	69.15	69.2
960	2.773	28.1	51.88	90.8
1440	0.372	31.1	42.13	103
2500	0.404	31.0	40.46	105
3000	0.783	30.6	39.39	106

ตารางที่ ก.5 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NC-1123-1:0

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	23.61	2.02	124.3	0.306
20	17.24	9.98	122.4	2.68
30	15.70	11.9	120.1	5.48
40	13.01	15.3	121.0	4.44
50	8.871	20.4	101.7	28.5
60	10.34	18.6	115.9	10.7
180	2.631	28.2	91.99	40.7
420	4.669	25.7	98.67	32.3
960	1.051	30.2	89.48	43.8
1440	1.099	30.2	76.11	60.5
2500	0.767	30.6	65.25	74.1
3000	0.925	30.4	64.13	75.5

ตารางที่ ก.6 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่านกัมมันต์ (AC)

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	8.915	20.1	105.4	24.4
20	11.67	16.7	98.09	33.6
30	4.428	25.7	92.99	40.0
40	3.842	26.4	91.49	41.9
50	2.317	28.4	91.41	42.0
60	2.141	28.6	77.41	59.5
180	3.372	27.0	70.95	67.6
420	0.499	30.6	69.61	69.2
960	0.323	30.8	56.24	86.0
1440	3.812	26.5	53.57	89.3
2500	0.352	30.8	39.36	107
3000	0.968	30.0	39.36	107

ตารางที่ ก.7 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NAC-1023-1:1

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	23.58	1.78	121.8	3.97
20	21.64	4.20	120.3	5.85
30	23.05	2.44	118.4	8.25
40	19.12	7.35	117.6	9.19
50	18.24	8.45	117.6	9.19
60	18.74	7.83	118.7	7.83
180	14.63	13.0	110.2	18.5
420	8.739	20.3	106.2	23.5
960	3.460	26.9	92.91	40.1
1440	5.601	24.2	81.13	54.8
2500	6.217	23.5	81.35	54.6
3000	5.378	24.5	81.55	54.3

ตารางที่ ก.8 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NC-1123-0:1

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	21.35	4.56	119.6	6.79
20	19.53	6.84	118.6	8.04
30	18.68	7.90	116.9	10.1
40	18.18	8.52	117.9	8.88
50	18.53	8.08	121.7	4.07
60	22.82	2.73	120.5	5.64
180	18.15	8.56	108.4	20.8
420	10.44	18.2	111.4	17.0
960	5.660	24.2	103.4	27.1
1440	7.214	22.2	98.18	33.5
2500	7.507	21.9	94.27	38.4
3000	4.034	26.2	93.75	39.1

ตารางที่ ก.9 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NAC-1123-1:1

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	9.94	18.8	106.8	22.8
20	10.6	18.1	104.1	26.1
30	10.3	18.3	112.7	15.4
40	11.5	16.9	94.16	38.5
50	9.41	19.5	90.65	42.9
60	11.3	17.2	88.57	45.5
180	1.44	29.5	70.06	68.7
420	1.38	29.5	63.15	77.3
960	0.41	30.7	50.42	93.2
1440	0.76	30.3	47.47	96.9
2500	0.50	30.6	31.67	117
3000	0.79	30.3	30.97	118

ตารางที่ ก.10 ข้อมูลการดูดซับพาราเซตามอลของถ่าน NAC-1123-1:0

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นเริ่มต้น 25.23 (mg/L)		ความเข้มข้นเริ่มต้น 124.5 (mg/L)	
	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)	C <sub>t</sub> (mg/L)	q <sub>t</sub> (mg/g)
10	13.81	14.0	106.2	23.5
20	7.273	22.2	87.65	46.7
30	7.214	22.2	100.6	30.5
40	8.152	21.1	87.48	46.9
50	9.883	18.9	94.08	38.6
60	12.67	15.4	74.12	63.6
180	0.997	30.0	54.82	87.7
420	3.871	26.4	52.65	90.4
960	0.645	30.4	29.69	119
1440	0.293	30.9	37.80	109
2500	0.411	30.7	28.38	121
3000	0.733	30.3	37.16	110

ตารางที่ ก.11 ข้อมูลการดูดซับเซตามอลที่สมดุลของถ่านกัมมันต์จากถ่านชาร์ที่ได้ปไนโตรเจน

ถ่านชาร์		NC-1023-0:1		NC-1123-0:1		NC-1123-1:1		NC-1123-1:0	
C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>
24	1.69	23	2.13	23	1.89	1	30.6	1	30.4
71	4.41	72	3.94	72	3.44	4	89.4	16	73.5
120	6.45	121	4.45	122	4.36	40	106	65	75.5
201	14.5	197	4.84	200	2.97	117	105	142	74.5
496	21.0	583	7.74	572	21.3	479	137	498	114.2
786	31.2	970	37.5	965	44.1	856	180	910	112.8
1593	37.0	1444	56.4	1436	79.5	1332	210	1392	134.7
1900	39.9	1902	123	1905	119	1824	220	1873	158.3

ตารางที่ ก.12 ข้อมูลการดูดซับเซตามอลที่สมดุลของถ่านกัมมันต์จากถ่านกัมมันต์ที่ได้ปไนโตรเจน

ถ่านกัมมันต์		NAC-1023-0:1		NAC-1123-0:1		NAC-1123-1:1		NAC-1123-1:0	
$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e$	$q_e$
1	30.0	5	24.5	4	26.2	1	30.3	1	30.3
10	81.4	36	48.3	35	50.5	3	90.3	6	86.0
39	107	82	54.3	94	39.1	31	118	37	110
111	112	164	46.4	163	48.4	140	76	103	123
502	108	522	83.2	548	51.3	481	135	467	153
836	205	890	137	923	96.3	833	209	822	223
1369	223	1362	172	1456	125	1336	235	1375	256
1769	289	1804	245	1817	228	1733	334	1714	357

ตารางที่ ก.13 ค่าของพารามิเตอร์จาก สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม สมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม

ถ่าน	$C_i$ (mg/L)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	สมการอัตราการดูดซับ อันดับหนึ่งเทียม			สมการอัตราการดูดซับอันดับ สองเทียม		
			$q_{e, cal}$	$k_1$	$R^2$	$q_{e, cal}$	$k_2$	$q_{e, cal}$
			(mg/g)	( $min^{-1}$ )		(mg/g)		(mg/g)
NC-1023- 1:1	25	2.133	2.138	0.0016	0.590	2.102	0.0154	0.882
	125	4.450	4.446	0.0018	0.889	4.606	0.0018	0.958
NC-1123- 0:1	25	1.390	1.390	0.0007	0.532	1.316	0.0578	0.602
	125	4.360	4.365	0.0012	0.854	4.602	0.0011	0.934
NC-1123- 1:1	25	30.56	30.55	0.0035	0.845	31.65	0.0004	0.932
	125	106.4	106.4	0.0018	0.907	116.3	0.00001	0.942
NC-1123- 1:0	25	30.38	30.20	0.0042	0.800	31.06	0.0006	0.959
	125	75.47	75.47	0.0014	0.890	85.47	0.00002	0.905
NAC- 1023-1:1	25	24.53	24.55	0.0018	0.918	25.58	0.0003	0.973
	125	54.32	54.33	0.0014	0.983	60.241	0.00005	0.980



ตารางที่ ก.13 ค่าของพารามิเตอร์จาก สมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม สมการอัตราของการดูดซับอันดับสองเทียม (ต่อ)

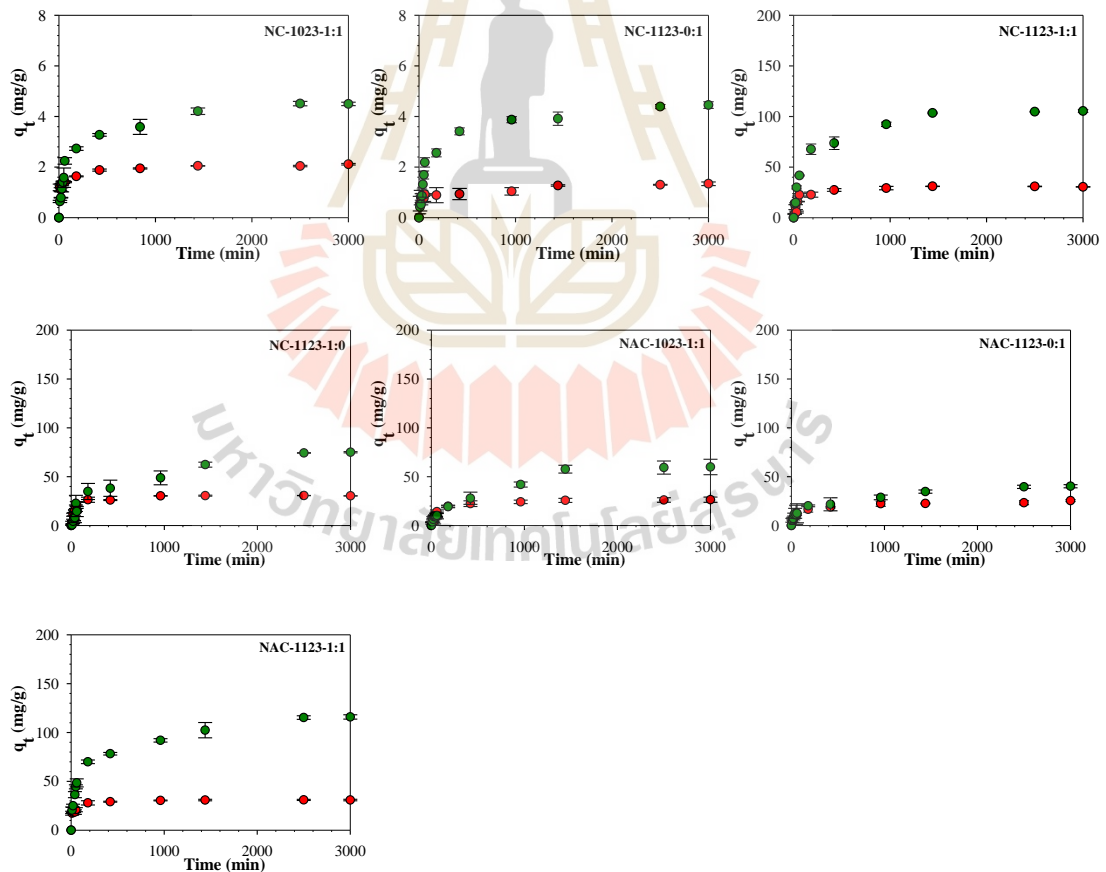
ถ่าน	$C_i$ (mg/L)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	สมการอัตราการดูดซับ อันดับหนึ่งเทียม			สมการอัตราการดูดซับ อันดับสองเทียม		
			$q_{e, cal}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{e, cal}$	$k_2$	$q_{e, cal}$ (mg/g)
NAC- 1123-0:1	25	26.21	26.18	0.0012	0.881	25.71	0.0002	0.903
	125	39.07	38.02	0.0016	0.929	42.02	0.00008	0.924
NAC- 1123-1:1	25	30.26	30.19	0.0111	0.817	30.68	0.0017	0.869
	125	117.5	117.5	0.0014	0.896	119.0	0.00006	0.959

ตารางที่ ก.14 ค่าของพารามิเตอร์จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว  
(Homogeneous Solid Diffusion Model)

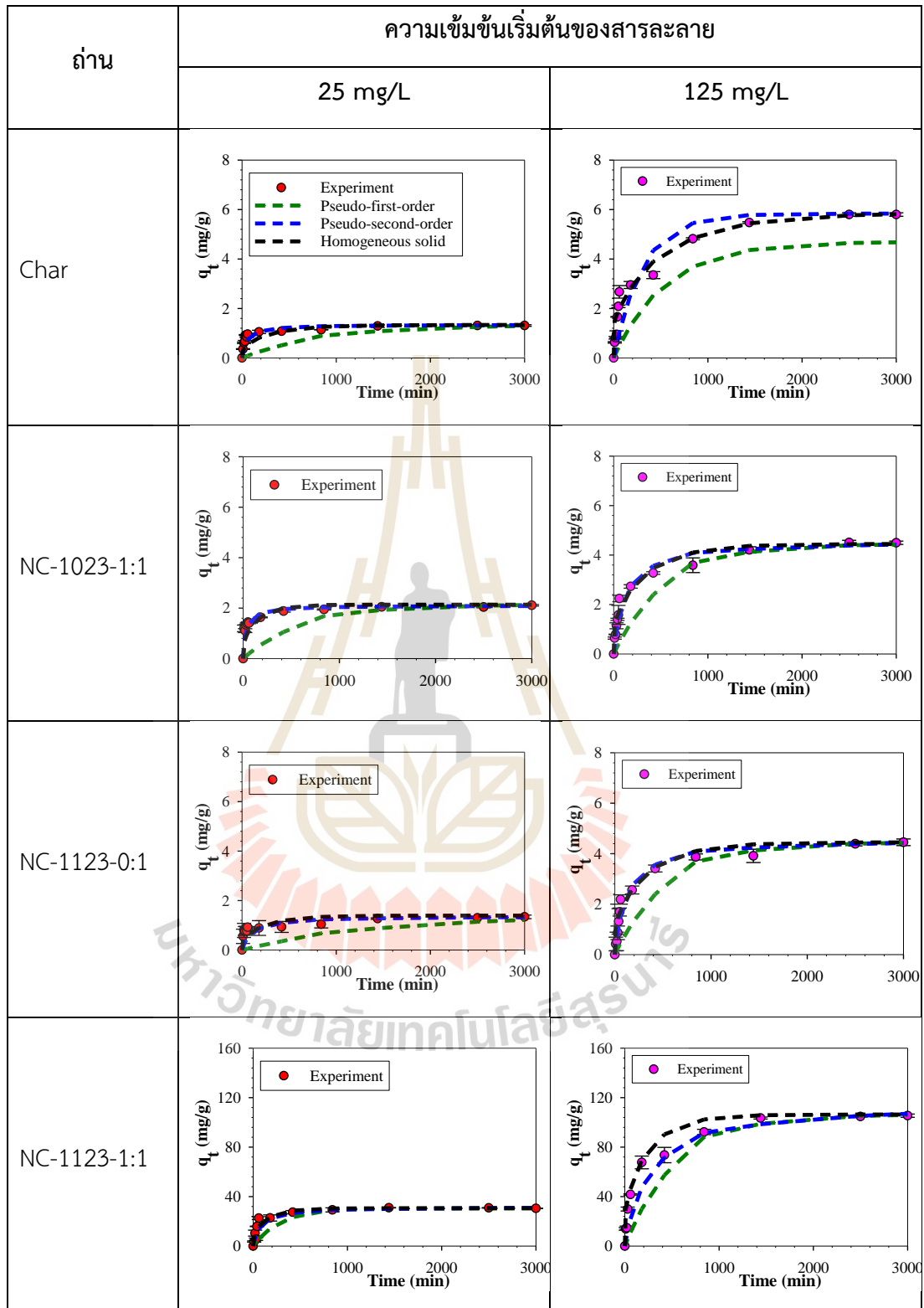
ถ่าน	$C_i$ (mg/L)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	Homogeneous Solid Diffusion Model		
			$q_{e, cal}$ (mg/g)	$D_s \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> /s)	$R^2$
NC-1023-1:1	25	2.133	2.133	2.509	0.876
	125	4.450	4.448	1.128	0.950
NC-1123-0:1	25	1.390	1.390	1.519	0.569
	125	4.360	4.354	0.921	0.915
NC-1123-1:1	25	30.56	30.56	2.481	0.914
	125	106.4	106.4	1.520	0.920
NC-1123-1:0	25	30.38	30.38	3.648	0.936
	125	75.47	74.98	0.691	0.883
NAC-1023-1:1	25	24.53	24.48	0.863	0.942
	125	54.32	52.40	0.434	0.962

ตารางที่ ก.14 ค่าของพารามิเตอร์จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว  
(Homogeneous Solid Diffusion Model) (ต่อ)

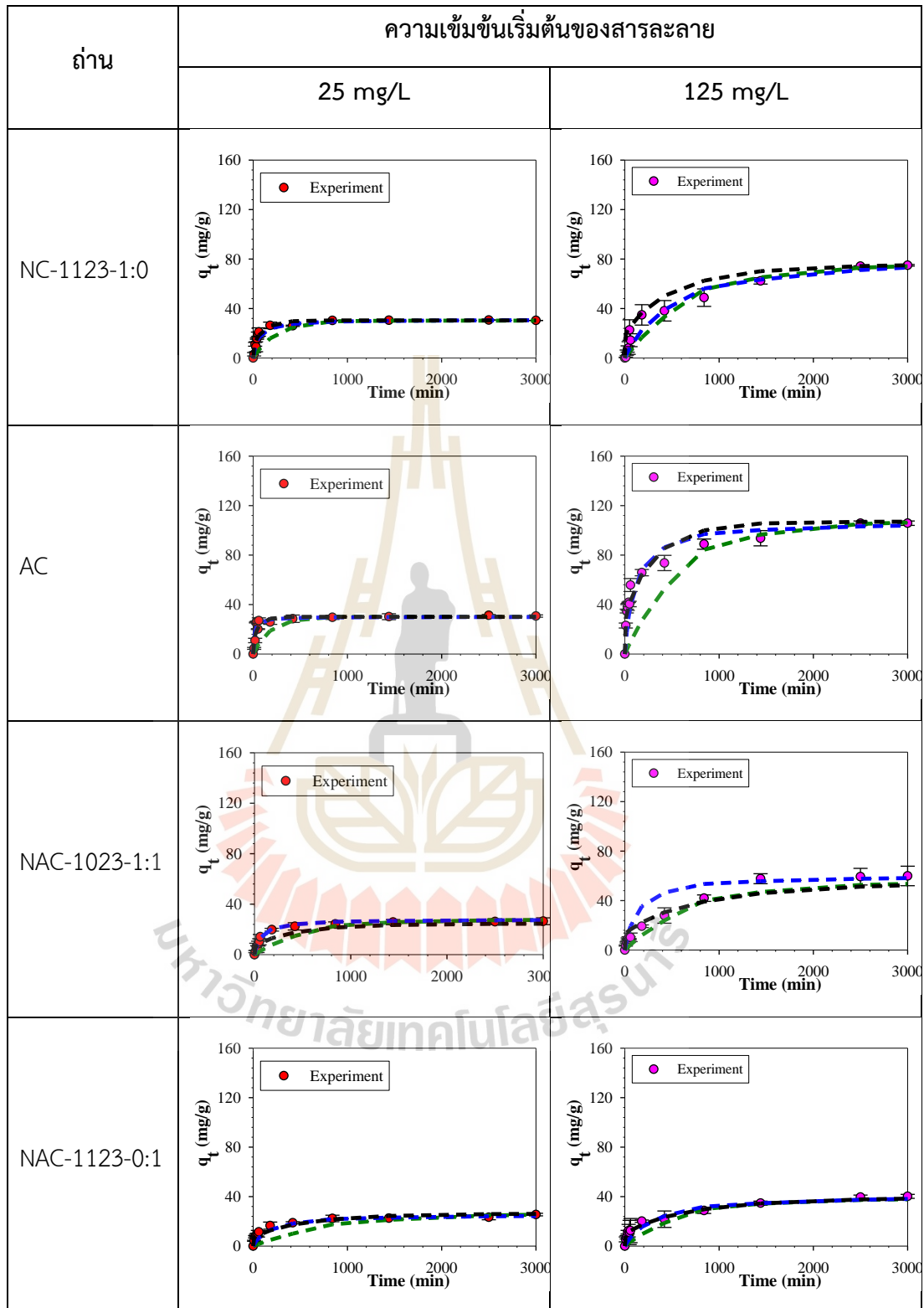
ถ่าน	$C_i$ (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Homogeneous Solid Diffusion Model		
			$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	$D_s \times 10^{12}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$R^2$
NAC-1123-0:1	25	26.21	26.02	0.680	0.927
	125	39.07	38.29	0.512	0.944
NAC-1123-1:1	25	30.26	30.26	3.809	0.917
	125	117.5	117.38	0.941	0.960



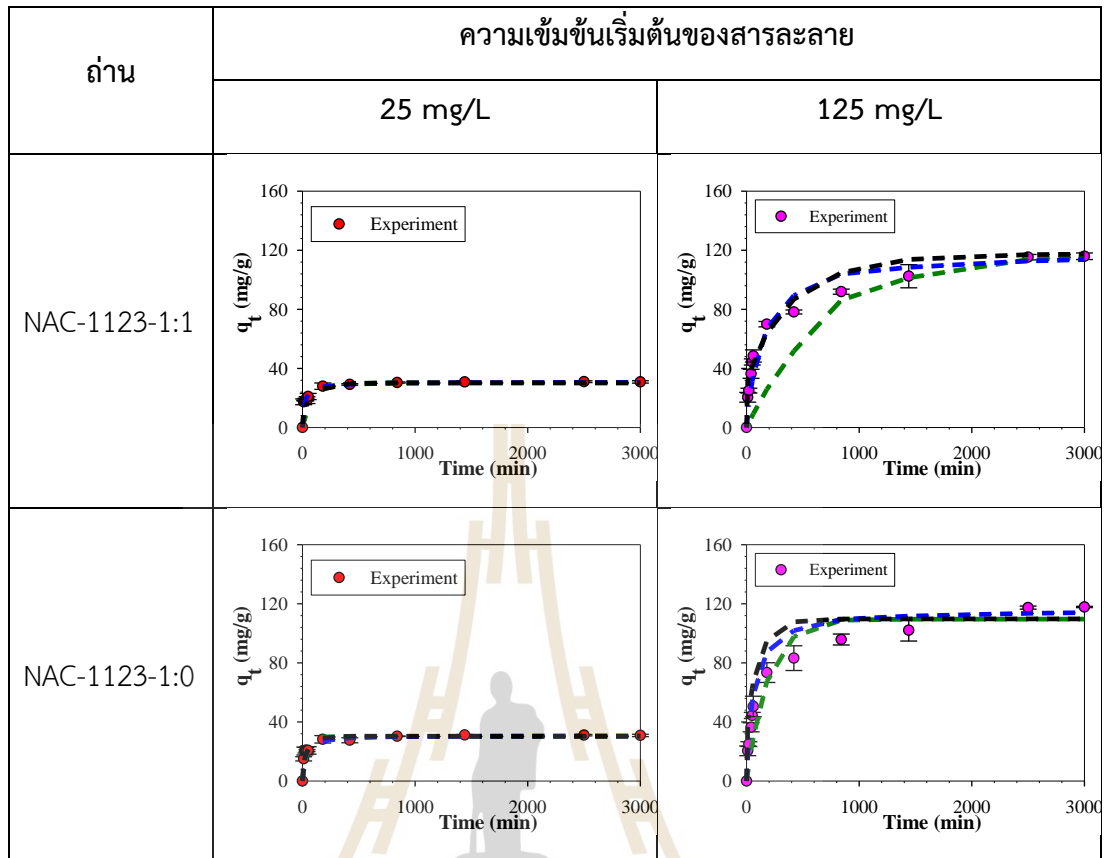
รูปที่ ก.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน  
อุณหภูมิ 298 K



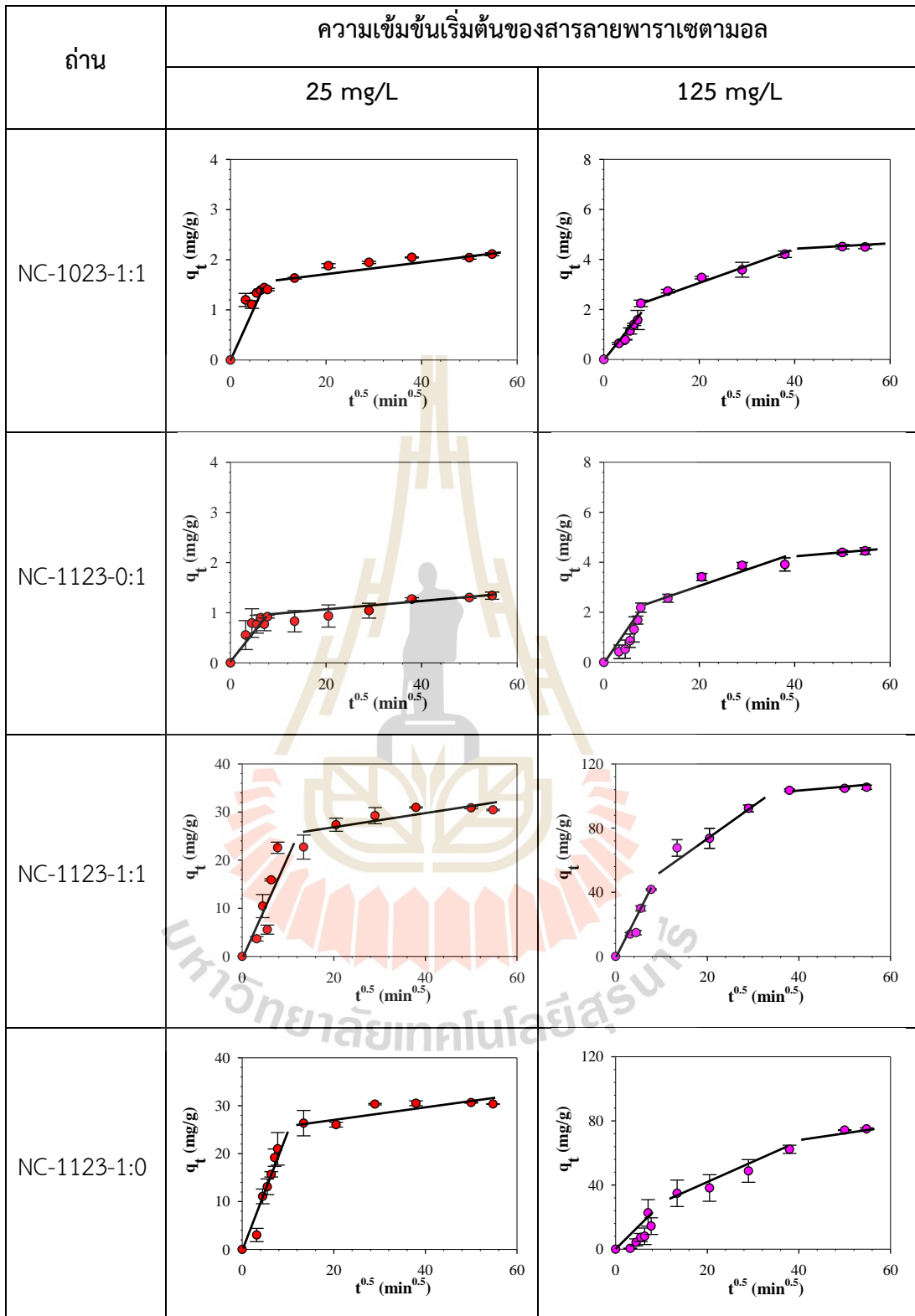
รูปที่ ก.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับพาราเซตามอล



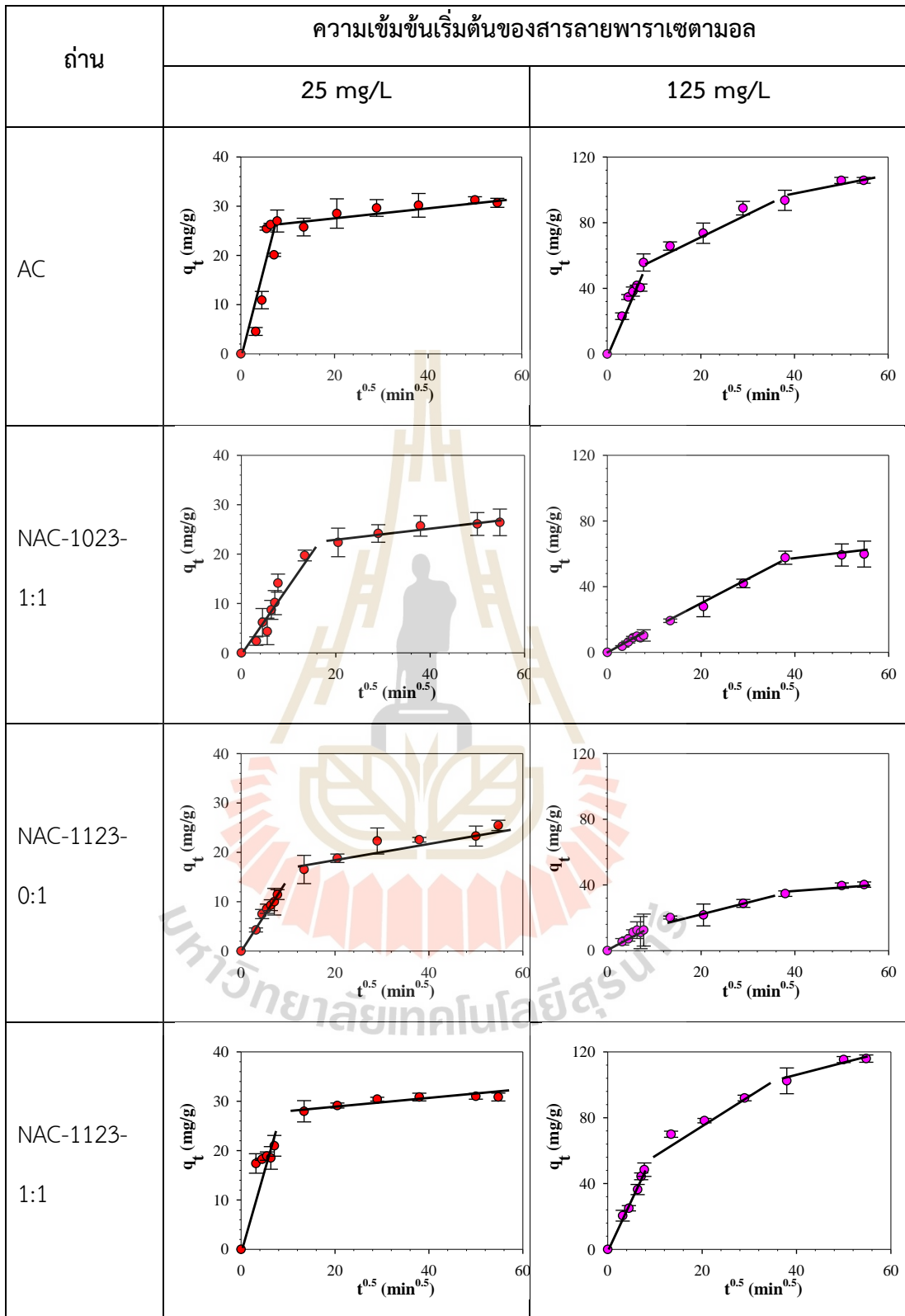
รูปที่ ก.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับพาราเซตามอล (ต่อ)



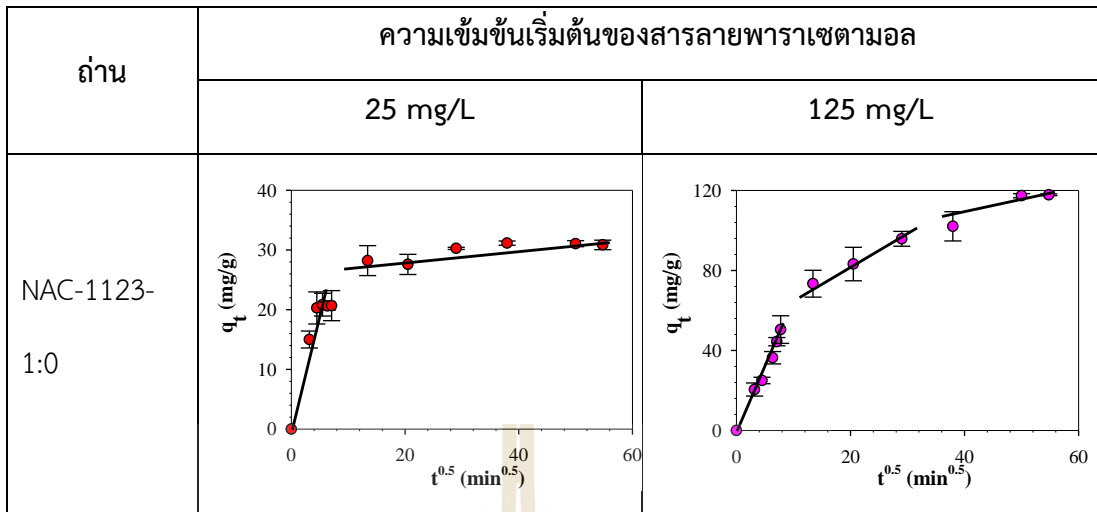
รูปที่ ก.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับพาราเซตามอล (ต่อ)



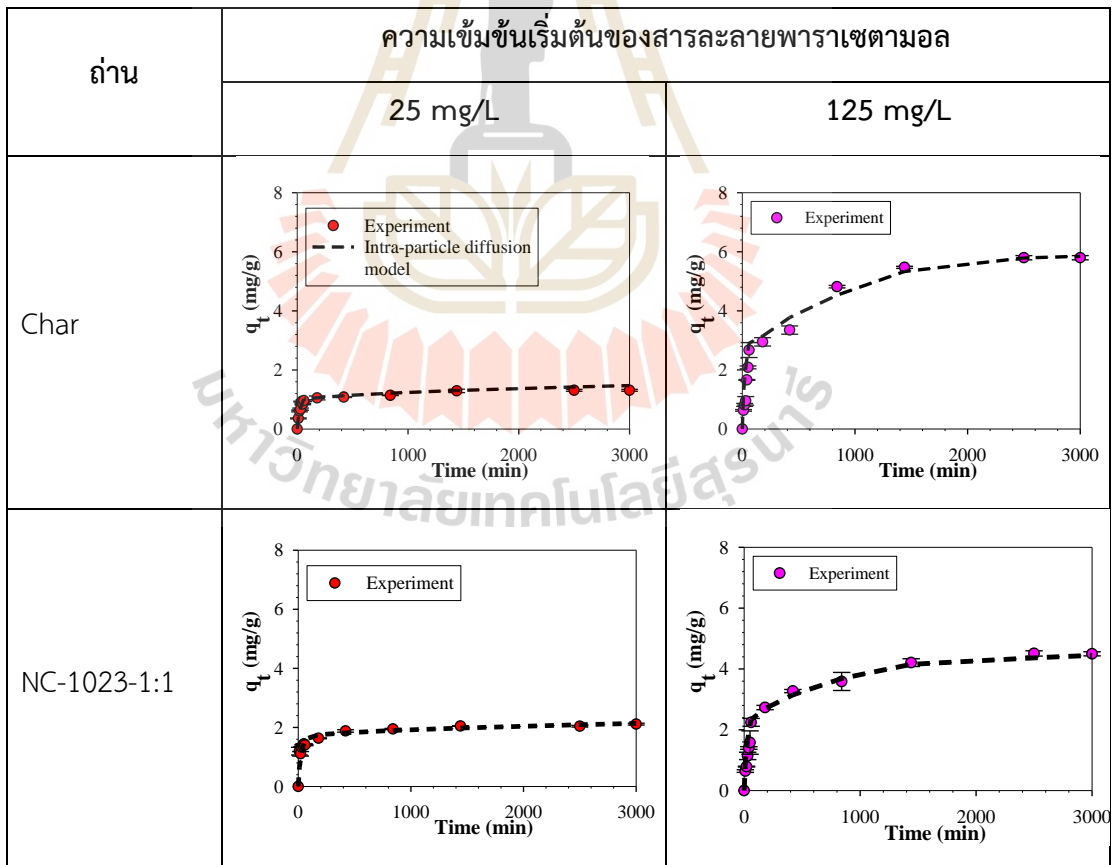
รูปที่ ก.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $q_t$  กับ  $t^{0.5}$  ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่าง



รูปที่ ก.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $q_t$  กับ  $t^{0.5}$  ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่าง (ต่อ)

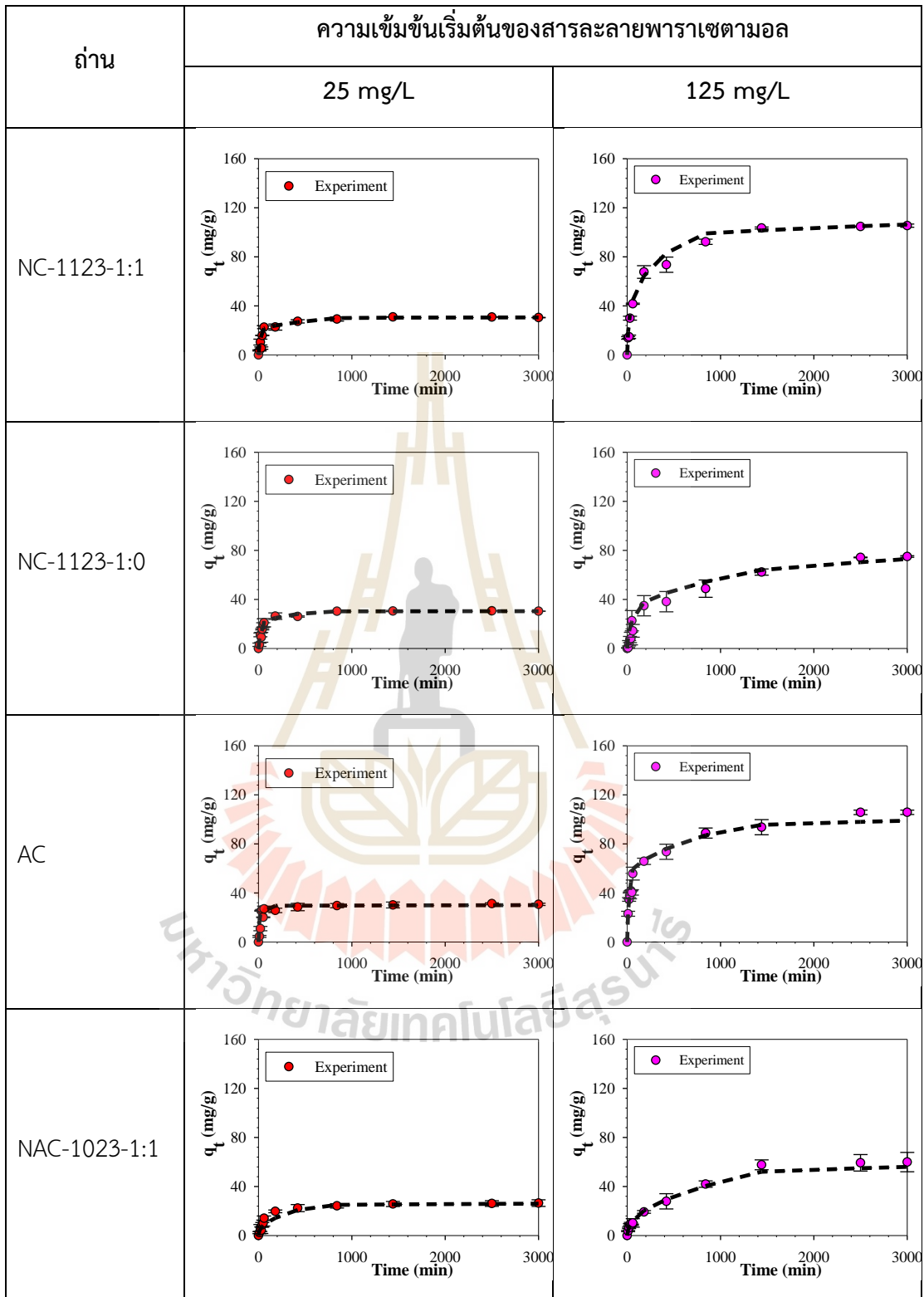


รูปที่ ก.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $q_t$  กับ  $t^{0.5}$  ของการดูดซับพาราเซตามอลบนถ่านทุก ๆ ตัวอย่าง (ต่อ)

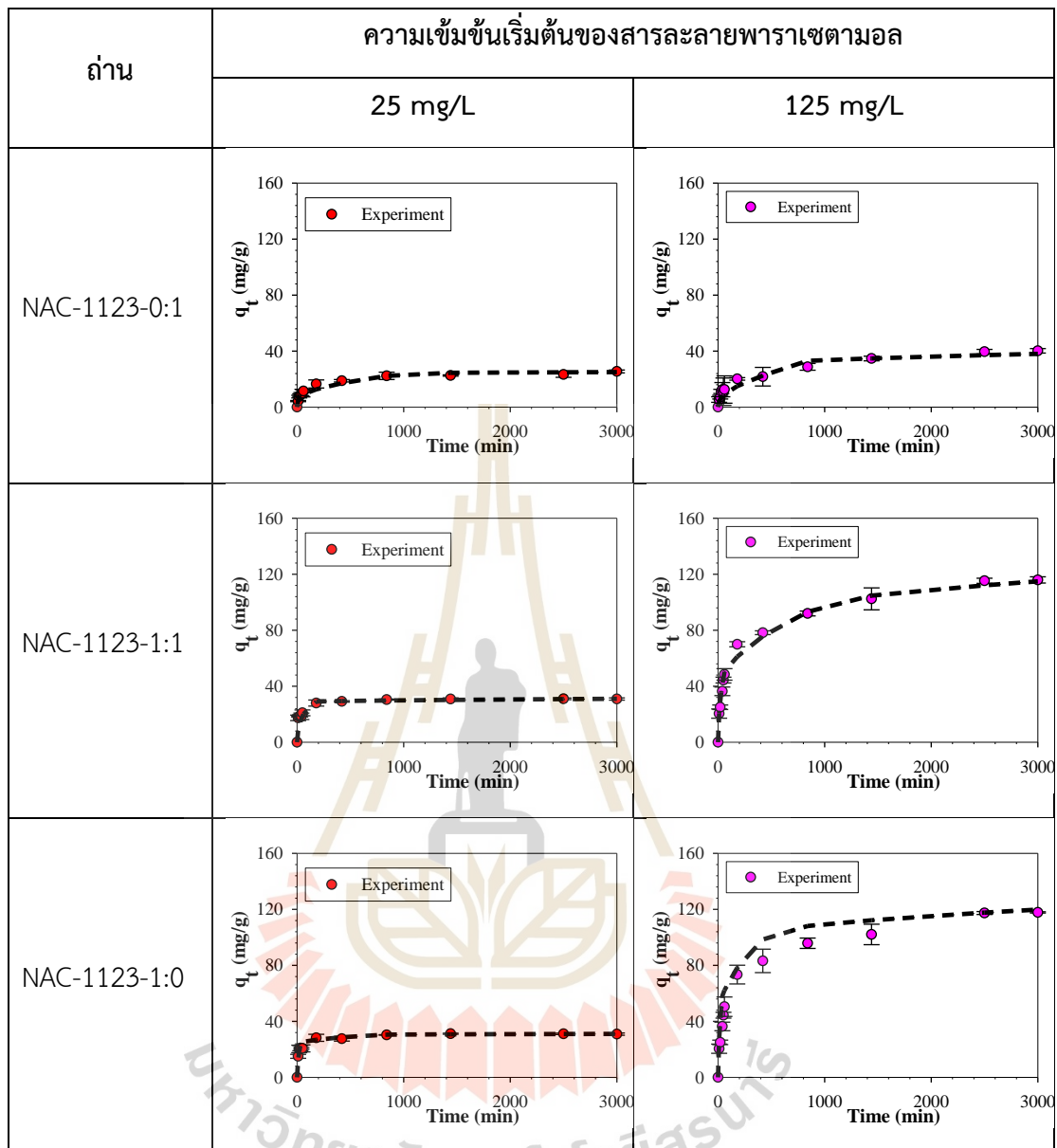


รูปที่ ก.5 จลนพลศาสตร์จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนเทียบกับการทดลอง





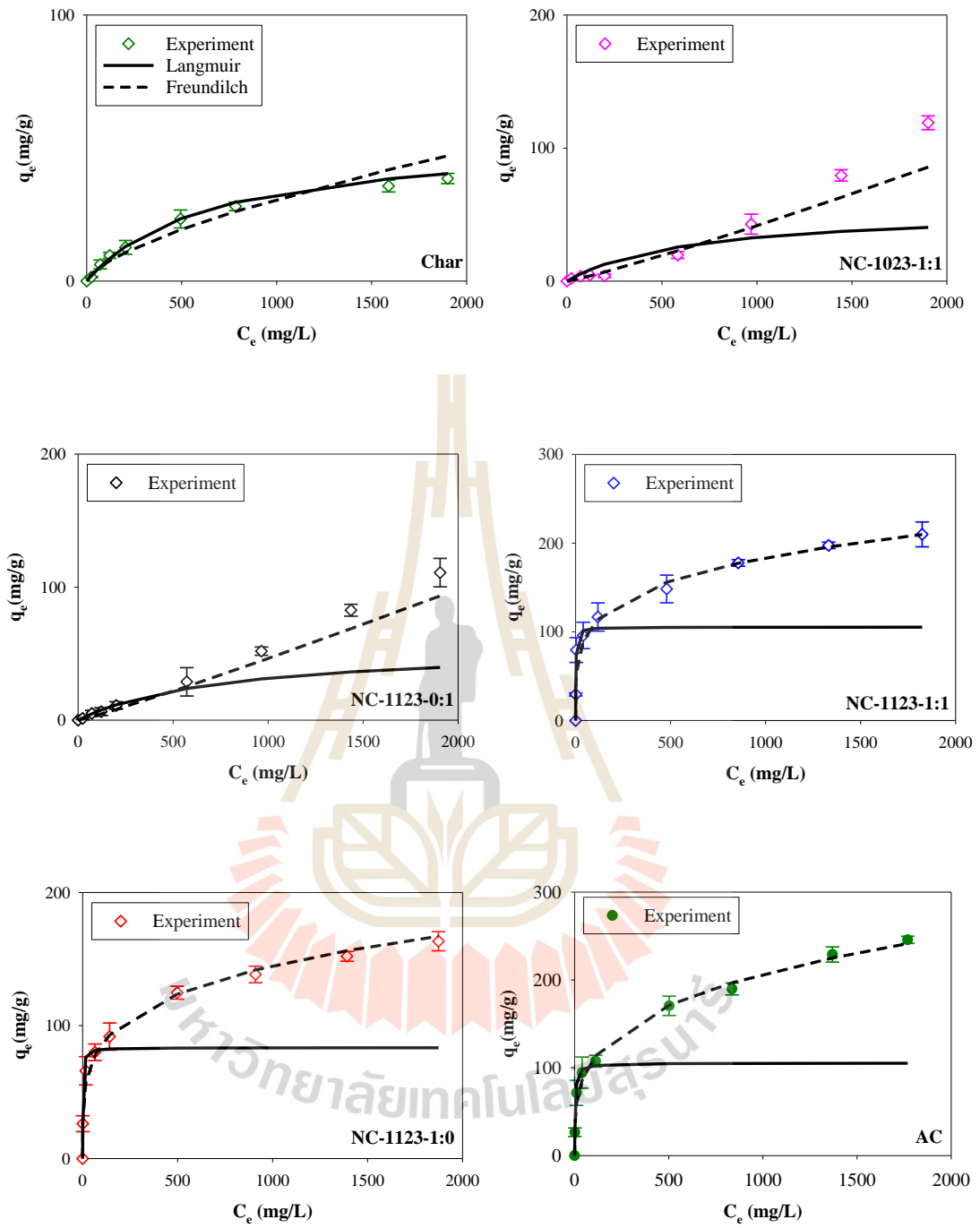
รูปที่ ก.5 จลนพลศาสตร์จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนเทียบกับการทดลอง (ต่อ)



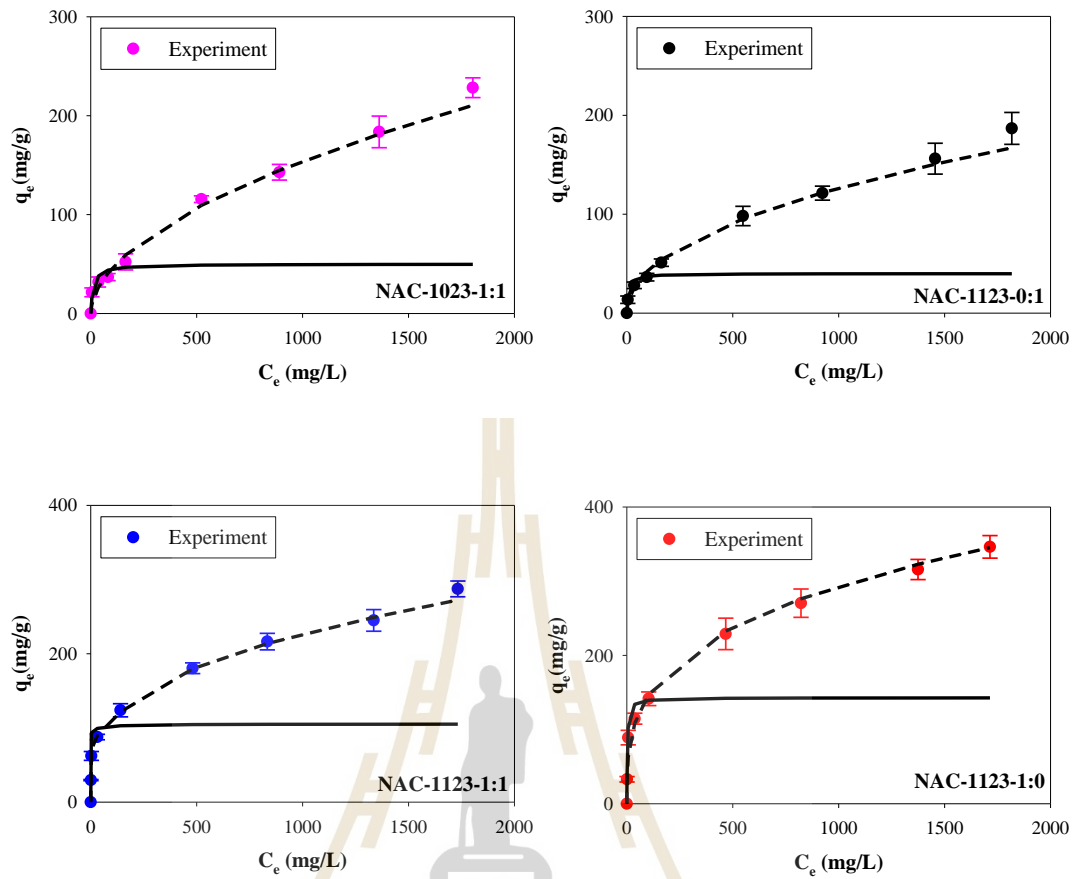
รูปที่ ก.5 จลนพลศาสตร์จากสมการการแพร่ภายในรูพรุนเทียบกับการทดลอง (ต่อ)

ตารางที่ ข.2 ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทิร์มการดูดซับพาราเซตามอล

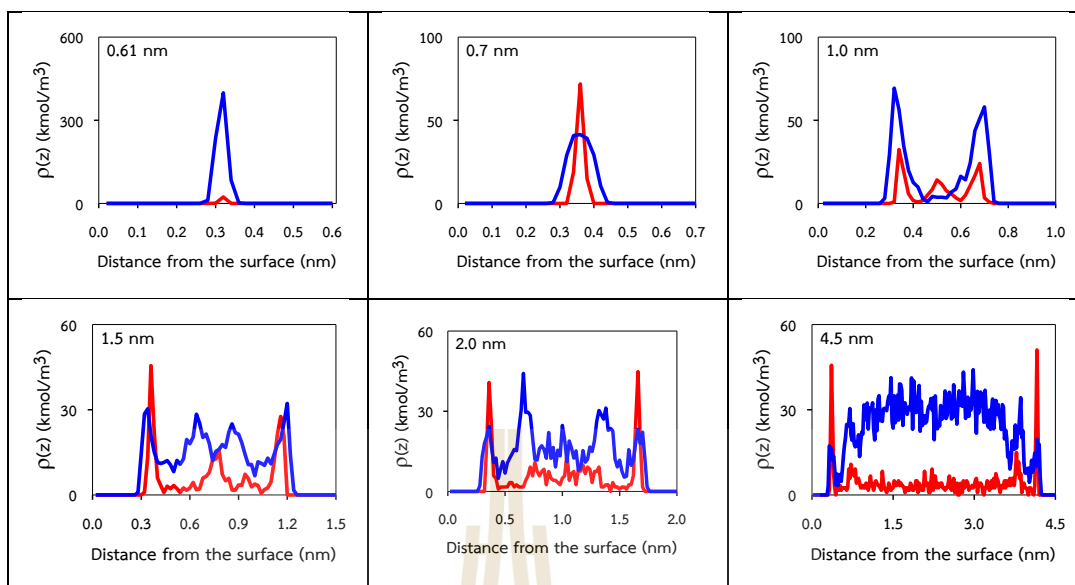
ตัวอย่าง	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
Char	54.05	0.0016	0.997	0.316	1.509	0.956
NC-1023-1:1	52.63	0.0015	0.734	0.018	0.890	0.956
NC-1123-0:1	55.56	0.0013	0.822	0.025	0.919	0.986
NC-1123-1:1	104.2	0.7111	0.637	39.81	4.517	0.976
NC-1123-1:0	83.33	0.6593	0.712	30.20	4.403	0.996
AC	105.3	0.3467	0.549	31.62	3.679	0.992
NAC-1023-1:1	50.00	0.0867	0.405	3.981	1.889	0.990
NAC-1123-0:1	40.00	0.1408	0.383	5.012	2.140	0.991
NAC-1123-1:1	105.3	0.3094	0.418	25.11	3.137	0.996
NAC-1123-1:0	142.9	0.4070	0.530	36.31	3.306	0.993



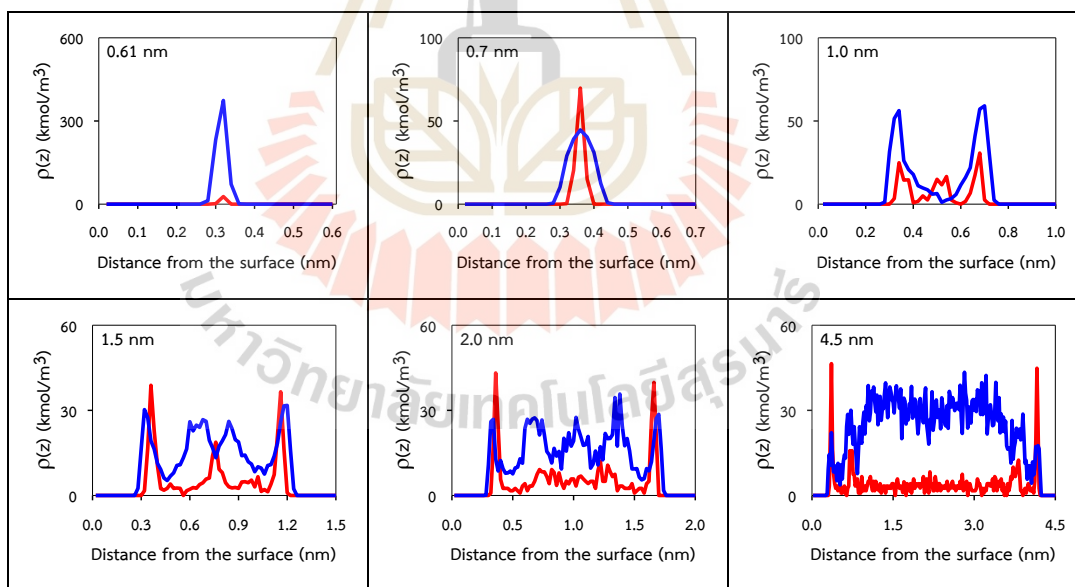
รูปที่ ก.6 สมดุลการดูดซับพาราเซตามอลที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน จากการทดลองเทียบกับสมการแลงมัวร์และสมการฟรุนดิช



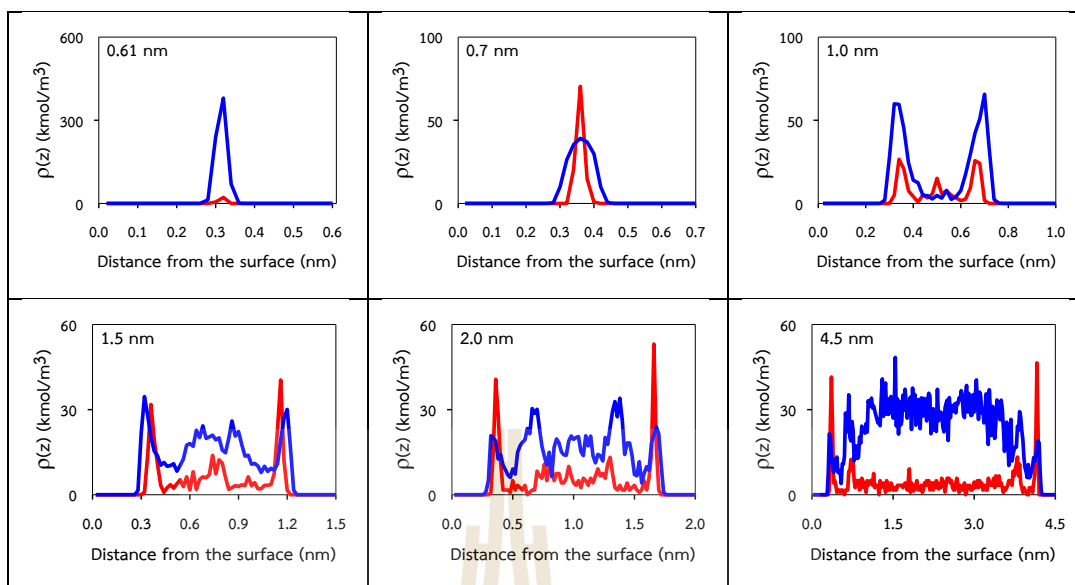
รูปที่ ก.6 สมดุลการดูดซับพาราเซตามอลที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน จากการทดลองเทียบกับสมการแลงมัวร์และสมการฟรุนดิช (ต่อ)



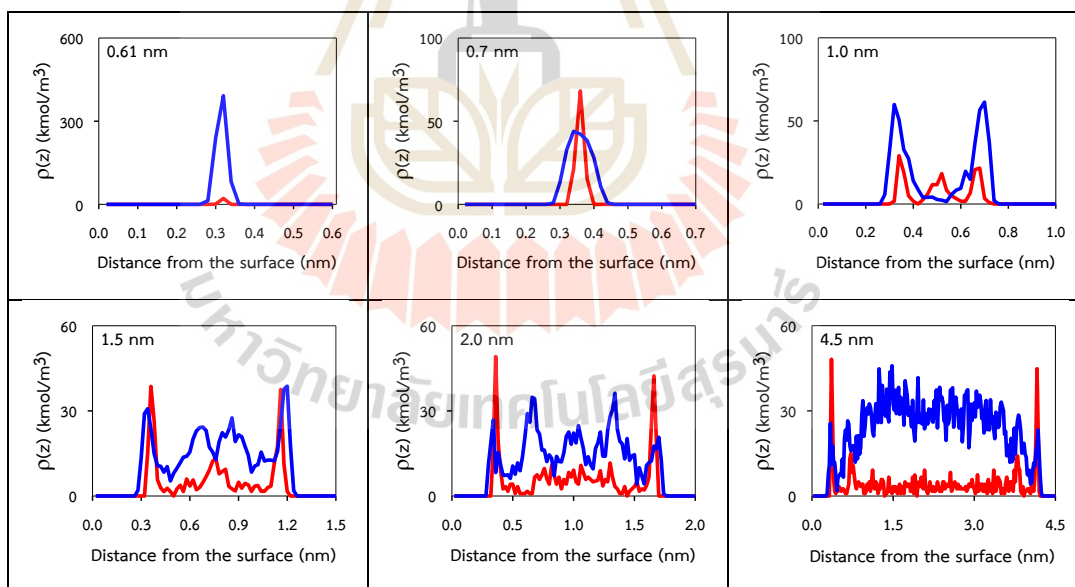
รูปที่ ก.7 กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) ของของแข็งที่ปราศจากหมู่ฟังก์ ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



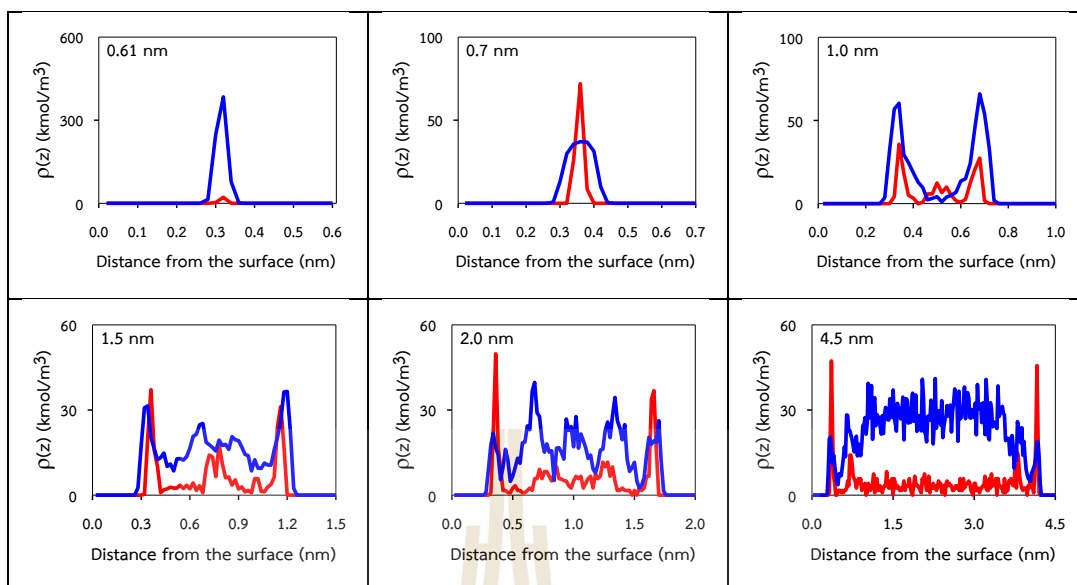
รูปที่ ก.8 กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) ของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ N-5 ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



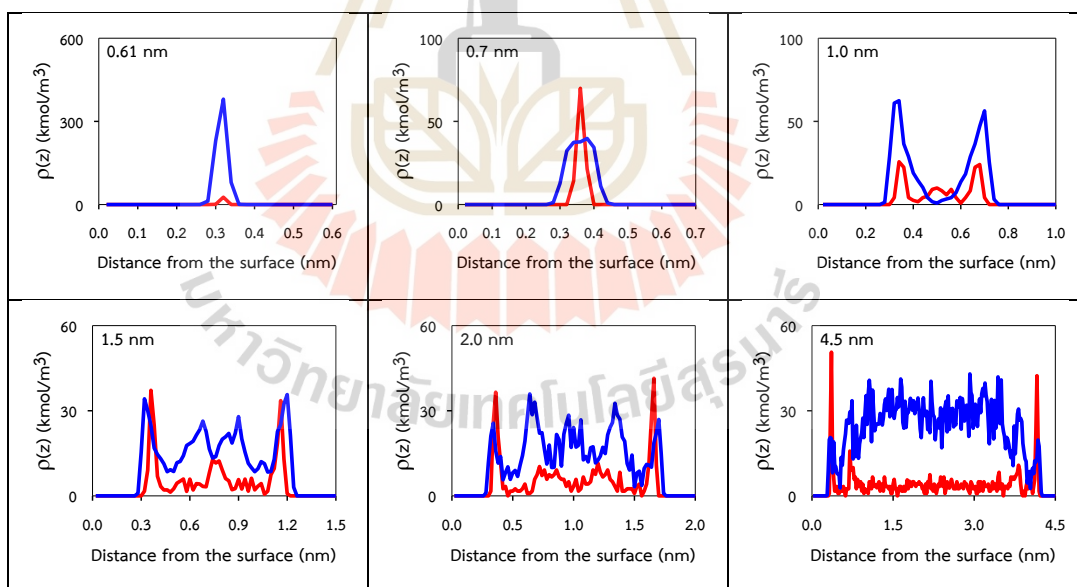
รูปที่ ก.9 กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) ของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ N-Q ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



รูปที่ ก.10 กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) ของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ COOH ที่ความเข้มข้น 25 mg/L

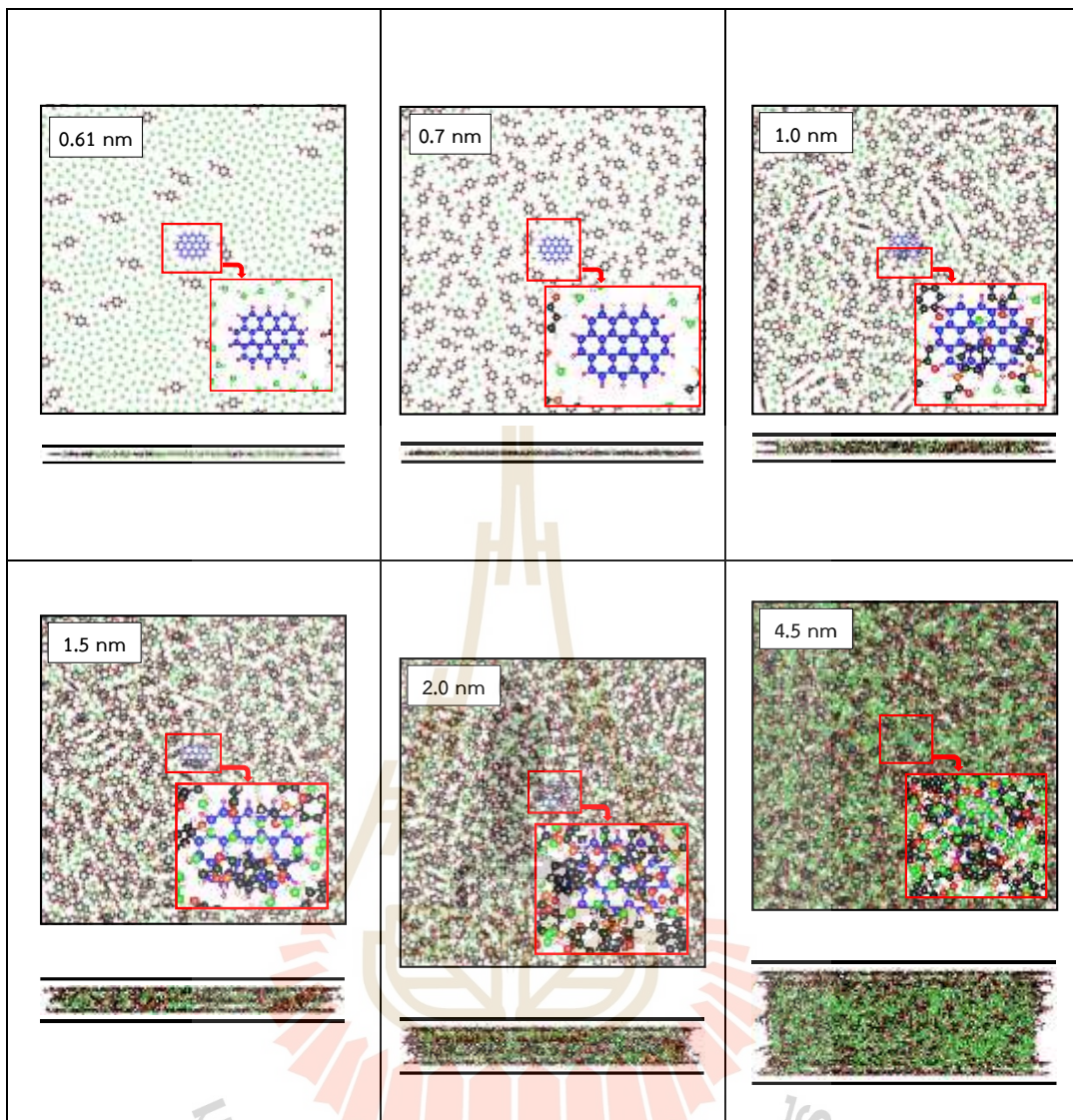


รูปที่ ก.11 กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) ของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน CO ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 25 mg/L

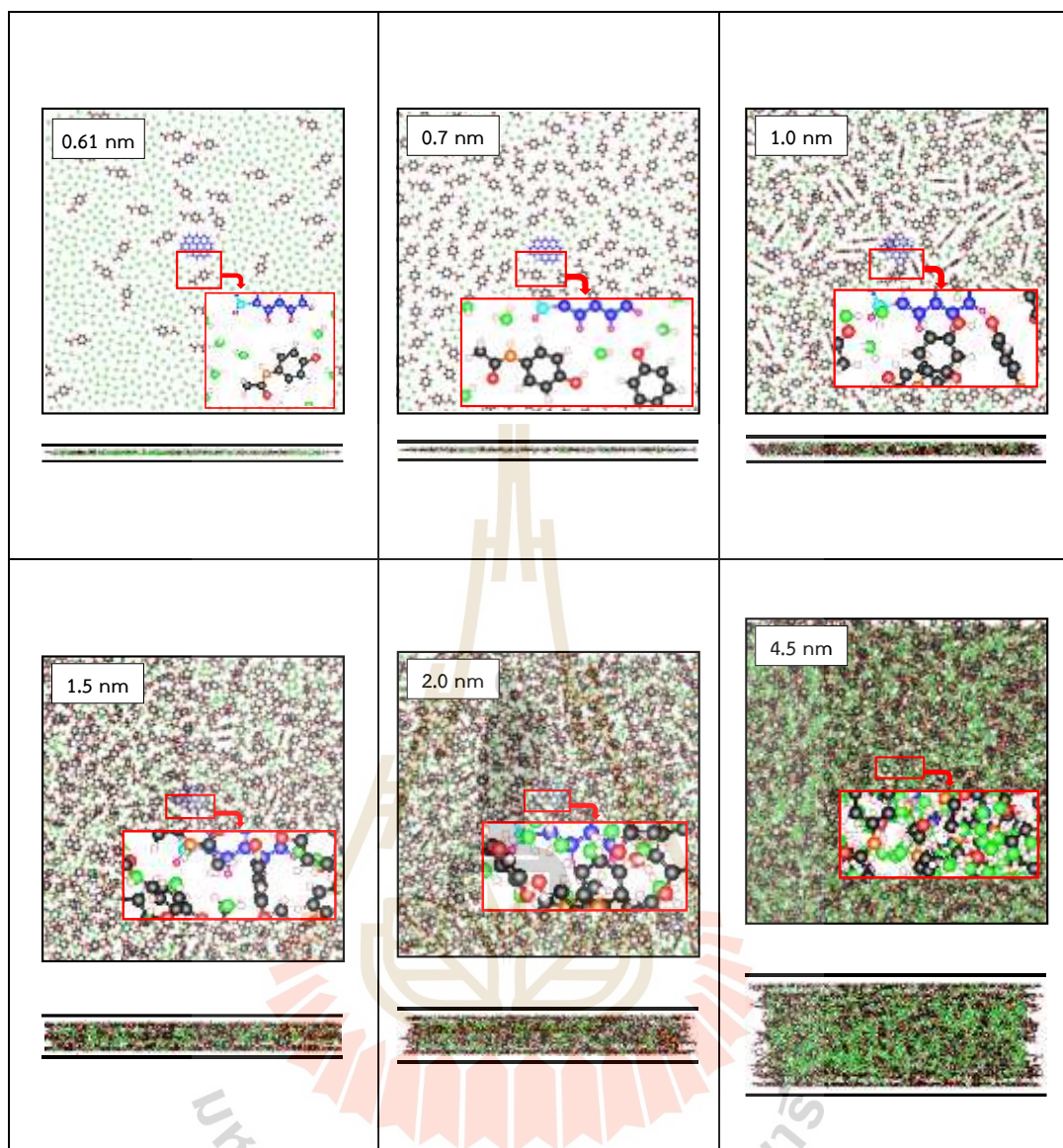


รูปที่ ก.12 กระจายความหนาแน่นของโมเลกุลของพาราเซตามอลและน้ำในพื้นที่ตามแนวแกน Z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) ของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน OH ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 25 mg/L

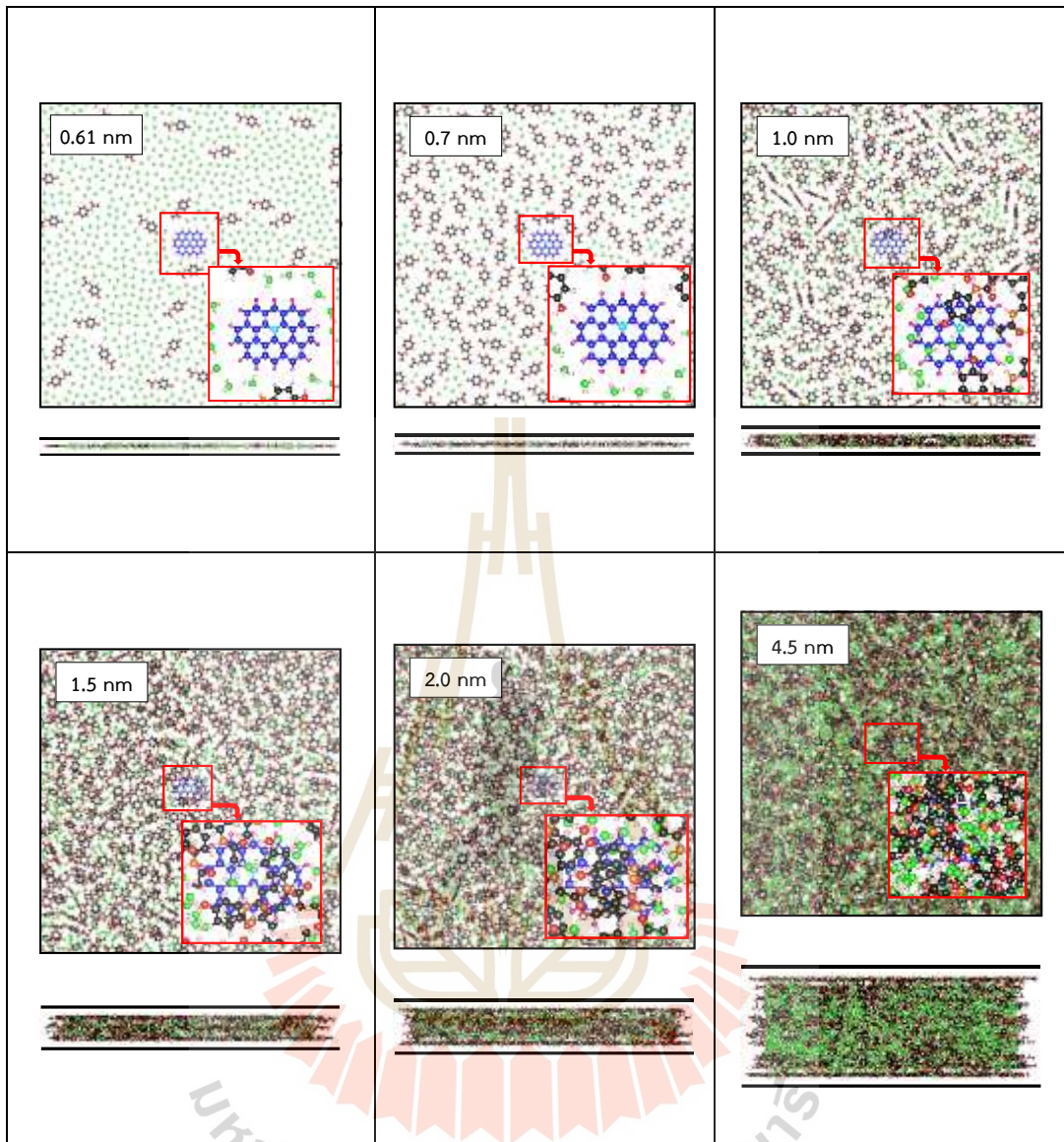




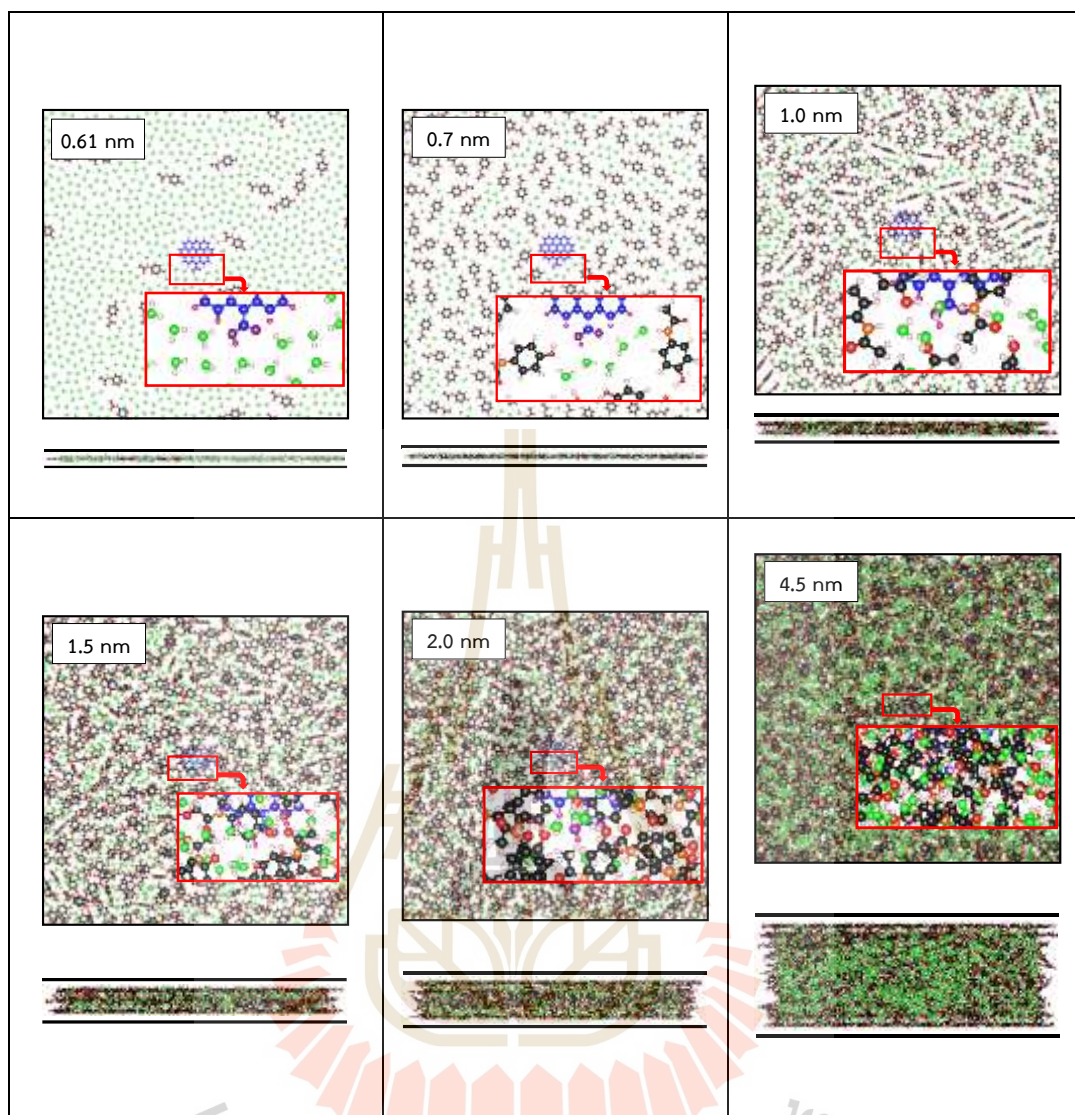
รูปที่ ก.13 ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สภาวะสมดุลของการจำลองของของแข็งที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



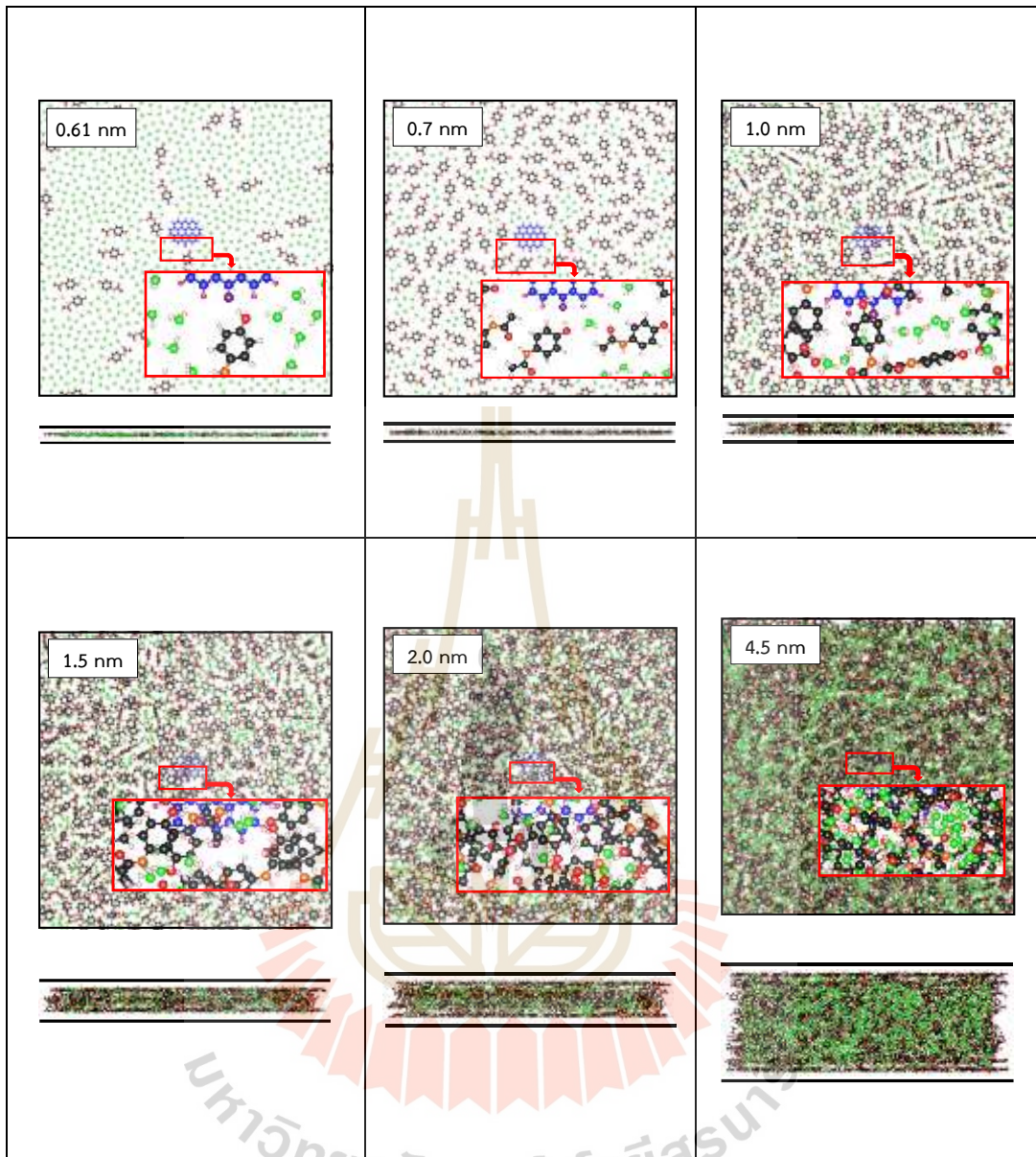
รูปที่ ก.14 ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สภาวะสมดุลของการจำลองของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน N-5 ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



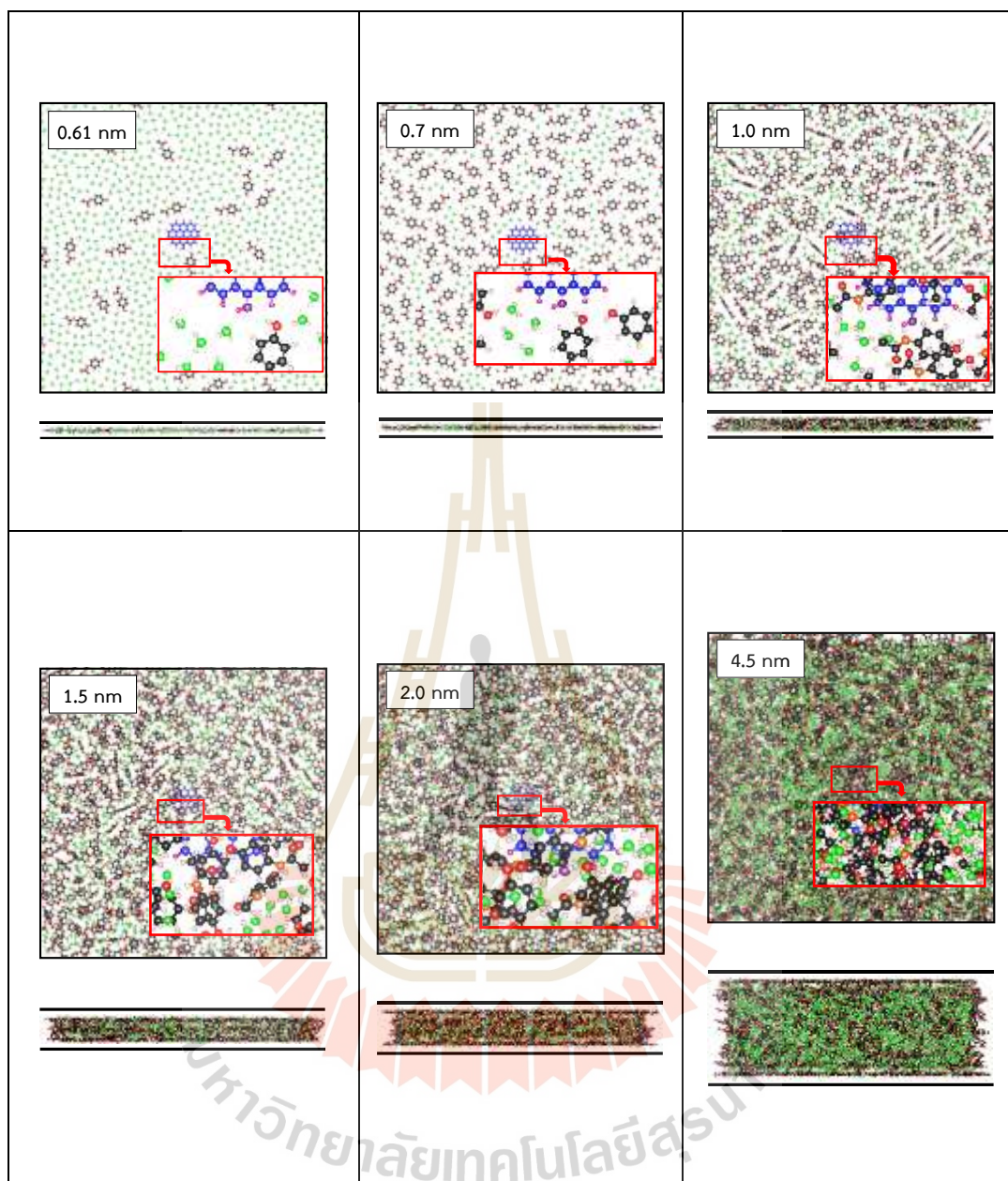
รูปที่ ก.15 ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สภาวะสมดุลของการจำลองของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน N-Q ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



รูปที่ ก.16 ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สภาวะสมดุลของการจำลองของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน COOH ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



รูปที่ ก.17 ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สภาวะสมดุลของการจำลองของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน CO ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



รูปที่ ก.18 ภาพ snapshot ของโมเลกุลพาราเซตามอลและน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน ณ สภาวะสมดุลของการจำลองของของแข็งที่มีหมู่ฟังก์ชัน OH ที่ความเข้มข้น 25 mg/L



ภาคผนวก ข

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

## รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Maneewong, Y., Chaemchuen, S., Verpoort, F., and Klomkliang, N. (2022). Paracetamol removal from water using N-doped activated carbon derived from coconut shell: Kinetics, equilibrium, cost analysis, heat contributions, and molecular-level insight. *Chemical Engineering Research and Design*, 185: p. 163-175.





Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cherd](http://www.elsevier.com/locate/cherd)

## Paracetamol removal from water using N-doped activated carbon derived from coconut shell: Kinetics, equilibrium, cost analysis, heat contributions, and molecular-level insight



Yupawan Maneewong<sup>a</sup>, Somboon Chaemchuen<sup>b</sup>, Francis Verpoort<sup>b</sup>,  
Nikom Klomkliang<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>School of Chemical Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

<sup>b</sup>Laboratory of Organometallics, Catalysis and Ordered Materials, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, PR China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 May 2022  
Received in revised form 27 June 2022  
Accepted 7 July 2022  
Available online 15 July 2022

#### Keywords:

Activated carbon  
Surface modification  
Emerging contaminant  
Cost analysis  
Wastewater treatment  
Molecular simulation

### ABSTRACT

Activated carbon (AC) and char derived from coconut shell were modified using urea and KOH to achieve N-doped AC. The effect of activated temperature and gas agent was studied. The series of adsorbents was characterized and it was found that the pore size and surface functional group were developed thoroughly. Paracetamol (PC) removal from aqueous solution was accomplished by adsorption in a batch system at 298 K. The intraparticle diffusion model was suitable to describe the kinetic PC removal from water rather than other models because of a complicated adsorption process in the pore connection of actual materials. The maximum capacity of these adsorbents was in a range of 39.9–357.1 mg/g, promoting them as an alternative adsorbent. Among them, the N-doped AC had the highest surface area (538 m<sup>2</sup>/g) and the highest PC adsorption capacity. The PC equilibrium uptakes in these samples were not pH-dependent, indicating that the pore size is the most dominant factor than the electrostatic charge of functional group on the solid surface for adsorption, which is evidenced in our simulation results. Furthermore, a Grand Canonical Monte Carlo simulation was used to study equilibrium adsorption. The effect of pore size and functional group type (carboxylic, hydroxyl, carbonyl, quaternary-N, pyrrolic-N, and pyridinic-N) were investigated on PC-water mixtures at 298 K. The heat contributions including fluid-fluid, fluid-solid, and fluid-functional group interactions of each adsorbate were investigated. The maximum capacity was found in the pore size of 0.70 nm, which was the best fit for complete monolayer coverage of PC molecules. The simulation confirmed that N-group types, especially pyridinic-N were more attractive than O-group types for enhanced PC removal. This work provided a new strategy to develop the optimal pore size and functional group type of ACs for high capacity of PC removal from aqueous solution. The estimated costs of production for char, AC, and N-doped AC were about 0.73, 2.63, and 3.83 U.S. \$/kg respectively, indicating a highly competitive cost in the market. However, the N-doped AC was the cheapest price in order to remove the same amount of PC from aqueous solution.

© 2022 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

\* Corresponding author.

E-mail address: [nikom.klo@sut.ac.th](mailto:nikom.klo@sut.ac.th) (N. Klomkliang).

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.07.007>

0263-8762/© 2022 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Pharmaceutical drugs were once accepted as essential for humans' and animals' lives because they are used in everyday life for illnesses. After their use, a large number of pharmaceuticals are discharged into water bodies daily and continuously from hospitals, households, and pharmaceutical production plants. They have been detected in freshwater (surface water and groundwater) and wastewater, leading to emerging contaminants (Zhou et al., 2009). Pharmaceuticals have great potential to generate adverse effects, which can be harmful to the health of both human and aquatic systems (Vannini et al., 2011; Teodosiu et al., 2018). Paracetamol (PC) is a pharmaceutical compound most detected in a watery environment (Gómez et al., 2007; Gracia-Lor et al., 2011). It is one of the most analgesic and antipyretic drugs in all countries to relieve pain or fever (Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Consequently, concentrations of up to 6 µg/L in sewage treatment plant effluents from Europe (Temes, 1998), up to 10 µg/L in USA natural waters (Kolpin et al., 2002), and above 65 µg/L in the Tyne River in the UK have been detected (Roberts and Thomas, 2006). In addition, freshwater represents an imperative resource for life in all biological systems and the main raw water source to produce drinking water. Thus, accordingly, PC must be eliminated from water sources (Ahmed and Hameed, 2018).

Therefore, technologies to remove contaminants to purify water become of interest to researchers. Among the various available technologies, adsorption is the elementary means to accomplish this ambition with the possible adsorbent candidates such as char or activated carbon (AC) (Delgado et al., 2019; Sellacoui et al., 2017; Lladó et al., 2015), silica gel (Sui et al., 2019), and zeolite (Kraus et al., 2018), including metal-organic frameworks (MOFs) (Li et al., 2019). Among them, AC is favored due to its non-polar and polar surface and high surface area. MOFs have a higher surface area than AC but are not that stable when in contact with water (Fernandez et al., 2015). Although many industries are utilizing versatile adsorbent materials such as AC, the production cost of AC is relatively high due to converting the raw material into the finished adsorbent derived from thermal and chemical processes which used chemical agents in cleaning adsorbents (Carballa et al., 2004; Kasprzyk-Hordern et al., 2009). It is known that the physical properties of porous carbons determine the capacity of adsorption and the surface area is the key factor of the PC adsorption in porous carbons. Previous experimental works reported PC removal from aqueous solution using various original and modified ACs, including N-doped AC such as AC (oak)-KOH-1173 K (Nourmoradi et al., 2018), AC (coffee husk)-NaOH-773 K (Paredes-Laverde et al., 2019), Biomass-AC (García-Mateos et al., 2015), AC from cork powder (Cabrita et al., 2010), MCM-41-G (Akpotu and Moodley, 2018), and SBC (coal) (Lladó et al., 2015) having high adsorption capacity of (6.4–200 mg/g) due to the high surface area (50.9–891 m<sup>2</sup>/g). However, the preparation of all these porous carbons involved activation and chemical modification processes and require purification steps. Therefore, there is a need to find an alternative adsorbent that can be easily produced and is economical and prepared without chemical waste. Hence, biochar is one of the best choices for studies. This adsorbent can remove organic and inorganic pollutants from the environment, is cheaper and more environmentally friendly than AC (Cheng et al., 2021; Oliveira et al., 2017). Biochar can be achieved by

carbonization from a wide variety of raw materials with high carbon content. Coal, wood, peat, coconut shell, bamboo, and other biomass resources are frequently used as raw materials. Among various carbon precursors, biomass material stands out in low cost and renewability (González-García, 2018). However, biochar had extremely low surface area and pore volume resulting to low removal capacity comparison with original AC and modified AC.

On the other hand, a few experimental works reported PC removal from aqueous solution and only in a concentration range of 0–180 mg/L. In those studies, biochar derived from rice husk, coffee husk (Paredes-Laverde et al., 2019), and eucalyptus (Bursztyn et al., 2020) at equilibrium, including kinetic adsorption, were used. As a result, the equilibrium uptake of PC can be achieved up to 14.9 mg/g in eucalyptus-based biochar with its surface area of 392 m<sup>2</sup>/g and total pore volume of 0.175 cm<sup>3</sup>/g. Also, the pseudo-second-order was suitable for kinetic adsorption of PC (Nunes et al., 2014). However, there is no work focusing on PC removal using coconut shell-based biochar. In cooperation with experimental works, molecular simulations are widely used in adsorption studies. The macroscopic results and the molecular level insight can be obtained for a better understanding (Klomkhang et al., 2013, 2012; Jasuja et al., 2012; Agrawal et al., 2018). So far, there have been a few molecular-simulation works on PC or other drugs removal from water in porous carbons at equilibrium (Bahamon and Vega, 2017b, 2017a; Bahamon et al., 2017; Terzyk et al., 2012). Particularly, no results of heat contributions such as fluid-fluid, fluid-solid, and fluid-functional group interactions of each adsorbate have been reported in literature. The heat released during adsorption plays an important role in the design of adsorption beds and could help researchers gain a better understanding of adsorption mechanisms.

Accordingly, we use coconut shell as the precursor because it is an agricultural waste and available in Thailand and Asian countries. The biochar was prepared with carbonization method prior to activation to obtain the original AC. N-doped AC was then prepared from the original AC and biochar using urea and KOH. For comparison, the series of adsorbents was used to remove PC from water in a concentration range of 25–2000 mg/L at 298 K and natural pH in a batch system. The kinetics and equilibrium removal of PC was conducted and fitted with several models. Although the pore size and surface functional group play a significant role in adsorption, they cannot be investigated separately in terms of experiments. Therefore, we used a grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation to investigate them systematically and study insight into a molecular level of the adsorption behavior on PC removal from water. The heat contributions of each adsorbate were also explored for a deeper understanding.

## 2. Methodology

### 2.1. Experimental

#### 2.1.1. Synthesis and characterization

Biochar derived from coconut shells was synthesized via a carbonization process as shown in Fig. 1. In a typical preparation, 10 g of mashed coconut shell was placed inside a horizontal ceramic tube furnace under a constant flow of N<sub>2</sub> 100 mL/min at 873 K for 1 h. To simplify, the biochar sample was denoted as "Char". Next, the char was activated at 1173 K

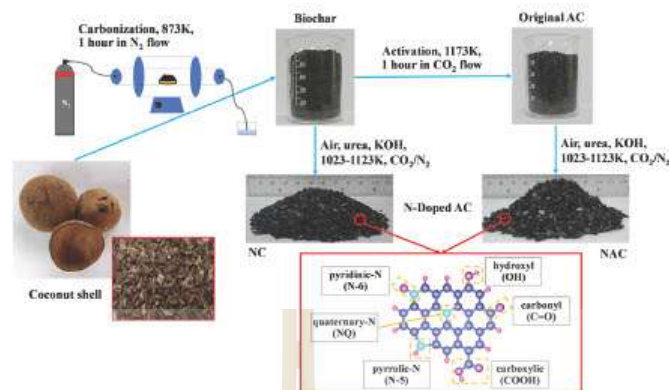


Fig. 1 – Synthesis of biochar, original activated carbon (AC) and N-doped AC.

for 1 h under flow of  $\text{CO}_2$  of 100 mL/min to obtain the original activated carbon (AC). In N-doped process, the char was mixed with urea (1:1 by weight) and oxidized with air at 623 K for 1 h to impregnate nitrogen groups grafting on the solid surface and then mixed with KOH solution with mass of sample/KOH (1/2) at room temperature for 24 h. The resulting mixture was then dried overnight at 393 K in an oven and placed in a furnace for alkali activation at 1023 and 1123 K for 1 h under the flow of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  mixing. The N-doped activated carbons are denoted as NC-a-b:c, where "a" refers to the activation temperature and b:c refers to the  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  ratio of alkali activation. To study the N-doped AC synthesized from different starting samples, the N-doped ACs from original AC were synthesized as same as N-doped process in char and the product are denoted as NAC-a-b:c. The yield of each sample is summarized in Table S1 (Supplementary Material).

The chemical property of all ACs was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) (Tensor 27) in the wavenumber range  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . The CHN composition analyzer (LECO 628) was used to obtain the C, H, N content. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed by XPS (Kratos Axis Ultra) using Al K $\alpha$  radiation at 210 W and 14 kV under ultrahigh vacuum of  $3 \times 10^{-9}$  Torr. Wide and narrow scans were recorded with a pass energy of 160 and 40 eV, respectively. The surface morphology of all ACs was examined using Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM-JEOL JSM 7800 F). The structural porous properties such as The Brunauer-Emmett-Teller surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) and the total pore volume were analyzed by the  $\text{N}_2$  adsorption isotherm at 77 K using BET Micromeritics (ASAP 2020 Plus). The density functional theory was applied with isotherm data to acquire pore size distribution.

### 2.1.2. Paracetamol batch adsorption, kinetic and equilibrium models

Batch adsorption was conducted by mixing 0.04 g of the adsorbent with 50 mL of the aqueous solution of initial PC concentrations up to 2000 mg/L or ppm at room temperature (298 K). The adsorption was operated at the natural pH for all concentrations, which is about six. Continuous mixing on an agitation plate with a constant speed of 300 rpm was used for

all samples. The PC concentration in each sample after adsorption at different time intervals was determined by a UV-Vis spectrophotometer at 244 nm after filtering off the adsorbent. At low concentrations, we also confirmed the results by using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC-UV-RI).

The concentration uptake ( $q_t$ ) in the adsorbent phase at any time,  $t$  was calculated by:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V_s}{W} \quad (1)$$

where  $C_i$  and  $C_t$  are the bulk concentration at the initial condition and at any time,  $t$ , respectively.  $V_s$  is the volume of the solution, and  $W$  is the mass of the adsorbent.

Adsorption mass transfer can be investigated by the kinetic adsorption model consist of the pseudo-first-order and pseudo-second-order equations. The pseudo-first-order rate equation is given as (Lagergren, 1898):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  are the uptake of PC at equilibrium and at any time,  $t$ , respectively and  $k_1$  is the rate constant.

Equation for the pseudo-second-order is revealed as (Ho and McKay, 1998):

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

where  $h = k_2 q_e^2$  refers to the initial rate of adsorption as  $t \rightarrow 0$  and  $k_2$  is the pseudo-second-order rate constant.

Furthermore, the external mass transfer and intraparticle diffusion can control the kinetic adsorption. Therefore, adsorption diffusion models primarily depict the homogeneous solid diffusion model (HSDM) (Reichenberg, 1953) and intraparticle diffusion model. The HSDM equation can be presented in Eq. (4). The deriving to obtain the final solution can be seen in the Supplementary Material.

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{(n\pi)^2 D_p t}{R^2}} \quad (4)$$

where  $R$  is radius of the solid sphere and  $D_p$  is the diffusion coefficient.

The intraparticle diffusion equation (Weber, 1963) can be presented as

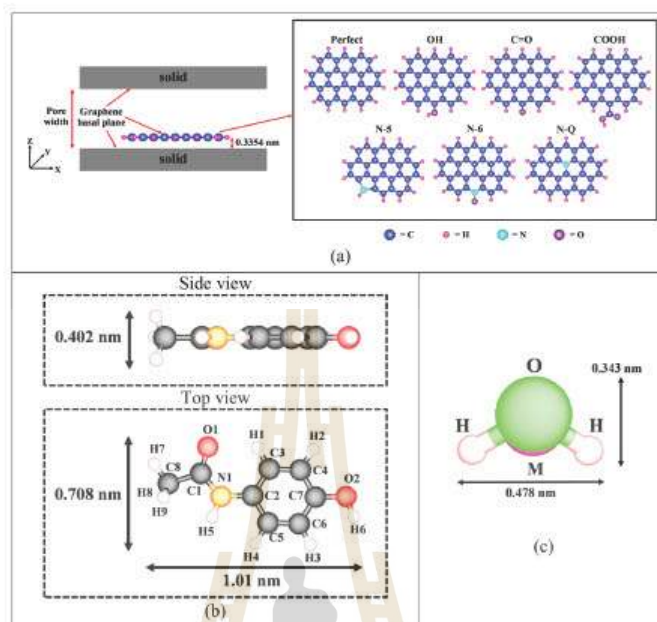


Fig. 2 – (a) Surface functional groups in solid model, (b) paracetamol model, and (c) water model.

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (5)$$

where  $k_p$  is the intraparticle diffusion rate constant and  $C$  is a parameter related to the boundary layer.

Langmuir and Freundlich models are used for equilibrium adsorption. The Langmuir isotherm (Langmuir, 1918) can be rewritten in the form of a linear equation.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (6)$$

where  $q_m$  is the maximum adsorption capacity,  $K_L$  is energy constant related to the heat of adsorption, and  $C_e$  is the equilibrium concentration in the bulk fluid phase.

The Freundlich isotherm model (Freundlich, 1906) in the logarithmic form is given by,

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (7)$$

where  $K_f$  and  $n$  are the indicators of the adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

## 2.2. Grand canonical Monte Carlo simulation

In GCMC, chemical potential, volume, and temperature are constant and specified. An in-house program was developed for this work. The chemical potential of bulk phases was considered at vapor-liquid equilibrium. The chemical potential of each component in the mixtures was calculated from the ideal solution assumption using saturated pressure (see the calculation and results in Figures S1–S2 and Table S2). There are four moves in the GCMC—displacement move with rotation, insertion with rotation, deletion, and swap

particle. Every move has equal probability. The number of cycles for the equilibration and statistics collection steps is  $10^5$  each. In each cycle, there are 1000 moves.

For pore adsorption, the pore density is defined in absolute quantity

$$\rho_{\text{pore}}^{\text{ABS}} = \frac{\langle N \rangle}{V_{\text{acc}}} \quad (8)$$

where  $\langle N \rangle$  is the ensemble average of the number of particles in the pore, and  $V_{\text{acc}}$  is the accessible pore volume.

We model the solid as the graphitic slit-pore as shown in Fig. 2a. The box lengths in the  $x$  and  $y$  directions are 10.0 nm. The pore width is presented in the  $z$ -direction. The surface functional group was modeled into six types as follows: carboxylic (COOH), hydroxyl (OH), carbonyl (C=O), quaternary-N (NQ), Pyrrolic-N (N-5), and pyridinic-N (N-6) groups that were mainly found in the char, original AC, and N-doped ACs. Each functional group was investigated separately by grafting at the edge of a graphene sheet as shown in Fig. 2a. Their molecular parameters were taken from literature (Travis and Gubbins, 1999; Jorge et al., 2002; Tenney and Lastoskie, 2006; Psarras et al., 2017) and are listed in Table S3.

The PC model is taken from the literature (Faluch and Maginn, 2013) as shown in Fig. 2b and its molecular parameters are listed in Table S4. The TIP4P/2005 model (Abascal and Vega, 2005) is used for water molecules in this work. It simply represents with only dispersive and Coulombic forces, as shown in Fig. 2c. We consider this model as we agree that the good prediction of vapor-liquid equilibria is a key factor to study the adsorption mechanism. The molecular parameters, including LJ and charge of O and H atoms and M site, are also listed in Table S4.

The potential energy between two atomic sites of two different molecules ( $i$  and  $j$ ) is the sum of a dispersion-repulsion term, modeled by Lennard-Jones 12-6 potential, and the Coulomb law of electrostatic interaction;

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (9)$$

where  $\epsilon$  and  $\sigma$  are the energy well-depth and collision diameter, respectively,  $q$  is Coulombic charge,  $r_{ij}$  is distance between two interacting atoms, and  $\epsilon_0$  is the dielectric permittivity of vacuum ( $8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J}\cdot\text{m}$ ).

The fluid-solid potential energy was calculated using the Steele 10-4-3 equation (Steele, 1973) as shown in Eq. (10):

$$U_{F-S} = 2\pi\sigma^2\epsilon_{FS} \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right] \quad (10)$$

where  $\sigma$  and  $\epsilon$  are the collision diameter and energy well-depth parameters for the interaction of an atom-site of adsorbate with a single constituent particle of the solid,  $\Delta$  is the spacing between graphene basal planes (0.3354 nm),  $z$  is the distance from the atom-site of adsorbate perpendicular to the solid surface, and  $\rho_s$  is the surface density of carbon atom in a graphene layer ( $38.2 \text{ nm}^{-2}$ ).

The total heat ( $U_t$ ) of adsorption is contributed from fluid-solid ( $U_{F-S}$ ) and fluid-fluid ( $U_{F-F}$ ) interactions as shown in equation (11).

$$U_t = U_{F-S} + U_{F-F} \quad (11)$$

The  $U_{F-S}$  is the sum of paracetamol-graphene basal plane ( $U_{FC-C}$ ), paracetamol-functional group ( $U_{FC-FN}$ ), water-graphene basal plane ( $U_{WC-C}$ ), and water-functional group ( $U_{WF-FN}$ ) interactions as shown in Eq. (12). The  $U_{F-F}$  is the sum of paracetamol-paracetamol ( $U_{PC-PC}$ ), paracetamol-water ( $U_{PC-W}$ ), and water-water ( $U_{W-W}$ ) interactions as shown in Eq. (13).

$$U_{F-S} = U_{FC-C} + U_{FC-FN} + U_{WC-C} + U_{WF-FN} \quad (12)$$

$$U_{F-F} = U_{PC-PC} + U_{PC-W} + U_{W-W} \quad (13)$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization

The  $\text{N}_2$  isotherms are shown in Fig. 3a. All the isotherms are classical type II according to the IUPAC classification. The isotherms are concave to the relative pressure at low pressures, associating micropore filling and monolayer coverage in every pore size including external surface. With further loadings, the almost linear and finally convex to the relative pressure are the proceedings of multilayer adsorption in the large pore size. This is supported by the pore size distributions as shown in Fig. 3b. All samples have a small peak of microporous sizes (<2 nm) and a dramatic trend of mesoporous sizes. In addition, the SEM image in Fig. S3 shows surface morphology with a slightly rough surface and large pore width. The chemical composition and porosity properties are illustrated in Table 1. The BET surface area and total pore volume of the char, AC and N-doped ACs were developed from 13 to  $538 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $0.035\text{--}0.285 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively.

Not only the specific surface area and pore volume were enhanced during surface modification, the surface functional group was also developed. This is supported by the existence of functional groups (C-H, C=C, C-N, C=O, C-O, OH, and N-H) on the solid surface, as shown by FTIR results in Fig. S4.

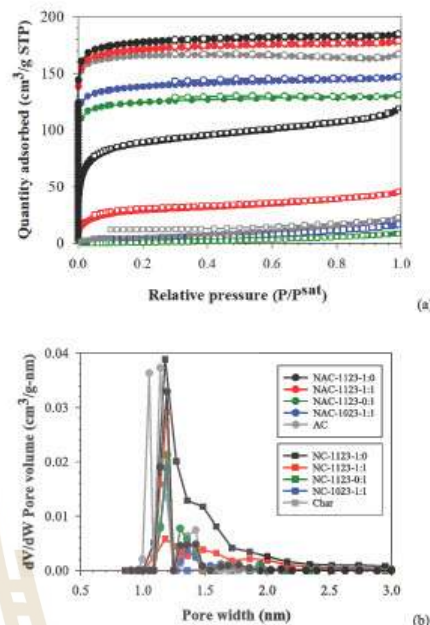


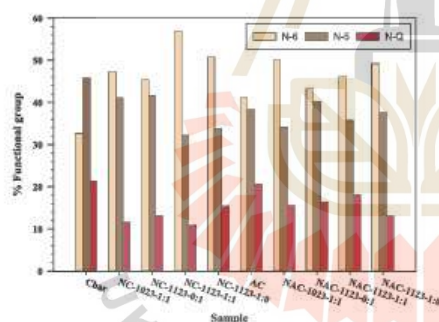
Fig. 3 – (a) The nitrogen adsorption isotherms at 77 K; filled and unfilled symbols refer to adsorption and desorption respectively, and (b) pore size distribution of all samples.

The N-atom composition (up to 3.04%) of the N-doped ACs was significantly higher than that of the starting char and AC. All samples such as char, AC, and N-doped ACs from AC composed of 78–85% C as the major composition, 10–18% O, 0.5–2.4% H, and 0.01–3.04% N. For the NC samples, both C-atom and O-atom became the major composition with almost equal percentage in the range of 40–55%. We carried out XPS analysis to better understand the nitrogen functional group type of all sorbents as shown in Fig. S5. There are three peaks of N structures located at different binding energies, namely, N-6 (398 eV), N-5 (400 eV), and N-Q (401.5 eV). As the results in Fig. 4 represent, N is more denoted in the form of N-5 than other structures significantly in the char while N-6 and N-5 are the major content in the starting AC. N-Q is always the lowest content in all samples. However, the activated temperature without the use of  $\text{CO}_2$  as gas agent can reduce the N-Q content from the starting samples (char, AC). The activated temperature couple with the use of  $\text{CO}_2$  can especially enhance the N-6 structure to the highest content in all samples, which we improve in the simulations that N-6 group has the strongest interaction with PC molecule, leading to the highest PC removal capacity from water.

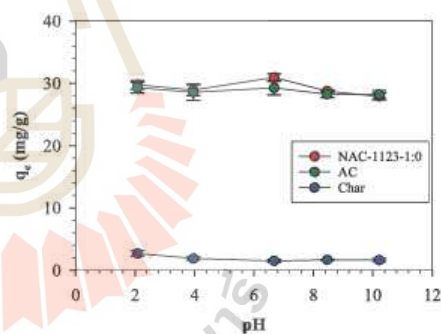
Not only the activated temperature and gas agent play a significant role on the surface functional group modification but also in the pore development. When the activated temperature was not high enough (< 1123 K) or  $\text{CO}_2$  was not used the specific surface area and pore volume were reduced from the starting samples because of the pore blockage of the unreacted reactants into the pores.

**Table 1** – Specific surface area ( $S_{BET}$ ), total pore volume ( $V_t$ ), and elemental composition of ACs, and their PC adsorption capacity.

Samples	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_t$ ( $cm^3/g$ )	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O (wt%)	$C_0$ range ( $mg/L$ )	PC ads. capacity, $q_{max}$ ( $mg/g$ )	Ref.
Char	18	0.035	82.00	2.41	0.01	15.58	25–2000	39.9	This work
NC-1023-1:1	14	0.023	49.80	2.30	2.61	45.29	25–2000	119.1	This work
NC-1123-0:1	13	0.014	48.70	1.55	2.78	46.97	25–2000	118.5	This work
NC-1123-1:1	111	0.066	49.21	1.42	1.99	47.39	25–2000	209.9	This work
NC-1123-1:0	315	0.175	55.68	2.02	2.09	40.21	25–2000	163.4	This work
AC	498	0.256	85.07	1.04	0.84	13.06	25–2000	245.0	This work
NAC-1023-1:1	421	0.227	85.41	1.05	2.89	10.65	25–2000	228.4	This work
NAC-1123-0:1	377	0.201	78.19	0.58	3.04	18.18	25–2000	186.8	This work
NAC-1123-1:1	511	0.275	78.42	0.62	2.67	18.28	25–2000	287.5	This work
NAC-1123-1:0	538	0.285	80.58	0.70	2.51	16.21	25–2000	357.1	This work
AC modified by thermal (ACTT)	1127	–	–	–	–	–	10–1000	241.8	(Sernal et al., 2021)
Banana peel	524	0.250	74.20	1.60	1.40	13.20	0.5–200	49.4	(Patel et al., 2021)
Biochar									
AC from <i>Butia capitata</i> endocarp	820	0.449	–	–	–	–	50–300	96.4	(Kerthoff et al., 2021)
Non-spherical biochar	1033	1.074	77.00	–	1.03	22.00	50–1200	147.0	(Tran et al., 2020)
spherical biochar from pure glucose	1292	0.704	80.10	–	–	19.90	50–1200	286.0	(Tran et al., 2020)
AC (oak)-KOH-1173 K	298	–	–	–	–	–	100	64.92	(Nourmoradi et al., 2018)
AC (coffee husk)-NaOH-773 K	620	0.28	80.60	1.00	2.10	11.00	2.4	6.4	(Paredes-Laverde et al., 2019)
AC from olive stones	990	0.360	85.10	–	0.40	8.80	1–20	90.0	(García-Mateos et al., 2015)
Biochar from eucalyptus	392	0.180	81.80	1.80	0.40	11.60	5–180	14.9	(Sursztyn et al., 2020)
AC from eucalyptus	676	0.340	80.50	0.80	0.50	7.20	5–180	98.2	(Sursztyn et al., 2020)
MCM-41-G	50.9	0.170	18.40	1.70	3.09	76.80	12.5	10.8	(Alkpotu and Moodley, 2018)
AC from dende coconut mesocarp	672	0.370	–	–	–	–	–5–50	65.0	(Ferreira et al., 2015)
AC from babassu coconut mesocarp	484	0.350	–	–	–	–	–5–50	60.0	(Ferreira et al., 2015)
SBC (coal)	260	0.161	41.62	0.62	1.57	–	1–150	50	(Lladó et al., 2015)
AC from cork powder (CC)	891	0.420	–	–	–	–	20–180	200	(Cabrita et al., 2010)



**Fig. 4** – Comparison between nitrogen functional group types on samples obtained from XPS.



**Fig. 5** – The  $q_e$  versus pH of PC removal from aqueous solution at  $C_0$  of 25  $mg/L$  and 298 K in char, AC, and NAC-1123-1:0 samples.

The pH of the point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ) of adsorbents depends on the electrostatic charge of functional group on solid surface. The  $pH_{PZC}$  values of all adsorbents were determined with pH floating method as presented in Figure S6. We found that the  $pH_{PZC}$  values are in the range of 6.2–7.0 for these adsorbents due to the presence of oxygen and nitrogen functional groups on the surface. When the solution pH is below (or above) the  $pH_{PZC}$ , the solid surface becomes a positive net charge (or negative net charge).

### 3.2. Influence of pH of PC solution

Since NAC-1123-1:0 sample has the highest specific surface area and pore volume. It is used to evaluate the effect of pH on PC adsorption capacity to compare with the results obtained from the starting samples (char, AC). We measured the role of pH as shown in Fig. 5. It is found that the  $q_e$  values in these samples were practically constant with pH values of 2–10. It indicates that the pore size is the most dominant

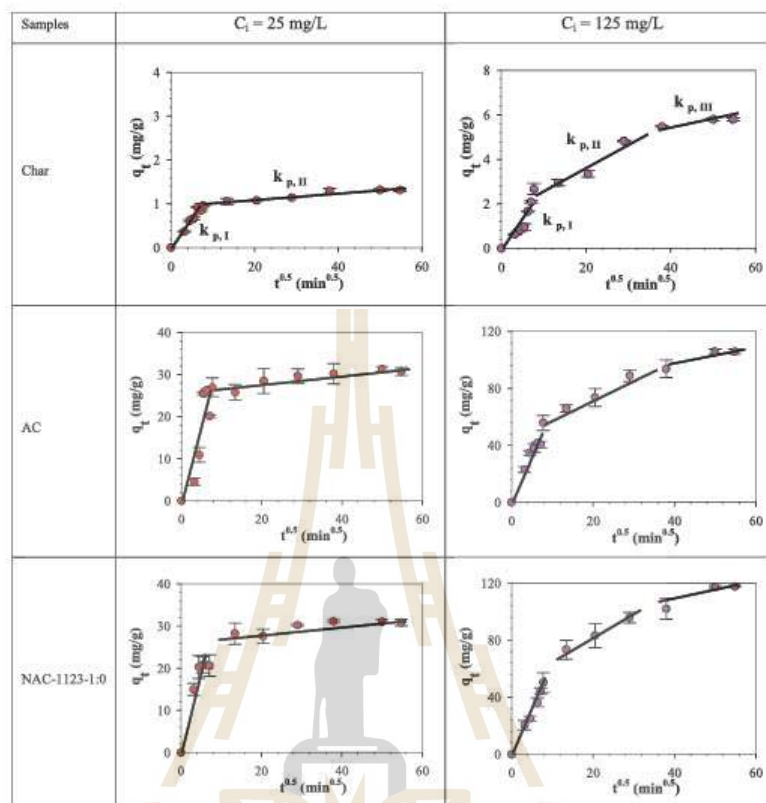


Fig. 6 - The intraparticle diffusion plot for PC adsorption in Char, AC, and NAC-1123-1:0 at 298 K.

factor than the electrostatic charge of functional group on the solid surface for PC adsorption capacity, which is evidenced in our simulation results. Regarding to the results, further adsorption experiments were performed with pH of 6.6.

### 3.3. Kinetic adsorption

We present in Fig. S7 the kinetic adsorption of PC onto all samples at different initial concentrations to determine the adsorption mechanism and rate-limiting step. The contact time enhances the PC uptake for all sorbents because of the driving force from the bulk concentration to the sorbent surface. The PC molecule has both, a non-polar and polar site that can have a strong interaction with graphene layers as well as the surface functional groups of adsorbents. The adsorbed amount increases quickly at the beginning for all samples and all bulk concentrations. However, for the low bulk concentration of 25 mg/L, the equilibrium value is reached earlier for all samples. Fig. S8 shows the kinetic model fitting and Table S5 summarizes the kinetic parameters. The experimental data are fitted by the pseudo-second-order rather than the pseudo-first-order for all

adsorbents. It indicates that the adsorption into the pores is the rate-limiting step rather than the external surface diffusion. Interestingly,  $k_2$  decreases with increasing  $C_1$  for all samples. It is similar to the diffusivity of the adsorbate on the sorbents ( $D_s$ ) derived from the homogeneous solid diffusion model. It is found that the  $D_s$  decreases with increasing bulk concentration in the same pore size distribution (same material), which is unexpected. This is because the homogeneous solid diffusion model is derived base on an assumption of a uniform pore size distribution. In fact, the actual materials consist of interconnected network of different micropores and mesopores. The sorption of PC by ACs was not controlled by a single rate-determining step. Therefore, the estimated  $D_s$  from the entire adsorption process is not suitable. Consequently, we present in Figure S9 the overall fluid-solid adsorption process consisting of external mass transfer (Process I) and intraparticle adsorption in small and large pores (Process II and Process III) for explanation.

The values of the intraparticle rate constant ( $k_p$ ) and constant C were obtained from the curve fitting in Fig. 6 and Fig. S10 and listed in Table S6. It was observed that the value of  $k_{p,I}$  (Process I) for all samples and all bulk concentrations

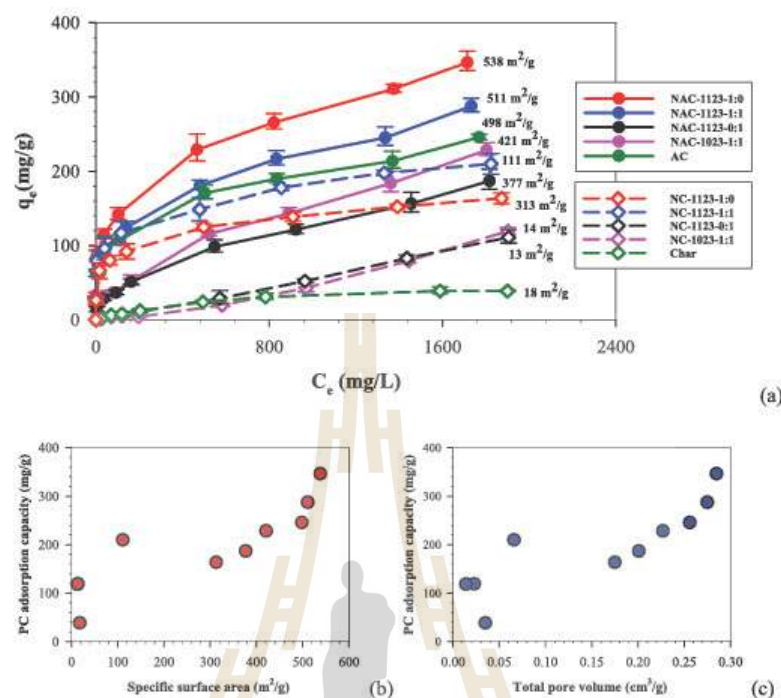


Fig. 7 – (a) Equilibrium adsorption, adsorption capacity as a function of (b) specific surface area and (c) total pore volume of PC removal from water at 298 K.

have a value greater than  $k_{p,II}$  and  $k_{p,III}$ . This suggests that external surface diffusion is faster than intraparticle adsorption in pores because of the direct contact of the external surface with the bulk. For the intraparticle diffusion in pores, the adsorption is started with a monolayer coverage on the surface, either micropore or mesopore, and defined by Process II in the scheme (Fig. S9). The micropore can be filled completely with the monolayer process because of the pore size and the stronger interactions between fluid molecules and the confined solid walls (hydrophobic and hydrophilic sites). The driving force from the high bulk concentration of 125 mg/L to the pore surface is higher than that of bulk concentration of 25 mg/L. It is seen by the higher value of  $k_{p,II}$  of the bulk concentration of 125 mg/L than 25 mg/L in Process II. When the contact time is further increased, the adsorption proceeds by Process III, which is a multilayer coverage in a wider pore. To proceed with this adsorbing process, the driving force from the bulk concentration has to be high enough. We found that the bulk concentration of 125 mg/L can show the adsorption Process III while the less bulk concentration can only establish up to monolayer adsorption. The  $k_{p,III}$  values of Process III are lower than that of Processes I and II because of the wider pore size resulting in the lower fluid-solid interactions. The kinetic adsorption of all samples

by fitting the intraparticle diffusion model can be seen in Fig. S11.

#### 3.4. Equilibrium adsorption of PC and other contaminant

The PC adsorption isotherms of these adsorbents were measured at equilibrium concentration ( $C_e$ ) range of 25–2000 mg/L, as shown in Fig. 7. The char shows the PC removal capacity of 39.9 mg/g. We compare our data with the capacity of eucalyptus-based biochar (CV) (Bursztyn et al., 2020) as shown in Table 1 and Fig. S12. It was found that the capacity of the CV is higher than that of our char at low  $C_e$ , which is related to a higher surface area of the CV. However, the capacity of the CV reached the plateau value at 14.9 mg/g (a maximum ability of adsorbent), whereas our char has the plateau value at 39.9 mg/g, which is a much higher and promising adsorbent (Fig. S12). The N-doped ACs (NC and NAC samples) shows an enhanced PC adsorption capacity with their specific surface area and total pore volume. NAC-1123-1:0 sample shows the highest PC removal capacity in every  $C_e$  value. As the results in Table 1 reveal, the sorption capacities of PC on our adsorbents were up to 357.1 mg/g, which were higher than those of the previously reported ACs. In addition, the adsorption data are fitted by the Langmuir



and Freundlich models, as displayed in Fig. S13 and Table S7. The result indicates that PC exhibited the multilayer adsorption into all samples due to the Freundlich model shows a better fitting ( $R^2 > 0.95$  and  $SE < 12.7$ ).

Since NAC-1123-1:0 is the best PC removal performance, it is selected to adsorb other contaminant for comparison. Toluene is one of the contaminants in wastewater which is selected for this study. We measured toluene equilibrium adsorption at 298 K and pH of 6.6 as shown in Fig. S14. It is found that toluene adsorption capacity is 60 mg/g at  $C_0$  about 100 mg/L. Therefore, this N-doped AC is promising not only for PC removal but also for toluene removal from aqueous solution.

Even though PC adsorption capacity is generally increased with increasing of specific surface area and pore volume, some cases are contrasting as seen in Fig. 7b-c. For example, a lower  $S_{BET}$  sample, NC-1123-1:1 with a surface area of 111 m<sup>2</sup>/g presents a higher PC removal capacity than that of NAC-1123-0:1 (377 m<sup>2</sup>/g) during a wide  $C_0$  range. The similar comparison is found in between NC-1123-1:1 and NC-1123-1:0. Other characteristics such as pore size and surface functional group also play a key role on the capacity. However, it is impossible to monitor them independently during the experiments. However, they were investigated separately in the following sections using a molecular simulation.

### 3.5. Regeneration study

We regenerated the consumed adsorbents using hot water at 373 K for 3 h. The result shows that about 85% of PC can be removed from the used samples in every cycle. We present in Fig. S15 the reuse potential of char, AC, and NAC-1123-1:0. The adsorption capacity was reduced to 6%, 11%, and 30% in char, AC, and NAC-1123-1:0, respectively after being regenerated five consecutive times. All these samples exhibited good reusability for the second cycle. However, NAC-1123-1:0 gave the best performance for every adsorption-desorption cycle. This decrease could be resulted from the strong interaction between PC molecules and the ultra-micropores, especially pore size of 0.70 nm, which is difficult to remove by the regeneration method. We proved in the simulation that the pore size of 0.70 nm gave the strongest interaction with PC molecules.

### 3.6. Cost analysis

Not only the cost estimation for producing adsorbent is considered, but also its equilibrium capacity for contaminant removal has to be accounted for the economic analysis. To attempt this propose, laboratory works and field surveys were also conducted for the design process of data collection. The overall process for the production of char, AC, and N-doped AC is shown in Fig. S16. The process was designed to process 5000 kg/day of coconut shell. All the assumptions used in the economic analysis are listed in Table S8. The capital expenditure and annual operating cost were estimated based on Table S9. We found that the economic estimations revealed a cost of about 0.73, 2.63, and 3.83 U.S.\$/kg for the ultimate production of char, AC, and N-doped AC, respectively that was significantly lower than the most of available ACs in the market. In addition, we calculate the ratio between the estimated cost for producing adsorbents per their PC removal capacity as presented in the last column in Table 2. Even though estimated cost for producing N-

Table 2 – Summary of estimated cost of producing char, AC and N-doped AC from coconut shell for PC removal from aqueous solution.

Adsorbents	Estimated cost of producing (U.S.\$/kg)	PC capacity (mg PC/g)	Producing cost/PC capacity (U.S.\$/mg PC)
Char	0.73	39.9	$1.8250 \times 10^{-5}$
AC	2.63	245.0	$1.0735 \times 10^{-5}$
N-doped AC	3.83	357.1	$1.0728 \times 10^{-5}$

doped AC is higher than that of char and AC, N-doped AC is the cheapest price ( $1.0728 \times 10^{-5}$  U.S.\$/mg PC) in order to remove the same amount of PC from aqueous solution. Therefore, coconut shells can be considered as a cost-effective and promising biomass source from a scale-up point of view for PC removal from aqueous solution.

### 3.7. Effect of pore size obtained with GCMC simulation

The adsorbed amount of PC can be enhanced by the appropriate pore size of the adsorbent. The pore size plays a vital role in the adsorbed amount of both mesoporous and microporous sizes. For mesoporous sizes, the adsorbed amount is decreased slightly with the pore size increasing. In microporous sizes, the small pore size is more capable of adsorbing PC than larger pore size due to the strong interaction between PC molecules and solid wall, including the opposite pore wall (Fig. 8a). Furthermore, the influence of water adsorption occurs at wider pores, resulting in the lower adsorption of PC. Fig. 8b shows the PC-W interactions of  $-16$  kJ/mol and W-W interactions of  $-30$  kJ/mol in the pore widths  $> 2.0$  nm. The interactions are negative, indicating that the adsorption releases energy (exothermic). It indicates that even though W-Gr heat is very much lower than the PC-Gr heat, water molecules can be adsorbed highly into the pores by interacting with polar sites of adsorbed PC molecules and themselves via H bonds. However, if the pore size is too small ( $< 0.61$  nm), the PC cannot be adsorbed into the pore because of its molecular size. PC molecules start to fill into the pore at physical pore width  $> 0.61$  nm until the amount reaches the maximum peak at 0.70 nm width with the highest  $U_{PC,Gr}$  value of  $-45$  kJ/mol. Because this pore width fits PC molecules, a complete monolayer can be formed. With the best packing of PC molecules in this pore width, the PC-solid interactions dominate the F-F interactions. The behavior is proven by the local density distributions in z-direction and snapshots, as shown in Fig. 9 and Fig. 10. PC molecules orientate themselves with their benzene ring parallel to the basal plane surface ( $\pi$ - $\pi$  and H-bond interactions).

When the pore size becomes 1.0–1.5 nm, some PC molecules have developed the monolayer close to the top and bottom walls, and the second layer is partly build-up in between. However, some molecules exhibit as one layer but with their benzene ring perpendicular to the basal plane. It can be observed that PC and water adsorptions in the mesoporous sizes ( $> 2$  nm) remain the formation of the first and second layers at 0.38 and 0.75 nm from the surface respectively. The formation of both components at a greater distance fluctuates. The local density distribution indicates that PC molecules are mostly occupied on the first layer because of the strong PC-Gr interactions of the non-polar site and

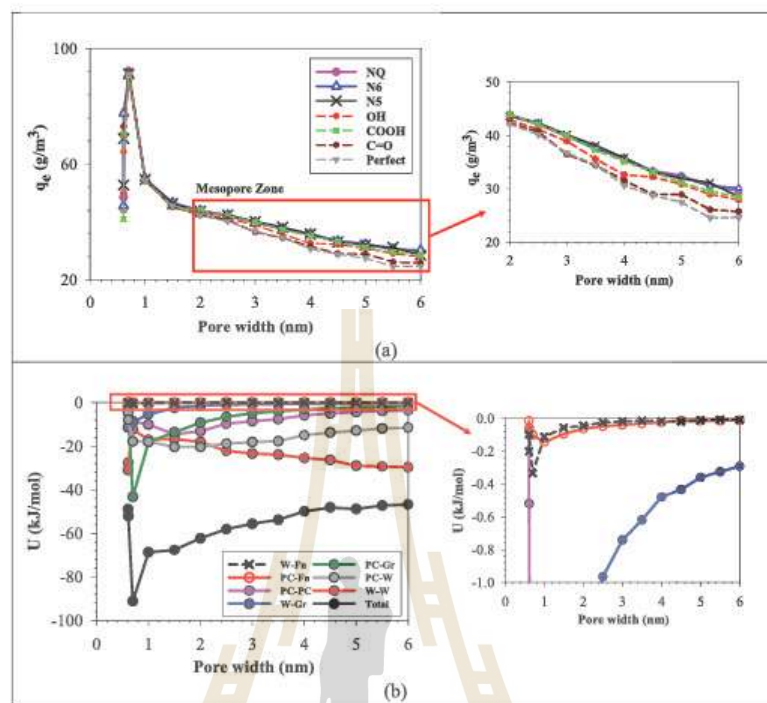


Fig. 8 – (a) PC adsorption capacity in solid model with different functional group types and (b) heat contributions in N-6 group solid model, as a function of pore width at the bulk liquid concentration of 25 mg/L and 298 K.

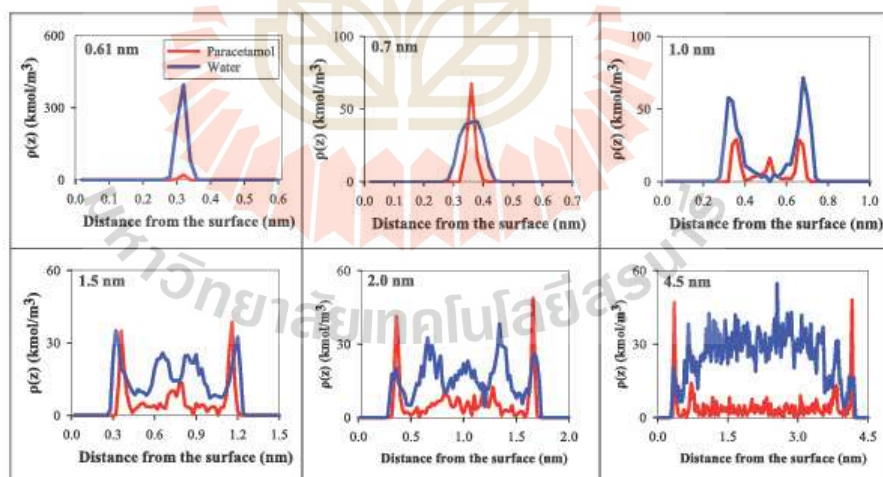


Fig. 9 – Local density distributions of PC adsorption in N-6 group solid model in different pore widths at the bulk liquid concentration of 25 mg/L and 298 K.

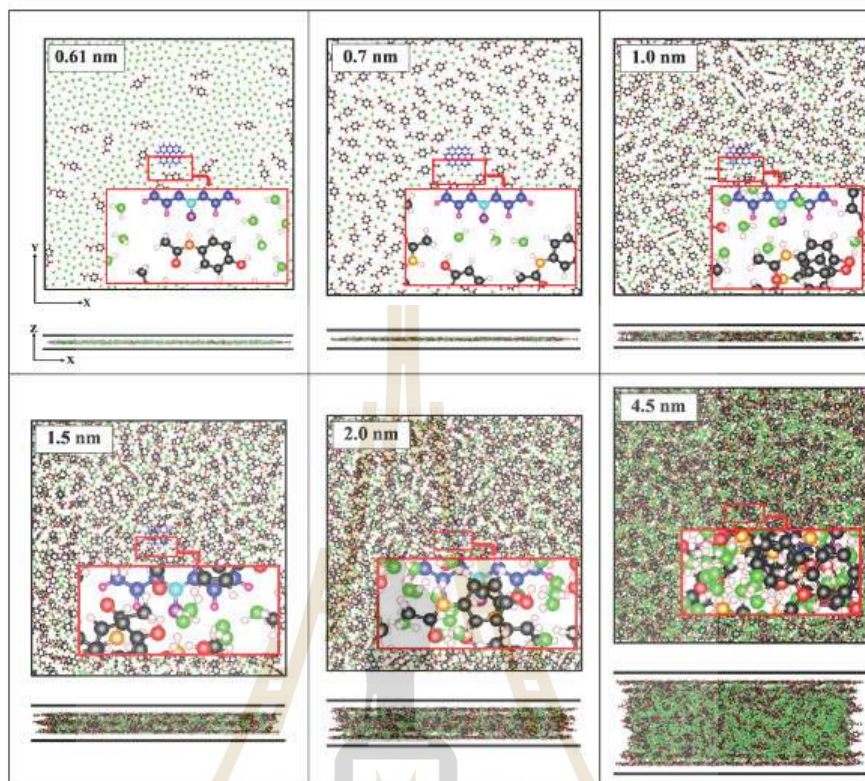


Fig. 10 – Snapshots in top view ( $xy$ -plane) and side view ( $xz$ -plane) of paracetamol-water mixture in N-6 group solid model at the bulk liquid concentration of 25 mg/L and 298 K.

graphene basal plane. In contrast, water molecules occupy mostly other spaces far away from the surface due to the strong W-W interactions with H bonds.

### 3.8. Effect of O-group and N-group types obtained with GCMC simulation

The characterization results showed that the surface of ACs contained CO, OH, COOH, N-5, N-6, and N-Q groups. We present in Fig. 8a the effect of functional group types on the PC removal capacity. We found that functional group had no effect in the microporous sizes but can enhance the adsorbed amount of PC into the mesoporous size. Because the non-polar interactions between PC-Gr dominated the polar interactions in the narrow pores. Our simulation supports our experimental that N-doped AC are superior than the O-doped AC. All N-group types gave almost the same removal capacity which is slightly higher than that of O-group types and the perfect surface. As the results in Fig. S17 show, N-6 has the strongest interaction with either PC or water leading to the highest PC removal capacity. On the other hand, even though N-5 and N-Q have a weaker interaction with PC, they

have a stronger interaction with water than O-group types. PC is therefore interacted with adsorbed water at these N-group types and graphene basal plane simultaneously, leading to a high PC removal capacity. Among O-group types, COOH is the strongest group which leads to the higher removal capacity. The perfect surface without functional group has only non-polar interactions with PC molecules which leads to the lowest removal capacity. In the experimental case, NC-1123-1:1 has a lower specific surface area but with a significantly higher N-6 group than those of NAC-1123-0:1. This may indicate that the impact of a high N-6 content in NC-1123-1:1 is mainly manifested in a higher removal capacity.

## 4. Conclusion

We have studied paracetamol (PC) removal from water by adsorption on coconut shell-based activated carbons (ACs) in a batch system. Firstly, the precursor was carbonized under a flow of  $N_2$  at 873 K to achieve a biochar. The biochar was then activated using  $CO_2$  heat treatment to obtain the original AC prior to N-doped modification using urea and KOH. The

series of adsorbents was characterized and found that the pore size and surface functional group were developed thoroughly. The pseudo-second-order model and the pseudo-first-order model including the homogeneous diffusion model are unsuitable when the effect of bulk concentration is taken into account because of a complicated adsorption process in the pore connection of actual materials. Therefore, the intraparticle model is more appropriate for multiple adsorption processes such as external diffusion and intraparticle adsorption in micropores and mesopores. The maximum capacity of these adsorbents was in a range of 39.9–357.1 mg/g, promoting them as an alternative adsorbent. The enriched N-doped AC gave the highest surface area (538 m<sup>2</sup>/g) and the highest PC removal capacity. The adsorption capacity was reduced to 6 %, 11 %, and 30 % in biochar, original AC, and N-doped AC, respectively after being regenerated five consecutive times. The PC equilibrium uptakes in these samples were practically constant with pH values of 2–10. It indicates that the pore size is the most dominant factor than the electrostatic charge of functional group on the solid surface for PC adsorption capacity, which is evidenced in our simulation results. Consequently, a Grand Canonical Monte Carlo simulation was carried out to study the equilibrium adsorption. The heat contributions including fluid-fluid, fluid-solid, fluid-functional group interactions of each adsorbate were explored. The maximum capacity was found in the pore width of 0.70 nm with the highest PC-solid interaction of –45 kJ/mol, which was the best fit for complete monolayer coverage of PC molecules. The simulated results supported our experimental work indicating that N-group types especially pyridinic-N were more favored than O-group types for enhanced PC removal from water. In the experimental work, pyridinic-N group can be enhanced on the surface of N-doped AC derived from coconut shell by increasing activated temperature from 1023 to 1123 K couple with the use of CO<sub>2</sub> as a gas agent. The estimated costs of production for biochar, original AC, and N-doped AC were about 0.73, 2.63, and 3.83 U.S.\$/kg respectively, indicating a highly competitive cost in the market. However, the N-doped AC with the highest PC removal capacity was the cheapest price in order to remove the same amount of PC from aqueous solution.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Thailand Research Fund, Office of the Higher Education Commission, Thailand, and National Research Council of Thailand (Contract no. MRG6280210). The authors acknowledge National e-Science Infrastructure Consortium for providing computing resources that have contributed to the research results reported within this paper.

#### Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.cherd.2022.07.007.

#### References

- Abascal, J.L.F., Vega, C., 2005. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.* 123, 234505.
- Agrawal, M., Bhattacharyya, S., Huang, Y., Jayachandrababu, K.C., Murdock, C.R., Bentley, J.A., Rivas-Cardona, A., Mertens, M.M., Walton, K.S., Sholl, D.S., Nair, S., 2018. Liquid phase multi-component adsorption and separation of xylene mixtures by flexible MIL 53 adsorbents. *J. Phys. Chem.* 122, 386–397.
- Ahmed, M.J., Hameed, B.H., 2018. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 149, 257–266.
- Akpotu, S.O., Moodley, B., 2018. Application of as-synthesised MCM-41 and MCM-41 wrapped with reduced graphene oxide/graphene oxide in the remediation of acetaminophen and aspirin from aqueous system. *J. Environ. Manag.* 209, 205–215.
- Bahamon, D., Carro, L., Guri, S., Vega, L.F., 2017. Computational study of ibuprofen removal from water by adsorption in realistic activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 498, 323–334.
- Bahamon, D., Vega, L.F., 2017a. Pharmaceutical removal from water effluents by adsorption on activated carbons: a Monte Carlo simulation study. *Langmuir* 33, 11146–11155.
- Bahamon, D., Vega, L.F., 2017b. Pharmaceuticals removal from water effluents by adsorption in activated carbons using Monte Carlo simulations. *Comput. Aided Chem. Eng.* 40, 2695–2700.
- Bernal, V., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C., 2021. Understanding the solid-liquid equilibria between paracetamol and activated carbon: thermodynamic approach of the interactions adsorbent-adsorbate using equilibrium, kinetic and calorimetry data. *J. Hazard. Mater.* 419, 126432.
- Bursztyn, A.L.F., Canevesi, R.L.S., Gadonneix, P., Mathieu, S., Celzard, A., Fierro, V., 2020. Paracetamol removal by Kon-Tiki klin-derived biochar and activated carbons. *Ind. Crop. Prod.* 155, 112740.
- Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A.S., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., Anis, C.O., 2010. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chem. Eng. J.* 163, 249–255.
- Carballa, M., Ortil, F., Lema, J.M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.* 38, 2918–2926.
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., Gao, B., 2021. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: a review. *Environ. Pollut.* 273, 116448.
- Delgado, N., Capparelli, A., Navarro, A., Marino, D., 2019. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *J. Environ. Manag.* 236, 301–308.
- Fernandez, C.A., Nune, S.K., Annapureddy, H.V., Dang, L.X., McGrail, B.P., Zheng, F., Polkajayov, E., King, D.L., Freeman, C., Brooks, K.F., 2015. Hydrophobic and moisture stable metal-organic frameworks. *Dalton Trans.* 44, 13490–13497.
- Ferreira, R.C., Lima, De, Cândido, H.H.C., Couto Junior, A.A., Arroyo, O.M., De Carvalho, P.A., Gauze, K., Barros, G.F., M.A.S.D., 2015. Adsorption of paracetamol using activated carbon of dendé and babassu coconut mesocarp. *World Acad. Eng. Technol.* 9, 717–722.
- Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in Lösungen. *Über Die Adsorpt. Lösungen* 385–470.
- García-Mateos, F.J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M.D., Cotoruelo, L.M., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2015. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chem. Eng. J.* 279, 18–30.
- Cómez, M.J., Bueno, Martínez, Lacorte, M.J., Fernández-Alba, S., Agüera, A.A.R., 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993–1002.

- González-García, P., 2018. Activated carbon from lignocellulosics precursors: a review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew. Sustain Energy Rev.* 82, 1393–1414.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Hernández, F., 2011. Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218, 2264–2275.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.* 76, 183–191.
- Jasuja, H., Zang, J., Sholl, D.S., Walton, K.S., 2012. Rational tuning of water vapor and CO<sub>2</sub> adsorption in highly stable Zr-based MOFs. *J. Phys. Chem.* 116, 23526–23532.
- Jorge, M., Schumacher, C., Seaton, N.A., 2002. Simulation study of the effect of the chemical heterogeneity of activated carbon on water adsorption. *Langmuir* 18, 9296–9306.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinadale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43, 363–380.
- Kerkhoff, C.M., Martinello, Boit, Franco, Kd, Netto, D.S.P., Georgin, M.S., Foletto, J., Picilli, E.L., Silva, D.G.A., Dotto, G.L., L.F.O., 2021. Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Budia capitata* endocarp. *J. Mol. Liq.* 339, 117184.
- Klomklang, N., Do, D.D., Nicholson, D., 2013. On the hysteresis and equilibrium phase transition of argon and benzene adsorption in finite slit pores: Monte Carlo vs. Bin Monte Carlo. *Chem. Eng. Sci.* 87, 327–337.
- Klomklang, N., Do, D.D., Nicholson, D., Tangsathitkulchai, C., Wongkoblap, A., 2012. Multilayer adsorption of benzene on graphitized thermal carbon black—The importance of quadrupole and explicit hydrogen in the potential model. *Chem. Eng. Sci.* 69, 472–482.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202–1211.
- Krusus, M., Trommler, U., Holzer, F., Kopinke, F.-D., Roland, U., 2018. Competing adsorption of toluene and water on various zeolites. *Chem. Eng. J.* 351, 356–363.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetensk. Handlingar* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- Li, X., Ma, W., Li, H., Bai, Y., Liu, H., 2019. Metal-organic frameworks as advanced sorbents in sample preparation for small organic analytes. *Coord. Chem. Rev.* 397, 1–13.
- Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., Dorado, A.D., 2015. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 51–59.
- Noumorsadi, H., Moghadam, K.F., Jafari, A., Kamarehie, B., 2018. Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 6807–6815.
- Nunes, B., Antunes, S.C., Santos, J., Martins, L., Castro, B.B., 2014. Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: a headache to environmental regulators. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 107, 178–185.
- Oliveira, F.R., Patel, A.K., Jaisi, D.P., Adhikari, S., Lu, H., Khanal, S.K., 2017. Environmental application of biochar: current status and perspectives. *Bioresour. Technol.* 246, 110–122.
- Paluch, A.S., Maginn, E.J., 2013. Efficient estimation of the equilibrium solution-phase fugacity of soluble nonelectrolyte solids in binary solvents by molecular simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13743–13760.
- Paredes-Laverde, M., Salamanca, M., Silva-Agrede, J., Manrique-Losada, L., Torres-Palma, R.A., 2019. Selective removal of acetaminophen in urine with activated carbons from rice (*Oryzasetiva*) and coffee (*Coffea arabica*) husk: effect of activating agent, activation temperature and analysis of physico-chemical interactions. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103318.
- Patel, M., Kumar, R., Pittman, C.U., Mohan, D., 2021. Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: environmental and process parameter influences. *Environ. Res.* 201, 111218.
- Parras, P., He, J., Wilcox, J., 2017. Effect of water on the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of amine functionalized carbon sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 6317–6325.
- Reichenberg, D., 1953. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 589–597.
- Roberts, P.H., Thomas, K.V., 2006. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.* 356, 143–153.
- Rodríguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* 323, 361–380.
- Sellaoui, L., Lima, E.C., Dotto, G.L., Lamine, A.B., 2017. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. *J. Mol. Liq.* 234, 375–381.
- Steele, W.A., 1973. The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surf. Sci.* 36, 317–352.
- Sul, H., Liu, J., He, L., Li, X., Jani, A., 2019. Adsorption and desorption of binary mixture of acetone and ethyl acetate on silica gel. *Chem. Eng. Sci.* 197, 185–194.
- Tenney, C.M., Lastoskie, C.M., 2006. Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons. *Environ. Prog.* 25, 343–354.
- Teodosiu, C., Gîlca, A.-F., Barjoveanu, G., Fiore, S., 2018. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J. Clean. Prod.* 197, 1210–1221.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, 3245–3260.
- Terzyk, A.P., Pacholczyk, A., Witniewski, M., Gauden, P.A., 2012. Enhanced adsorption of paracetamol on closed carbon nanotubes by formation of nanoaggregates: Carbon nanotubes as potential materials in hot-melt drug deposition-experiment and simulation. *J. Colloid Interface Sci.* 376, 209–216.
- Tran, H.N., Tomul, F., Thi Hoang Ha, N., Nguyen, D.T., Lima, E.C., Le, G.T., Chang, C.-T., Masindi, V., Woo, S.H., 2020. Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: insight into adsorption mechanism. *J. Hazard. Mater.* 394, 122255.
- Travis, K.P., Gubbins, K.E., 1999. Transport diffusion of oxygen–nitrogen mixtures in graphite pores: a nonequilibrium molecular dynamics (NEMD) study. *Langmuir* 15, 6050–6059.
- Vannini, C., Domingo, G., Marsoni, M., De Mattia, F., Labra, M., Casagioni, S., Eracale, M., 2011. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Aquat. Toxicol.* 101, 459–465.
- Weber Jr, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *JSEDA* 89, 31–59.
- Zhou, J.L., Zhang, Z.L., Banks, E., Grover, D., Jiang, J.Q., 2009. Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. *J. Hazard. Mater.* 166, 655–661.

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวยุพาวรรณ มณีวงศ์ เกิดเมื่อวันที่ 15 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2539 ณ จังหวัดกาฬสินธุ์ สำเร็จการระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนอนุกุลนารี ในปีการศึกษา 2556 ระดับปริญญาตรีจากสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2560 และระดับปริญญาโทจากสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2565

ในระหว่างการศึกษาระดับปริญญาตรีได้รับทุนศึกษาเป็นทุนการศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีตลอดการศึกษาระดับปริญญาตรี และในระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทได้รับทุนกิตติบัตร นอกจากนี้ได้มีโอกาสนำเสนอผลงานวิจัยใน The 30st Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry (TICHe International Conference 2021) โดยจัดเป็นการประชุมทางวิชาแบบออนไลน์ ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา และได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสาร Chemical Engineering Research and Design



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี