

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 มะเขือเทศ

มะเขือเทศมีชื่อทางวิทยาศาสตร์คือ *Lycopersicon esculentum* Mill. จัดอยู่ในวงศ์ Solanaceae เป็นพืชล้มลุกอายุ 1 ปี เติบโตเร็ว ลำต้นและใบมีขนปกคลุม มีกลิ่นเฉพาะตัว ใบหยักเว้าลึก ดอกสีเหลืองรูปดาว ผลฉ่ำน้ำ รูปร่างและขนาดของผลมีได้ต่างๆ กันตามสายพันธุ์ สามารถปลูกได้ตลอดทั้งปี ชอบอากาศอบอุ่นและแสงแดด ผลดิบมีสีเขียว เมื่อสุกเต็มที่มีสีแดงอมส้มถึงแดง ในผลสดมีน้ำเป็นองค์ประกอบถึงร้อยละ 60 สารสำคัญที่พบในมะเขือเทศมีหลายชนิด เช่น Thiamine, Nicotinic acid, Riboflavin, Pantothenic acid, Folic acid, Biotin, วิตามินต่างๆ นอกจากนี้ยังพบสารจำพวกแคโรทีนอยด์หลายชนิด ที่พบส่วนใหญ่มี 2 ชนิด ได้แก่ เบตาแคโรทีน ( $\beta$ -carotene) และไลโคพีน (lycopene) โดยมีปริมาณไลโคพีนมากที่สุดในสารจำพวกแคโรทีนอยด์ทั้งหมดและปริมาณไลโคพีนจะเพิ่มมากขึ้นในมะเขือเทศสุก ทำให้เห็นผลมะเขือเทศมีสีแดง มะเขือเทศเป็นพืชที่มีความสำคัญทั้งในด้านอุตสาหกรรมและการบริโภคผลสด มะเขือเทศสามารถนำมาทำเป็นอาหารได้หลากหลายรูปแบบ และสามารถนำมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ซอสมะเขือเทศ น้ำซอสมะเขือเทศเข้มข้น น้ำมะเขือเทศสด เป็นต้น [1, 7]

#### 2.2 ไลโคพีน

ไลโคพีนจัดเป็นสารจำพวกแคโรทีนอยด์ มีสูตรโมเลกุล  $C_{40}H_{56}$  มีน้ำหนักโมเลกุล 536.88 ดอลตัน มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 เป็นสารที่ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในไขมัน ค่าการละลายของไลโคพีน 1 กรัม ในคาร์บอนไดซัลไฟด์เท่ากับ 50 มิลลิลิตร ในเฮกเซนเท่ากับ 14 ลิตร และละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม, เบนซีน แต่ไม่ละลายในเมทานอลและเอทานอล ค่า  $\lambda_{max}$  เมื่อละลายในเฮกเซนเท่ากับ 470-472 นาโนเมตร ผลึกมีลักษณะเป็นรูปเข็มสีแดง มีโครงสร้างแบบพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว (Conjugated double bonds) ประมาณ 11 ตำแหน่ง ทำให้ไลโคพีนสามารถรับสารประเภทอนุมูลอิสระได้ โดยไลโคพีนเป็นสารที่มีฤทธิ์เป็นสารต้านอนุมูลอิสระที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในสารกลุ่มแคโรทีนอยด์ มีประสิทธิภาพสูงกว่าเบตาแคโรทีน 2 เท่า มีประโยชน์ในการนำมาใช้เป็นยาหรือสารต่อต้านมะเร็ง นอกจากนี้ ยังช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมัน ลดความเสี่ยงของการเกิดโรคหัวใจอีกด้วย [7, 8]

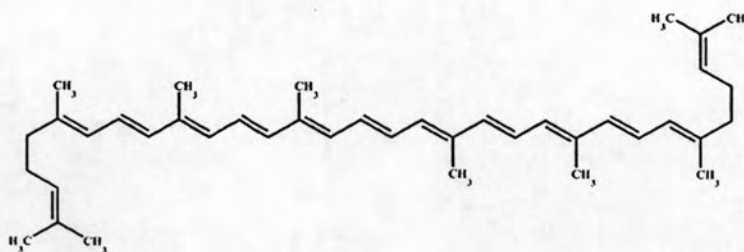
ไลโคพีนสามารถพบได้ในผักและผลไม้ต่างๆ ได้แก่ ส้มโอสีชมพู แดงโม แครอท มะละกอ และพบปริมาณสูงที่สุดในมะเขือเทศโดยมะเขือเทศสด 100 กรัม จะมีไลโคพีนประมาณ 3 มิลลิกรัม ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปริมาณไลโคพีนในผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ [9]

Product	Lycopene (mg /100 g <sup>a</sup> )
Tomato Juice (without salt added)	9.3
Tomato Ketchup	17.0
Spaghetti Sauce	16.0
Tomato Paste	29.3
Tomato Soup (Condensed)	10.9
Tomato Sauce	15.9
Chili Sauce	13.0*
Seafood Cocktail Sauce	12.2*
Watermelon	4.9
Pink Grapefruit	1.5
Raw Tomato	3.0

<sup>a</sup>USDA-NCC Carotenoid Database for U.S. Foods 1998

\*H.J. Heinz analytical results



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของไลโคพีน

นอกจากไลโคพีนจะมีประโยชน์ในทางยาแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอาหารได้อีกด้วย เช่น การเพิ่มสีของไขมันหรือน้ำมัน ชีส เครื่องดื่ม เพิ่มความแดงของไข่แดง หรือไก่สด แต่งสีในโยเกิร์ต เป็นต้น

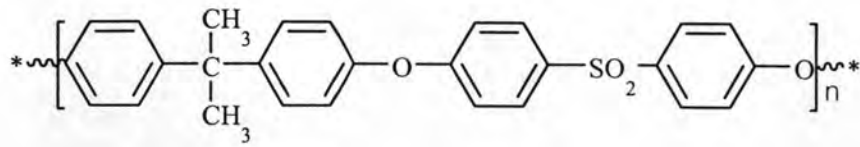
### 2.3 การสกัดไลโคพีน

การสกัดไลโคพีนทำได้หลายวิธี เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) แล้วระเหยตัวทำละลายออกด้วยความร้อน แต่ในขณะเดียวกันไลโคพีนสลายตัวได้เมื่อได้รับความร้อน ถึงแม้เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุด แต่ต้องเลือกตัวทำละลายให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการแยก ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้ตัวทำละลายผสมของ เฮกเซน แอซีโทน และเอทานอล โดยเอทานอลซึ่งเป็นตัวทำละลายชนิด Polar organic solvent ทำหน้าที่ปลดปล่อยไลโคพีนออกจากเซลล์แล้วใช้เฮกเซนซึ่งเป็นตัวทำละลายชนิด Nonpolar solvent ทำหน้าที่สกัดไลโคพีนออกมา โดย Rosa และคณะ [10] ได้สรุปตัวทำละลายที่เหมาะสมว่าเป็นตัวทำละลายผสมของ เฮกเซน: แอซีโทน: เอทานอล ในอัตราส่วน 50: 25: 25 โดยปริมาตร

นอกจากนี้ยังสามารถสกัดไลโคพีนโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical carbon dioxide) โดยมีข้อดีคือสารที่สกัดได้มีความบริสุทธิ์สูง แต่วิธีการนี้ยุ่งยาก ซับซ้อน ต้องใช้เทคโนโลยีสูง และมีราคาแพง จึงยังไม่เป็นที่นิยมใช้

### 2.4 พอลิซัลโฟน

พอลิซัลโฟน (Polysulfone, PSF) ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1965 โดย Union Carbide พอลิซัลโฟนเป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติก มีสูตรทั่วไปคือ  $(C_{27}H_{22}O_4S)_n$  และมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.2 ซึ่งในโมเลกุลประกอบด้วย diphenylene sulfone, diphenylene ether และ aromatic isopropylidene พอลิซัลโฟนมีความแข็งแรงสูง ทนต่อความร้อนได้ดี มีเสถียรภาพทางด้านเคมีสูง สามารถใช้งานได้ในช่วงพีเอช 2-13 สามารถทนต่อสารออกซิไดซ์ กรดแรม์ สารฟอกขาว สารลดแรงตึงผิว น้ำมัน และตัวทำละลายอินทรีย์ได้ มีคุณสมบัติการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) สูงประมาณ 185 องศาเซลเซียส สามารถนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิด และได้รับการรับรองจาก FDA ว่าสามารถใช้ในทางการแพทย์ ในอุตสาหกรรมอาหาร ในรถยนต์ และในโรงงานอิเล็กทรอนิกส์ได้ [11]

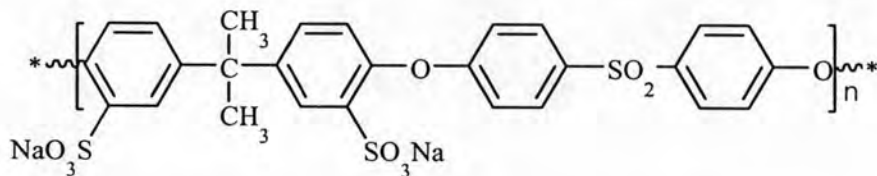


รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างของพอลิซัลโฟเนต

พอลิซัลโฟเนตเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำมาเตรียมเป็นเมมเบรนได้ง่าย มีโครงสร้างรูพรุนได้หลายลักษณะ เป็นเมมเบรนชนิดไม่ชอบน้ำ สามารถทำความสะอาดได้หลายวิธีเช่น การฆ่าเชื้อด้วยไอน้ำ (Autoclave) การใช้น้ำยาฟอกขาว (Bleach) [11]

### 2.5 ซัลโฟเนตพอลิซัลโฟเนต

ซัลโฟเนตพอลิซัลโฟเนต สามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของพอลิซัลโฟเนต อาจใช้ sulfonating agent ได้หลายชนิด เช่น ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ กรดคลอโรซัลฟอนิก trimethylsilyl chlorosulfonate เป็นต้น การเติมหมู่ซัลโฟเนตลงในสายโซ่ของพอลิซัลโฟเนตจะทำให้พอลิซัลโฟเนตมีความชอบน้ำมากขึ้น และทำให้สมบัติอื่นๆ เปลี่ยนแปลงไป [12] พอลิซัลโฟเนตสามารถทำ sulfonation เกิด sulfonic group ได้จนถึง 2 หมู่ต่อ 1 หน่วย monomer ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของซัลโฟเนตพอลิซัลโฟเนต

### 2.6 กระบวนการเมมเบรน (membrane process)

กระบวนการเมมเบรนเป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนเพื่อแยกสาร หรือเพิ่มความเข้มข้น หรือทำสารให้บริสุทธิ์มากขึ้น หลักการสำคัญของกระบวนการเมมเบรนคือ แรงขับเคลื่อน (driving force) ที่สามารถทำให้ของผสมหรือสารละลายไหลผ่านเมมเบรนและเกิดการแยก เช่น ผลต่างของความเข้มข้น หรือผลต่างของความดัน เมมเบรนที่ใช้อาจเป็นของแข็ง หรือของเหลว แต่ต้องมีสมบัติในการเลือกผ่านสารใดสารหนึ่งมากกว่าสารอื่น (Semi-permeable/permselective) การเลือกผ่านสารเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีหรือโครงสร้างทางกายภาพของเมมเบรน ผลจากขนาดรูพรุน หรือผลจากการมีประจุของเมมเบรน เป็นต้น [3, 13]

กระบวนการเมมเบรนแบ่งออกได้เป็นหลายประเภท ดังนี้

### 2.6.1 ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration, MF)

เป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดค่อนข้างใหญ่ ประมาณ 0.1-10 ไมโครเมตร มักใช้ในการแยกสารที่มีโมเลกุลใหญ่ สารแขวนลอย และอนุภาคขนาดเล็ก ความดันที่ใช้ในการแยกต่ำกว่า 2 บาร์

### 2.6.2 อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF)

เป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous) ประมาณ 10 อังสตรอม ถึง 0.1 ไมโครเมตร หรือเมมเบรนแบบไม่สมมาตรที่มีชั้นผิวหนาประมาณ 0.1-2 ไมโครเมตร สำหรับแยกสารโมเลกุลใหญ่และคอลลอยด์ แรงขับเคลื่อนที่ใช้ในการแยกประมาณ 1-10 บาร์

### 2.6.3 นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration, NF)

เป็นกระบวนการที่ใกล้เคียงกับออสโมซิสผันกลับ ใช้ในการแยกสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 1,000 เช่น น้ำตาล สารอินทรีย์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นต้น ความดันที่ใช้ค่อนข้างสูง อยู่ในช่วง 5-35 บาร์ ความสามารถในการกักกันเกลือประจุเดี่ยว (Mono valence) ต่ำกว่าเมมเบรนออสโมซิสผันกลับ คือ มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 40-80

### 2.6.4 ออสโมซิสผันกลับ (Reverse osmosis, RO)

เป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนในการแยกน้ำออกจากสารโมเลกุลเล็ก ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่เกิน 500 (เช่น เกลือ น้ำตาล) โดยการป้อนสารละลายภายใต้ความดันสูง ซึ่งต้องมีค่ามากกว่าความดันออสโมติก (Osmotic pressure) ของสารละลาย น้ำบริสุทธิ์จึงไหลผ่านเมมเบรนไปได้ โดยทิ้งเกลือและตัวถูกละลายต่างๆ เอาไว้ หลักการทำงานของออสโมซิสผันกลับจะตรงข้ามกับกระบวนการออสโมซิส โดยใช้ความดันสูงถึง 15-150 บาร์ มักใช้ในการผลิตน้ำที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง

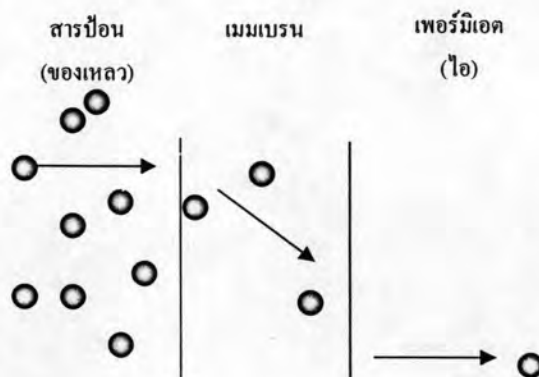
### 2.6.5 อิเล็กโทรไลต์ไดอะลิซิส (Electro dialysis, ED)

เป็นกระบวนการแยกทางไฟฟ้า-เคมี เมมเบรนที่ใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange membrane) และเมมเบรนแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion exchange membrane) ที่ต่ออนุกรมกันอยู่ระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ความต่างศักย์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดเป็นแรงขับเคลื่อนร่วมกับการเลือกผ่านไอออนของเมมเบรนทำให้เกิดการแยก ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนสูงและสารละลายบริสุทธิ์หรือเจือจางลง

### 2.6.6 เพอร์แวกเพอเรชัน (Pervaporation)

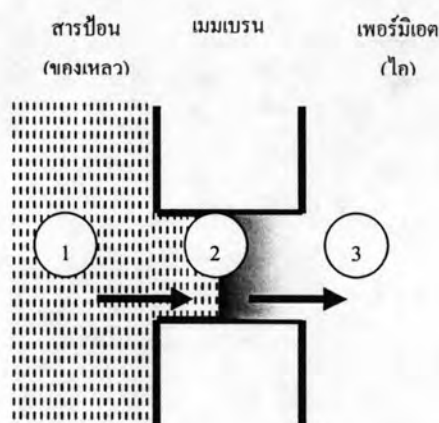
ในกระบวนการเพอร์แวกเพอเรชันจะมีการเปลี่ยนเฟสของเพอร์มิเอตจากของเหลวกลายเป็นไอด้วยพลังงานสำหรับการกลายเป็นไอ (Heat of vaporization) ใช้การควบคุมความดันไอ ด้านเพอร์มิเอตเป็นแรงขับเคลื่อนทำให้เกิดการแยก นิยมใช้แยกสารผสมคงจุดเดือด (Azeotrope mixtures) กลไกการถ่ายโอนมวลในกระบวนการเพอร์แวกเพอเรชันนิยมอธิบายด้วยโมเดลการละลาย-การแพร่ หรือ โมเดลการไหลผ่านรูพรุน ดังนี้

1. โมเดลการละลาย - การแพร่ เป็นโมเดลที่นิยมนำมาใช้เป็นพื้นฐานในการอธิบายกลไกการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรน โดยกลไกการถ่ายโอนมวลประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ (1) องค์ประกอบจากสารป้อนละลายเข้าไปในเมมเบรน (2) การแพร่ภายในเมมเบรนจากด้านสารป้อนไปยังด้านเพอร์มิเอต และ (3) องค์ประกอบระเหยกลายเป็นไอออกจากเมมเบรน สามารถแสดงขั้นตอนการถ่ายโอนมวลในกลไกนี้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กลไกการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนโดยโมเดลการละลาย - การแพร่ [3]

2. โมเดลการไหลผ่านรูพรุน อาศัยพื้นฐานของกลไก Pore - flow ซึ่งคิดว่ามีรูทรงกระบอกตรงทะลุจากผิวหนังด้านสารป้อนถึงผิวหนังด้านขาออกของเมมเบรน การถ่ายโอนมวลประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ (1) ของเหลวถ่ายโอนจากเนื้อสารละลายป้อนผ่านรูไปสู่ขอบเขตของเฟส (2) ของเหลวเกิดการระเหยที่ขอบเขตของเฟส (3) ไอถ่ายโอนจากขอบเขตของเฟสออกจากรู [3] ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กลไกการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนโดยโมเดลการไหลผ่านรูพรุน [3]

ตัวแปรที่มีผลต่อสมรรถนะในการแยกของกระบวนการเพอร์เวปเพอเรชัน ประกอบด้วย [14]

1. ความเข้มข้นของสารป้อน (ความเข้มข้นขององค์ประกอบที่ผ่านเมมเบรนได้ดีกว่า) เมื่อความเข้มข้นของสารป้อนเพิ่มขึ้น ทำให้องค์ประกอบสารสามารถละลายเข้าไปในเมมเบรนมากขึ้น ทำให้มีผลต่อการเกิด coupling และ plasticization ผลการทดลองแยกน้ำจากสารละลายเอทานอลโดยใช้เมมเบรนชอบน้ำพบว่าเมื่อน้ำในสารป้อนมากขึ้น ทำให้ฟลักซ์เพิ่ม และค่าการแยกลดลง

2. อัตราการป้อน กระทบต่อการเกิดโพลาไรเซชันความเข้มข้น (Concentration polarization) ในชั้นขอบเขตของเหลว การเพิ่มความเร็วในการป้อนสารจะช่วยเพิ่มสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นขอบเขต จึงทำให้โพลาไรเซชันความเข้มข้นลดลงหรือความต้านทานต่อการถ่ายเทมวลลดลง ฟลักซ์จึงเพิ่มขึ้น แต่ค่าการแยกลดลง

3. อุณหภูมิของสารป้อน การเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยเพิ่มการถ่ายเทมวลในด้านสารป้อนและในเมมเบรน และเพิ่มการละลายในเมมเบรนและทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้มาก ฟลักซ์จึงเพิ่มขึ้นแต่ค่าการแยกลดลง

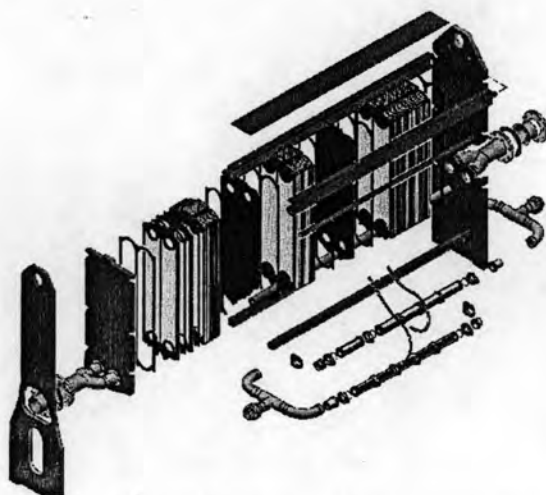
4. ความดันด้านเพอร์มิเอต เป็นตัวแปรสำคัญ เพราะการทำสุญญากาศมีค่าใช้จ่ายสูง แต่การลดความดันด้านเพอร์มิเอตให้ต่ำเป็นการเพิ่มแรงขับเคลื่อนในการถ่ายเทมวล ดังนั้นฟลักซ์จึงเพิ่มขึ้น ส่วนค่าการแยกนั้นอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้เมื่อความดันด้านเพอร์มิเอตเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการระเหยขององค์ประกอบที่ผ่านเมมเบรน แต่โดยส่วนใหญ่ ค่าการแยกจะลดลงเมื่อความดันด้านเพอร์มิเอตเพิ่มขึ้น

## 2.7 โมดูลเมมเบรน (Membrane module)

เมมเบรนที่ผลิตขึ้นอาจมีรูปร่างแตกต่างกัน ในการใช้งานต้องบรรจุหรือประกอบเมมเบรนให้มีพื้นที่การใช้งานตามต้องการ ซึ่งเรียกว่า โมดูล (Module) โมดูลมีรูปร่างต่างๆ กันโดยสามารถแบ่งได้เป็น 4 แบบ [13] คือ

### 2.7.1 แบบแผ่นและกรอบ (Plate and frame module)

เทคนิคนี้เป็นการจัดวางเมมเบรนอย่างง่ายที่สุด โมดูลมีลักษณะการทำงานคล้าย Filter press แผ่นเมมเบรนวางอยู่บนแผ่นรองรับที่มีรูพรุน (Porous plate) หรือแผ่นรองรับที่มีร่องให้น้ำไหลออกได้ เมมเบรนและแผ่นรองรับวางเรียงซ้อนกันสลับเป็นชั้นๆ ในแนวตั้ง และมีอุปกรณ์อื่นๆ ประกอบ ดังรูปที่ 2.6 เพื่อกำหนดทิศทางการไหลของน้ำให้ซึมผ่านเมมเบรนและแผ่นรองรับก่อนออกจากโมดูล



รูปที่ 2.6 โมดูลแบบแผ่นและกรอบ [15]

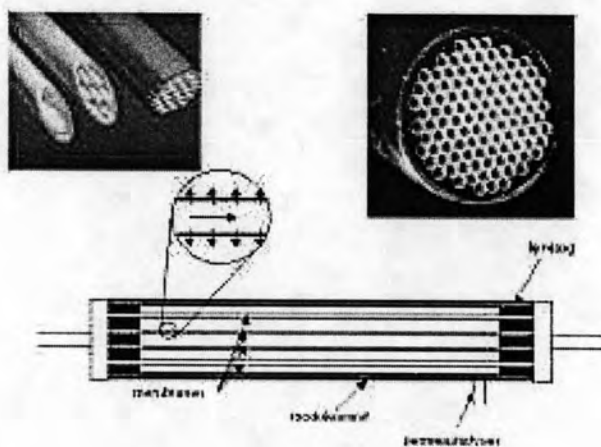


### 2.7.2 แบบท่อ (Tubular module)

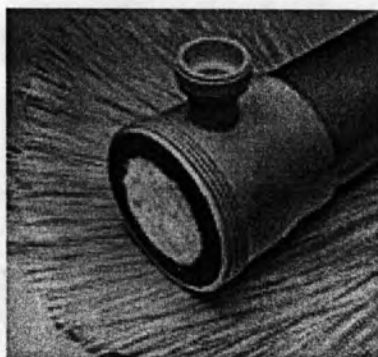
เทคนิคนี้เป็นการม้วนเมมเบรนให้เป็นหลอดหรือเป็นท่อขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-12 มิลลิเมตร และยึดติดไว้ภายในท่ออีกอันหนึ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นโครงสร้างรองรับแผ่นเมมเบรนไม่ให้ฉีกขาดระหว่างการใช้งาน และใช้เป็นทางออกของเพอร์มิเอต ดังรูปที่ 2.7

### 2.7.3 แบบเส้นใยกลวง (Hollow fiber module)

เมมเบรนแบบเส้นใยกลวงเป็นเมมเบรนที่ผลิตขึ้นโดยเทคนิค Spinning ทำให้ได้เมมเบรนลักษณะเป็นเส้นใยที่มีรูกลวงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเพียง 0.1-0.5 มิลลิเมตร ในการใช้งานนำเส้นใยกลวงเหล่านี้มารวมกันเป็นมัดๆ (Bundles) บรรจุในโมดูลรูปทรงกระบอกปลายทั้งสองด้านของเส้นใยฝังติดอยู่กับโมดูลดังรูปที่ 2.8



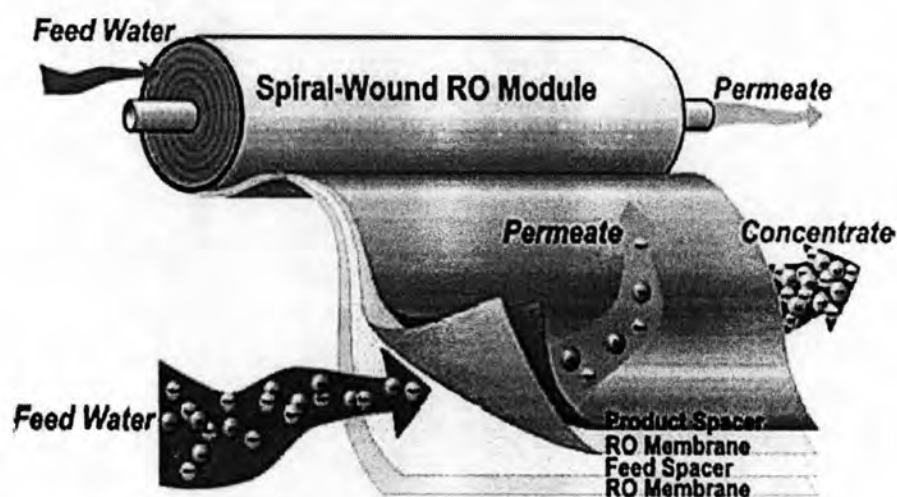
รูปที่ 2.7 โมดูลแบบท่อ [16]



รูปที่ 2.8 โมดูลแบบเส้นใยกลวง [16]

#### 2.6.4 แบบท่อม้วน (Spiral wound module)

โมดูลแบบนี้ประกอบด้วยเมมเบรนสองแผ่นประกบกัน โดยมีแผ่นวัสดุเนื้อพรุนสอดอยู่ตรงกลางระหว่างเมมเบรนทั้งคู่ จากนั้นนำเมมเบรนและแผ่นวัสดุเนื้อพรุนมาม้วนพันรอบท่อเจาะรู โดยมีแผ่นตะแกรงคลุมปิดผิวด้านนอก ขอบของแผ่นเมมเบรนทั้งสามด้านถูกรัดไว้ด้วยกาวขอบที่เหลือปล่อยให้เปิดไว้ตามปกติและยึดติดอยู่กับท่อเจาะรู ซึ่งทำให้ ของเหลวมีทิศทางการไหลไปยังท่อเจาะรูเสมอ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โมดูลแบบท่อม้วน [17]

#### 2.8 การแบ่งชนิดของเมมเบรน

การแบ่งชนิดของเมมเบรนที่ทำให้เห็นความแตกต่างทางกายภาพและการใช้งานของเมมเบรนได้อย่างชัดเจน คือ การแบ่งชนิดตามโครงสร้าง และกลไกในการแยก โดยสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ เมมเบรนแบบแน่น (Dense membrane) เมมเบรนรูพรุน (Porous membrane) เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange membrane) และเมมเบรนสมมาตร/ไม่สมมาตร (Symmetric/asymmetric membrane) [13]

##### 2.8.1 เมมเบรนแบบแน่น

เมมเบรนแบบแน่น คือ เมมเบรนที่มีความหนาแน่นของเนื้อพอลิเมอร์สูง และมีช่องว่างในเนื้อพอลิเมอร์อยู่น้อย (น้อยกว่าร้อยละ 40) หรือมีช่องว่างระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ขนาดเล็กกว่า 5 นาโนเมตร ซึ่งไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การซึมผ่านของ

สารอาศัยการถ่ายโอน โดยการแพร่ภายใต้แรงขับเคลื่อนจากความดัน ความเข้มข้น หรือความต่างศักย์ทางไฟฟ้า สมบัติที่สำคัญของเมมเบรนแบบแน่นคือ การแยกของสารที่มีขนาดเท่ากัน อาจเกิดจากสภาพการละลายของสารในวัสดุที่นำมาผลิตเป็นเมมเบรนได้แตกต่างกัน เมมเบรนแบบแน่นนี้นิยมนำมาใช้ในกระบวนการออสโมซิสผกกลับ นาโนฟิลเตรชัน และเพอร์เวปเพอเรชัน มักมีการทำให้เกิดโครงสร้างแบบไม่สมมาตรเพื่อทำให้ฟลักซ์มีค่าเพิ่มขึ้น

### 2.8.2 เมมเบรนรูพรุน

เมมเบรนรูพรุน คือ เมมเบรนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน และทำหน้าที่เหมือนกับการกรอง โดยปกติทั่วไปความหมายของคำว่ารูพรุน ตามคำจำกัดความของ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ได้แบ่งขนาดรูพรุนออกเป็น 3 ระดับ ดังนี้

ขนาดใหญ่: ขนาดรูพรุน > 50 นาโนเมตร

ขนาดกลาง: 2 นาโนเมตร < ขนาดรูพรุน < 50 นาโนเมตร

ขนาดเล็ก: ขนาดรูพรุน < 2 นาโนเมตร

อนุภาคทั้งหมดที่มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนถูกกันออกไปทั้งหมด แต่อนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนสามารถผ่านออกไปได้เพียงบางส่วน อย่างไรก็ตามอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนที่เล็กที่สุดสามารถผ่านทะลุเมมเบรนชนิดนี้ได้ ดังนั้นการแยกตัวถูกละลายด้วยเมมเบรนรูพรุน จึงเกิดจากกลไกการคัดขนาดของโมเลกุล และการกระจายขนาดรูพรุนของเมมเบรน

### 2.8.3 เมมเบรนสมมาตร/ไม่สมมาตร

เมมเบรนสมมาตร คือ เมมเบรนที่มีโครงสร้างสม่ำเสมอหรือเหมือนกันตลอดชั้นความหนา ส่วนเมมเบรนไม่สมมาตร คือ เมมเบรนที่มีชั้นผิวเนื้อแน่นกว่าชั้นล่าง ชั้นผิวทำหน้าที่ในการกักกันสาร ส่วนโครงสร้างชั้นล่างทำหน้าที่เสริมความแข็งแรงให้แก่เมมเบรน

เมมเบรนแบบไม่สมมาตรสามารถแบ่งได้เป็นสองลักษณะ คือ 1. เมมเบรนที่มีชั้นผิว (Skinned membrane) โดยที่ชั้นผิวและชั้นล่างเป็นวัสดุชนิดเดียวกัน และ 2. เมมเบรนเชิงประกอบ (Composite membrane) เป็นเมมเบรนที่มีชั้นผิวกับชั้นล่างเป็นวัสดุต่างชนิดกัน

## 2.8.4 เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน

เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน คือ เมมเบรนที่ผลิตจากพอลิเมอร์ที่มีประจุ มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกหรือไอออนลบสามารถเป็นได้ทั้งเมมเบรนแบบแน่นหรือแบบรูพรุน แต่ส่วนใหญ่เป็นแบบรูพรุน ที่ผนังของรูพรุนมีประจุของไอออนบวกหรือลบยึดติดอยู่ หลักการทำงานของเมมเบรน คือ การกีดกันไอออนที่มีประจุชนิดเดียวกับประจุที่ยึดติดอยู่กับเมมเบรนออกไป การแยกที่เกิดขึ้นมีผลมาจากประจุ และความเข้มข้นของไอออน เมมเบรนประจุไฟฟ้ามักนำมาใช้แยกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการอิเล็กโทรไดอะลิซิส

## 2.9 วิธีการผลิตเมมเบรนจากพอลิเมอร์

### 2.9.1 วิธีการเปลี่ยนเฟส (Phase inversion method)

เป็นวิธีการที่ใช้กันมากที่สุดในการผลิตเมมเบรนทางการค้า การเปลี่ยนเฟส คือ การทำให้สารละลายพอลิเมอร์ (Casting dope) เปลี่ยนจากสารละลายเนื้อเดียว (Homogeneous) ไปเป็นสารละลายเนื้อผสม ทำให้เกิดชั้นผิวและรูพรุนภายในเมมเบรน

สารละลายพอลิเมอร์สำหรับผลิตเมมเบรน โดยทั่วไปประกอบด้วย พอลิเมอร์ ตัวทำละลาย และสารพองตัว (Swelling agent) ปริมาณขององค์ประกอบในสารละลายพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันมีผลทำให้ได้สมบัติของเมมเบรนที่แตกต่างกัน นอกจากนี้สภาวะในการทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส หรือสภาวะในการขึ้นรูปเมมเบรน เช่น อุณหภูมิ เวลา ก็มีผลต่อสมบัติของเมมเบรนเช่นกัน

ขั้นตอนในการขึ้นรูปเมมเบรน คือ ผสมสารละลายพอลิเมอร์ตามอัตราส่วนที่ต้องการ และอาจต้องปล่อยให้สารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิคงที่ ช่วงเวลานี้คือเวลาปรับตัว (Maturation time) ตัวทำละลายแทรกซึมเข้าไปละลายพอลิเมอร์ และในบางกรณีอาจทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สั้นลง การกวนช่วยให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันและช่วยให้พอลิเมอร์ละลายง่ายขึ้น นำสารละลายพอลิเมอร์มาขึ้นรูปบนแผ่นกระจกหรือบนชั้นรองรับ การขึ้นรูปควรทำในบรรยากาศที่มีการควบคุมอุณหภูมิ และความชื้น

การผลิตเมมเบรน โดยวิธีการเปลี่ยนเฟส สามารถแบ่งออกเป็นแบบเปียก (Wet process) และแบบแห้ง (Dry process) โดยกระบวนการแบบเปียกมีการระเหยตัวทำละลายบางส่วนออกจากฟิล์มของสารละลายพอลิเมอร์ แล้วทำให้แข็งตัว (Coagulation) ในสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย

(Non solvent) ทำให้ได้เมมเบรนแบบไม่สมมาตร ส่วนในกระบวนการแบบแห้งมีการระเหยตัวทำละลายทั้งหมด ซึ่งอาจใช้เวลานาน เมมเบรนที่ผลิตได้จะมีโครงสร้างแน่น สมมาตร และให้ฟลักซ์ต่ำ

### 2.9.2 วิธีการผลิตเมมเบรนด้วยวิธีอื่นๆ

1. **วิธีการเผาให้พรุน (Sintering)** คือ การให้ความร้อนแก่ผงอนุภาคของพอลิเมอร์บางชนิด หรือโลหะ ให้มีอุณหภูมิสูงแต่ต่ำกว่าอุณหภูมิจุดหลอมเหลวของสารนั้นๆ ซึ่งจะให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคที่อยู่ชิดกัน การรวมตัวของอนุภาคทำให้รอยต่อระหว่างอนุภาคหายไป และเกิดช่องว่างหรือรูพรุนที่เชื่อมถึงกัน วิธีการ Sintering สามารถใช้ผลิตเมมเบรนรูพรุนจากโลหะบางชนิด เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม ทังสเตน และจากเซรามิก เช่น อลูมินา พอลิเมอร์ที่สามารถนำมาผลิตเป็นเมมเบรนได้ด้วยวิธีนี้ คือ พอลิเอทิลีน และพอลิพรอพิลีน ขนาดของรูพรุนที่ได้อยู่ในช่วง 0.1-1.0 ไมโครเมตร คืออยู่ในช่วงไมโครฟิลเตรชัน แต่วิธีการนี้มีข้อเสีย คือ เมมเบรนที่ได้มีความพรุน (Porosity) ต่ำ คือ ไม่เกินร้อยละ 20

2. **วิธีการดึงยืด (Stretching)** คือ การนำแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกหรือเป็นผลึกบางส่วน ที่ผลิตเป็นแผ่นฟิล์มโดยวิธีการอัดรีด (Extrusion) แล้วนำมาดึงในทิศทางตั้งฉากกับทิศทางที่อัดรีดซึ่งจะทำให้บริเวณที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเกิดการรอยแตก เนื่องจากความเค้น จึงเกิดเป็นโครงสร้างรูพรุน โดยวิธีนี้ทำให้เมมเบรนมีขนาดรูพรุน 0.1-3.0 ไมโครเมตร และเมมเบรนที่ได้มีความพรุนสูง โดยอาจสูงถึงร้อยละ 90

3. **วิธีการกัดรอย (Track etching)** เป็นวิธีการผลิตที่ทำให้รูพรุนมีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีขนาดเท่าๆ กัน วิธีการผลิต คือ การปล่อยให้อนุภาคกัมมันตภาพรังสี ที่มีพลังงานสูงไปกระทบแผ่นฟิล์ม ทำให้เกิดรอย จากนั้นจึงนำแผ่นฟิล์มไปแช่กรดหรือด่าง เพื่อให้เกิดการกัดเซาะเนื้อพอลิเมอร์เป็นรูพรุนทรงกระบอก ขนาดของรูพรุนขึ้นอยู่กับเวลาที่อนุภาควิ่งมาชนและพลังงานของอนุภาค ขนาดรูพรุนที่ได้มีค่าระหว่าง 0.02-10.0 ไมโครเมตร แต่มีความพรุนต่ำ ทำให้ไม่เป็นที่นิยมในการใช้งาน [3, 13]

### 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ขุวดี (2547) [12] ศึกษาการเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนเพื่อบำบัดน้ำผิวดินให้เป็นน้ำดื่ม เมมเบรนที่เตรียมได้เป็นแบบไม่สมมาตร โดยเมมเบรนที่ระเหยตัวทำละลายบางส่วนภายในคูบสูญญากาศมีโครงสร้างรูพรุนแบบทรงกระบอก เมมเบรนที่ระเหยตัวทำละลายในคูบลมร้อนมีโครงสร้างได้ทั้งแบบทรงกระบอกและแบบฟองน้ำ และพบว่า การเพิ่มเวลาในการระเหยตัวทำ

ละลายทำให้เมมเบรนมีโครงสร้างแน่นขึ้น ค่าร้อยละการกักกันสูงขึ้น แต่ทำให้ค่าฟลักซ์ลดลง เมมเบรนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้มีค่า MWCO เท่ากับ 47,000 ซึ่งอยู่ในระดับอัลตราฟิลเตรชัน

Noshay และ Robeson (1976) [18] ศึกษาการทำซัลฟอนชันของพอลิซัลโฟนโดยใช้ sulfur trioxide-triethyl phosphate complex ในอัตราส่วน 2:1 เป็น sulfonating agent พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วเพิ่มขึ้น 130 องศาเซลเซียส จาก 180 องศาเซลเซียส ในพอลิซัลโฟนที่ไม่ได้รับการทำซัลฟอนชัน เป็น 310 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเติมหมู่  $-SO_3Na$  เข้าไปในสายโซ่ ความชอบน้ำเนื่องจากการทำซัลฟอนชันในเทอมของมุมสัมผัส (Contact angle) ลดลงประมาณ  $20^\circ$  จาก  $70^\circ$  เป็น  $52^\circ$  เมื่อระดับการทำซัลฟอนชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 1 ค่าการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.9 ในพอลิซัลโฟนตั้งต้น เป็นร้อยละ 5 ถึง 61 โดยน้ำหนัก เมื่อระดับการทำซัลฟอนชันเพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 1 และได้ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนอยู่ในช่วง 0.3-2.2 มิลลิสมมูลต่อกรัม

Genova - Dimitrova และคณะ (2001) [19] ทำซัลฟอนชันของพอลิซัลโฟนโดยใช้ trimethylsilylchloro sulfonate (TMSCS) เป็น sulfonating agent ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง และ 35 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง พบว่า TMSCS สามารถใช้เป็น sulfonating agent ได้ โดยมีภาวะที่เหมาะสมคือ 35 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาซัลฟอนชันที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส นาน 72 ชั่วโมง พบว่า สามารถแบ่งปฏิกิริยาเป็น 3 ช่วง ช่วงแรกคือใน 5 ชั่วโมงแรก มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก ระดับการทำซัลฟอนชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.74 ช่วงที่สองตั้งแต่ 5-48 ชั่วโมง อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงอย่างมาก และมีระดับการทำซัลฟอนชันเพิ่มขึ้นเป็น 1.35 หรือคิดเป็นร้อยละ 67 ของค่าการเปลี่ยนทางทฤษฎี ช่วงที่สามตั้งแต่ 48-72 ชั่วโมง อัตราการเกิดปฏิกิริยาคงที่ โดยมีระดับการทำซัลฟอนชันเท่ากับ 1.37

Lufrano และคณะ (2001) [5] ทำการเตรียมเมมเบรนซัลฟอนเตดพอลิซัลโฟนโดยใช้ ไทรมethylซิลริลคลอโรซัลฟอนเตด (Trimethylsilyl chlorosulfonate) เป็น Sulfonating agent ที่ระดับการทำซัลฟอนชันต่าง ๆ กัน และใช้การวิเคราะห์ธาตุ (Elemental analysis) คำนวณหาระดับการทำซัลฟอนชัน ได้เมมเบรนที่มีระดับการทำซัลฟอนชันในช่วงร้อยละ 49 ถึง 77 แปลงเป็นความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange capacity) ได้ 1.1 ถึง 1.53 มิลลิสมมูลต่อกรัม

Yutaka และคณะ (1999) [20] เตรียมเมมเบรนซัลฟอนเตดพอลิซัลโฟน (SPS) โดยใช้ sulfuric anhydride-triethyl phosphate complex เป็น sulfonating agent แล้วละลาย SPS ด้วยตัวทำละลาย N-methyl-2-pyrrolidone โดยมี  $LiNO_3$  เป็น swelling agent ในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าอัตราส่วนของ SPS: NMP:  $LiNO_3$  ที่เหมาะสมคือ 1: 5: 0.2 ใช้อุณหภูมิในการระเหยตัวทำละลายเท่ากับ 338 เคลวิน นาน 30 นาที ได้เมมเบรนอัลตราฟิลเตรชัน

Olives และคณะ (2006) [6] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการหาปริมาณไลโคพีนและเบตาแคโรทีนในผักชนิดต่าง ๆ ได้แก่ มะเขือเทศ แครอท พริกไทยแดง โสม ลูกพลัม และ medlar ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) เปรียบเทียบกับวิธีการมาตรฐาน Spectrophotometry พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ ใช้คอลัมน์ชนิด C18 เฟสเคลื่อนที่ประกอบด้วย เมทานอล / แอซีโทไนไตรล์ในสัดส่วน 90:10 v/v ผสมกับ ไทรเอทิลเอมีน 9 ไมโครโมล ด้วยอัตราการไหล 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที ที่ความยาวคลื่น 475 นาโนเมตร ได้ % RSD น้อยกว่าร้อยละ 10.5 ความแม่นยำร้อยละ 100-109 ค่า sensitive detection limits ของไลโคพีนเท่ากับ 0.6 ไมโครโมล และของเบตาแคโรทีนเท่ากับ 0.3 ไมโครโมล

Ramandeep และคณะ (2005) [21] ศึกษาปริมาณสารต้านอนุมูลอิสระในส่วนต่าง ๆ ของมะเขือเทศ 3 สายพันธุ์ พบว่า ในส่วนผิวของมะเขือเทศมีปริมาณฟีนอลิก ฟลาโวนอยด์ ไลโคพีน วิตามินซี และสารต้านอนุมูลอิสระอื่น ๆ สูงกว่าในส่วนเนื้อและส่วนเมล็ดอย่างมีนัยสำคัญ โดยส่วนผิวและส่วนเมล็ดรวมกันมีปริมาณฟีนอลิกร้อยละ 53 ฟลาโวนอยด์ร้อยละ 52 ไลโคพีนร้อยละ 48 วิตามินซีร้อยละ 43 และสารต้านอนุมูลอิสระอื่น ๆ ร้อยละ 52

Chen และคณะ (2001) [22] ศึกษาการแยกของผสม เอทานอล/น้ำ ด้วยกระบวนการเพอร์เวปเพอเรชัน โดยใช้ซัลโฟเนตคอลลิจัล โฟนเมมเบรน ในการเตรียมเมมเบรนซัลโฟเนตคอลลิจัล โฟน ใช้กรดคลอโรซัลฟอนิกเป็น sulfonating agent พบว่าปฏิกิริยาการแทนที่สมบูรณ์ในเวลา 2 ชั่วโมง การเพิ่มปริมาณกรดคลอโรซัลฟอนิก จะเพิ่มระดับการทำซัลโฟเนชัน จนเท่ากับ 2 และพบว่าเมื่อเพิ่มระดับการทำซัลโฟเนชันจะทำให้เมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้น สมรรถนะการแยกขึ้นกับผลของการแปรที่แตกต่างกัน มากกว่าความสามารถในการละลายที่แตกต่างกันของโมเลกุลเอทานอลกับโมเลกุลน้ำ