

การกำจัดสารเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้แผ่นฟิล์ม

TiO₂/PLA



สุปรีดา หอมกลิ่น

วิทยานิพนธ์เสนอมหาวิทยาลัยพะเยา เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

มิถุนายน 2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยพะเยา

การกำจัดสารเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA



วิทยานิพนธ์เสนอมหาวิทยาลัยพะเยา เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

มิถุนายน 2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยพะเยา

REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY PHOTOCATALYTIC PROCESS USING TiO_2 /PLA FILM



SUPEEDA HOMKLIN

A Thesis Submitted to University of Phayao
in Partial Fulfillment of Requirements
for the Master of Engineering in Environmental Engineering
June 2019
Copyright of University of Phayao

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การกำจัดสารเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

ของ สุปรีดา หอมกลิ่น

ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
ของมหาวิทยาลัยพะเยา

..... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โกวิท สุวรรณหงษ์)

..... ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(รองศาสตราจารย์ ดร. ต่อพงศ์ กวีธาดา)

..... กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เนติยา กวีธาดา)

..... กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ดร. ศักดิ์สิทธิ์ อิ่มแมน)

..... อาจารย์บัณฑิตศึกษามหาวิทยาลัยพะเยา
(ดร. โสมนัส สมประเสริฐ)

..... คณบดีคณะพลังงานและสิ่งแวดล้อม
(รองศาสตราจารย์ ดร. ต่อพงศ์ กวีธาดา)

เรื่อง:	การกำจัดสารเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO ₂ /PLA
ผู้วิจัย:	สุปรีดา หอมกลิ่น, วิทยานิพนธ์: วศ.ม. (วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม), มหาวิทยาลัยพะเยา, 2561
อาจารย์ที่ปรึกษา:	รองศาสตราจารย์ ดร. ต่อพงศ์ กวีธาชาติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เนติยา กวีธาชาติ ดร.ศักดิ์สิทธิ์ อิ่มแมน
คำสำคัญ	เมทิลีนบลู; โฟโตคะตะไลติก; ไททาเนียมไดออกไซด์; พอลิแลคติกแอซิด

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปริมาณสัດส่วนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ในแผ่นฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ที่เหมาะสม ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA ด้วยวิธีการพื้นผิวตอบสนอง แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA ที่มีความเข้มข้นของ TiO₂ เท่ากับ 0 (F0), 1 (F1), 3 (F2) และ 5 (F3)% (w/w) ทำงานร่วมกับแสง UVC ผลการศึกษาพบว่า สัດส่วนที่เหมาะสมของ TiO₂ ในแผ่นฟิล์มอยู่ที่ 3% (w/w) (แผ่นฟิล์ม F2) สามารถกำจัดสาร MB ได้ 50% ภายในระยะเวลา 60 นาที และย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ได้ 35% โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไป pseudo-first order และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 11.0×10^{-3} นาที⁻¹ ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ทั้ง 3 ปัจจัย (ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู จำนวนแผ่นฟิล์ม และ pH) ด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง พบว่าได้ค่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R-sq) เท่ากับ 98% นอกจากนี้ยังพบว่าสภาวะ pH ที่เป็นต่างสามารถบำบัดสารเมทิลีนบลู ได้ดีกว่าสภาวะอื่น ส่วนจำนวนแผ่นฟิล์มที่น้อย หรือมากเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลูลดลง และความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลูที่มากกว่า 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร จะมีประสิทธิภาพในการบำบัดลดลง สภาวะที่เหมาะสมมากที่สุดของทั้ง 3 ปัจจัย คือมีค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู (X₁) จำนวนแผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA (X₂) และ pH (X₃) เท่ากับ 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร 3 แผ่น และ pH เท่ากับ 8.43 ตามลำดับ สภาวะดังกล่าวสามารถบำบัดสารเมทิลีนบลูได้ 80% ภายในระยะเวลาการทำปฏิกิริยาแบบมีแสง UVC 90 นาที

Title: REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY PHOTOCATALYTIC PROCESS USING TiO₂/PLA FILM
Author: Supeeda Homklin, Thesis: M.Eng. (Environmental Engineering), University of Phayao, 2018
Advisor: Associate Professor Dr. Torpong Keertachat Co–advisor Assistant Professor Dr.Nathiya Kreetachat Dr.Saksit Imman
Keyword Methylene blue; Photocatalytic; Titanium dioxide; Poly lactic acid

ABSTRACT

This research aimed to study the optimal amount of Titanium dioxide (TiO₂) in Poly lactic acid (PLA) film, to study the kinetic degradation rate of Methylene blue (MB) by Photocatalytic process using TiO₂/PLA film and to study the optimal condition of MB removal by Photocatalytic process using Response surface methodology (RSM). TiO₂/PLA Film containing TiO₂ at concentration about 0 (F0), 1 (F1), 3 (F2) and 5 (F3)% (w/w) were operated with UVC. The result found that the optimal dose of TiO₂ was 3% (w/w) which can remove MB about 50% within 60 min. MB can be mineralized about 35%. The kinetic degradation rate was pseudo–first order and the degradation rate constants (k) was $11.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The optimal condition for 3 factors including initial concentration of MB, number of film and pH was determined by using RSM. The result found that the coefficient of determination (R–sq) was 98%. At pH higher than neutral, MB can be degraded more than other conditions. The number of film higher or lower than the optimal condition resulted the decrease of removal efficiency. The initial concentration of MB higher than 0.2 mg/L can decrease the MB removal. The optimal condition among 3 factors including initial concentration of MB (X₁), number of film (X₂) and pH was 0.2 mg/L, 3 and 8.43, respectively. At this condition, MB can be removed about 80% within 90 min and operation coupled with UVC.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความกรุณาอย่างยิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร.ต่อพงศ์ กรีธาชาติ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำปรึกษา แนวทางการแก้ไขปัญหา ให้ความรู้วางแผนงานวิจัย ตลอดจนหาทุนสนับสนุนงานวิจัย และผลักดันให้มีโอกาสตีพิมพ์ ผลงานในระดับชาติ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โกวิท สุวรรณหงส์ ให้เกียรติเป็นประธาน คณะกรรมการสอบ และให้ความอนุเคราะห์แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA มาใช้ในการทดสอบในงานวิจัยนี้ ตลอดจนให้คำแนะนำและข้อมูลที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เนทียา กรีธาชาติ และ ดร.ศักดิ์สิทธิ์ อิ่มแมน กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.โสมนัส สมประเสริฐ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้ คำแนะนำ ชี้แนะข้อเสนอที่เป็นประโยชน์ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ จนทำให้วิทยานิพนธ์ ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ นางสาวจุฑามาศ ไทอรัญญ์ พร้อมทั้งคณาจารย์และเจ้าหน้าที่คณะ พลังงานและสิ่งแวดล้อม ที่ช่วยเหลืองานวิจัย และให้คำปรึกษาที่เป็นประโยชน์ต่อการทำ วิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ และคนในครอบครัวทุกคน ที่ สนับสนุนและเป็นกำลังใจที่มีค่า จนเป็นแรงผลักดันให้งานวิจัยในครั้งนี้ สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุปรีดา หอมกลิ่น

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
ขอบเขตของการวิจัย	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
อุตสาหกรรมฟอกย้อม	3
สีย้อม	6
ลักษณะของน้ำเสียจากการฟอกย้อม.....	10
ความเป็นพิษของสีย้อม.....	13
การบำบัดสีย้อม	13
กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง.....	16
ปัจจัยที่มีผลต่อการบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ในการบำบัดสีในน้ำเสีย	23
การตรวจวัดลักษณะทางเคมี และกายภาพของ TiO ₂	26
จลนพลศาสตร์ทางเคมี (Chemical kinetic).....	30

วิธีการพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology, RSM).....	30
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	38
แผนผังการดำเนินงานวิจัย	38
เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	39
ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	40
การวิเคราะห์ข้อมูล	42
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	44
ลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์ม TiO ₂ /PLA.....	44
การดูดซับของสารเมทิลีนบลู บนแผ่นฟิล์ม TiO ₂ /PLA.....	48
การบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO ₂ /PLA.....	49
จลพลศาสตร์ของการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก	51
การบำบัดสารอินทรีย์คาร์บอนด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO ₂ /PLA...	51
สภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยวิธี พื้นผิวตอบสนอง.....	53
บทที่ 5 บทสรุป.....	59
สรุปผลการวิจัย.....	59
ข้อเสนอแนะ.....	60
บรรณานุกรม	61
ประวัติผู้วิจัย.....	71

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 สีย้อมที่นิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมในปัจจุบัน	4
ตาราง 2 คุณสมบัติทางเคมี-กายภาพของสารเมทิลีนบลู	7
ตาราง 3 การแบ่งประเภทสีย้อมชนิดไตรีกตามโครงสร้างทางเคมี	8
ตาราง 4 การแบ่งประเภทสีย้อมชนิดไตรีกตามวิธีการในการย้อม	9
ตาราง 5 ประเภทของสีย้อมชนิดไตรีกแบ่งตามคุณสมบัติในการย้อม	10
ตาราง 6 คุณสมบัติของน้ำเสียจากการฟอกย้อมตามชนิดสี	11
ตาราง 7 สัดส่วนปริมาณสีย้อม และลักษณะน้ำทิ้งตามชนิดสีย้อม	12
ตาราง 8 ค่าเฉลี่ยสีในน้ำเสีย และน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อม	12
ตาราง 9 ศักย์ออกซิเดชันของสาร	18
ตาราง 10 คุณสมบัติของไทเทเนียม	22
ตาราง 11 ตัวอย่างพันธะของแต่ละเลขคลื่น	29
ตาราง 12 สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา	30
ตาราง 13 สัดส่วนของแผ่นฟิล์ม PLA/TiO ₂	40
ตาราง 14 การกำหนดตัวแปร	41
ตาราง 15 การออกแบบการทดลองด้วยโปรแกรม RSM	42
ตาราง 16 จลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู	51

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพ 1 โครงสร้าง โครโมฟอร์ และออกไซด์โครมของสีย้อม.....	4
ภาพ 2 ตัวอย่างสีย้อมชนิดไดเร็ก (Direct 51).....	8
ภาพ 3 หลักการการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก.....	19
ภาพ 4 ตัวอย่างมุมเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบของผลึก Rutile.....	27
ภาพ 5 ภาพตัวอย่างของ (a) TiO_2 (P25) (b) N-TiO_2 (c) S-TiO_2 ที่วิเคราะห์ด้วย SEM.....	28
ภาพ 6 ตัวอย่างแสดงปริมาณอะตอมของธาตุ (Atomic composition: A%) ที่วิเคราะห์ด้วย EDS	28
ภาพ 7 EDS spectra ของ TiO_2/ZnS และ SiO_2/ZnS	28
ภาพ 8 FT-IT สเปกตราของ Fe-TiO_2	29
ภาพ 9 (a) พื้นที่ผิวตอบสนอง (b) Contour plot.....	31
ภาพ 10 แผนผังงานวิจัย.....	38
ภาพ 11 ลักษณะสัญญาณของแผ่นฟิล์ม FO ที่วิเคราะห์ด้วย SEM กำลังขยาย 500x (a) พื้นผิว แผ่นฟิล์ม และ (b) ภาพตัดขวางด้านข้าง.....	44
ภาพ 12 ลักษณะสัญญาณของพื้นผิว และภาพตัดขวางด้านข้างของแผ่นฟิล์ม ที่วิเคราะห์ด้วย SEM กำลังขยาย 500x (a) แผ่นฟิล์ม F1 (b) แผ่นฟิล์ม F2 และ (c) แผ่นฟิล์ม F3.....	45
ภาพ 13 สเปกตรา FTIR ของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด.....	46
ภาพ 14 สเปกตรา FTIR ของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิดในช่วงเลขคลื่น 400–800 เซนติเมตร ⁻¹	47
ภาพ 15 การดูดแสงในช่วง UV และ VIS ของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด.....	48
ภาพ 16 การดูดซับของสารเมทิลีนบลู บนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด.....	49
ภาพ 17 ประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ในแต่ละสภาวะทดสอบ.....	50
ภาพ 18 ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ด้วยแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด.....	52

ภาพ 19 การแตกพันธะของสารเมทิลีนบลู เมื่อทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ OH^\bullet 52

ภาพ 20 การแตกพันธะของสารเมทิลีนบลู เมื่อทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ OH^\bullet 53

ภาพ 21 การกระจายข้อมูลแบบแจกแจงปกติในการกำจัดสารเมทิลีนบลู54

ภาพ 22 ความอิสระของข้อมูลประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลู55

ภาพ 23 ความเสถียรของความแปรปรวนของข้อมูลประสิทธิภาพในการ55

ภาพ 24 กราฟพื้นผิวตอบสนอง และ Contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู และจำนวนแผ่นฟิล์ม57

ภาพ 25 กราฟพื้นผิวตอบสนอง และ Contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH และจำนวนแผ่นฟิล์ม57

ภาพ 26 กราฟพื้นผิวตอบสนอง และ Contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู และ pH58

ภาพ 27 สภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการ Photocatalytic58



บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการฟอกย้อมได้แก่ โรงงานลำดับที่ 22 24 และ 98 ประมาณ 1,153 โรงงาน ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีการใช้สารเคมีปริมาณมากทั้งสารกำจัดสิ่งสกปรก สารฟอกขาว และสีย้อม ซึ่งส่งผลให้น้ำเสียมีสารดังกล่าวปริมาณสูง โดยสีฟอกย้อมจะกำจัดได้ค่อนข้างยากทำให้สีตกค้างในน้ำทิ้งปริมาณมากในรูปของคอลลอยด์ ซึ่งบดบังแสงอาทิตย์ส่องลงสู่ใต้ผิวน้ำทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้และทำให้ออกซิเจนในน้ำลดต่ำลง อีกทั้งสีในน้ำทิ้งยังเป็นที่น่ารังเกียจแก่ผู้พบเห็น นอกจากนี้ยังพบว่าสีฟอกย้อมบางชนิดย่อยสลายได้ยาก สีย้อมบางตัวถูกย่อยสลายด้วยกระบวนการทางชีวภาพกลายเป็นสารก่อมะเร็ง เช่น สีย้อม Azo dye เป็นต้น

การบำบัดน้ำเสียที่มีสีย้อมปนเปื้อนมีทั้งกระบวนการทางชีวภาพ และกระบวนการทางเคมี-กายภาพ แต่กระบวนการทางชีวภาพพบว่าเมื่ออัตราการบำบัดที่ช้า และก่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งส่วนการบำบัดทางเคมี-กายภาพ เช่น การดูดซับ การตกตะกอนไฟฟ้า การกรองด้วยเยื่อ การใช้โอโซน เป็นต้น มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมสูงแต่มีการใช้สารเคมีปริมาณมาก และมีค่าใช้จ่ายสูง แต่อย่างไรก็ตามได้มีการประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยนำสารกึ่งตัวนำ เช่น TiO_2 กระตุ้นด้วยพลังงานแสงทำให้เกิดสารไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) สามารถทำลายพันธะสารปนเปื้อน งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การใช้ nano-TiO₂ ในรูปอนุภาคมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีได้ดีแต่ต้องมีกระบวนการในการดึง อนุภาคดังกล่าวออกหลังบำบัดเสร็จซึ่งทำได้ยาก และทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมากส่งผลให้มีความจำเป็นต้องใช้เพิ่มมากขึ้น จึงได้มีการพัฒนาโดยนำ nano-TiO₂ ตรึงลงบนวัสดุยึดเกาะ เช่น แก้วเหล็ก และปิโตรเลียมโพลีเมอร์ เป็นต้น แต่วัสดุดังกล่าวเมื่อใช้งานเสร็จก็อาจถูกทิ้งทำให้เพิ่มปริมาณขยะ แต่อย่างไรก็ตามได้มีการนำ nano-TiO₂ ผสมกับ Poly lactic acid (PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ มาขึ้นรูปเป็นแผ่น nano-TiO₂ (10wt%)/PLA ใช้บำบัด Dichloromethane ในอากาศซึ่งบำบัดได้ 63.4% (Tharasawatpipat C., Suwannahong K. et al., 2015) แต่งานวิจัยที่นำวัสดุดังกล่าวมาใช้ในการบำบัดสารปนเปื้อนในน้ำเสียยังมีอยู่จำกัด

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการประยุกต์ใช้ nano-TiO₂/PLA ในการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียโดยใช้เมทิลีนบลู (Methylene blue: MB) เป็นตัวแทนสีย้อมที่ใช้ในงานวิจัยนี้

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาปริมาณ TiO₂ ที่เหมาะสมในแผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA ที่ใช้ในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก
2. เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์การย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA
3. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA ด้วยวิธีการฟื้นผิวดอสนอง

ขอบเขตของการวิจัย

1. น้ำเสียที่ใช้ศึกษาเป็นน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสารเมทิลีนบลู เป็นองค์ประกอบ
2. การทดลองเป็นระบบแบบ Batch
3. แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอด UVC
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น TiO₂ ผสม PLA ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการเป่าเป็นฟิล์มมีความหนา 50 ไมโครเมตร แผ่นมีขนาด 5 × 15 เซนติเมตร

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. ทำให้ได้สัดส่วนของ TiO₂ ที่เหมาะสมไปประยุกต์ใช้ในการผลิตแผ่นฟิล์มที่ย่อยสลายได้ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสามารถบำบัดสีย้อมได้ หากต้องการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก
2. ทำให้สามารถประมาณการการย่อยสลายของสารเมทิลีนบลู และสีย้อมอื่นหากใช้การบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ที่ใช้แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA
3. ทำให้สามารถประมาณการความสามารถของระบบบำบัดรวมทั้งปรับสภาพน้ำและแผ่นฟิล์มให้สามารถกำจัดสีย้อมได้มากที่สุด

บทที่ 2

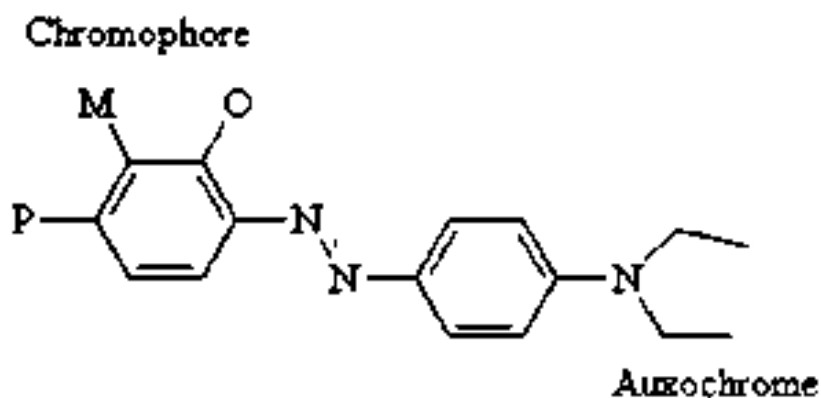
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อุตสาหกรรมฟอกย้อม

ปัจจุบันโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้สีย้อมมีปริมาณมากขึ้น ในปี 2560 (มกราคม-มิถุนายน) มีโรงงานลำดับที่ 22(1) (การฟอกย้อมสีเส้นใย) 22(2) (การฟอกย้อมสีเส้นด้าย) 22(3) (การฟอกย้อมสีหรือแต่งสำเร็จด้ายหรือสิ่งทอ) 22(4) (การพิมพ์สิ่งทอ) จำนวน 165 612 236 และ 144 โรงงาน ตามลำดับ (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2560) นอกจากนี้ยังมีโรงงานลำดับที่ 24 (โรงงานที่มีการฟอกย้อมสี ผ้าลูกไม้ หรือเครื่องนุ่งห่ม) และ 98 (โรงงานซักฟอกหรือย้อมผ้าเครื่องนุ่งห่ม หรือขนสัตว์) ที่มีการใช้สีย้อมผ้าในกระบวนการผลิตอีกด้วย

สารเคมีที่ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกย้อม ได้แก่ สารเคมีที่ใช้ในการกำจัดสิ่งสกปรก เช่น NaOH น้ำสบู สารจับโลหะ สารเคมีที่ใช้ในการฟอกขาว เช่น สารออกซิไดซ์ (H_2O_2 , Na_2O_2 , $NaClO$, $Ca(ClO)_2$) และสารรีดิวซ์ ($Na_2S_2O_4$, $Na_2S_2O_6$) และสีย้อมซึ่งแบ่งออกเป็น 9 ประเภท (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2556)

โครงสร้างทางเคมีของสีฟอกย้อมประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนที่เป็นโครโมฟอร์ (Chromophores) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่อิ่มตัวที่เป็นส่วนที่ให้สี เช่น Nitro (-N), Nitroso (-N=O), Azo (-N=N), Azomethane (-CH=N-), Thio (>C=S) และ Ethenyl (>C=C<) และที่เป็นออกโซโครม (Auxochrome) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่รับหรือให้อิเล็กตรอน เช่น Amino (-NR₂, -NHR, -NH₂), Hydroxyl (OH), Iodo (-I), Bromo (-Br) และ Methoxy (-OCH₃) ทำให้สีฟอกย้อมมีคุณสมบัติทั้งที่ละลายน้ำและสามารถดูดติดบนเส้นใยได้ (ปณิตา สาลี, 2547) ดังภาพ 1



ภาพ 1 โครงสร้าง โครโมฟอร์ และออกซิโครมของสีย้อม

ที่มา: ลูติร์ตัน ปิยะภาณุวัฒน์, 2555

ตาราง 1 สีย้อมที่นิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมในปัจจุบัน

ชนิดของสีย้อม	คุณลักษณะ	ลักษณะทางเคมี
1. Direct dye หรือ สีย้อมผ้า	นิยมใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส สีไม่ทนต่อการซักน้ำ และทนแสง	สารประกอบอะไซ มีน้ำหนัก โมเลกุลสูง มีหมู่กรดซัลโฟนิก ทำให้สีละลายน้ำได้ มีประจุลบ สีจะติดเส้นใยได้โดยโมเลกุล ของสีจะจัดเรียงตัวแทรกอยู่ใน ระหว่างโมเลกุลเส้นใย และยึด จับกันด้วยพันธะไฮโดรเจน
2. Reactive dye	สีที่ติดทนทุกสภาวะ เหมาะกับ การย้อมเส้นใยเซลลูโลสและให้สี ที่สดใส	สีละลายน้ำได้ มีประจุลบ โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ OH- ของเซลลูโลส และเชื่อม ติดด้วยพันธะโควาเลนต์ใน สภาวะที่เป็นต่าง

ตาราง 1 (ต่อ)

ชนิดของสีย้อม	คุณลักษณะ	ลักษณะทางเคมี
3. Disperse dye	เหมาะกับการย้อมใยอะซิเตท เส้นใยโพลีเอสเตอร์ ไนลอน และอะคริลิกได้ดี การย้อมต้องมีตัวพาเพื่อช่วยการดูดซึม หรือใช้ อุณหภูมิต่ำและแรงดันสูง สีสันแสง และสารซักฟอก แต่ไม่ทนกับ ก๊าซบางชนิด เช่น NO_2	สีไม่ละลายน้ำแต่กระจายตัวได้ดี สารเคมีในสีย้อม ได้แก่ Azo dye และ Amino anthraquinone
4. cid dye	ใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ย้อมเส้นใย เซลลูโลสบริสุทธิ์ได้ เช่น ปอ ป่าน ไนลอน โยขนแกะ ไหม และอะคริลิกได้ดี สีไม่ทนต่อการซัก และไม่ทนเหงื่อ	สีจากสารประกอบอินทรีย์ มี ประจุลบ ละลายน้ำได้ดี และเกลือของกรดกำมะถัน
5. Vat dye	การเตรียมสีต้องนำมาทำปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์ และ NaOH กลายเป็นเกลือ สีที่ซึมเข้าสู่เส้นใยจะถูกออกซิไดซ์ใน อากาศเป็นสี Vat	สีไม่ละลายน้ำ ส่วนประกอบทางเคมี คือ Indigoid และ Anthraquinoid
6. Basic dye หรือ Cationic dye	ใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน เช่น ไนลอน เส้นใยอะคริลิกได้ดี ถ้าย้อมเส้นใยธรรมชาติ จะไม่ทนต่อการซัก และแสง	เป็นเกลือของเบสอินทรีย์ ให้ประจุลบ และละลายน้ำได้
7. Sulfur dye	ใช้ย้อมผ้าฝ้าย สีดัดทน แต่สีอ่อน ไม่ทนต่อการซัก และราคาถูก	ไม่ละลายน้ำ ต้องรีดิวซ์ให้อยู่ ในรูปที่ละลายน้ำก่อนย้อม

ตาราง 1 (ต่อ)

ชนิดของสีย้อม	คุณลักษณะ	ลักษณะทางเคมี
8. Mordant หรือ Chrome dye	ใช้ย้อมเส้นใยโปรตีนและเส้นใยพอลิเอไมด์	ต้องมีการใช้สารช่วยติดสีบนเส้นใย เช่น สารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น โครเมียม ดีบุก เหล็ก อะลูมิเนียม เป็นต้น และสีจับกับโลหะ แล้วละลายน้ำได้ดี
9. Azoic dye	ใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสไนลอน และอะซิเตท สีที่ทนต่อการซักแต่ไม่ทนต่อการขัดถู	เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ การย้อมต้องย้อมด้วยสารประกอบฟีนอลก่อน แล้วย้อมทับด้วยสารไดอะโซคอม-โพแนนท์

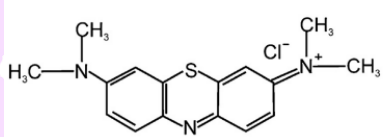
ที่มา: กรมโรงงานอุตสาหกรรม (2556)

สีย้อม

1. คุณสมบัติของสารเมทิลีนบลู

สารเมทิลีนบลู (Methylene blue) หรือ Methylthionium chloride เป็นสีย้อมอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดย Heinrich Caro ในปี ค.ศ.1876 (Delpont, A. et al., 2017) นำมาใช้ในอุตสาหกรรมย้อมผ้าฝ้าย และต่อมาได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานอื่น ๆ เช่น สิ่งทอ ฟอกย้อม การพิมพ์ การผลิตยาฆ่าแมลง เป็นต้น สารเมทิลีนบลู มีโครงสร้างที่เป็น Aromatic ring และมี N เป็นองค์ประกอบเมื่อเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพทำให้เกิดเป็นสารกลุ่มเอมีนซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง หรือสารทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพันธุกรรม ทำให้มีความเป็นพิษสูง นอกจากนี้ยังเป็นสารที่คงทนย่อยสลายในสิ่งแวดล้อมได้ยาก (Chen, L. et al., 2017) นอกจากนี้สีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำเมื่อปล่อยออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจะไปดบังแสงทำให้ส่องผ่านลงสู่ใต้น้ำได้น้อยลงส่งผลกระทบต่อกระบวนการทางชีวภาพของแหล่งน้ำ ปริมาณออกซิเจนละลายน้ำได้ลดลง และทำให้เสียสมดุลของระบบนิเวศในน้ำ (Ahmad, A.L. et al., 2006; Reddy P.M.K. et al., 2016; Pang, J. et al., 2017) คุณสมบัติทางกายภาพ-เคมีของเมทิลีนบลู แสดงในตาราง 2

ตาราง 2 คุณสมบัติทางเคมี-กายภาพของสารเมทิลีนบลู

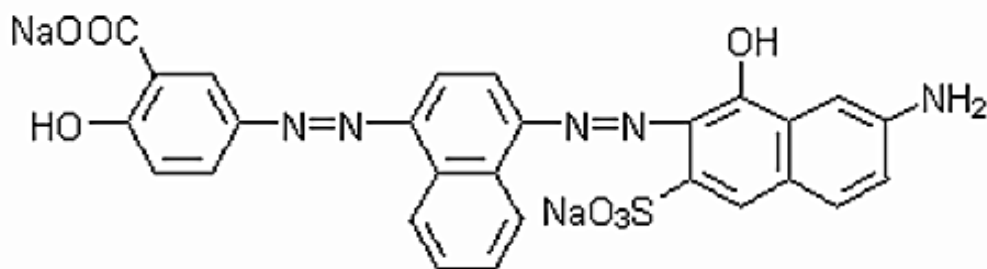
คุณสมบัติ	รายละเอียด
ชื่อ	Methylene blue
ชื่อ IUPAC	[7-(dimethylamino)phenothiazin-3-ylidene]- dimethylazanium;chloride
สูตรทางเคมี	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
สูตรโครงสร้าง	
CAS.no	61-73-4
มวลโมเลกุล	319.851 g/mol
ความดันไอ	1.30 × 10 ⁻⁷ mm Hg at 25 °C
การละลายน้ำ	43,600 mg/L at 25 °C
Log Kow	5.85

ที่มา: National Center for Biotechnology Information (2017)

2. คุณสมบัติสีย้อมชนิดไดเร็ก

สีย้อมชนิดไดเร็กหรือสีย้อมฝ้ายเป็นกลุ่มสีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายและมีจำนวนมากกว่าสีชนิดอื่น มีครบทุกระดับสี (Shade) (ทักษิณา, 2556) สามารถย้อมติดผ้าฝ้ายได้โดยตรงโดยไม่มีสารช่วย นอกจากจะย้อมผ้าฝ้ายแล้วสีบางตัวสามารถย้อมเส้นใย ลินิน ไหม และเรยอนได้อีกด้วย (อคปภา, 2555) แต่สีชนิดนี้บางตัวทนแสงได้สูง และส่วนใหญ่มีความทนต่อการซักดำซึ่งต้องมีการย้อมทับเพื่อให้คงทน (ทักษิณา, 2556) สีย้อมชนิดไดเร็กเป็นสารประกอบกลุ่มอะโซ (N=N) และมีหมู่กรดซัลโฟนิก (R-S(=O)₂-OH) ที่ช่วยให้สีละลายน้ำได้ดี และทำให้สีย้อมมีประจุเป็นลบ (บุษยา, 2555) ลักษณะโครงสร้างเป็นรูปแบบราบ และยาว สีติดติดเส้นใยด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waal) โดยปัจจุบันมีการเติมเกลือเพื่อเป็นตัวช่วยในการติดสีให้ถึงชั้นในของเส้นใย และอุณหภูมิที่ช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นซึ่งสามารถแบ่งสีย้อมชนิดไดเร็กได้ตามโครงสร้างทางเคมีของสีย้อม วิธีในการย้อม และคุณสมบัติในการย้อม การแบ่งสีย้อมตามโครงสร้างเคมีแบ่งได้ 7 กลุ่มดังตาราง 3 การแบ่งสีย้อมชนิดไดเร็กตามวิธีการย้อมแบ่งได้ 4 ประเภทดังตาราง 4 คุณสมบัติในการย้อมของสีย้อม

ชนิดไดเร็กแบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามความไวในการติดสี ผลของเกลือ อุณหภูมิของสีย้อม และ น้ำหนักผ้าต่อสี ดังตาราง 5 ตัวอย่างของสีย้อมชนิดไดเร็กดังภาพ 2



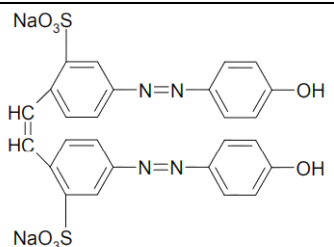
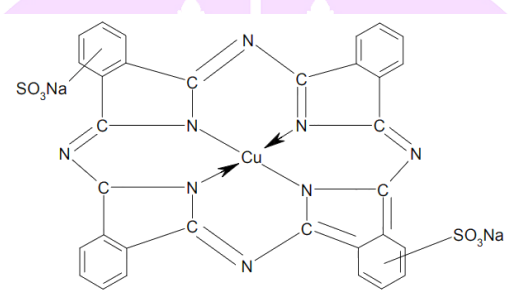
ภาพ 2 ตัวอย่างสีย้อมชนิดไดเร็ก (Direct 51)

ที่มา: จินตนา จุลอุล, 2550

ตาราง 3 การแบ่งประเภทสีย้อมชนิดไดเร็กตามโครงสร้างทางเคมี

กลุ่ม	สูตรโครงสร้าง	ตัวอย่างสาร
Monazo		Diazominescarlet 5B (C.I. direct red 14)
Bisazo		Original congo red (C.I. direct red 28)
Trisazo		Congo brown R (C.I. direct brown 21)
Polyazo or Tetrakis azo		Chloazol brown GM (C.I. direct brown)
Thiazole		-

ตาราง 3 (ต่อ)

กลุ่ม	สูตรโครงสร้าง	ตัวอย่างสาร
Stilbene		Diphenyl chrysoine G (C.I. direct yellow 19)
Phthalocyanine		Durazon blue 8G (C.I. direct blue 8G)

ที่มา: ธัญญ พูลสวัสดิ์ (2550)

ตาราง 4 การแบ่งประเภทสีย้อมชนิดไดเร็กตามวิธีการในการย้อม

วิธีการย้อม	รายละเอียด
Exhaustion	เป็นสีที่ย้อมให้เสร็จสิ้นในครั้งเดียวเริ่มตั้งแต่ต้ม แช่จนกระทั่งถึงการซักล้าง ทำความสะอาดสิ่งทอที่ย้อมนั้น ๆ
Pad-Steam	เป็นสีที่ใช้ย้อมแบบต่อเนื่องโดยใช้เครื่องจักร ตั้งแต่กระบวนการจุ่ม อัดสี อบไอน้ำ ซักล้าง และอบแห้ง
Pad-Jig	เป็นสีที่ใช้ย้อมแบบกึ่งต่อเนื่อง โดยอัดน้ำสีผ่านผ้าและส่งผ่านไปยังลูกกลิ้ง จากนั้นนำไปผึ่งสีด้วยเครื่องจิกเกอร์ และทำความสะอาด
Pad -Roll	คล้ายกับวิธี Pad Jig เมื่อผ้าย้อมผ่านลูกกลิ้งแล้วจะถูกส่งเข้าอบไอน้ำที่ 105 องศาเซลเซียส เพื่อผึ่งสี ใช้เวลาประมาณ 2-4 ชั่วโมง

ที่มา: จินตนา จุลอุล (2550)

ตาราง 5 ประเภทของสีย้อมชนิดไดเร็กแบ่งตามคุณสมบัติในการย้อม

ประเภทสีย้อมชนิดไดเร็ก	รายละเอียด
Class A (Salt levelling)	สีย้อมติดภายในเส้นใยได้ดี สม่่าเสมอ เกือบไม่มีผลต่อการย้อม ย้อมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 90 องศาเซลเซียส ได้
Class B (Salt controllable)	การย้อมติดสีไม่สม่ำเสมอ มีความไวต่อปริมาณเกลือ ในการย้อมต้องทำการย้อมติดสีที่อุณหภูมิสูงและเติมเกลือเพื่อช่วยให้สีติดสม่ำเสมอ
Class C (Temperature controllable)	การย้อมติดสีไม่สม่ำเสมอ เป็นสีที่มีความไวต่อเกลือมาก ในการย้อมต้องมีการควบคุมทั้งปริมาณเกลือและอุณหภูมิ ต้องมีการแบ่งการเติมเกลือเป็นช่วง ๆ ย้อมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 90 องศาเซลเซียส ได้

ที่มา: ปณิตา สาลี (2547) และ จินตนา จุลอุล (2550)

การเรียกชื่อสีย้อมมีความหลากหลาย แต่ในปัจจุบันมีการเรียกชื่อสีย้อมตาม Color-Index หรือ C.I. โดยขึ้นต้นด้วย C.I. ตามด้วยชนิดสีย้อม ชื่อสี และลำดับตัวเลข เช่น C.I. Direct Yellow 86 ซึ่งหมายถึงสีย้อมชนิดไดเร็กสีเหลืองลำดับที่ 86 เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถกำหนดชื่อเป็นรหัสตัวเลข 5 ตัวหากทราบสูตรทางเคมีของสีย้อมนั้น เช่น C.I Basic Blue 25 ใช้รหัสตัวเลข C.I. 52025 เป็นต้น

ลักษณะของน้ำเสียจากการฟอกย้อม

ในกระบวนการผลิตสิ่งทอจะใช้น้ำโดยเฉลี่ยประมาณ 167 ลิตร ต่อผ้า 1 กิโลกรัม โดยน้ำเสียมาจาก 4 แหล่งหลัก ได้แก่ น้ำที่ใช้ในกระบวนการผลิต น้ำหล่อเย็น น้ำในหม้อไอน้ำ และน้ำล้างเครื่องมือ ซึ่งน้ำที่มีความเข้มข้นของสีสูงจะเป็นน้ำที่ใช้กระบวนการฟอกย้อมและซักล้างหลังฟอกย้อม (อคปภา, 2555) สีที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจะอยู่ในรูปคอลลอยด์ ซึ่งบดบังแสงลงสู่แหล่งน้ำทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้และออกซิเจนในน้ำลดต่ำลง อีกทั้งสีในน้ำทิ้งยังเป็นที่น่ารังเกียจ (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2556) USEPA (1996) ได้ตรวจวัดสมบัติของน้ำเสียจากการฟอกย้อมตามชนิดของสีย้อม ดังตาราง 6 โดยแต่ละชนิดสีมีสัดส่วนปริมาณสีย้อม สารก่อมลพิษ และลักษณะน้ำทิ้ง ดังตาราง 7

ตาราง 6 คุณสมบัติของน้ำเสียจากการฟอกย้อมตามชนิดสี

Type	ADMI	Apparent ADMI	TOC (มิลลิกรัม/ลิตร)	BOD (มิลลิกรัม/ลิตร)	pH	Chloride (มิลลิกรัม/ลิตร)	SS (มิลลิกรัม/ลิตร)	TDS (มิลลิกรัม/ลิตร)
Disperse	315	-	300	234	8	33	39	914
Reactive	3,890	-	150	INT	11	9,800	32	12,500
Basic	5,600	12,000	255	210	5	27	13	1,469
Acid	4,000	-	315	240	5	14	14	2,028
Direct	12,500	-	140	15	7	61	26	2,669
Azoic	2,415	-	170	200	9	22	49	258
Vat	1,910	-	265	294	12	190	41	3,945

หมายเหตุ: ADMI = American Dye Manufacturers Institute

INT = High salt or reactive

ที่มา: USEPA (1996)



ตาราง 7 สัดส่วนปริมาณสีย้อม และลักษณะน้ำทิ้งตามชนิดสีย้อม

Type	สัดส่วนปริมาณสีย้อม ในน้ำทิ้ง (%)	สารก่อมลพิษ	ลักษณะของน้ำทิ้ง
Disperse	10-20	สีย้อม ตัวรีดิทซ์ กรดอินทรีย์ ตัวพา	เป็นกลาง
Reactive	5-50	สีย้อม เกลือ อัลคาไลน์	เป็นด่างและมีความ เข้มข้นของเกลือสูง
Basic	2-3	กรดอินทรีย์ เกลือ สารหน่วงเหนี่ยว	เป็นกรดอ่อน
Acid	2-5	สีย้อม กรดอินทรีย์	เป็นกรด และเกลือของ โลหะหนัก
Direct	5-20	สีย้อม เกลือ สารช่วยยึดติดชนิด ไอออนบวก	เป็นด่าง และมีความ เข้มข้นของเกลือ
Azoic	-	-	
Vat	5-20	อัลคาไลน์ ตัวออกซิไดซ์ ตัวรีดิทซ์	เป็นด่าง และมีสารรีดิทซ์

ที่มา: ทักษิณา ศรีไลห้อย (2556)

กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม ได้กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรมโดยกำหนดให้สีในน้ำทิ้งต้องไม่เกิน 300 ADMI (กรมควบคุมมลพิษ, 2559)

กรมโรงงานอุตสาหกรรม (2556) ได้สุ่มเก็บตัวอย่างน้ำที่เข้าและออกจากระบบบำบัดในโรงงานฟอกย้อมทั้งหมด 98 แห่ง ผลการทดสอบพบว่า ค่าเฉลี่ยสีในน้ำทิ้งของกลุ่มโรงงานลำดับที่ 22(4) เกินมาตรฐาน (<300 ADMI) ดังแสดงในตาราง 8

ตาราง 8 ค่าเฉลี่ยสีในน้ำเสีย และน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อม

โรงงานลำดับที่	ค่าเฉลี่ยสี (ADMI)	
	น้ำเข้าระบบบำบัด	น้ำออกระบบบำบัด
22(1)	902	99
22(2)	786	194
22(3)	642	150
22(4)	621	317
24	125	199
98	162	65

ที่มา: กรมโรงงานอุตสาหกรรม (2556)

Brigden, K. et al. (2010) ได้ตรวจวัดคุณภาพน้ำทิ้งที่ปล่อยออกมาจากโรงงานฟอกย้อม 2 แห่ง แถบภาคกลางของประเทศไทย พบว่า มีปริมาณโลหะหนักอยู่ในระดับปานกลาง ได้แก่ Cu Cr และ Zn นอกจากนี้ยังตรวจพบสารรบกวนการทำงานของต่อมไร้ท่อ ได้แก่ Nonyl phenol และตรวจพบสารที่ได้จากการสลายตัวของสี Azo dye ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งในกระเพาะปัสสาวะ ได้แก่ สาร 2-Naphthylamine

ความเป็นพิษของสีย้อม

โดยทั่วไปสีย้อมมีความเป็นพิษต่ำไม่ค่อยเป็นอันตรายต่อผู้สัมผัส ซึ่งไม่มีการตรวจพบว่าผู้ที่ทำงานกับสีย้อมมีอัตราการตายหรือเจ็บป่วยจากการทำงานมากกว่าอาชีพอื่น ๆ นอกจากนี้สีย้อมยังมีความเป็นพิษต่อปลาตัว ร้อยละ 82 ของสีย้อมทั้งหมด มีค่า LD₅₀ มากกว่า 5,000 มิลลิกรัม/กิโลกรัม สีย้อมอีกร้อยละ 10 มีค่า LD₅₀ อยู่ในช่วง 2,000–5,000 มิลลิกรัม/กิโลกรัม แต่วัตถุที่ใช้ในการผลิตสีย้อม เช่น 2-naphthylamine และ Benzidine เป็นสารก่อมะเร็งซึ่งถูกห้ามใช้ในการผลิตสีย้อม (ปณิตา สาลี, 2547) อย่างไรก็ตามสีย้อมบางกลุ่มที่มีหมู่ Azo เป็นองค์ประกอบ เมื่อถูกย่อยสลายทางชีวภาพ หรือด้วยเอนไซม์ Azoreductase กลายเป็นสารกลุ่ม Aromatic amines (AAs) ซึ่งเป็นสารที่ก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ (Mutagen) และสารก่อมะเร็ง (Carcinogen) เช่น มะเร็งกระเพาะปัสสาวะ มะเร็งตับ (Ventura-Camargo, B.D.C and Marin-Morales, M.A., 2013) นอกจากนี้กรดอะมิโนบางตัวสามารถเปลี่ยนสารกลุ่ม Azo ให้เป็นสาร Hydroxylamine ซึ่งสามารถทำลาย DNA และโปรตีนได้ ตัวอย่างสารกลุ่มนี้ได้แก่ s, 2,2'-dimethylbenzidine, 4-aminophenol, 4-ethoxyaniline และ aniline (Bruschweiler, B.J. and Merlot, C. 2017)

การบำบัดสีย้อม

จากการสำรวจโรงงานอุตสาหกรรมฟอกย้อม ส่วนใหญ่ระบบบำบัดเป็นระบบบำบัดทางชีวภาพ (63.3%) รองลงมาคือ กระบวนการชีวภาพร่วมกับเคมี (35.7%) และ เคมี (1%) ตามลำดับ ในการเลือกใช้ระบบบำบัดต้องพิจารณาคุณสมบัติของสี หรือสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการของกรมโรงงานอุตสาหกรรมได้แนะนำว่าหากสีย้อมเป็นกลุ่มสีที่ไม่ละลายน้ำ เช่น Disperse dye Vat dye และ Sulfur dye ให้ใช้กระบวนการบำบัดทางเคมีก่อนระบบบำบัดทางชีวภาพ ส่วนกลุ่มสีที่ละลายน้ำได้ เช่น Acid dye Basic dye และ Reactive dye ให้ใช้กระบวนการทางชีวภาพก่อน โทนสีก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัด ถ้าโทนสีของน้ำเสียเป็นสีน้ำเงิน หรือดำ จะบำบัดได้ง่ายกว่าโทนสีเหลือง แดง และม่วง (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2556)

1. การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการทางชีวภาพ

ระบบบำบัดทางชีวภาพที่โรงงานใช้มีทั้งระบบที่ใช้ออกซิเจน ระบบที่ไม่ใช้ออกซิเจน และระบบเลียนแบบธรรมชาติ ระบบทางชีวภาพที่ใช้อากาศสามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ดีแต่กำจัดสีได้น้อยประมาณ 13–27% ส่วนระบบบำบัดแบบไม่ใช้อากาศสามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้ 50–80% ซึ่งน้อยกว่าระบบที่ใช้อากาศ แต่กำจัดสีได้ดีแต่เกิดสารผลิตภัณฑ์กลุ่มสารประกอบเอมีนซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งและก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ แต่สารกลุ่มนี้จะไม่เกิดเมื่อบำบัดด้วยระบบที่ใช้อากาศ (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2556)

2. การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการทางเคมี-กายภาพ

สำหรับกระบวนการบำบัดทางเคมี-กายภาพ ที่ใช้ในการบำบัดสีในน้ำเสียเมทิลีนบลู (MB) มักใช้เป็นสารตัวแทนในการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในน้ำเสีย โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การดูดซับ (Adsorption) การกรองผ่านเยื่อกรอง (Filtration) (Zaghbani, N. et al. 2007, Fradj, A.B. et al., 2014) การตกตะกอนทางเคมี (Chemical coagulation and flocculation) การตกตะกอนไฟฟ้าเคมี (Electrocoagulation) (Mahmoud, M. et al. 2013, Hasnat, M.A. et al., 2015) กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง เช่น การใช้โอโซน ปฏิกริยาเฟนตัน โฟโตเคมีคอล Sonolysis เป็นต้น การดูดซับ (Adsorption) มักใช้ถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสีซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีดีมาก นิยมนำมาใส่ในชั้นสุดท้ายก่อนปล่อยน้ำเสียออกสู่สิ่งแวดล้อม แต่น้ำหนักโมเลกุลของสารที่ดูดซับต้องอยู่ที่ประมาณ 400 ถ้าต่ำกว่า หรือมากกว่า 1,200 จะต้องมีการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยต่างก่อน หรือปรับสภาพวัสดุดูดซับให้มีสภาพรุ่มรอน และพื้นที่ผิวที่ทำให้ดูดซับได้มาก (ปณิตา, 2547) มีการศึกษาโดยใช้ตัวดูดซับที่หลากหลาย ในการกำจัดเมทิลีนบลู เช่น Polyvinyl alcohol (PVA) (Agarwal, S. et al., 2016; Pang, J. et al., 2017) วัสดุเรซิน Lignocellulosic (Manna, S. et al., 2017) ถ่านกัมมันต์ (Hassan, A.F. and Elhadidy, H. 2017; Hasnat, M.A. et al., 2015; Reddy, P.M.K. et al., 2016) วัสดุที่ใช้ดูดซับบางชนิดทำมาจากของเหลือทางการเกษตร เช่น ช้างข้าวโพด เปลือกผลไม้ และของเสียอื่น ๆ เช่น พรหม ทำให้วัสดุเหล่านี้มีต้นทุนถูก และยังสามารถกำจัดสารเมทิลีนบลู ได้ 60–99% แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการ Adsorption เป็นการย้ายเฟสของสารจากละลายน้ำมาดูดติดที่เฟสของแข็งซึ่งสารไม่ได้ถูกทำลาย โครงสร้าง นอกจากนี้ยังต้องนำตัวดูดซับที่หมดประสิทธิภาพไปบำบัดต่อด้วยกระบวนการอื่น ๆ ซึ่งทำให้มีค่าใช้จ่ายเพิ่มเติม

การกรองผ่านเยื่อกรอง (Membrane filtration) ขนาดต่าง ๆ วิธีการนี้สามารถกำจัดสีได้ดี และสามารถนำสีกลับมาใช้ใหม่ได้แต่มีค่าใช้จ่ายในการจัดการสูง มักเกิดปัญหา

การดูดซับ และน้ำทิ้งจากระบบมีสีที่มีความเข้มข้นสูงซึ่งต้องนำไปกำจัดต่อ ส่วนใหญ่มักใช้ในการบำบัดน้ำทิ้งที่มีสีขมปนเปื้อนในปริมาณต่ำ

การตกตะกอนทางเคมี (Coagulation–Flocculation) มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูง แต่เกิดตะกอนที่มีสีเข้มข้นซึ่งต้องนำไปกำจัดต่อทำให้เกิดความยุ่งยาก นอกจากนี้กระบวนการดังกล่าวยังเหมาะกับการบำบัดสีที่ไม่ละลายน้ำ เช่น สี Disperse สี Vat และ สี ซัลเฟอร์

การย่อยสลายสีขมโดยโอโซน เป็นกระบวนการที่กำจัดสีขมได้ดี ยกเว้นสีขมที่ไม่ละลายน้ำ มีประสิทธิภาพสูงมากในการทำลายพันธะของวงเบนซิน เนื่องจากโอโซนเป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง สามารถทำลายพันธะเดี่ยวหรือคู่ตรงตำแหน่งโครโมฟอร์ได้ เช่น งานวิจัยของ Gao, L. et al., (2009) ที่กำจัดเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการ Ozonation โดยมี MnO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถบำบัดสี และ COD ได้ 98.9% และ 88.3% ตามลำดับ แต่กระบวนการ Ozonation ต้องใช้สารออกซิแดนท์ปริมาณมาก และให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีพิษ (Anwar, D.I. and Mulyadi, D., 2015) ที่มีพิษมากกว่าสารตั้งต้น เนื่องจากโมเลกุลของสีมีองค์ประกอบของธาตุ N Cl หรือ S เมื่อโมเลกุลสีแตกตัวก็จะปล่อยธาตุเหล่านั้นทำปฏิกิริยากับสารบางชนิดในน้ำเกิดเป็นสารก่อมะเร็ง (ฐิติรัตน์, 2555; กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2556) นอกจากนี้ต้องมีเครื่องผลิตโอโซนซึ่งมีค่าใช้จ่ายที่สูง

ปฏิกิริยาเฟนตัน (Fenton) และโฟโตเฟนตัน (Photo–Fenton) เป็นกระบวนการที่มีการเติมสารเคมี H_2O_2 และ Fe^{2+} ในการทำปฏิกิริยา และใช้ไฟฟ้าในการให้แสงกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา สำหรับ Photo–Fenton ทำให้ต้องมีการควบคุมทั้งปริมาณสารเคมีที่เติม ปริมาณการใช้ไฟฟ้า และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา แต่กระบวนการนี้มีก่อให้เกิดการตกค้างของตะกอนเหล็ก ซึ่งต้องนำไปกำจัดต่อไป

จากข้อจำกัดบางประการทำให้งานวิจัยมีการพัฒนากระบวนการโฟโตคะตะไลติก ซึ่งเป็นหนึ่งในกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงที่มีการใช้แสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ในการกำจัดสีในน้ำเสีย โดยมีการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพ และทำงานร่วมกับแสงอาทิตย์ได้

ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการศึกษาเกี่ยวกับการย่อยสลายสีปนเปื้อนด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกมากขึ้น ซึ่งเป็นหนึ่งในกระบวนการ AOPs ที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดสีในน้ำทิ้ง โดยมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างเพื่อใช้ในการกำจัดสีออกจากน้ำเสีย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งมีค่าพลังงาน (Energy band gap) เท่ากับ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นช่วงของแสง UV แต่สามารถดูดซับแสงช่วง Visible ได้เล็กน้อย ในแสงอาทิตย์ส่วนใหญ่เป็นแสงในช่วง Visible มีสัดส่วนของ UV อยู่ประมาณ 5–7% (Anwar D.I.

and Mulyadi, D., 2015) ทำให้มีการปรับปรุง TiO_2 ให้สามารถใช้งานในช่วงแสง Visible ได้ และลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอน และ hole

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง

ในอดีตที่ผ่านมาการบำบัดสารปนเปื้อนในน้ำมักใช้ระบบบำบัดแบบทั่วไป (Conventional treatment processes) ที่ใช้กระบวนการทางชีวภาพ และกระบวนการทางเคมี-กายภาพ แต่ในปัจจุบันสารปนเปื้อนมีลักษณะโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้น มีความเป็นพิษมากขึ้นแม้มีปริมาณน้อย ทำให้เกิดข้อจำกัดในการบำบัดโดยใช้ระบบทั่วไป จึงได้มีการพัฒนากระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced oxidation processes: AOPs) ขึ้น

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (AOPs) เป็นกระบวนการทางเคมีที่มุ่งเน้นผลิตสารอนุมูลอิสระ (Hydroxyl radical: $\text{OH}\cdot$) ซึ่งเป็นสารที่สามารถออกซิไดส์สารอินทรีย์ปนเปื้อนที่มีพิษ หรือย่อยสลายยากในน้ำ หรืออากาศ ให้กลายเป็นสารที่มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง หรือมีความเป็นพิษน้อยลง (Transformation) ที่สามารถย่อยสลายต่อได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ หรือย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนต่อจนกระทั่งกลายเป็น CO_2 และ H_2O (Mineralization) กระบวนการ AOPs สามารถแบ่งได้ 2 แบบตามการใช้พลังงานแสง และสถานะของตัวทำปฏิกิริยา หากแบ่งตามการใช้พลังงานแสง ประกอบด้วย ปฏิกิริยาที่ไม่ใช้แสง (non photochemical reaction) และใช้แสง (Photochemical reaction) โดยมีการประยุกต์ใช้แสง UV เข้ามาเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดร่วมกับสารออกซิแดนท์ เช่น O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ เป็นต้น หากแบ่งตามสถานะ ของตัวทำปฏิกิริยา แบ่งได้ 2 แบบ ได้แก่ ปฏิกิริยาแบบเฟสเดียว (Homogenous reaction) และปฏิกิริยาแบบสองเฟส (Heterogamous reaction) โดยปฏิกิริยาแบบเฟสเดียวสารออกซิแดนท์ และสารที่ถูกออกซิไดส์อยู่ในสถานะเดียวกัน ในขณะที่ปฏิกิริยาแบบสองเฟส สารออกซิแดนท์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาและสารที่ถูกออกซิไดส์อยู่คนละสถานะ

กระบวนการ AOPs สามารถประยุกต์ใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียโดยเป็นได้ทั้ง Pre-treatment ในกรณีที่สารปนเปื้อนมีความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ในระบบบำบัดทางชีวภาพ แต่อย่างไรก็ตามต้องมีการกำจัดสารออกซิแดนท์ให้หมดก่อนเข้าระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ เนื่องจากสารดังกล่าวมีผลต่อยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในระบบในกรณีที่กระบวนการบำบัดแบบทั่วไปไม่สามารถบำบัดสารปนเปื้อนได้หมด หรือต้องใช้ระยะเวลาที่นาน การประยุกต์ใช้กระบวนการ AOPs ใน Post-treatment ก็ทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดสูงขึ้นได้ (Ribeiro, A.R. et al., 2015)

สาร OH^\bullet เป็นสารที่มีศักย์ออกซิเดชันอยู่ที่ 2.80 อิเล็กตรอนโวลต์ (ตาราง 9) รองจากฟลูออรีนเท่านั้น โดย OH^\bullet สามารถย่อยสลายสารปนเปื้อนโดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาประมาณ 10^9 ลิตร/โมล-วินาที (Hoigne, 1997) การผลิต OH^\bullet ทำได้โดยการทำปฏิกิริยาของสารออกซิแดนท์กับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาเฟนตัน (สมการ 1) หรือการทำปฏิกิริยาร่วมกันของพลังงานแสง และสารออกซิแดนท์ เช่น Hydrogen peroxide $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (สมการ 5) หรือการทำปฏิกิริยาร่วมกันของพลังงานแสงและตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาโฟโตเฟนตัน (สมการ 2-4) โฟโตคะตะไลติก (สมการ 6-8) เป็นต้น

ปฏิกิริยาเฟนตัน



ปฏิกิริยาโฟโตเฟนตัน



ปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$



ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก



แต่อย่างไรก็ตามสารบางชนิดสามารถทำปฏิกิริยากับ สาร OH^\bullet ได้ทำให้เกิดการแข่งขันกันระหว่างสารปนเปื้อนที่ต้องการบำบัด และสารอื่น ๆ ที่อยู่ในน้ำ และเรียกสารอื่น ๆ ที่สามารถทำปฏิกิริยากับสาร OH^\bullet ว่า Scavenger มีทั้งสารอินทรีย์ เช่น กรดฮิวมิก กรดฟัลวิก โปรตีน คาร์โบไฮเดรต และสารอนินทรีย์ เช่น ซัลไฟด์ โบรไมด์ คาร์บอเนต และไบคาร์บอเนต เป็นต้น ทำให้ในการประยุกต์ใช้กระบวนการ AOPs ในการบำบัดน้ำเสียต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย (Ribeiro, A.R. et al., 2015)

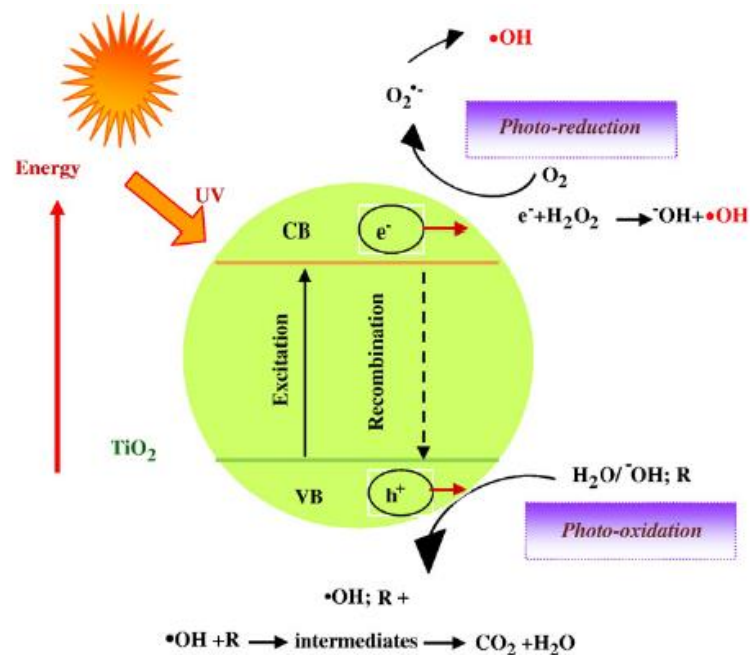
ตาราง 9 ศักย์ออกซิเดชันของสาร

สาร	สูตรเคมี	ศักย์ออกซิเดชัน (Oxidation potential) (อิเล็กตรอนโวลต์: eV)
Fluorine	F	3.06
Hydroxyl radical	OH [•]	2.80
Nascent oxygen	O ⁻	2.42
Ozone	O ₃	2.07
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	1.77
Hypochlorous acid	HOCl	1.49
Chlorine	Cl ₂	1.36
Chlorine dioxide	ClO ₂	0.95

1. หลักการกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

กระบวนการโฟโตคะตะไลติก เป็นกระบวนการ AOPs แบบสองเฟสโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเป็นของแข็ง เช่น สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (TiO₂, ZnO, CeO₂, SnO₂, WO₃) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าพลังงาน Band-gap ทำให้อิเล็กตรอนที่ Valence band (VB) ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ Conduction band (CB) ทำให้ VB เกิด hole ประจุบวก (h⁺) ซึ่งสามารถออกซิไดซ์สารปนเปื้อนได้โดยตรงหรือ ออกซิไดซ์น้ำให้ผลิต OH[•]

ในขณะที่อิเล็กตรอนใน CB ทำหน้าที่รีดิวซ์ออกซิเจนที่มากเกาะติดผิวตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็น O₂^{-•} ดังสมการ 9-13 นอกจากนี้ ออกซิเจนช่วยให้อิเล็กตรอนบน CB ไม่ลงไปรวมกับ h⁺ และหากปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันไม่เกิดขึ้นในทิศทางเดียวกัน จะทำให้เกิดการสะสมของอิเล็กตรอนบน CB ส่งผลให้เกิดการรวมกันของอิเล็กตรอน และ h⁺ ได้เร็วขึ้น (Ahmed, S. et al., 2010)



ภาพ 3 หลักการการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

ที่มา: Ahmed, S. et al., 2010

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

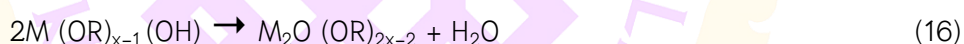
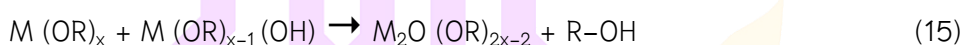


กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารปนเปื้อนเกิดได้ทั้งพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และในน้ำบริเวณใกล้ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

2. เทคนิคการสังเคราะห์วัสดุ

วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์และการยึดเกาะ เช่น Sol-gel, Thermal treatment, Chemical vapour deposition (CVD) และ Electrophoretic deposition เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีต้องมีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์และประสิทธิภาพการใช้งานร่วมด้วย

วิธีสังเคราะห์ Catalyst แบบ Sol-gel เป็นเทคนิคที่นิยมใช้สังเคราะห์ TiO_2 ขนาดเล็กระดับนาโน เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ราคาถูก และมีความยืดหยุ่นในการใช้งาน นอกจากนี้ยังสามารถเกาะติดบนผิววัสดุยึดเกาะได้ดี โดยทำให้สารละลายทำปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของแข็งแขวนลอย หรือโซล และเมื่อโซลเกิดการเกาะตัวเป็นร่างแหที่ไม่เป็นระเบียบจน กลายเป็นเจลซึ่งมีลักษณะกึ่งแข็งเหมือนวุ้น และมีความหนืดสูงผ่าน 2 ขั้นตอนหลัก คือการย่อยสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ดังสมการ 14-16 ในขั้นตอนการเกิด Hydrolysis สารกลุ่มอัลคอกไซด์ (M (OR)_x) ที่ละลายในแอลกอฮอล์ โดย M เป็นอะตอมของโลหะ ส่วน R เป็นสารในกลุ่ม Alkyl จะถูกย่อยสลายด้วยน้ำ จากนั้นจะเข้าสู่การควบแน่นให้เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวอย่างต่อเนื่องเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นอยู่ในรูปของโซล และประจุในตัวสารจะทำให้เกิดการสร้างเป็นโครงข่ายสามมิติจนเข้าสู่สภาวะเจล จากนั้นจะทำให้แห้ง ทำให้ได้วัสดุสังเคราะห์ที่แข็งแต่เปราะสามารถบดได้ (ทักษิณา, 2556) เมื่อสังเคราะห์เสร็จแล้วจะได้อนุภาคที่มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ต้องให้ความร้อนเพื่อให้กลายเป็นผลึกด้วยกระบวนการ Calcination (Seck, E.I. et al., 2013) ซึ่งต้องหาสภาวะที่เหมาะสมก่อน และอาจทำให้วัสดุยึดเกาะเสียหาย (Shan, A.Y. et al., 2010) การสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ตัวทำละลายที่ใช้ งาน อุณหภูมิในการทำ Calcination pH และระยะเวลาในการให้ความร้อน ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อขนาด รูปร่าง ลักษณะผลึก และประสิทธิภาพการใช้งาน ของไทเทเนียม



Thermal treatment เป็นเทคนิคที่ใช้เปลี่ยนโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมจากไม่มีลักษณะให้เป็นผลึก Anatase หรือ เปลี่ยนจาก Anatase เป็นผลึก Rutile โดยใช้ความร้อน (Fernandes, J.A. et al., 2017; Yu. et al., 2000) พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ผลึก Anatase จะเปลี่ยนเป็น Rutile บางงานวิจัยทำการตรึงไททาเนียมลงบนกระดาษและขวดพลาสติก (PET) แล้วนำไปให้ความร้อนที่ 74 องศาเซลเซียส และ 55 องศาเซลเซียส ก็ทำให้ไททาเนียมเกาะติดอยู่บนผิววัสดุและมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อน (Tennakone, K. et al., 1995; Fostier, A.H. et al., 2008)

3. วัสดุยึดเกาะ

ในการบำบัดสารที่มีพิษหรือมีความคงทนสูงนิยมใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้สารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการบำบัด หรือเปลี่ยนสารปนเปื้อนให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลงหรือมีพิษน้อยลง และสามารถบำบัดด้วยวิธีการทางชีวภาพได้ ที่ผ่านมา

มีการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของแข็ง เป็นผงใส่ลงไปในน้ำเสีย แต่ต้องมีขั้นตอนการตั้งผงไทเทเนียมออกมาเมื่อบำบัดเสร็จแล้ว ซึ่งก่อให้เกิดความยุ่งยาก และมีความใช้จ่ายเพิ่มเติม ดังนั้นปัจจุบันจึงมีการพัฒนาไทเทเนียมให้ยึดเกาะบนวัสดุยึดเกาะก่อน แล้วค่อยนำไปบำบัดน้ำเสีย โดยวัสดุยึดเกาะต้องมีคุณสมบัติดังนี้ ต้องเสถียรเมื่อสัมผัสแสง มีพื้นที่ผิวมาก สามารถยึดเกาะกับตัว Catalyst ได้ดี มีลักษณะโปร่งแสง และสามารถดูดซับสารปนเปื้อนได้ดี (Shan, A.Y. et al. 2010) วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวยึดเกาะของ Catalyst ได้แก่ แก้ว ถ่านกัมมันต์ ซิลิกา และวัสดุปิโตรเลียมโพลีเมอร์ เป็นต้น

แก้วถูกเลือกเป็นวัสดุยึดเกาะเนื่องจากแก้วมีคุณสมบัติที่โปร่งใส และทนอุณหภูมิสูงได้เมื่อทำปฏิกิริยา Calcination โดยปกติตัว catalyst จะยึดเกาะบนผิวของถังปฏิกิริยาที่เป็นแก้ว Glass bleed ท่อแก้ว นอกจากนี้ยังมีวัสดุจำพวก ถ่านกัมมันต์ และซิลิกา เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก ทนต่ออุณหภูมิสูงได้ และสามารถตกตะกอนได้ด้วยตนเอง จากการศึกษาของ Minero, C. et al. (1992) ได้พบว่า OH^\bullet ที่เกิดขึ้นมักเกิดบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และมักจะเคลื่อนที่ได้ไม่ไกล การใช้ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุยึดเกาะจะทำให้สารปนเปื้อนเคลื่อนเข้าใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการย่อยสลายด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้ง่ายขึ้น ในส่วนซิลิกานั้น เป็นวัสดุที่มีความพรุนสูงทำให้มีพื้นที่ยึดเกาะของตัว Catalyst มาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้มากขึ้น ซิลิกาที่นิยมใช้ เช่น SBA-15 และ MCM-41 เป็นต้น วัสดุปิโตรเลียมโพลีเมอร์ก็เป็นอีกวัสดุหนึ่งที่น่าสนใจนำมาใช้เป็นตัวยึดเกาะ เช่น Polythene film Polystyrene bead และ Polyethylene bottle เป็นต้น เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เฉื่อย (Inert) ราคาถูก และมีความเสถียร นอกจากนี้ยังมีการใช้วัสดุยึดเกาะอื่น เช่น Stainless steel และ Zeolite เป็นต้น (Shan, A.Y. et al., 2010) แต่อย่างไรก็ตามได้มีการพัฒนาโพลีเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เช่น Poly Lactic acid (PLA) เพื่อการเกิดของมูลฝอยจากการทิ้งวัสดุยึดเกาะที่หมดประสิทธิภาพ

4. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ทั้งในรูปผง หรือเคลือบบนวัสดุยึดเกาะ เนื่องจาก TiO_2 ไม่ทำปฏิกิริยา ทนต่อการกัดกร่อน ไม่มีพิษ และราคาถูก เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำตัวอื่น (Fostier, A.H. et al. 2008; Shan, A.Y. et al., 2010) นอกจากนี้แล้ว TiO_2 ยังไวต่อการทำปฏิกิริยากับแสง แต่อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาก็อขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิว และความหนาแน่นของกลุ่มไฮดรอกซิล อนุภาคไทเทเนียมมีลักษณะผลึกอยู่ 4 แบบ ได้แก่ Rutile, Anatase, Brookite และ $\text{TiO}_2(\text{B})$ (เป็นผลึกชนิดใหม่ที่ค้นพบ) ในการประยุกต์ใช้ TiO_2

มักใช้ผลึก Rutile และ Anatase (Imran, M. et al., 2015) แต่ผลึก Anatase มีความไวในการทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก มากกว่าผลึก Rutile (Ahmed, S. et al., 2010) โทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ศึกษาการบำบัดสารปนเปื้อนมีหลายชนิด เช่น Degussa P25, Travancore Titanium products (TTP), Hombikat UV100 เป็นต้น แต่ Degussa P25 มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดสันนิษฐานว่าเกิดจากการกระจายตัวของผลึก Anatase และ Rutile ใน Degussa P25 และ ผลึก Rutile มีพลังงาน Band gap น้อยและเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจะขึ้นไปอยู่บน CB ของผลึก Anatase ทำให้อิเล็กตรอนไม่ลงมารวมกัน hole ได้ง่าย ๆ (Ahmed, S. et al., 2011)

ตาราง 10 คุณสมบัติของไทเทเนียม

สมบัติ	Anatase	Rutile	Brookite
โครงสร้างผลึก	Tetragonal	Tetragonal	Orthohombic
น้ำหนักโมเลกุล	79,890	79,890	79,890
ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	3,795	4,134	3,993
ความถ่วงจำเพาะ	3.90–4.10	3.90–4.10	3.90–4.10
ค่าพลังงาน Band gap (อิเล็กตรอนโวลต์)	3.20	3.02	2.96
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	2,500–3,000	2,500–3,000	2,500–3,000

ที่มา: ทศพร สุวรรณเรือง (2558)

5. การปรับปรุงคุณสมบัติของ TiO_2

โดยทั่วไปแหล่งพลังงานแสงที่ใช้ทำปฏิกิริยากับ TiO_2 ต้องเป็นแสง UV ทำให้มีการพัฒนางานวิจัยในการปรับปรุงคุณสมบัติของ TiO_2 เพื่อให้พลังงาน Band gap ของ TiO_2 ลดลงและสามารถใช้พลังงานแสงอาทิตย์ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในช่วง Visible ได้ โดยการใส่สารกระตุ้นที่เป็นโลหะลงไปใน TiO_2 เช่น N, F, S และ C เป็นต้น การพัฒนาปรับปรุงคุณสมบัติของ TiO_2 ทำได้โดยการเติมไอออนของโลหะลงไปใน TiO_2 เช่น Bi^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+} และ Th^{4+} เป็นต้น เพื่อลดการรวมตัวของอิเล็กตรอน และ hole ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก (Ahmed, S. et al., 2011) นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาโดยการเติมสารกึ่งตัวนำลงไปเพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอน และ hole โดยเมื่อเติมสารกึ่งตัวนำ เช่น ZnS จะทำให้อิเล็กตรอนมาสะสมอยู่ที่ CB ที่ต่ำกว่าของสารกึ่งตัวนำตัวหนึ่ง ในขณะที่ hole อยู่ที่ VB ของสารกึ่งตัวนำอีกตัวหนึ่ง ทำให้ประจุเกิดการแยกตัว และเพิ่มประสิทธิภาพการเกิด Oxidation และ Reduction (Franco, A. et al., 2009) การปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะเฉื่อย เช่น Pd Au และ Ag ก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

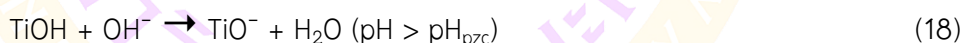
ปัจจัยที่มีผลต่อการบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ในการบำบัดสีในน้ำเสีย

1. ผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยา Calcination

ในการสังเคราะห์นาโนไทเทเนียม ต้องมีการเผาเพื่อเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมี-กายภาพ และทำให้เกิดผลึกไทเทเนียม หรือเรียกวิธีนี้ว่า Calcination วิธีนี้ต้องใช้ อุณหภูมิสูงและเผาภายใต้สภาวะที่ไม่มีออกซิเจน วิธีนี้ยังช่วยให้ผลึกไทเทเนียมติดกับวัสดุยึดเกาะได้ดี อุณหภูมิที่ใช้ในการทำ Calcination ต้องมีการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม หากใช้ อุณหภูมิที่ต่ำเกินไปอาจทำให้เกิดความเสียหายแก่ตัวฟิล์มไทเทเนียม แต่ถ้าอุณหภูมิสูงมากเกินไปอาจทำให้วัสดุยึดเกาะหลอมละลายและเข้าไปอยู่ในเนื้อฟิล์ม นอกจากนี้อุณหภูมียังมีผลต่อรูปผลึกไทเทเนียม โดยผลึกอนาเทสจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ส่วนผลึกรูไทล์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (Ahmad, A.L. et al., 2006)

2. ผลของ pH

pH มีผลต่อประจุบนผิวของนาโนไททาเนียม ค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge: PZC) ของไทเทเนียมอยู่ในช่วง 4.5–7 (Chong, M.N. et al., 2010) ในสภาวะที่เป็นกรดไทเทเนียมจะอยู่ในรูป TiOH_2^+ ($\text{pH} < 3$ หรือ $\text{pH} < \text{pzc}$) ดังสมการ 17 และมีปริมาณมากกว่า 20% ทำให้ผิวของไทเทเนียมเป็นประจุบวก และสารปนเปื้อนที่มาเกาะติดมักเป็นประจุลบ (Ahmad, A.L. et al., 2006) ในขณะที่สภาวะที่เป็นด่างไทเทเนียมจะอยู่ในรูป TiO^- ($\text{pH} > 10$ หรือ $\text{pH} > \text{pzc}$) ดังสมการ 18 และมีปริมาณมากกว่า 20% ทำให้ผิวของไทเทเนียมเป็นประจุลบ สามารถเกาะติดกับสารปนเปื้อนประจุบวกได้ สำหรับ pH ที่อยู่ในช่วง 3–10 ไทเทเนียมจะอยู่ในรูป TiOH ดังนั้นประสิทธิภาพการบำบัดสารปนเปื้อนขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเฉพาะตัวของสารด้วย



Franco, A. et al., (2009) ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของ pH (3, 7 และ 10) ต่อการบำบัดเมทิลีนบลูด้วย TiO_2/ZnS ผลการศึกษาพบว่าในช่วง Adsorption (ไม่มีแสง) สารเมทิลีนบลูดูดติดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 83% ที่ pH 10 รองลงมาคือที่ pH 7 และ 3 ตามลำดับ ทำให้ที่ pH 10 มีอัตราการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู เริ่มต้นน้อยกว่า ที่ pH 7 และ 3 เนื่องจากสารที่ไปเกาะติดผิว TiO_2/ZnS ทำให้เกิดการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก เมื่อให้แสงในการทำปฏิกิริยาพบว่าเมทิลีนบลู สามารถกำจัดได้หมดภายในเวลา 30 นาที ในขณะที่ pH 3 สารเมทิลีนบลูถูกกำจัดหมดภายในเวลา 75 นาที ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลู คือ pH 7

Dariani et al., (2016) ได้ศึกษาผลของ pH ต่อการบำบัดสารเมทิลีนบลูด้วย UVA/TiO_2 โดย pH ที่ใช้ศึกษามีค่าที่ 3 5 7 9 และ 11 ผลการศึกษาพบว่าอัตราการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู

จะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 11 เนื่องจาก pH มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงประจุบนผิวของอนุภาค TiO_2 เมื่ออยู่ในสภาวะกรดอนุภาค TiO_2 จะมีโปรตอนมาเกาะ ขณะที่อยู่ในสภาวะต่างจะมีประจุที่ผิวเป็นลบ สารเมทิลีนบลู นั้นเป็นสีย้อมที่มีประจุบวกทำให้ง่ายต่อการเข้าไปติดที่ผิวของอนุภาค TiO_2 และเกิดการย่อยสลาย โดยที่สารเมทิลีนบลู จะย่อยสลายอย่างรวดเร็วในช่วง 120 นาทีแรก หลังจากนั้นอัตราการย่อยสลายจะลดลงเนื่องจากเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ทำให้สารไฮดรอกซิลเรดิคัลที่ผลิตขึ้นถูกใช้ไปในการย่อยสลายสารผลิตภัณฑ์ของสารเมทิลีนบลู ด้วย

3. ผลของ Light intensity

แสงทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น VB ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในชั้น CB และเกิด hole ขึ้นในชั้น VB ทำให้ความเข้มแสงมีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดด้วยกระบวนการ Photocatalytic Oxidation โดยเมื่อความเข้มแสงเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 0-20 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ประสิทธิภาพในการบำบัดจะเพิ่มขึ้น (Ahmad R., Ahmad Z. et al., 2016) เนื่องจากที่ความเข้มแสงต่ำ การเกิดอิเล็กตรอน และ hole จะโดดเด่น (Ahmed, S. et al., 2010) แต่เมื่อเพิ่มแสงไปในปริมาณมากเกินไป กลไกในการบำบัดสารไม่ใช่ความเข้มแสงแต่เป็นการเคลื่อนย้ายมวลสารระหว่างสารปนเปื้อนและพื้นที่ผิวของตัว Catalyst ซึ่งเกี่ยวข้องกับกระบวนการ Adsorption และ Desorption ของสาร (Ahmad, A.L. et al., 2006; Lee, K.M. et al., 2016) อีกทั้งยังส่งเสริมให้อิเล็กตรอนไปรวมกับ hole ได้เร็วขึ้น (Ahmed, S. et al., 2010) นอกจากนี้การบำบัดแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous photocatalytic) แสงจะเกิดการสะท้อนกลับ (Reflect) หรือกระเจิง (Scattering) ทำให้ประสิทธิภาพในการบำบัดลดลง (Ahmed, S. et al., 2010, Ahmad, R. et al., 2016)

4. ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนมีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัด โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นมาที่ระดับหนึ่งประสิทธิภาพจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตาม 1st order จนถึงจุดหนึ่ง que เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารปนเปื้อนประสิทธิภาพในการบำบัดจะค่อย ๆ ลดลง เมื่อใช้สภาวะที่มีตัว Catalyst ความเข้มแสง และระยะเวลาในการบำบัดคงที่ เนื่องจากการผลิตสารกลุ่มเรดิคัลเกิดขึ้นคงที่ และไม่เพียงพอในการบำบัดสารปนเปื้อนที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้สารปนเปื้อนปริมาณสูงจะดูดซับแสง UV ไว้ หรือรบกวนการส่องผ่านหรือทำให้แสงเกิดการกระเจิง ทำให้แสง UV ผ่านไปไม่ถึงตัว Catalyst สารปนเปื้อนปริมาณมากยังสามารถไปจับกับบริเวณพื้นที่ผิวของตัว Catalyst ทำให้จลพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารปนเปื้อนเป็นไปตาม Zero order (Nam, W. et al., 2002; Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., 2004; Zainal, Z. et al., 2005; Ahmad, R. et al., 2016)

5. ผลของอัตราการไหลของสารปนเปื้อน

สำหรับการไหลแบบต่อเนื่อง ต้องมีการหาอัตราการไหลที่เหมาะสมซึ่งอัตราการไหลจะแปรผกผันกับเวลา โดยปกติอัตราการไหลช้าจะมีประสิทธิภาพในการบำบัดได้ดีกว่าอัตราการไหลที่เร็ว แต่หากใช้อัตราการไหลช้าเกินไปก็จะทำให้เสียเวลา แต่เมื่อใช้อัตราการไหลเร็วเกินไปทำให้ระยะเวลาที่สารปนเปื้อนจะเกิดปฏิกิริยาก็น้อยลง อีกทั้งยังลดการส่องผ่านของแสงไปยังตัว Catalyst นอกจากนี้การไหลที่เร็วทำให้การถ่ายเทมวลสารระหว่างสารปนเปื้อนกับตัว Catalyst มีน้อยลง แต่อย่างไรก็ตามความปั่นป่วนของน้ำจะเป็นตัวช่วยให้การถ่ายเทมวลสารทำได้ดีขึ้น (Lin, H. and Valsaraj, K.T., 2005; Ahmad, R. et al., 2016)

6. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการย่อยสลายสารปนเปื้อนเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่หากมีปริมาณมากเกินไปจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากเกิดการกระเจิงของแสงทำให้ความเข้มแสงกระจายตัวไม่เป็นระเบียบ และเกิดปรากฏการณ์ Screening ซึ่งไปลดแรงดึงดูดอิเล็กตรอนของนิวเคลียส นอกจากนี้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปทำให้เกิดการจับตัวกันส่งผลให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง (Ahmed, S. et al., 2011)

7. ผลของ Ion species และสารอินทรีย์

ไอออนบางตัวที่ละลายน้ำมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก โดยเฉพาะอย่างยิ่งไอออนลบซึ่งบางตัวสามารถไปทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) หรือเรียกรวมกันว่า Scavenger ได้แก่ คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ไบคาร์บอเนต (HCO_3^-) และคลอไรด์ (Cl^-) ทำให้ไฮดรอกซิลเรดิคัลลดลง หรือกลายเป็นสารเรดิคัลที่มีศักยภาพในการออกซิไดซ์ต่ำลง เช่น คาร์บอเนตเรดิคัลมีศักยภาพออกซิเดชัน 1.78 อิเล็กตรอนโวลต์ (สลินทิพย์, 2554) ดังสมการ 19-24 ไอออนบางกลุ่มยังสามารถทำปฏิกิริยากับ Hole เกิดเป็นสารเรดิคัลที่มีศักยภาพในการออกซิไดซ์ต่ำเช่นกัน ตัวอย่างเช่น Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} และ HCO_3^- ดังสมการ 2.16-2.21 นอกจากนี้ยังพบว่าไอออนลบสามารถไปแย่งจับกับพื้นที่ผิวของ TiO_2 และทำปฏิกิริยากับ Hole ซึ่งมีประจุบวก และทำปฏิกิริยากับสารเรดิคัลทำให้อัตราการย่อยสลายสารปนเปื้อนถูกยับยั้งเรียงตามลำดับดังนี้ $\text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ (Rabindranathan, S. et al., 2003; Mahmoodi, N.M. et al., 2007) แต่บางงานวิจัยบอกว่า CO_3^{2-} และ SO_4^{2-} มีผลกระทบมากกว่า Cl^- (Mijin, D. et al., 2009) สำหรับไอออนบวกยังไม่เห็นผลกระทบต่อการบำบัดอย่างมีนัยสำคัญ ไอออนบวกบางตัว เช่น Fe^{3+} และ Cu^{2+} ถ้ามีในปริมาณต่ำ ๆ จะช่วยเพิ่มอัตราการย่อยสลายสารปนเปื้อน

(Shifu et al., 2007) ดังนั้นหากในน้ำมีปริมาณไฮดรอกซิลมากก็จะทำให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสารปนเปื้อนถูกยับยั้งหรือลดลง (Ahmad, R. et al., 2016)



สารอินทรีย์ก็มีผลทำให้อัตราการย่อยสารปนเปื้อนด้วยกระบวนการ Photocatalysis ช้าลงเนื่องจากเกิดการแข่งขันเพื่อดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้สารอินทรีย์ยังลดการส่องผ่านของแสงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก เกิดได้น้อยลง (Lin, C. and Lin, K., 2007)

การตรวจวัดลักษณะทางเคมี และกายภาพของ TiO_2

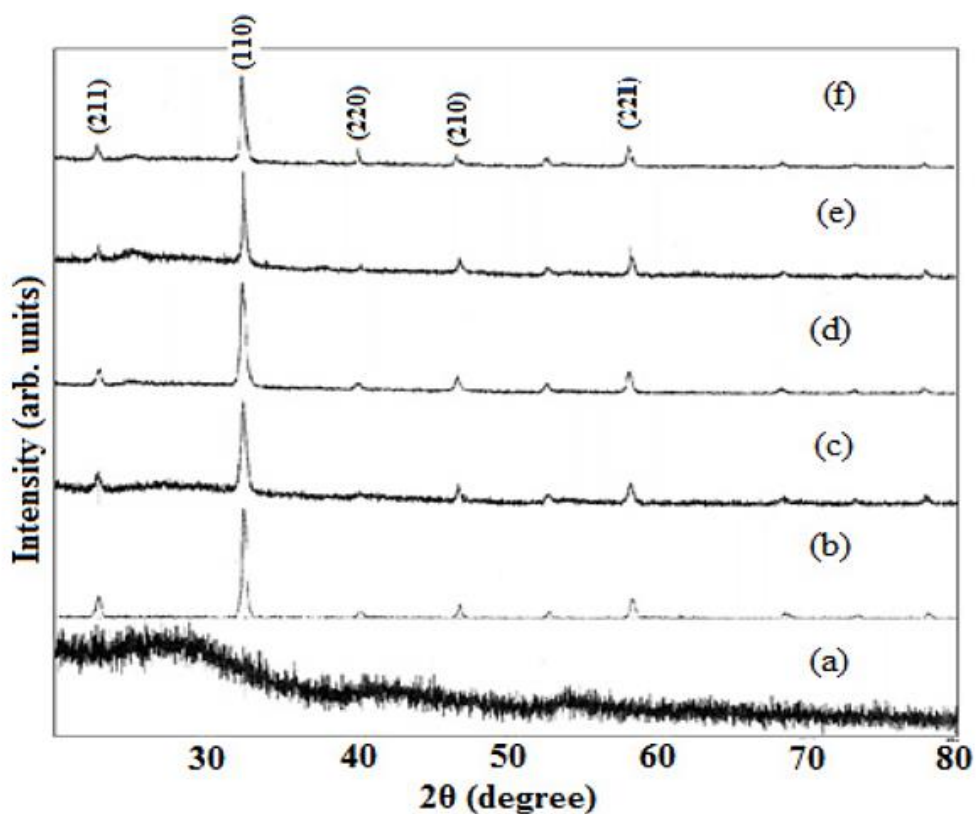
1. XRF (X-ray Fluorescent spectroscopy)

เทคนิค XRF เป็นการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุที่อยู่ในตัวอย่างชิ้นงาน โดยอาศัยการยิงรังสี X ไปที่ตัวอย่างชิ้นงาน จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดหลุดออกจากอะตอมของธาตุนั้น ๆ เกิดเป็นช่องว่าง และทำให้อะตอมของธาตุไม่เสถียร อะตอมปรับเสถียรด้วยการให้อิเล็กตรอนในชั้นพลังงานที่มากกว่าต้องลดพลังงานและลงมาแทนที่ในช่องว่าง เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ลงมาจะปล่อยพลังงานออกมาในรูปของรังสี X ที่มีความจำเพาะสำหรับแต่ละธาตุ (ยกเว้น 11 ธาตุแรกในตารางธาตุ) ซึ่งแสดงผลในรูปของแถบพลังงาน หรือแถบสเปกตรัมของรังสี X (สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

2. XRD (X-ray Diffractometer)

การวิเคราะห์วัสดุด้วยเครื่อง XRD เป็นเทคนิคที่ใช้วัดลักษณะโครงสร้างของผลึกที่อยู่ในตัวอย่างชิ้นงาน โดยอาศัยการยิงรังสี X ไปที่ตัวอย่างชิ้นงาน เมื่อรังสี X ตกกระทบชิ้นงาน จะเกิดการหักเหและสะท้อนออกมาในองศาเดียวกับที่รังสีตกกระทบ ทำให้เกิดมุมเลี้ยวเบน ซึ่งเป็นมุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ และมีค่าเท่ากับ 2θ สารแต่ละตัวให้องค์ประกอบ และโครงสร้างที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวถึงแม้จะมีสูตรทางเคมีเหมือนกัน ทำให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแต่ละชนิดไม่เหมือนกันและสามารถแยกความแตกต่างได้ ผลึกไทเทเนียมรูป Anatase มีมุมเลี้ยวเบนที่ 25.28° 38.08° 47.92° 53.32° และ 62.66°

ในระนาบ (101) (004) (200) (106) และ (215) ตามลำดับ (Kwon, C.H. et al., 2004) ผลึก Rutile มีการเลี้ยวเบนในระนาบ (211) (110) (220) (210) และ (221) (Imran, M. et al., 2015)

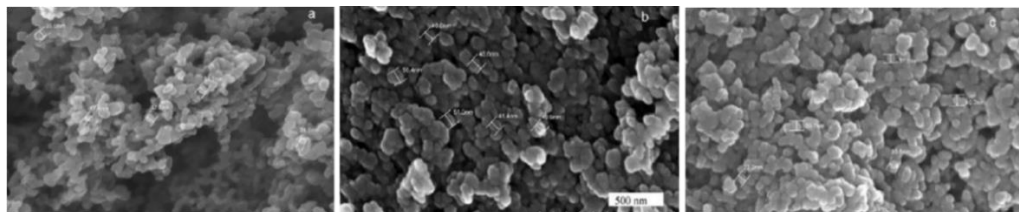


ภาพ 4 ตัวอย่างมุมเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบของผลึก Rutile

ที่มา: Imran, M. et al., 2015

3. SEM (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือ SEM เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจวัดลักษณะของวัสดุ โดยใช้อิเล็กตรอนยิงไปที่พื้นผิวของวัสดุ และเกิดการกระเจิงกลับของอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานขึ้นกับธาตุแต่ละชนิดที่อยู่ในที่ผิววัสดุ ทำให้สามารถสร้างภาพพื้นผิวของวัสดุ มีกำลังขยาย 100,000 เท่า เมื่อใช้งานร่วมกับตัวตรวจวัด EDS (Energy dispersive Spectrometry) ทำให้สามารถวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่าง ๆ ในตัวอย่างชิ้นงานได้



ภาพ 5 ภาพตัวอย่างของ (a) TiO_2 (P25) (b) N-TiO_2 (c) S-TiO_2

ที่วิเคราะห์ด้วย SEM

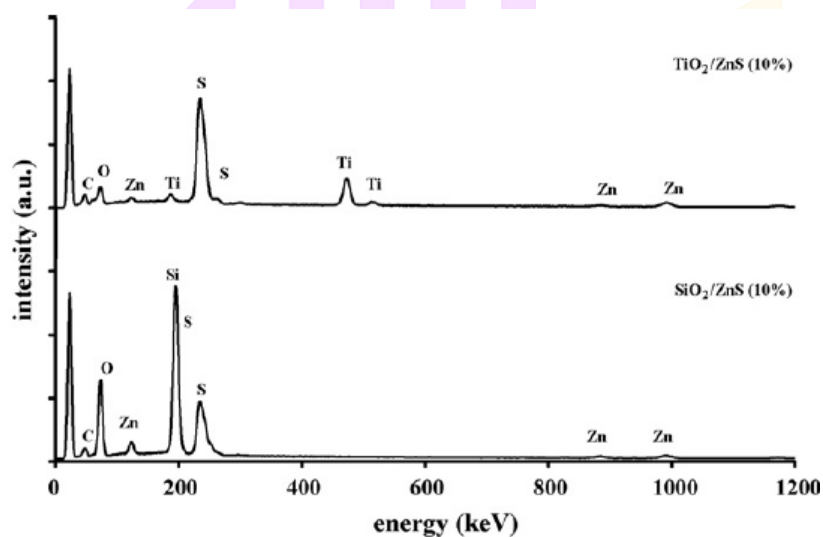
ที่มา: Jafari, S.et al., 2015

Adsorbent	Ti (A%)	O (A%)	N (A%)	S (A%)
TiO_2 (P25)	52.61	47.39		
N-TiO_2	40.14	48.73	11.12	
S-TiO_2	46.29	35.37		18.34

ภาพ 6 ตัวอย่างแสดงปริมาณอะตอมของธาตุ (Atomic composition: A%)

ที่วิเคราะห์ด้วย EDS

ที่มา: Jafari, S.et al., 2015

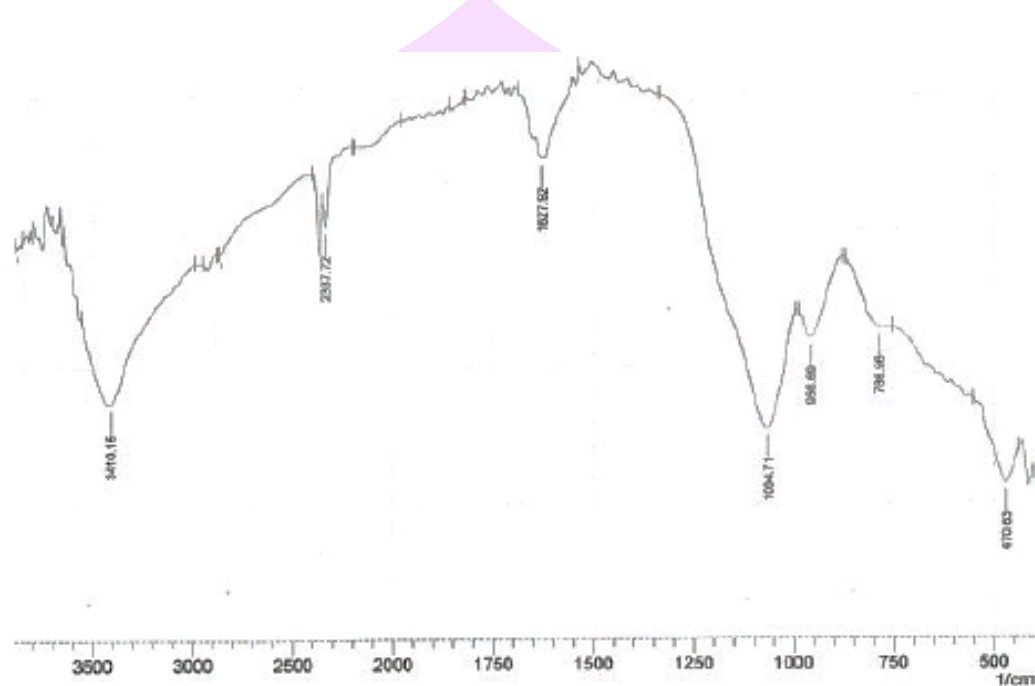


ภาพ 7 EDS spectra ของ TiO_2/ZnS และ SiO_2/ZnS

ที่มา: Franco, A. et al., 2009

4. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

FT-IR เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจวัดหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ นอกจากนี้ยังสามารถบ่งบอกพันธะเคมีในโมเลกุลตัวอย่างได้ โดยอาศัยการดูดซับรังสีอินฟราเรด ทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น และพันธะเกิดการหมุน เกิดเป็นสเปกตรัมในแต่ละเลขคลื่น (Wave number) ของรังสีอินฟราเรด ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละพันธะ



ภาพ 8 FT-IT สเปกตรัมของ Fe-TiO₂

ที่มา: Anwar and Mulyadi, 2015

ตาราง 11 ตัวอย่างพันธะของแต่ละเลขคลื่น

พันธะ / โมเลกุล	เลขคลื่น (เซนติเมตร ⁻¹)	Reference
Water	1640	Anwar and Mulyadi, 2015
Hydroxyl group	3698	Anwar and Mulyadi, 2015
Ti-O	2337	Anwar and Mulyadi, 2015
Ti-O-Fe	2291	Anwar and Mulyadi, 2015
	2200	Luu, C.L. et al., 2010
C-H in heterocyclic of MB	881 and 1076	Jafari, S.et al., 2015
Ti-O-S	1151	Jafari, S.et al., 2015

จลนพลศาสตร์ทางเคมี (Chemical kinetic)

จลนพลศาสตร์ทางเคมีเป็นการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) และกลไก (Mechanism) ของปฏิกิริยาเคมี รวมทั้งศึกษาปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงระดับโมเลกุลของสารระหว่างเกิดปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นการบ่งชี้ว่าการเปลี่ยนแปลงของสารตามปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเร็วหรือช้า โดยการเปลี่ยนแปลงอยู่ในเทอมความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปกับเวลาประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 อันดับ ได้แก่ ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และปฏิกิริยาอันดับสอง

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น และปฏิกิริยาอันดับสองค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังสอง หรือสารตั้งต้น 2 ตัวที่มีความเข้มข้นเท่ากัน สมการในการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังตาราง 12 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละอันดับสามารถนำมาคำนวณครึ่งชีวิตของสารนั้น ๆ เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีได้ โดยค่าครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) คือเวลาที่ใช้ในการทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น สามารถคำนวณได้จากสูตรในตาราง 12

ตาราง 12 สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา

อันดับอัตราการเกิดปฏิกิริยา	สมการ	ค่าครึ่งชีวิต
0	$a = a_0 - k_0t$	$t_{1/2} = \frac{a_0}{2k_0}$
1	$\log a = \log a_0 - \frac{k_1t}{2.303}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$
2	$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_2t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2a_0}$

วิธีการพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology, RSM)

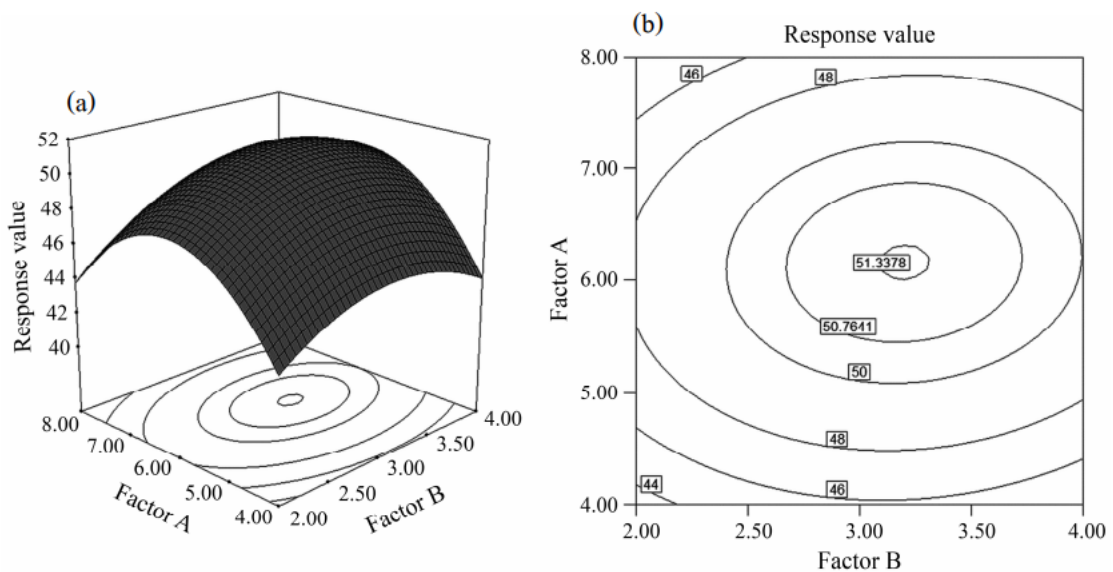
วิธีการพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology, RSM) เป็นวิธีการที่หาความสัมพันธ์ของปัจจัยหรือตัวแปรอิสระหลายตัวเพื่อหาระดับของปัจจัยที่ทำให้ผลตอบสนองที่มีค่าเหมาะสมที่สุด โดยนำสถิติและคณิตศาสตร์มาประยุกต์ใช้เพื่อวิเคราะห์ผลการออกแบบพื้นผิวตอบสนอง (Response surface design) ทำโดยการปรับเปลี่ยนค่าปัจจัย (Factors) จะสามารถ

สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของค่าตอบสนอง (Response) ที่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นการศึกษาผลของปัจจัยหลาย ๆ ปัจจัยในคราวเดียวกันโดยใช้วิธีการทดลองน้อยกว่าการศึกษาที่ละปัจจัยการออกแบบพื้นผิวตอบสนองมีอยู่หลายวิธีเช่น วิธี Least square เป็นการออกแบบจำลองอันดับที่หนึ่ง สำหรับการออกแบบจำลองอันดับที่สองมีดังนี้ Central composite design (CCD), Box-Behnken design (BBD), Taguchi design และ Full factorial design (FFD)

การออกแบบการทดลองแบบ CCD เป็นหนึ่งในวิธีของ RSM ที่กำหนดให้ y คือผลตอบสนองและ x คือปัจจัยที่ศึกษา และ e คือค่าความผิดพลาดจากการทดลองตั้งสมการ 25 ถ้ากำหนดให้ $E(y) = f(x_1, x_2) = n$ สามารถเขียนสมการพื้นผิวได้ตั้ง สมการ 26 ซึ่งเรียกสมการนี้ว่า พื้นผิวตอบสนอง (Response surface) โดยแสดงเป็นรูปที่พล็อตระหว่าง n กับระดับปัจจัยที่เป็นตัวแปรอิสระ หรือ ตัวแปรสัญลักษณ์ (Coded variables) หรืออาจพล็อตเป็นรูป Contour เพื่อให้มองรูปร่างได้ง่ายขึ้นดังภาพ 9 (ทศพร, 2558)

$$Y = f(x_1, x_2) + e \quad (25)$$

$$n = f(x_1, x_2) \quad (26)$$



ภาพ 9 (a) พื้นผิวตอบสนอง (b) Contour plot

ที่มา: ทศพร สุวรรณเรือง, 2558

การหาค่าประมาณที่เหมาะสมเพื่อเป็นตัวแทนของความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองและปัจจัยจะใช้พหุนามกำลังต่ำ ถ้าความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น ดังสมการที่ 27 และใช้พหุนามกำลังสูงขึ้น เช่น สมการกำลังสอง (Quadratic equation) เมื่อมีส่วนโค้งเข้ามาเกี่ยวข้องดังสมการ 28 (ทศพร, 2558) ซึ่งในงานวิจัยนี้จะนำมาประยุกต์ใช้หาสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้ TiO_2/PLA

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k \pm \varepsilon \quad (27)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_i^2 x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^k \beta_{ij} x_i x_j \pm \varepsilon \quad (28)$$

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการบำบัดเมทิลีนบลู

Anwar and Mulyadi (2015) ได้สังเคราะห์ Fe-TiO₂ ด้วยวิธี Sol-gel และต่อด้วย Thermal treatment ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยมีส่วนผสมของ Fe (III) 6% (w/w) เมื่อนำมาทดสอบการย่อยสลายเมทิลีนบลู พบว่าย่อยสลายได้ 99.5% (36% สภาวะไม่มีแสง) ภายใต้แสง Visible เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ pH เท่ากับ 10 เนื่องจาก การเติม Fe (III) ทำให้เกิด conductive band ใหม่ ส่งผลให้ค่าแถบพลังงานลดลงไปที่ 1.45 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถใช้แสงในช่วง Visible ได้ นอกจากนี้ยังพบว่า การมี Fe (III) ซึ่งเป็นไอออนบวกที่ผิวทำให้เกิดการจับกับอิเล็กตรอนเกิดขึ้นและไวต่อการเกิดปฏิกิริยา Reduction รวมทั้งป้องกันการเกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับ Hole (h⁺)

Liu, D. et al. (2017) ได้สังเคราะห์ F-TiO₂ ด้วยวิธี sol-gel เคลือบลงบนแก้วด้วยวิธี Screen-printing จากนั้นนำไปบำบัดสารเมทิลีนบลูผลการทดลองพบว่าที่ F 15% pH 9.94 สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลู ได้มากที่สุด 97.8% เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง visible เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สัดส่วนของสารเมทิลีนบลู ที่ถูกย่อยสลายด้วย h⁺ (41.5%) และ OH[•] (46.5%) เป็นหลัก นอกนั้นสารเมทิลีนบลูย่อยสลายด้วยสารออกซิไดซ์ตัวอื่น เช่น O₂^{•-} และ H₂O₂ 8.2% และอีก 3.8% ย่อยสลายด้วยกระบวนการ Photolysis การเติม F ลงบน TiO₂ จะทำให้ F แทนที่อะตอม O เป็นผลให้ oxidation state ของ Ti เปลี่ยนจาก +4 เป็น +3 ทำให้เกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอน และ h⁺ เกิดยากขึ้น แต่ถ้าใส่ F มากเกินไปจะส่งเสริมให้อิเล็กตรอนรวมตัวกับ h⁺ ได้ง่าย นอกจากนี้การเติม F ทำให้ผิวของ F-TiO₂ เป็นประจุลบ สามารถดึงดูดโมเลกุลของเมทิลีนบลู เข้ามาติดติดได้ นอกจากนี้ยังพบว่าเมทิลีนบลู ย่อยสลายได้ดีในสภาวะที่เป็นด่างมากกว่าในสภาวะกรด เนื่องจากในสภาวะกรดเมทิลีนบลู ซึ่งมี pKa เท่ากับ 5.6 เมื่อ pH < pKa

สารเมทิลีนบลู จะอยู่ในรูปไอออนมีประจุบวก และ F-TiO₂ มีค่า pH_{ZPC} เท่ากับ 6.72 เมื่อ pH < pH_{ZPC} ทำให้ผิวของ F-TiO₂ เป็นประจุบวกด้วยเช่นกัน ทำให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตเกิดขึ้น (Electrostatic repulsion) ส่งผลให้ไม่เกิดการดูดติดของเมทิลีนบลู ที่ผิวของ F-TiO₂ และปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก เกิดได้น้อยลง ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาในการย่อยสลายเมทิลีนบลูเท่ากับ 18.3×10^{-5} วินาที⁻¹ ถูกย่อยสลายด้วย h⁺, OH[•] (h⁺), OH[•] (H₂O₂) สารออกซิไดซ์ตัวอื่น และ photolysis ที่ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 7.6, 7.2, 1.3, 0.7 และ 1.5×10^{-5} วินาที⁻¹ ตามลำดับ

Franco, A. et al., (2009) ศึกษาเปรียบเทียบการบำบัดเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยมี TiO₂ และ TiO₂ ที่กระตุ้นด้วย ZnS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ Mercury lamp เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่มีสัดส่วนของแสง UV และ Visible เท่ากับ 40-48% และ 40-43% ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าการใช้ TiO₂ สามารถบำบัดเมทิลีนบลู 20 หนึ่งในล้านส่วน (ppm) หหมดได้ภายใน 90 นาที แต่เมื่อ TiO₂ ถูกกระตุ้นด้วย ZnS พบว่าสามารถบำบัดเมทิลีนบลูได้ภายในเวลา 20 นาที ปริมาณ ZnS ที่เหมาะสมและให้ประสิทธิภาพในการบำบัดได้ดีที่สุดอยู่ที่ 0.2%

Magalhaes, F. and Lago, R.M. (2009) ศึกษาเปรียบเทียบบำบัดเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้ TiO₂ กับ TiO₂ ที่เคลือบลงบนเม็ดพลาสติกโพลีเอทิลีน (EPS) ซึ่งมีคุณสมบัติในการลอยน้ำได้ และเป็นสารที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic material) ทำให้สารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียมาดูดติดได้ง่าย ผลการศึกษาพบว่า TiO₂ (18 wt%) เคลือบบน EPS มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลู สูงกว่า TiO₂ ทั้งในสภาวะที่ใช้แสง UV และแสงอาทิตย์ และมี TiO₂/EPS สามารถนำกลับมาใช้ได้อย่างน้อย 4 ครั้งติดต่อกันโดยไม่ลดประสิทธิภาพในการบำบัดสารเมทิลีนบลู และ TOC

Huo, P. et al. (2010) ได้ทำการตรึง TiO₂ บน Fly-ash ด้วยวิธี Sol-gel และปรับปรุงผิวของ TiO₂ โดยการเติม H₂O₂ เพื่อให้สามารถใช้งานได้ภายใต้แสง Visible จากนั้นนำมาศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดเมทิลีนบลู ภายใต้แสง Visible ผลการศึกษาพบว่า TiO₂/Fly-ash ที่ปรับปรุงด้วย H₂O₂ สามารถกำจัดสารเมทิลีนบลู ได้มากกว่าแบบปกติถึง 42.5% ภายในเวลา 150 นาที โดย TiO₂/Fly-ash ที่ปรับปรุงด้วย H₂O₂ มีการสร้างพันธะระหว่าง Ti⁴⁺ กับ H₂O₂ ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิด Cophotocatalysts ในการย่อยสลายสาร

Kasanen, J. et al., (2011) ได้ทำการเคลือบ TiO₂ ลงบนแผ่น HDPE โดยมีเรซิน Polyurethane เป็นตัว ยึดเกาะ และ ใช้ความร้อนต่ำ จากนั้นนำมาศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดสารเมทิลีนบลูภายใต้แสง UV ผลการศึกษาพบว่า การย่อยสลายเป็นไปตามการเกิด

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง $0.27-0.43$ ชั่วโมง⁻¹ สามารถกำจัดสารเมทิลีนบลู ได้ 80-92% ภายในระยะเวลา 6 ชั่วโมง

Wu, J.Y. et al. (2014) ได้พัฒนา TiO_2 เคลือบบนแผ่น PLGA (poly (lactic-co-glycolic acid)) ซึ่งเป็นวัสดุย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ด้วยวิธี sol-gel เพื่อนำมาฆ่าเชื้อโรค ผลการศึกษาพบว่า ที่สัดส่วน TiO_2 10 wt% มีประสิทธิภาพสูงสุดในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* และ *Esherichia coli*.

Tharasawatpipat, C. et al. (2015) ได้ศึกษาปริมาณ nano- TiO_2 ที่ใช้เคลือบบน Poly lactic acid (PLA) ซึ่งเป็นโพลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ แทนที่การใช้โพลิเมอร์ที่ผลิตจากปิโตรเลียมซึ่งมีความคงทนและก่อให้เกิดขยะเมื่อใช้งานเสร็จสิ้น จากนั้นได้นำไปศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย Dichloromethane (DCM) ภายใต้แสง UV ผลการศึกษาพบว่า nano- TiO_2 /PLA สามารถกำจัดสาร DCM ได้ 63.4% ที่ปริมาณ TiO_2 10 wt%

2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการบำบัดสีย้อม

วิมลพร เขี่ยมอมรพันธ์ (2555) ได้ศึกษาการกำจัดสีย้อมชนิดแอซิดด้วยกระบวนการโฟโตไลซิสและกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่มีไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดลองทั้งสีเดี่ยว และสีผสม สีย้อมที่ใช้ศึกษาประกอบด้วย สีเหลือง แดง และน้ำเงิน ผลการศึกษาพบว่าระบบที่ไม่มีแสงและตัวเร่งปฏิกิริยา และกระบวนการโฟโตไลซิสสามารถลดสีทั้ง 3 ชนิดได้น้อยกว่า 2% เมื่อในระบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่มีแสงสีทั้ง 3 ชนิดสามารถดูดซับกับอยู่บนผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ประมาณ 9.5% ที่ 15 นาทีแรก หลังจากนั้นเมื่อให้แสงทำให้สีทั้ง 3 ชนิด ลดลง 81 ถึง > 99% และปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมในการกำจัดสีทั้ง 3 สี คือ 1.5 กรัม/ลิตร เมื่อสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาพบว่าสีย้อมมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไปสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของสีและกระบวนการ โฟโตคะตะไลซิส สามารถทำลายโครงสร้างของวงเบนซินได้เนื่องจากไม่ตรวจพบการดูดกลืนแสงที่ 245 นาโนเมตร จลพลศาสตร์ในการกำจัดสีย้อมแบบเดี่ยว และสีผสมในอัตราส่วนที่เท่ากัน (1:1:1) เป็นไปตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับ 1

Bhatia, S. et al. (2016) ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ขนาดเล็กและมีการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการเติมไอออน Erbium (Er) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (2.0, 2.5, 3.0 และ 3.5%w/w) จากนั้นนำมาทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมชนิดไดเร็ก Direct Red 31 (DR-31) ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ผลการศึกษาพบว่า ปริมาณ Er ที่ 2% (w/w) สามารถกำจัดสีย้อม DR-31 ได้ดีที่สุด (99.1%) ภายในเวลา 60 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดย Er เป็นไอออนที่จับกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น Conductive

band ลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและ Hole แต่เมื่อเติมมากเกินไปจะทำให้อิเล็กตรอนอิสระ ลดลงส่งผลให้การย่อยสลายด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสลดลงด้วยเช่นกัน

Hassan, A.F. et al. (2017) ได้ทำการทดลองใช้ O_3 และ O_3/UV ในการกำจัดสีย้อมชนิดไดเร็ก Direct Black 86 (DB-86) โดยได้ศึกษาสภาวะ pH ที่เหมาะสม และผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม ผลการศึกษาพบว่า pH ที่เหมาะสมในการย่อยสลายสี DB-86 (ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 หนึ่งในล้านส่วน) ด้วยโอโซนคือที่ pH เท่ากับ 11 โดยสามารถกำจัดได้ 98% ภายในระยะเวลา 35 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เนื่องจากที่สภาวะเป็นด่างไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นตัวควบคุมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแต่ในสภาวะที่เป็นกรดโอโซนจะเป็นตัวควบคุมการเกิดปฏิกิริยา และไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรงและไม่จำเพาะเหมือนโอโซนทำให้สามารถเข้าไปทำลายโครงสร้างโครโมฟอร์ของสีได้ดีกว่าโอโซน สำหรับผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีนั้นแปรผกผันกับประสิทธิภาพในการกำจัด นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้โอโซนร่วมกับแสง UV มีประสิทธิภาพในการกำจัดสี DB-86 ได้สูงกว่าการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียว ผลการตรวจสอบความเป็นพิษของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายสีพบว่าความเป็นพิษต่อแพลงตอนสัตว์ในน้ำเสียลดลงหลังบำบัดด้วยโอโซน

El-Bahy, Z.M. et al. (2009) ได้ทำการสังเคราะห์ TiO_2 อนุภาคขนาดเล็ก และปรับปรุงคุณสมบัติของ TiO_2 โดยการเติมไอออน 6 ชนิด ได้แก่ La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} และ Yb^{3+} จากนั้นนำมาตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่อง XRD และ SEM และทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมชนิดไดเร็ก Direct Blue 53 (DB-53) ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ผลการศึกษาพบว่า TiO_2 ที่เติมไอออน Gd^{3+} มีพลังงาน Band gap ที่ต่ำ อนุภาคมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนมากที่สุด และมีประสิทธิภาพในการบำบัดสี DB-53 มากที่สุดโดยสามารถกำจัดสี DB-53 (ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 หนึ่งในล้านส่วน) ได้ 100% ภายในเวลา 40 นาที ที่ pH เท่ากับ 4 และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม/ลิตร

Sohrabi, M.R. and Ghavami, M., (2010) ได้ศึกษาการย่อยสลายของสีย้อมชนิดไดเร็ก Direct Yellow 12 (DY-12) ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส และศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา pH เริ่มต้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติม H_2O_2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษานี้ได้แก่ TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 และ SnO_2 ผลการศึกษาพบว่า pH เท่ากับ 3 เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยสลายสี DY-12 (100%) โดยใช้ TiO_2/UV ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นร่วมกับแสง UV ไม่สามารถลดสี DY-12 ได้ สาเหตุที่ในสภาวะที่เป็นกรดสามารถกำจัดสี DY-12 ได้ดี เนื่องจากค่า PZC ของ TiO_2 อยู่ที่ pH เท่ากับ 6.8 ดังนั้นที่ผิวของ TiO_2 จะเป็นประจุบวก

เมื่อ $\text{pH} < 6.8$ และเป็นลบเมื่อ $\text{pH} > 6.8$ ซึ่งสี DY-12 เป็นสีที่มีประจุลบตรงตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าในสภาวะที่เป็นกรดมากกว่าสภาวะอื่น สาเหตุที่สองเมื่อ pH ต่ำกว่า 3 การย่อยสลายสีลดลงเนื่องจากสีเกาะเต็มผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและลดการส่องผ่านของแสง UV ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา และโมเลกุลสีดูดติดกันหลายชั้นทำให้โมเลกุลสีไม่สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ TiO_2 ที่เหมาะสมในการย่อยสลายสี DY-12 อยู่ที่ 5 กรัม/ลิตร หากใส่มากเกินไปจะทำให้แสง UV เกิดการกระเจิงและลดประสิทธิภาพการบำบัดเมื่อมีการเติม H_2O_2 ร่วมกับการบำบัดด้วยแสงและตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า สามารถบำบัดสี DY-12 ได้มากขึ้นตามลำดับดังนี้ $\text{UV/ H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2 > \text{UV/ H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{UV/ H}_2\text{O}_2/\text{ZnO} > \text{UV/ H}_2\text{O}_2/\text{SnO}_2$

Aazam, E.S. and Mohamed, R.M. (2013) ได้สังเคราะห์แท่ง Cu_2O โดยใช้ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ NaOH ด้วยวิธี Hydrothermal โดยเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 80 ถึง 140 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีกายภาพและทดสอบการบำบัดสีย้อมชนิดไดเร็ก Direct Blue 53 (DB-53) ด้วยแสง Visible ผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 80 องศาเซลเซียส ให้พื้นที่ผิวของ Cu_2O มากที่สุด 40.1 ตารางเมตร/กรัม พลังงาน Band gap ต่ำที่สุดที่ 2.00 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถบำบัดสี DB-53 ได้ประมาณ 96% หลังจากใช้ซ้ำไปแล้ว 6 ครั้ง

Kumar et al. (2015) ได้สังเคราะห์อนุภาคขนาดเล็ก ZnO และปรับสภาพด้วยการเติม Ce ที่ความเข้มข้น (0.5–4.14%) ด้วยวิธี Solution combustion จากนั้นไปทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมชนิดไดเร็ก Direct red-23 (DR-23) ผลการศึกษาพบว่าปริมาณ Ce ที่เหมาะสมอยู่ที่ความเข้มข้น 3.28% โดยสามารถย่อยสลายสี DR-23 ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ Ce-doped ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ประมาณ 99.5% ภายในเวลา 70 นาที

วุทธินันท์ ศิริพงศ์ (2544) ได้ศึกษาการบำบัดสีย้อมชนิดรีแอคทีฟ Reactive yellow 17 (RY-17) และ Reactive blue 19 (RB-19) ซึ่งเป็นสีย้อมที่มีโครงสร้างโมโนอะซิ และแอนทราควิโนน ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของ pH และปริมาณของ TiO_2 นอกจากนี้ยังศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีและความเข้มของแสง UV ต่อประสิทธิภาพการบำบัด ผลการศึกษาพบว่า pH ที่เหมาะสมในการบำบัดสีย้อมทั้งสองอยู่ในสภาวะที่เป็นด่าง ($\text{pH} \sim 10$) ความเข้มข้นของ TiO_2 ที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีทั้งสองสูงที่สุดอยู่ที่ 5 กรัม/ลิตร แต่เมื่อคิดเทียบสัดส่วนสีที่ถูกกำจัด (มิลลิกรัม) ต่อปริมาณ TiO_2 ที่ใช้ (กรัม) ปริมาณ TiO_2 ที่เหมาะสมจะอยู่ที่ 1 กรัม/ลิตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสีจะทำให้อัตราการเกิด

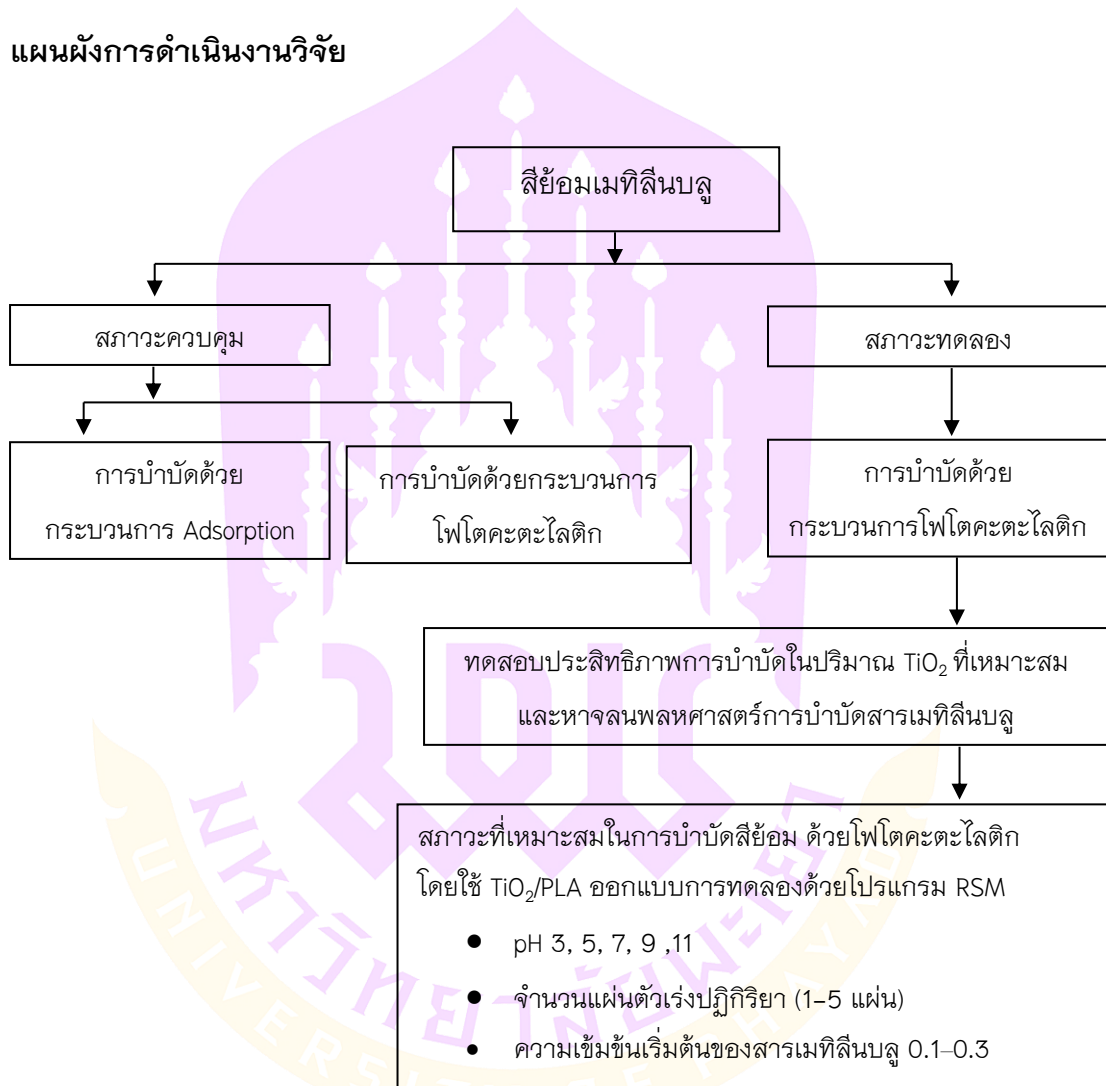
ปฏิกิริยาและประสิทธิภาพลดลง ซึ่งสามารถนำข้อมูลนี้ไปใช้กำหนดทิศทางการบำบัด
สีย้อมได้ในทางกลับกัน ความเข้มของแสง UV ที่เข้มข้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและ
ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีโฟตอนไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้น Valence band นอกจากนี้ยัง
พบว่าสี RY-17 สามารถบำบัดได้ง่ายกว่า สี RB-19 เนื่องจากโครงสร้างแอนทราควิโนนเป็น
โครงสร้างที่มีความเสถียร ถูกทำลายได้ยากด้วยกระบวนการออกซิเดชัน



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

แผนผังการดำเนินงานวิจัย



ภาพ 10 แผนผังงานวิจัย

เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. สารเคมี และการเตรียมสารเคมี

1.1. สารเมทิลีนบลู (MB)

การเตรียม Stock solution ของสารเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัม/ลิตร โดยชั่งสารเมทิลีนบลู (ยี่ห้อ Sigma-aldrich) เกรด Reagent 0.1 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร จากนั้นเจือจางให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร ให้ได้ปริมาตรน้ำตัวอย่างเท่ากับ 1,000 มิลลิลิตร หรือเทียบเท่า 400 ADMI

1.2. สาร Sodium hydroxide (NaOH)

การเตรียม NaOH 1 นอร์มอล โดยชั่ง NaOH เกรด Reagent 4 กรัม ละลายในน้ำและปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร ใช้สำหรับการปรับ pH ของน้ำเสียสังเคราะห์

1.3. สาร Sulfuric acid (H₂SO₄)

การเตรียม H₂SO₄ 1 นอร์มอล โดยปิเปต H₂SO₄ (98%) เกรด Reagent ในปริมาตร 2.72 มิลลิลิตร เจือจางด้วยน้ำและปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร ใช้สำหรับการปรับ pH ของน้ำเสียสังเคราะห์

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา

แผ่นตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยผง Nano-TiO₂ (Ti-Pure R103, Dupont) เม็ดพลาสติก Polylactic acid (PLA, 4043D, Nature work) และ Bacteria cellulose (BC) นำมาบดผสมให้เข้ากัน แล้วนำไปขึ้นรูปด้วย Blow film machine (Lab Tech รุ่น LE20-30/C & LF-250) ที่อุณหภูมิ 180 150 170 และ 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรู 80 รอบต่อนาที เป็นแผ่นฟิล์ม F0, F1, F2 และ F3 ซึ่งมีสัดส่วนของ TiO₂ เท่ากับ 0 1 3 และ 5% (w/w) ตามลำดับ และมีสัดส่วนของ PLA และ BC ดังตาราง 12 ความหนาของแผ่นฟิล์ม 50 ไมโครเมตร เมื่อได้แผ่น PLA/TiO₂ แล้วนำมาตัดเป็นแผ่นขนาด 5 x 15 เซนติเมตร สำหรับใช้ในการทดลองต่อไป (Suwannahong, K. et al., 2012)

ตาราง 13 สัดส่วนของแผ่นฟิล์ม PLA/TiO₂

แผ่นฟิล์ม	ส่วนผสม (%w/w)		
	PLA	BC	TiO ₂
F0	95	5	0
F1	94	5	1
F2	93	5	2
F3	92	5	3

3. Reactor

Reactor มีลักษณะเป็นแก้วทรงกระบอกปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร ตั้งอยู่บน Magnetic stirrer เพื่อกวนตัวอย่างด้วยความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอด UVC กำลังไฟ 10 วัตต์ (ความเข้มแสงประมาณ 1.927 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร) โดยหลอด UVC ถูกครอบด้วยหลอดควอทซ์ก่อนนำไปวางตรงกลางภายใน Reactor ตัว Reactor ถูกหุ้มด้วยแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์รอบถังเพื่อป้องกันการสัมผัสแสงที่เป็นอันตรายและเพิ่มการสะท้อนของแสง UVC แผ่นตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂/PLA ขนาด 5 x 15 เซนติเมตร นำมาติดตั้งใน Reactor ห่างจากหลอดไฟประมาณ 2 เซนติเมตร

ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

สถานะควบคุมแบ่งการทดสอบออกเป็น 2 สถานะ ได้แก่ การบำบัดด้วย Adsorption และการบำบัดด้วย Photolysis

1. สถานะควบคุม

การบำบัดด้วยกระบวนการ Adsorption โดยนำน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสารเมทิลีนบลู เข้มข้น 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาณ 1000 มิลลิลิตร ใส่ลงใน Reactor ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 3 แผ่น แต่ไม่เปิดแสง UV ทำการเก็บตัวอย่างปริมาตร 5 มิลลิลิตร ทุก 5 นาที วัดความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ด้วย UV-vis spectrometer จนกระทั่ง ความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ใน Reactor มีค่าคงที่

การบำบัดด้วย Photolysis โดยนำน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสารเมทิลีนบลู เข้มข้นเท่ากับ 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาณ 1,000 มิลลิลิตร ใส่ลงใน Reactor ไม่ใส่แผ่นฟิล์มที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เปิดแสง UV ทำการเก็บตัวอย่างปริมาตร 5 มิลลิลิตร ทุก 5 นาที เพื่อวัดความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ด้วย UV-vis spectrometer เป็นเวลา 90 นาที

การบำบัดด้วยการใช้แสง UVC ร่วมกับแผ่นฟิล์ม PLA โดยน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสารเมทิลีนบลู เข้มข้น 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาณ 1000 มิลลิลิตร ใส่ลงใน Reactor ที่มีแผ่นฟิล์มจำนวน 3 แผ่น ทำการแช่แผ่นฟิล์มในน้ำตัวอย่างเพื่อให้เกิดการดูดซับตามระยะเวลาที่ได้จากการ Adsorption จากนั้นทำการเปิดแสง UVC เก็บตัวอย่างปริมาตร 5 มิลลิลิตร ทุก 5 นาที เพื่อวัดความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ด้วย UV-vis spectrometer เป็นเวลา 90 นาที

2. สภาวะทดลอง

ทำการหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา โดยนำน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสารเมทิลีนบลู เข้มข้น 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาณ 1000 มิลลิลิตร ใส่ลงใน Reactor ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 3 แผ่น รอจนกระทั่งการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาถึงจุดสมดุล เริ่มเปิดแสง UV และเก็บตัวอย่างปริมาตร 5 มิลลิลิตร ทุก 5 นาที เพื่อวัดความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ด้วย UV-vis spectrometer จนกระทั่งความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง นำสภาวะดังกล่าวไปใช้หาสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียต่อไป

ทำการออกแบบการทดลองด้วยโปรแกรม RSM โดยมีปัจจัยที่ศึกษา 3 ปัจจัย ได้แก่ pH ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู กำหนดตัวแปรดังตาราง 13 ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดในสภาวะที่เหมาะสมตามที่โปรแกรม RSM ออกแบบดังตาราง 14 นำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟหาความสัมพันธ์

ตาราง 14 การกำหนดตัวแปร

ตัวแปร/Code	-2	-1	0	1	2
$X_1 = \text{pH}$	3	5	7	9	11
$X_2 = \text{ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (แผ่น)}$	1	2	3	4	5
$X_3 = \text{ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู (มิลลิกรัม/ลิตร)}$	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30

นำสภาวะที่เหมาะสมที่คำนวณได้จากโปรแกรม RSM มาทดลองซ้ำ โดยเก็บตัวอย่างทุก 5 นาที และนำมาคำนวณหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าครึ่งชีวิตของสารเมทิลีนบลู

ตาราง 15 การออกแบบการทดลองด้วยโปรแกรม RSM

ลำดับ/ ตัวแปร	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	0	0	2
3	1	1	-1
4	-1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	1	1
7	0	0	0
8	-2	0	0
9	0	0	0
10	0	0	0
11	-1	1	1
12	0	0	0
13	1	-1	-1
14	0	2	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	2	0	0
18	0	-2	0
19	0	0	-2
20	1	-1	1

การวิเคราะห์ข้อมูล

1. การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสีข้อมในหน่วย ADMI

ความเข้มข้นของสีข้อม วิเคราะห์โดยเครื่อง UV-Vis spectrometer รุ่น UV-1800 (Shimadzu, Japan) โดยปิเปตตัวอย่างปริมาตร 5 มิลลิลิตร ใส่ลงในคิวเวตตรวจวัต %Transmission ที่ความยาวคลื่นที่ 590 540 และ 438 นาโนเมตร จากนั้นนำมาคำนวณค่า ADMI ตามวิธี Method 110.1 Colorimetric, ADMI

2. การวิเคราะห์สัณฐานด้วย Scanning Electron Microscope (SEM)

ตัวอย่างถูกฉาบทองด้วยเครื่อง Ion sputter ด้วยอัตราเร็ว 10 นาโนเมตร/นาที เป็นระยะเวลา 3 นาที ความหนาของทองที่ฉาบประมาณ 30 นาโนเมตร แล้วนำไปถ่ายภาพด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM, รุ่น LEO 1455VP) โหมด SE กำลังไฟ 20 กิโลโวลต์ กำลังขยาย 50x 500x และ 2000x

3. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ด้วยเทคนิค FTIR (Perkin elmer Frontier) โหมด ATR ช่วงการสแกน 4000–400 เซนติเมตร⁻¹ และความเร็วในการสแกน 1 เซนติเมตร⁻¹



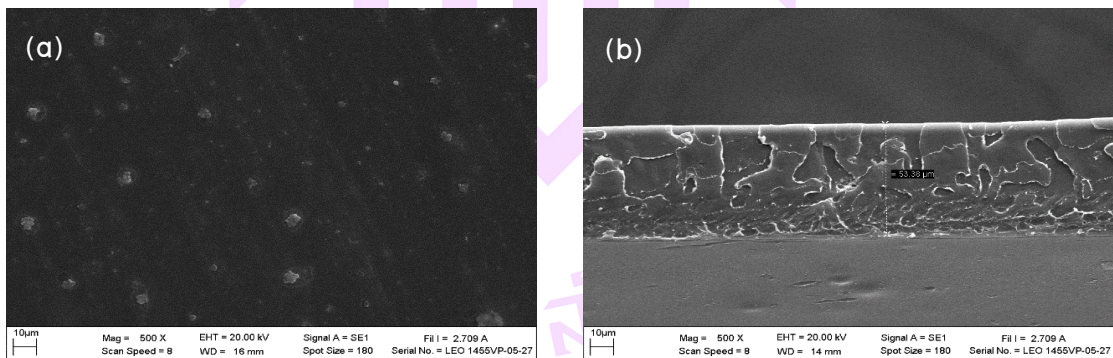
บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

ลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

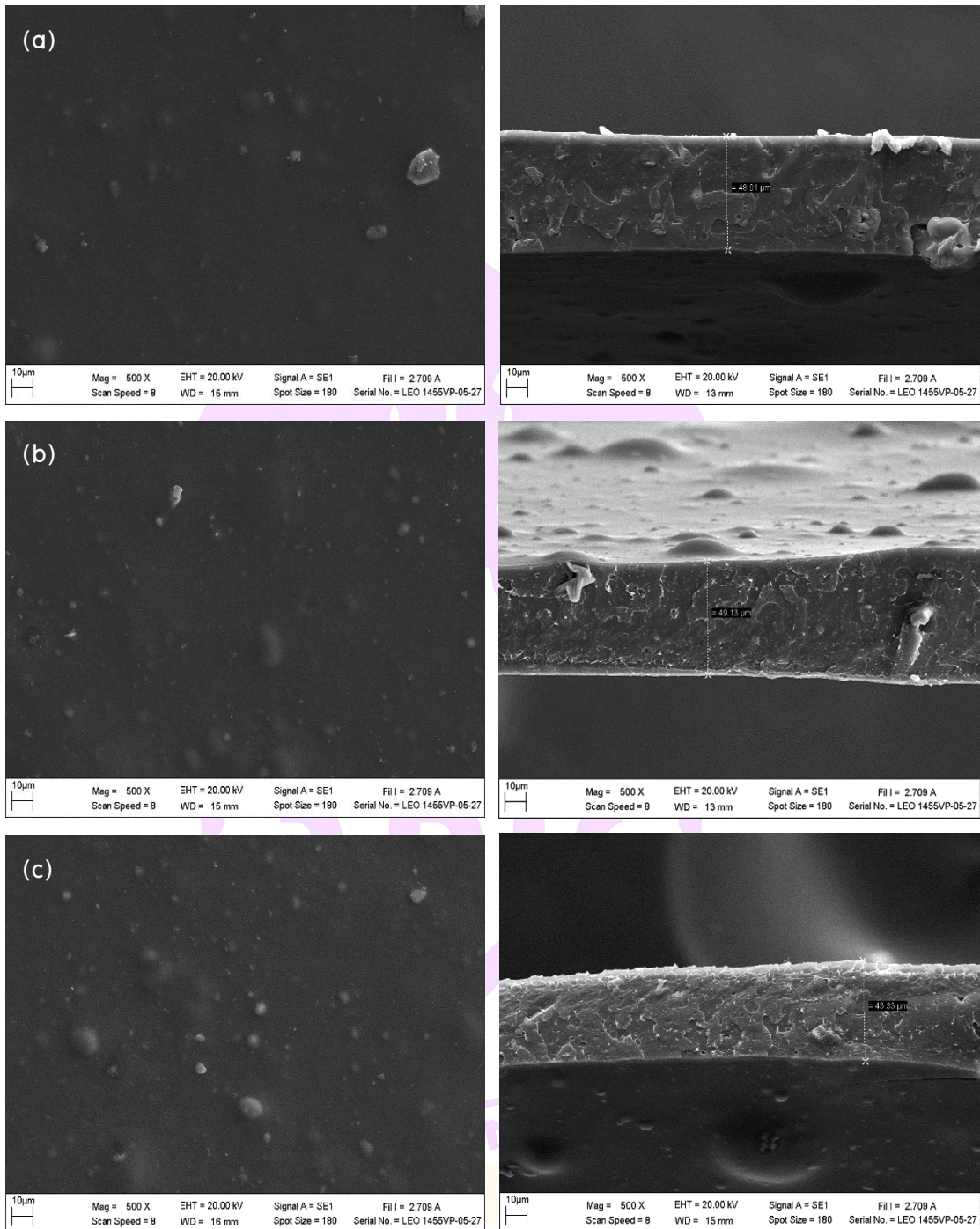
1. ลักษณะพื้นฐานของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

แผ่นฟิล์ม FO F1 F2 และ F3 ถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานบริเวณผิวหน้า และ ด้านข้างด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 500 เท่า แสดงดังภาพ 11-12 โดยแผ่นฟิล์ม FO เป็นแผ่นฟิล์มที่ไม่มี TiO_2 เป็นส่วนผสม ส่วนแผ่นฟิล์ม F1, F2 และ F3 มี TiO_2 เป็นส่วนผสม 1 3 และ 5% (w/w) ผลการทดสอบพบว่า ฟิล์มทุกชนิดมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีความแตกต่างกันระหว่างฟิล์มที่มีและไม่มีส่วนผสมของ TiO_2 อย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อพิจารณาภาพตัดขวาง ด้านข้างของแผ่นฟิล์ม พบว่ามีเกร็ดของ TiO_2 แทรกอยู่ตามเนื้อฟิล์มพลาสติกเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ TiO_2 ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์ม FO ที่ไม่มี TiO_2 เป็นส่วนผสม ซึ่งจะมีเนื้อที่เรียบเนียนกว่า คาดว่าพลาสติก PLA จะอยู่ในลักษณะที่ห่อหุ้มอนุภาค TiO_2 ไว้ แผ่นฟิล์มแต่ละชนิดถูกขึ้นรูปมาให้มีความหนาอยู่ในช่วง 43.33-53.38 ไมโครเมตร



ภาพ 11 ลักษณะพื้นฐานของแผ่นฟิล์ม FO ที่วิเคราะห์ด้วย SEM กำลังขยาย 500x

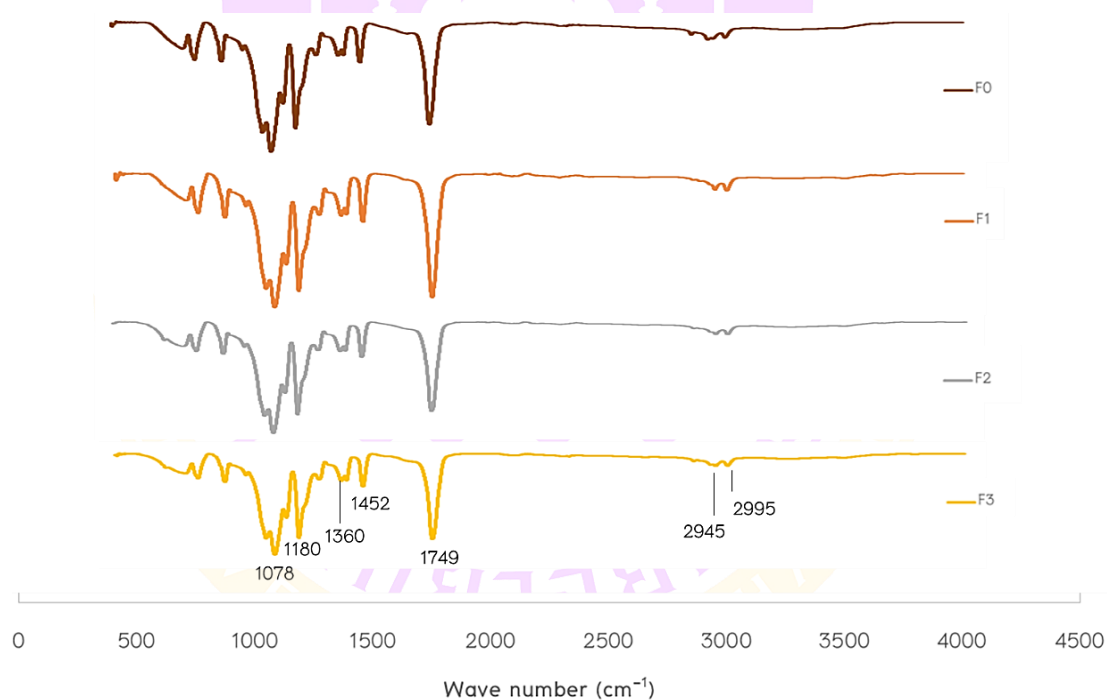
(a) พื้นผิวแผ่นฟิล์ม และ (b) ภาพตัดขวางด้านข้าง



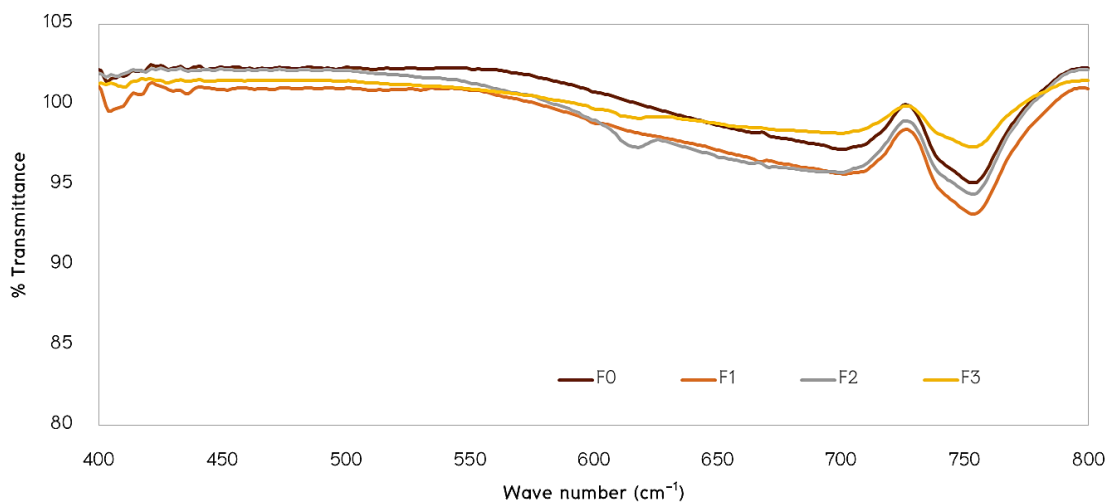
ภาพ 12 ลักษณะสัญญาณของพื้นผิว และภาพตัดขวางด้านข้างของแผ่นฟิล์ม
 ที่วิเคราะห์ด้วย SEM กำลังขยาย 500x (a) แผ่นฟิล์ม F1 (b) แผ่นฟิล์ม F2
 และ (c) แผ่นฟิล์ม F3

2. ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนแผ่นฟิล์มด้วยเทคนิค FTIR

ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมของแผ่นฟิล์มแต่ละชนิดด้วยเทคนิค FTIR แสดงดังภาพ 13 ผลการทดสอบพบว่าแผ่นฟิล์มทั้ง 4 ชนิด มีลักษณะสเปกตรัมที่คล้ายกันโดยมีพีคปรากฏที่เลขคลื่น 2995 2945 cm^{-1} ที่บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชัน $-\text{CH}$ stretching เลขคลื่น 1749 cm^{-1} บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}=\text{O}$ stretching เลขคลื่น 1452 และ 1360 cm^{-1} บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}-\text{H}$ bending และเลขคลื่น 1180 และ 1078 cm^{-1} บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}-\text{O}$ stretching ซึ่งเลขคลื่นดังกล่าวเป็นสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันที่มีในสาร PLA (Chieng et al., 2014) อย่างไรก็ตาม จากข้อมูลสเปกตรัมที่ได้ยังไม่มีเลขคลื่นที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดที่บ่งชี้ว่าเป็นโมเลกุลของ TiO_2 แต่ Gonzalez-Benito et al., (2017) แนะนำว่าการสั่นของโมเลกุล $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ stretching จะอยู่ในช่วงเลขคลื่น 600–750 cm^{-1} จากภาพ 14 คาดว่าโมเลกุลของ $\text{Ti}-\text{O}$ จะอยู่ในบริเวณเลขคลื่น 617 cm^{-1}



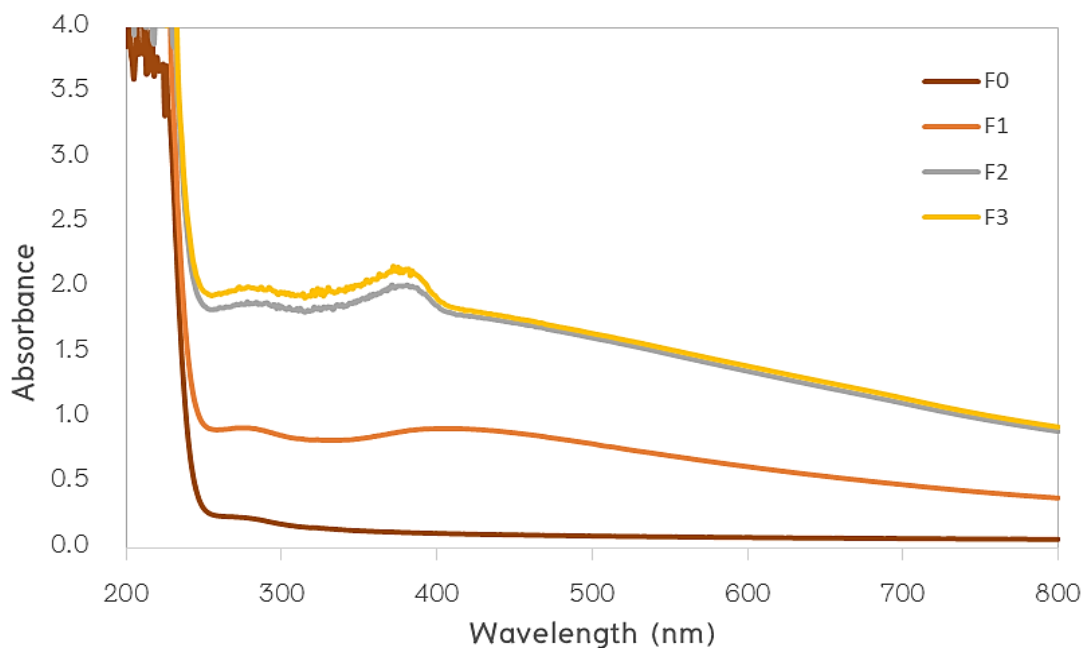
ภาพ 13 สเปกตรัม FTIR ของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด



ภาพ 14 สเปกตร้า FTIR ของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิดในช่วงเลขคลื่น 400–800 เซนติเมตร⁻¹

3. ผลการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์ม

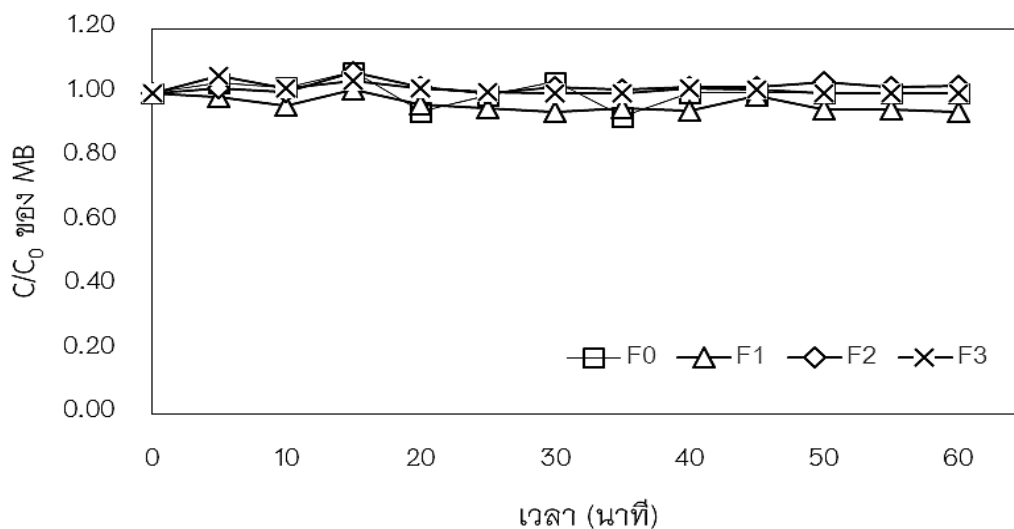
แผ่นฟิล์มทั้ง 4 ชนิดถูกนำไปตรวจวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนความยาวคลื่นแสงในช่วง 200–800 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นแสงของ Ultraviolet และ Visible ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrometer ผลการทดสอบพบว่าแผ่นฟิล์ม F0 ซึ่งไม่มี TiO_2 เป็นส่วนผสมไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200–800 นาโนเมตร แต่แผ่นฟิล์ม F1–F3 มีการดูดกลืนมากในช่วงความยาวคลื่น 250–400 นาโนเมตร (ดังภาพ 15) ซึ่งเป็นความยาวคลื่นแสงช่วง UV และดูดกลืนสูงที่สุดที่ความยาวคลื่น 370 และ 280 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อสัดส่วนของ TiO_2 เพิ่มขึ้นจาก 1% (w/w) เป็น 3% (w/w) พบว่าค่าการดูดกลืนแสง UV มีเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วน TiO_2 จาก 3% (w/w) เป็น 5% (w/w) ค่าการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวกลับเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น อาจเนื่องมาจากแผ่นฟิล์มมีปริมาณจำกัดทำพื้นที่ผิวของ TiO_2 ในการดูดกลืนแสงมีจำกัดไปด้วยถึงแม้จะมีการเพิ่มปริมาณ TiO_2 มากขึ้นก็ตาม



ภาพ 15 การดูดแสงในช่วง UV และ VIS ของแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด

การดูดซับของสารเมทิลีนบลู บนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

การทดลองนี้ได้ทำแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ใส่ไว้ถึงปฏิกิริยาที่มีสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 400 ADMI ในสภาวะ pH ที่เป็นกลาง และไม่มีแสง UVC เพื่อดูความสามารถในการดูดซับของสารเมทิลีนบลู บนแผ่นฟิล์ม โดยใช้ระยะเวลาในการทดสอบ 60 นาที ผลการทดสอบพบว่า ความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ลดลงและคงที่หลังจากที่ 30 เป็นต้นไป (ภาพ 16) ซึ่งเป็นจุดที่สมดุลระหว่างการดูดซับและการคายของสารเมทิลีนบลู โดยสารเมทิลีนบลู ถูกดูดซับบนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ F0 F1 F2 และ F3 เพียง 6–8% เท่านั้น เนื่องจากพื้นผิวของฟิล์มมีลักษณะมันไม่ซึบน้ำทำให้สารเมทิลีนบลู ไม่ดูดติดที่ผิวของแผ่นฟิล์ม ซึ่งหากสารเกิดการดูดติดบนแผ่นฟิล์มในช่วงไม่มีแสงมากเกินไปจะเป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก และส่งผลให้ประสิทธิภาพการบำบัดลดลง (Dariani et al., 2016) ดังนั้นในการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA จะต้องแช่แผ่นฟิล์มทิ้งไว้ในน้ำตัวอย่างเป็นระยะเวลา 30 นาที ก่อนทำการเปิดแสง UVC

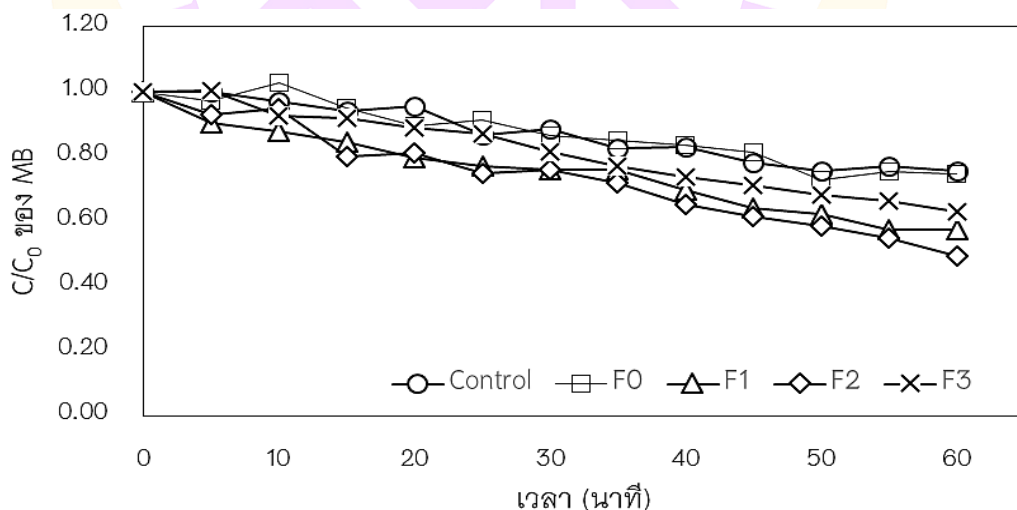


ภาพ 16 การดูดซับของสารเมทิลีนบลู บนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด

การบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

ในการทดลองนี้ประกอบด้วย 2 ชุดทดลอง ได้แก่ ชุดควบคุมซึ่งมีการให้แสง UVC เพียงอย่างเดียว (Photolysis) และชุดทดลองซึ่งมีแผ่นฟิล์ม F0 F1 F2 และ F3 พร้อมทั้งเปิดแสง UVC (โฟโตคะตะไลติก) ผลการทดลองพบว่ากระบวนการ Photolysis หรือการให้แสง UVC เพียงอย่างเดียว ทำให้สารเมทิลีนบลู ลดอย่างต่อเนื่อง และมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลูอยู่ที่ 24% ภายในระยะเวลา 60 นาที ในขณะที่ชุดทดลองซึ่งเป็นกระบวนการโฟโตคะตะไลติกก็ทำให้สารเมทิลีนบลูลดลงได้อย่างต่อเนื่องเช่นกัน และสามารถกำจัดสารเมทิลีนบลู ได้ที่ 25 43 50 และ 37% เมื่อใส่แผ่นฟิล์ม F0 F1 F2 และ F3 ตามลำดับ จากภาพ 17 การลดลงของสารเมทิลีนบลู ในชุดทดลองที่มีแผ่นฟิล์ม F0 นั้นเป็นผลมาจากแสง UVC เพียงอย่างเดียวเท่านั้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของชุดควบคุมที่ให้แสงเพียงอย่างเดียว สำหรับชุดทดลองที่มีแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ชนิด F1 F2 และ F3 นั้นให้ประสิทธิภาพการบำบัดดีกว่าชุดควบคุมและแผ่นฟิล์ม F0 อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 จาก 1% (w/w) เป็น 3% (w/w) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 ไปจนถึง 5% (w/w) พบว่าประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู มีค่าลดลง อาจเนื่องมาจากแผ่นฟิล์มมีพื้นผิวในการรับแสงที่จำกัดการเพิ่มปริมาณ TiO_2 ให้มากขึ้นอาจเกิดการซ้อนทับกันจนเกิดการบดบังพื้นที่รับแสงของ TiO_2 ในแผ่นฟิล์ม จึงทำให้ถึงแม้จะเพิ่มปริมาณ TiO_2 มากขึ้นแต่ประสิทธิภาพในการบำบัดสารเมทิลีนบลูลดลง ดังนั้นสัดส่วนที่เหมาะสมของปริมาณ TiO_2 ในแผ่นฟิล์ม PLA ควรอยู่ที่ 3% (w/w)

การใส่แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ร่วมกับการให้แสง UVC ในการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ ทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลู ได้ดีกว่ากระบวนการ Photolysis เพียงอย่างเดียว เนื่องจากสารเมทิลีนบลู ถูกกำจัดจากสองกลไก คือ การย่อยสลายเมื่อได้รับแสง UVC โดยตรงทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลของสารเมทิลีนบลู เกิดเคลื่อนที่จากสถานะพื้นสู่สถานะกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนเกิดความเป็นอิสระและเกิดการสลายพันธะกลายเป็นโมเลกุลที่เล็กลง (Chen, L. et al., 2017) และเมื่อ TiO_2 ได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าพลังงาน Band-gap ทำให้อิเล็กตรอนที่ Valence band (VB) ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ Conduction band (CB) ทำให้ VB เกิด hole ประจุบวก (h^+) (สมการ 29) ซึ่งสามารถออกซิไดซ์สารเมทิลีนบลู ได้โดยตรง (สมการ 30) หรือออกซิไดซ์น้ำให้ผลิต OH^\bullet (สมการ 31) ในขณะที่อิเล็กตรอนใน CB ทำหน้าที่รีดิวซ์ออกซิเจนที่มากเกาะติดผิวของ TiO_2 ให้เป็น $\text{O}_2^{\bullet-}$ (สมการ 32) (Ahmed, S. et al., 2010) สารอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น (OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) และ h^+ ก็จะไปทำปฏิกิริยากับสารเมทิลีนบลู ทำให้สารเมทิลีนบลูเกิดการย่อยสลายเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กลง เช่น อนุพันธ์ของ Peroxy และ Hydroxylate (Sadeghzadeh-Attar, 2018) หรือย่อยสลายอย่างสมบูรณ์กลายเป็น CO_2 และ H_2O



ภาพ 17 ประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ในแต่ละสภาวะทดสอบ

จลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

การคำนวณจลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้ฟิล์ม TiO_2/PLA ร่วมกับแสง UVC จะใช้สมการ 33 (Demirci et al., 2016)

$$\ln C_0/C = kt \quad (33)$$

เมื่อ C_0 และ C เป็นความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ที่เริ่มต้น และที่เวลาใด ๆ ตามลำดับ และค่า k เป็นค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ซึ่งจากผลการทดลองแสดงดังภาพ 17 การย่อยสลายสารเมทิลีนบลูด้วย TiO_2/PLA ร่วมกับแสง UVC เป็นไปตาม pseudo-first order โดยค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 5.6, 8.9, 11.0 และ 8.0 (10^{-3} .นาที่ $^{-1}$) (ดังตาราง 16) ซึ่งค่า k จะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของ TiO_2 เพิ่มขึ้น จนถึง 3% (w/w) (F2) เนื่องจากมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยากับ TiO_2 เพิ่มมากขึ้น และเมื่อมีปริมาณ TiO_2 ในแผ่นฟิล์มเพิ่มมากขึ้นค่า k กลับลดลงเนื่องจากแผ่นฟิล์มมีความหนาเพียง 50 ไมโครเมตร ทำให้มีพื้นที่จำกัดถึงแม้จะเพิ่มปริมาณ TiO_2 ให้มากขึ้น (Hakki et al., 2018) ดังนั้นแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ที่มีปริมาณ TiO_2 3% (w/w) เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียได้ และใช้แผ่นฟิล์ม F2 ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ในลำดับถัดไป

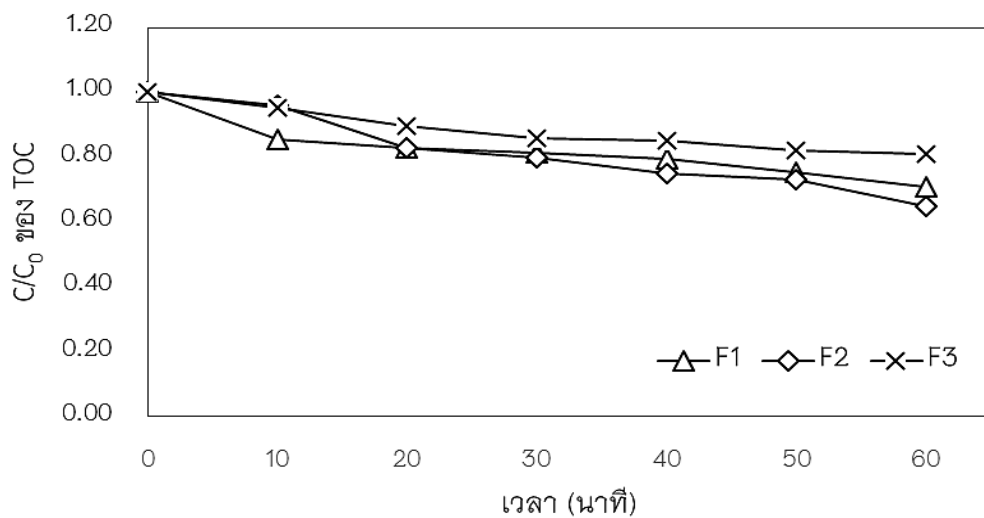
ตาราง 16 จลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู

ตัวอย่าง	F0	F1	F2	F3
ประสิทธิภาพการบำบัด (%)	25	43	50	37
ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k), (10^{-3} .นาที่ $^{-1}$)	5.6	8.9	11.0	8.0
R^2	0.9280	0.9754	0.9728	0.9880

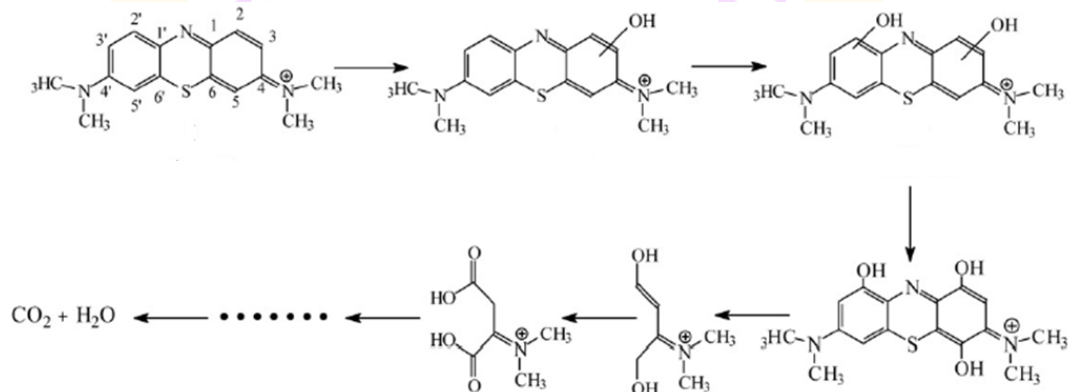
การบำบัดสารอินทรีย์คาร์บอนด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

การตรวจวัด TOC ในน้ำตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์การย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ของสารเมทิลีนบลู ผลการทดลองพบว่าค่า TOC ลดลงอย่างต่อเนื่องในทุกฟิล์ม (F1-F3) ภายในระยะเวลา 60 นาที ดังภาพ 18 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารเมทิลีนบลูถูกย่อยสลายกลายเป็น CO_2 และ H_2O อยู่ที่ 29% 35% และ 19% เมื่อใช้แผ่นฟิล์ม F1 F2 และ F3 ตามลำดับ บ่งชี้ว่าสารเมทิลีนบลูส่วนหนึ่งถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ อีกส่วนหนึ่งกลายเป็นสารอนุพันธ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กลง โดยสารอนุมูลอิสระ OH^\bullet สามารถทำลายพันธะของสารเมทิลีนบลู ได้ที่ตำแหน่ง C2 จากนั้นจึงเกิดการ Hydroxylation ตำแหน่ง C4 และ C5 ต่อ ดังภาพ 19 ทำให้เกิดการแตกตัวของสารกลายเป็นสาร

Hydroquinone หรือ Hydroquinone-like และสลายตัวต่อเป็น CO_2 และ H_2O (Carvalho et al., 2010) อีกทางหนึ่งสารอนุมูลอิสระ OH^\bullet สามารถทำลายพันธะของสารเมทิลีนบลู ตรงตำแหน่ง N และ S (ดังภาพ 20) ซึ่งงานวิจัยของ Wen et al. (2009) ได้ตรวจพบไอออน SO_4^{2-} , NH_4^+ และ NO_3^- ปรากฏขึ้นในน้ำตัวอย่างหลังจากที่สารเมทิลีนบลู ทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ OH^\bullet ซึ่งบ่งชี้ว่าเกิดการย่อยสลายของสารเมทิลีนบลู อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ Wen et al., (2009) ยังพบอีกว่าการย่อยสลายของสารเมทิลีนบลู จะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ เนื่องจากการแข่งขันกันทำปฏิกิริยาของสารผลิตภัณฑ์กับอนุมูลอิสระ OH^\bullet

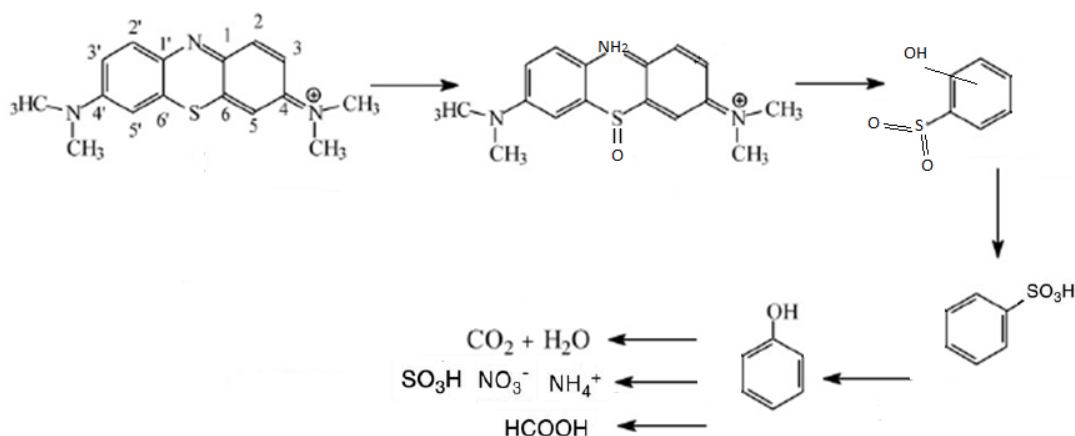


ภาพ 18 ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ด้วยแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA แต่ละชนิด



ภาพ 19 การแตกพันธะของสารเมทิลีนบลู เมื่อทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ OH^\bullet

ที่มา: Carvalho et al. (2010)



ภาพ 20 การแตกพันธะของสารเมทิลีนบลู เมื่อทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ OH^\bullet

ที่มา: ดัดแปลงจาก Wen et al. (2009)

สภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

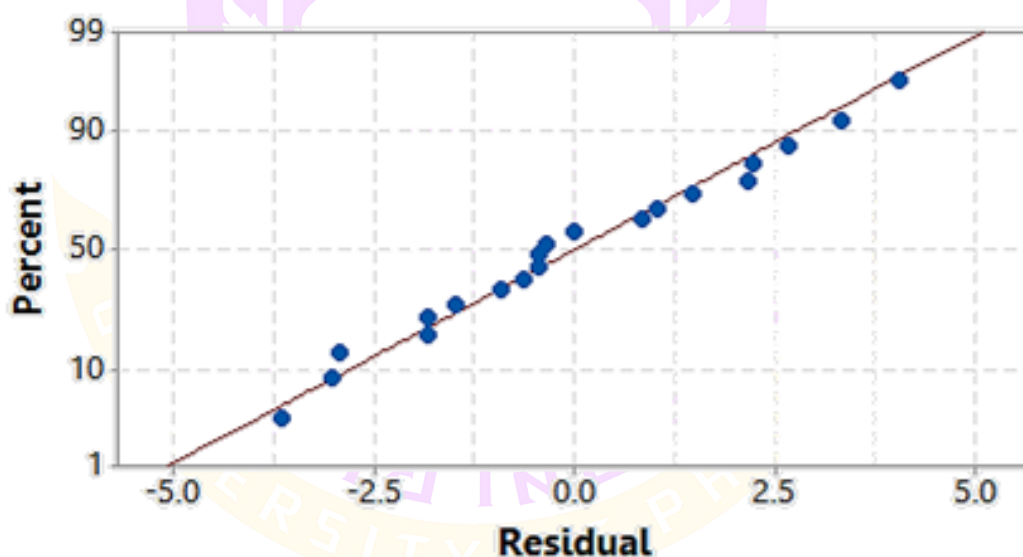
ในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนั้น มีหลายปัจจัยเข้ามาเกี่ยวข้องโดยเฉพาะ pH ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาผลของปัจจัยดังกล่าวต่อประสิทธิภาพการบำบัดรวมทั้งหาสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลูอีกด้วยในการศึกษานี้ได้ใช้การออกแบบการทดลองแบบ CCD ด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนองเพื่อลดจำนวนตัวอย่างในการทดสอบลง โดยโปรแกรมจะออกแบบชุดการทดลองมาให้ จำนวน 20 ชุดทดลอง โดยจะทำการศึกษาทั้งหมด 3 ปัจจัย ได้แก่ (X_1) pH ของน้ำ (X_2) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู และ (X_3) จำนวนแผ่นฟิล์มที่ใช้ซึ่งบ่งชี้ถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 โดยแต่ละปัจจัยมีความเข้มข้นอยู่ 5 ระดับ จากนั้นจึงทำการตรวจวัดประสิทธิภาพการบำบัดของแต่ละชุดซึ่งแต่ละชุดการทดสอบจะใช้ระยะเวลาให้สารเมทิลีนบลู ดูดซับบนแผ่นฟิล์มจนเข้าสู่ภาวะสมดุลเป็นเวลา 30 นาที และฉายแสง UVC อีก 90 นาที แล้วนำข้อมูลเข้ามาประมวลผลโดยใช้โปรแกรม Minitab 17 ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05

ก่อนนำข้อมูลไปวิเคราะห์และใช้งาน ต้องนำผลการศึกษาที่ได้มาตรวจสอบคุณภาพของข้อมูลซึ่งประกอบด้วย การตรวจสอบการกระจายแบบแจกแจงปกติ การตรวจสอบความเป็นอิสระของข้อมูล และการตรวจสอบความเสถียรของความแปรปรวน (ดาวิกา และคณะ, 2556) ผลการวิเคราะห์คุณภาพของข้อมูลพบว่า ส่วนตกค้าง (Residual) ของข้อมูลประสิทธิภาพ

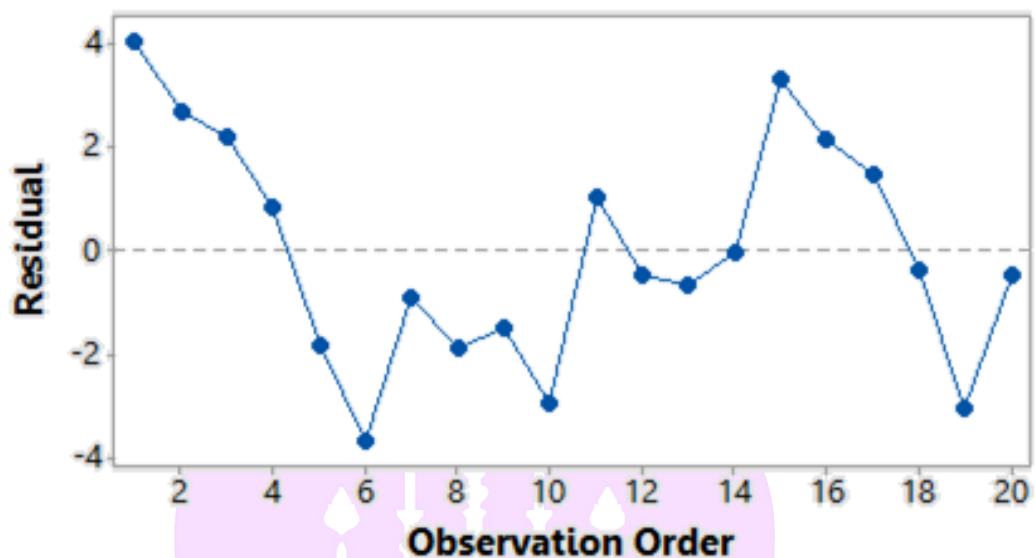
การบำบัดด่างภาพ 21 มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงบ่งชี้ถึงการกระจายข้อมูลเป็นแบบแจกแจงปกติ ส่วนภาพ 22 พบว่าการกระจายตัวของข้อมูลประสิทธิภาพการกำจัดสารเมทิลีนบลูในแผนภูมิ Scatter plot มีการกระจายตัวสม่ำเสมอทั้งด้านบวกและด้านลบ แสดงว่าข้อมูลมีความเป็นอิสระต่อกัน และภาพ 23 พบว่าข้อมูลมีการกระจายทั้งในด้านบวกและลบ แสดงว่าข้อมูลประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู มีความเสถียรของความแปรปรวน

จากนั้นนำผลการศึกษามาวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R-sq) พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.980 ซึ่งบ่งชี้ว่าทั้งสามปัจจัยสามารถอธิบายการผันแปรของประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ได้ 98.0% ซึ่งสามารถนำไปใช้ทำนายประสิทธิภาพการบำบัดของสารเมทิลีนบลู ด้วยผลของทั้ง 3 ปัจจัยได้ และใช้แบบจำลองกำลังสองเป็นสมการทำนายประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ได้ดังสมการ 34 โดยใช้ข้อมูลสัมประสิทธิ์การถดถอยที่มีค่า p-value น้อยกว่า 0.05

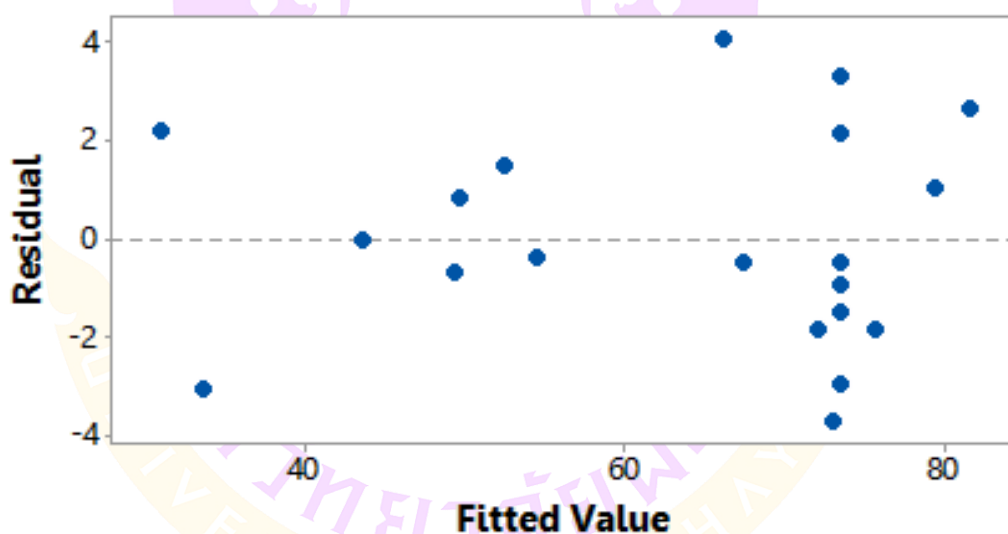
$$\begin{aligned} \% \text{ Removal of MB} = & 73.47 - 5.802X_1 - 2.741X_2 + 11.980X_3 - 2.367X_1^2 \\ & - 6.106X_2^2 - 3.980X_3^2 + 3.03X_2 \cdot X_3 + 5.98X_1 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (34)$$



ภาพ 21 การกระจายข้อมูลแบบแจกแจงปกติในการกำจัดสารเมทิลีนบลู



ภาพ 22 ความอิสระของข้อมูลประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลู

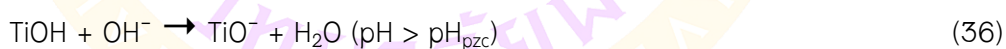


ภาพ 23 ความเสถียรของความแปรปรวนของข้อมูลประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลู

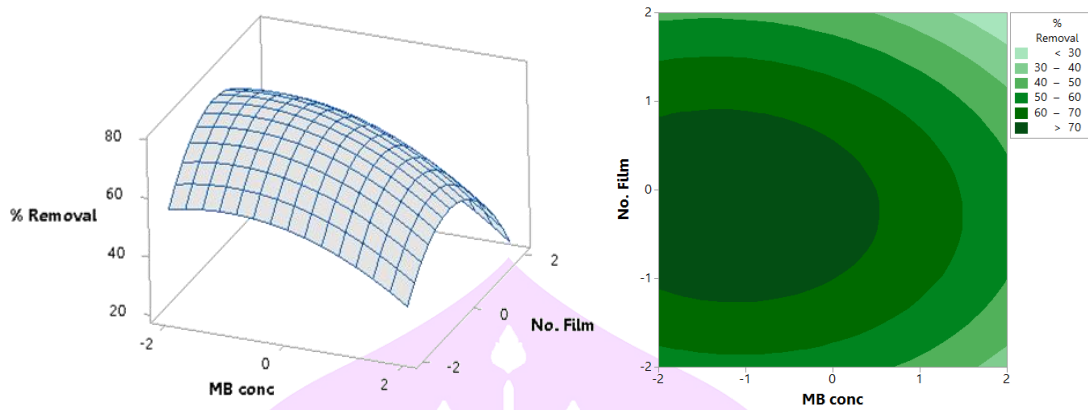
จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟพื้นผิวตอบสนอง และกราฟ Contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นจำนวนแผ่นฟิล์ม (ภาพ 24) พบว่าสารเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำประกอบกับการมีจำนวนแผ่นฟิล์มที่มีพื้นที่เพียงพอในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ได้ประสิทธิภาพการกำจัดมาก แต่หากเมื่อลดหรือเพิ่มจำนวนแผ่นฟิล์มลงทำให้

ประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลูลดลง เนื่องจากหากใช้แผ่นน้อยทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาน้อยแต่เมื่อเพิ่มจำนวนแผ่นมากขึ้นในถัง Reactor ที่มีพื้นที่จำกัดทำให้แสง UVC ที่ส่องถึงแผ่นทำได้ไม่ทั่วถึง เกิดการบดบังแสงของแผ่นฟิล์มที่อยู่ใกล้เคียงหากความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลูอยู่ในช่วงที่ต่ำกว่า 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร (400 ADMI) จะทำให้ต้องการประสิทธิภาพการกำจัดสารเมทิลีนบลู มากกว่า 70% เมื่อใช้แผ่นฟิล์มให้พอดีกับขนาดของแสงที่ส่องถึงแผ่น และเมื่อสารเมทิลีนบลู มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดลดลงถึงแม้จะใช้จำนวนแผ่นที่เหมาะสม เนื่องจากการผลิตสารกลุ่มเรดิคอลเกิดขึ้นคงที่ และไม่เพียงพอในการบำบัดสารเมทิลีนบลู ที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้สารเมทิลีนบลู ปริมาณสูงจะดูดซับแสง UVC ไว้หรือรบกวนการส่องผ่าน หรือทำให้แสงเกิดการกระเจิงทำให้แสง UVV ผ่านไปไม่ถึงตัว Catalyst (Nam, W. et al., 2002; Konstantinou, I.K. and Albanis T.A., 2004; Zainal, Z. et al., 2005; Ahmad, R. et al., 2016)

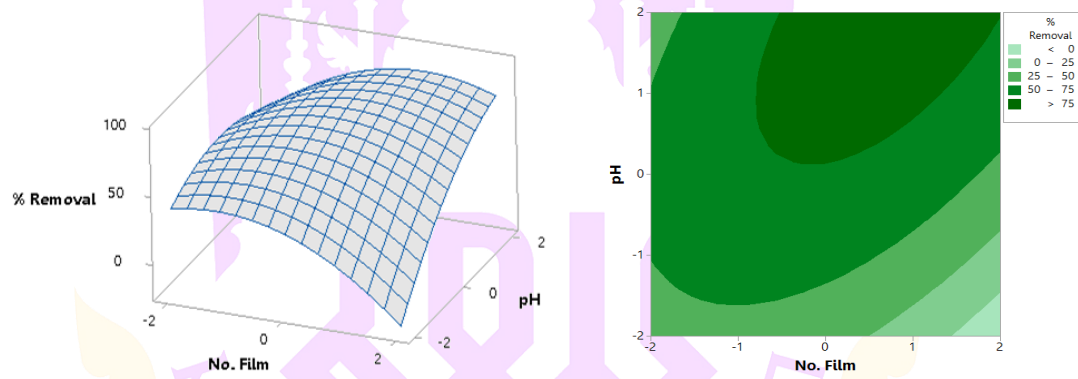
จากกราฟพื้นผิวตอบสนองและกราฟ contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลูดังภาพ 25 และจำนวนแผ่นฟิล์มดังภาพ 26 พบว่า pH มีผลต่อประจุบนผิวของอนุภาค TiO_2 ซึ่งค่าประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (Point of zero charge: PZC) ของ TiO_2 มีค่าอยู่ในช่วง 4.5–7 (Chong M.N., Jin B. et al., 2010) ในสถานะที่เป็นกรดไทเทเนียมจะอยู่ในรูป $TiOH_2^+$ (pH < 3 หรือ pH < pzc) ดังสมการ 35 ทำให้ผิวของไทเทเนียมเป็นประจุบวก (Ahmad, A.L. et al., 2006) ในขณะที่สถานะที่เป็นด่างไทเทเนียมจะอยู่ในรูป TiO^- (pH > 10 หรือ pH > pzc) ดังสมการ 36 ทำให้ผิวของไทเทเนียมเป็นประจุลบ ซึ่งสารเมทิลีนบลูนั้นเป็นสีย้อมที่มีประจุบวกทำให้ง่ายต่อการเข้าไปติดที่ผิวของอนุภาค TiO_2 และเกิดการย่อยสลาย (Dariani et al., 2016) ทำให้เมื่อ pH เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพในการกำจัดสารเมทิลีนบลูถึงเพิ่มขึ้นตาม



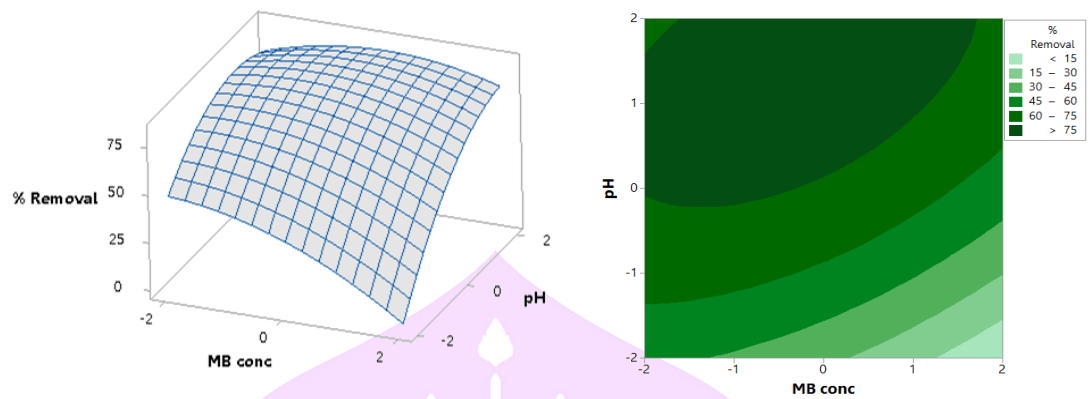
สถานะที่เหมาะสมมากที่สุดของทั้ง 3 ปัจจัย เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลูเท่ากับ 80% ภายในระยะเวลาการทำปฏิกิริยาแบบมีแสง UVC 90 นาที ต้องมีค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู (X_1) จำนวนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA (X_2) และ pH (X_3) อยู่ที่ code เท่ากับ 0 0 และ 0.714 ตามลำดับ หรือแปลผลได้เท่ากับ 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร 3 แผ่น และ pH เท่ากับ 8.43 ตามลำดับ ซึ่งค่าดังกล่าวหาได้จากฟังก์ชัน Response optimizer และมีค่าความพึงพอใจอยู่ที่ d เท่ากับ 1.000 ถือว่ามีความพึงพอใจ



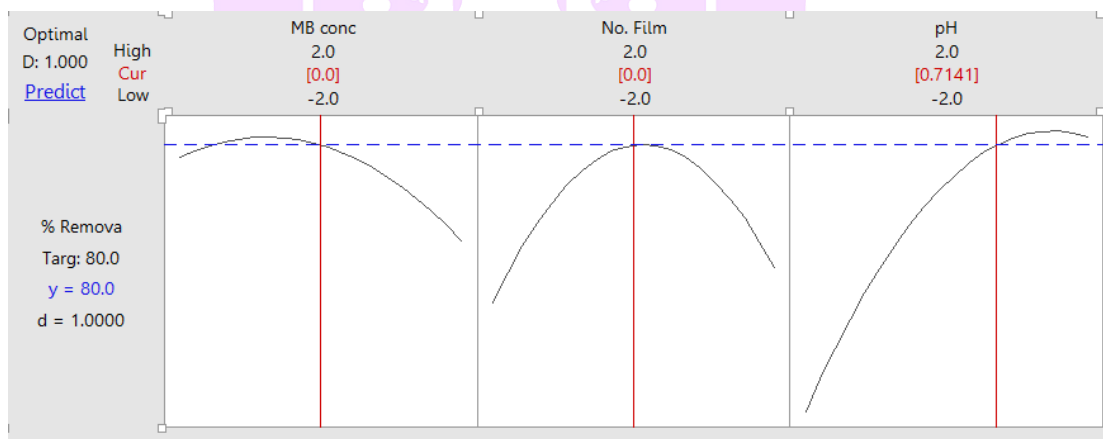
ภาพ 24 กราฟพื้นผิวตอบสนอง และ Contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู และจำนวนแผ่นฟิล์ม



ภาพ 25 กราฟพื้นผิวตอบสนอง และ Contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH
และจำนวนแผ่นฟิล์ม



ภาพ 26 กราฟพื้นผิวตอบสนอง และ Contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู และ pH



ภาพ 27 สภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดสารเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการ Photocatalytic

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ที่สังเคราะห์ขึ้นมามีขนาด 5×15 เซนติเมตรหนา 50 ไมโครเมตร มีลักษณะฐานเป็นตามผิวด้านหน้ามีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกับพลาสติก ด้านข้างจะสังเกตเห็นขอบภาค TiO_2 โดยแผ่นมีความสามารถในการดูดกลืนความยาวคลื่นแสงช่วง UV มากขึ้นตามสัดส่วนของ TiO_2 ที่เพิ่มขึ้นในแผ่นฟิล์ม ผลสเปกตรัม FTIR ของแผ่นฟิล์ม บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชันของพลาสติก PLA ที่ชัดเจน แต่หมู่ฟังก์ชันของ Ti-O ยังไม่มีความชัดเจนเท่าที่ควร

เมื่อนำแผ่นฟิล์มมาทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู พบว่าสารเมทิลีนบลู สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยการใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ร่วมกับแสง UVC ที่มีสัดส่วน TiO_2 เท่ากับ 0 (F0), 1 (F1), 2 (F2) และ 3 (F3)% (w/w) ซึ่งพบว่าสัดส่วนที่เหมาะสมของ TiO_2 ในแผ่นฟิล์มอยู่ที่ 3% (w/w) (แผ่นฟิล์ม F2) สามารถกำจัดสารเมทิลีนบลูได้ 50% ภายในระยะเวลา 60 นาที และย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ได้ 35% โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไป Pseudo-first order และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 11.0×10^{-3} นาที⁻¹ จึงนำแผ่นฟิล์ม F2 มาศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู และสภาวะที่เหมาะสมด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

ผลการตรวจสอบคุณภาพข้อมูลที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ทั้ง 3 ปัจจัย (ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู จำนวนแผ่นฟิล์ม และ pH) พบว่ามีการกระจายข้อมูลเป็นแบบแจกแจงปกติ ข้อมูลมีความเป็นอิสระต่อกัน และมีความเสถียรของความแปรปรวน สามารถนำมาวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R-sq) พบว่าทั้งสามปัจจัยสามารถอธิบายการผันแปรของประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ได้ 98.0% และใช้แบบจำลองกำลังสองเป็นสมการทำนายประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู

กราฟพื้นผิวตอบสนองของทั้ง 3 ปัจจัยแสดงให้เห็นว่า pH ที่แตกต่างกันสามารถบำบัดสารเมทิลีนบลู ได้ดีกว่าสภาวะอื่น ส่วนจำนวนแผ่นฟิล์มที่น้อย หรือมากเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพการบำบัดสารเมทิลีนบลู ลดลง และความเข้มข้นของสารเมทิลีนบลู ที่มากกว่า 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร จะมีประสิทธิภาพในการบำบัดลดลง

สภาวะที่เหมาะสมมากที่สุดของทั้ง 3 ปัจจัย คือมี ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู (X_1) จำนวนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA (X_2) และ pH (X_3) เท่ากับ 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร 3 แผ่น และ pH เท่ากับ 8.43 ตามลำดับ สภาวะดังกล่าวสามารถบำบัดสารเมทิลีนบลูได้ 80% ภายในระยะเวลาการทำปฏิกิริยาแบบมีแสง UVC 90 นาที

ข้อเสนอแนะ

1. ข้อเสนอแนะในการนำผลการวิจัยไปใช้

การศึกษานี้สามารถใช้เป็นแนวทางในการนำ TiO_2 มาผสมในแผ่นพลาสติก PLA ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ โดยกระบวนการบำบัดสีแบบโฟโตคะตะไลติก ตามที่ได้ศึกษาในงานวิจัยนี้เหมาะสำหรับเป็น Post Treatment ที่ความเข้มของสีในน้ำควรอยู่ในช่วง 400–500 ADMI จะทำให้มีประสิทธิภาพในบำบัดสีในน้ำได้ดี และสามารถลดปริมาณสีในน้ำให้ได้ความเข้มข้นตามที่มาตรฐานของกรมโรงงานอุตสาหกรรมกำหนด

2. ข้อเสนอแนะในการวิจัยครั้งต่อไป

การศึกษานี้ได้นำ TiO_2 มาผสมในแผ่นพลาสติก PLA ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ แต่มีข้อจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากมีการฉีกขาดของแผ่นฟิล์มได้ง่าย และเมื่อแผ่นฟิล์มอยู่ในสภาวะที่เป็นกรด หรือด่างสูงจะทำให้แผ่นฟิล์มนั้นเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว

บรรณานุกรม

กรมควบคุมมลพิษ. (2559). ประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้ง จากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงาน อุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม. สืบค้นเมื่อ 11 พฤศจิกายน 2560, จาก www.ieat.go.th/handbook/Program_IEAT/pdf/laws/full/ENV157.pdf.

กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2556). คู่มือแนวทางการจัดการสีของน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อม สิ่งทอ. สืบค้นเมื่อ 11 พฤศจิกายน 2560, จาก www.diw.go.th/hawk/job/1_8.pdf.

กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2560). โรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่ม ณ ช่วงเดือน มกราคม-มิถุนายน 2560. สืบค้นเมื่อ 13 สิงหาคม 2560, จาก <http://www.thaitextile.org/index.php/blog/2017/07/thti2807201701>.

จินตนา จุลจุล. (2550). การเตรียมตัวดูตลับจากผักตบชวาในการกำจัดสีย้อมไดเรกท์จาก น้ำทิ้งโรงงานฟอกย้อมสิ่งทอ. วิทยานิพนธ์. วท.ม., มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

ฐิติรัตน์ ปิยะพานูวัฒน์. (2555). การเปรียบเทียบการกำจัดสีย้อมผ้าในน้ำทิ้งจากโรงงานย้อม ผ้า โครงการพัฒนาตอขยตงอันเนื่องมาจากพระราชดำริ ด้วยผงเมล็ดมะรุมและ ถ่านบิทูมินัสเชิงพาณิชย์และการประยุกต์ใช้ผงเมล็ดมะรุมในกระบวนการ โคแอกกูเลชัน. วิทยานิพนธ์. วท.ม., มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

ทศพร สุวรรณเรือง. (2558). การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยไม่เผา ด้วยการ เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในการบำบัดสีรีแอคทีฟ (สีแดงเบอร์ 120) และ สารอะลาคลอร์ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการบ่ม. วิทยานิพนธ์. วศ.ม., มหาวิทยาลัยขอนแก่น, จังหวัดขอนแก่น.

ทักษิณา ศรีไลห่อ. (2556). การกำจัดสีย้อมผ้าด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล. วิทยานิพนธ์. วศ.ม., มหาวิทยาลัยขอนแก่น, จังหวัดขอนแก่น.

- ธนัญ พูลสวัสดิ์. (2550). การกำจัดสีย้อมไดเร็กต์โดยกระบวนการรวมตะกอนทางไฟฟ้าแบบต่อเนื่องที่มีแผ่นเหล็กและแผ่นอลูมิเนียมเป็นขั้วไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์. วศ.ม., มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, จังหวัดเชียงใหม่.
- บุษยา มากงลาด. (2555). การดูดซับสีย้อมผ้าในน้ำทิ้งจากโรงงานสีย้อมผ้าโครงการพัฒนาโดยดองโดยใช้ตัวดูดซับจากผักตบชวาและถ่านกะลามะพร้าวเชิงพาณิชย์. วิทยานิพนธ์. วท.ม., มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- ปณิตา สาลี. (2547). การบำบัดน้ำสีย้อมประเภทสีไดเร็กต์จากน้ำเสียโรงงานฟอกย้อมด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดเกล็ด-เอสปีอาร์. วิทยานิพนธ์. วท.ม., มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
- วิมลพร เอี่ยมอมรพันธ์. (2555). การศึกษา จลนพลศาสตร์ของการกำจัดสีย้อมผ้าผสมโดยปฏิกิริยาโฟโตไลซิส. วิทยานิพนธ์. วศ.ม., มหาวิทยาลัยขอนแก่น, จังหวัดขอนแก่น.
- วุทธินันท์ ศิริพงศ์. (2544). การบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมผ้าด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์. วศ.ม., มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. (2560). การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์. สืบค้นเมื่อ 20 กรกฎาคม 2560, จาก www.nst.or.th/article/article494/article494.18.htm.
- สลินทิพย์ พันธุ์วัฒนาชัย. (2554). การกำจัดสีด้วยกระบวนการแควคูลัมอัลตราไวโอเลต. วิทยานิพนธ์. วศ.ม., มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
- อศปภา สุจัจจะสกุล. (2555). การกำจัดสีย้อมผ้าในน้ำทิ้งจากโรงงานย้อมผ้าโครงการพัฒนาโดยดองโดยใช้ตัวดูดซับจากผักตบชวาและกกกลม. วิทยานิพนธ์. วท.ม., มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- Aazam, E. S. and Mohamed, R. M. (2013). Enviromental remediation of direct blue dye solutions by photocatalytic oxidation with cuprous oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. 577, 550–555.

- Agarwal, S., Sadegh, H., Monajjemi, M., Hamdy, A.S., Ali, G.A.M., Memar, A.O.H... and Gupta, V.K. (2016). Efficient removal of toxic bromo–thymol blue and methylene blue from wastewater by polyvinyl alcohol. **Journal of Molecular Liquids**. 218, 191–197.
- Ahmad, A. L., Puasa, S. W. and Zulkali, M. M. D. (2006). Micellar–enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution. **Desalination**. 191, 153–161.
- Ahmad, R., Ahmad, Z., Khan, A.U., Mastoi, N.R., Aslam, M. and Kim, J. (2016). Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for application. **Journal of environmental chemical engineering**. 4: 4143–64.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R. and Hashib, M.A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**. 92, 311–330.
- Anwar, D. I. and Mulyadi, D. (2015). Synthesis of Fe–TiO₂ composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue. **Procedia Chemistry**. 17, 49–54.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Daneshvar, N. and Rabbani, M. (2007). Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. **Chemical Engineering Journal**. 127: 167–176.
- Bhatia, S., Verma, N. and Bedi, R. K. (2016). Optical application of Er–doped ZnO nano particles for photodegradation of direct red–31 dye. **Optical Materials**. 62, 392–398.
- Brigden, K., Labunska, I. and Santillo. (2010). **Investigation of hazardous chemical discharges from two textile manufacturing facilities and chemical contamination of nearby canals connecting to the lower Chao Phraya River**. Thailand. [Online] Retrieved May 26, 2018, from

<https://www.semanticscholar.org/paper/Investigation-of-hazardous-chemical-discharges-from-Brigden-Labunska/>

- Bruschweiler, B.J. and Merlot, C. (2017). Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**. 88, 214–226.
- Cabir, B., Yurderi, M., Caner, N., Agirtas, M.S., Zahmakiran, M. and Kaya, M. (2017). Methylene blue photocatalytic degradation under visible light irradiation on copper phthalocyanine sensitized TiO₂ nano powders. **Materials Science and Engineering**. 224, 9–17.
- Chen, L., Li, Y., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., Yedinak, E... and Ci, L. (2017). High performance agar/grapheme oxide composite aerogel for methylene blue removal. **Carbohydrate Polymers**. 155, 345–353.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. and Saint, C. (2010). Recent development in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**. 44: 2997–3027.
- Delpont, A., Harvey, B. H., Petzer, A. and Petzer, J. (2017). The monoamine oxidase inhibition properties of selected structural analogues of methylene blue. **Toxicology and Applied Pharmacology**. 325, 1–8.
- El-Bahy, Z. M., Ismail, A. A. and Mohamed, R. M. (2009). Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue). **Journal of Hazardous Materials**. 166, 138–143.
- Fang, J., Xu, J., Chen, J., Huang, X. and Wang, X. (2016). Enhanced photocatalytic activity of molecular imprinted nano- α -Fe₂O₃ by hydrothermal synthesis using methylene blue as structure-directing agent. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 508, 124–134. .
- Fernandes, J.A., Kohlrausch, E.C., Khan, S., Brito, R.C., Machado, G.J., Teixeira, S.R. and Santos, M.J.L. (2017). Effect of anodisation time and thermal treatment temperature

- on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nano tubes. **Journal of Solid State Chemistry**. 251, 217–223.
- Fostier, A.H., Pereira, M.S.S., Rath, S., and Guimaraes, J.R. (2008). Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. **Chemosphere**. 72, 319–324.
- Fradj, A.B., Hamouda, S.B., Ouni, H., Lafi, R., Gzara, L. and Hafiane, A. (2014). Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly (acrylic acid) and poly (ammonium acrylate) assisted ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**. 133, 76–81.
- Franco, A., Neves, M.C., Carrott, M.M.L.R., Mendonca, M.H., Pereira, M.I. and Monteiro, O.C. (2009). Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**. 161, 545–550.
- Ganesh, R.S., Durgadevi, E., Navaneethan, M., Sharma, S.K., Binitha, H.S...and Hayakawa, Y. (2017). Visible light induced photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine B from the catalyst of CdS nanowire. **Chemical Physics Letters**. 684, 126–134.
- Gao, L., Zhai, Y., Ma, H. and Wang, B. (2009). Degradation of cationic dye methylene blue by ozonation assisted with kaolin. **Applied Clay Science**. 46, 226–229.
- Hasnat, M.A., Safwan, J.A., Islam, M.S., Rahman, Z., Karim, M.R...and Rahman, M.M. (2015). Electrochemical decolorization of methylene blue at Pt electrode in KCl solution for environmental remediation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 21, 787–791.
- Hassaan, M.A., Nemr, A.E. and Madkour, F.F. (2017). Testing the advanced oxidation processes on the degradation of direct blue 86 dye in wastewater. **Egyptian Journal of Aquatic Research**. 43, 11–19.
- Hoigne, J. (1997). Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. **Water Science and Technology**. 35, 1–8.

- Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W...and Zhang, X. (2010). H₂O₂ modified surface of TiO₂/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue. **Desalination**. 263, 258–263.
- Imran, M., Riaz, S. and Naseem, S. (2015). Synthesis and characterization of titania nano particles by sol-gel technique. *Materials Today*. **Proceedings**. 2, 5455–5461.
- Islam, M. A., Sabar, S., Benhouria, A., Khanday, W. A., Asif, M. and Hameed, B. H. (2017). Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 74, 96–104.
- Jafari, S., Zhao, F., Zhao, D., Lahtinen, M., Bhatnagar, A. and Sillanpaa, M. (2015). A comparative study for the removal of methylene blue dye by N and S modified TiO₂ adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**. 207, 90–8
- Kasanen, J., Salstela, J., Suvanto, M. and Pakkanen, T.T. (2011). Photocatalytic degradation of methylene blue in water solution by multilayer TiO₂ coating on HDPE. **Applied Surface Science**. 258, 1738–43.
- Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**. 49, 1–14.
- Kwon, C.H., Shin, H., Kim, J.H., Choi, W.S. and Yoon, K. H. (2004). Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**. 86, 78–82.
- Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S. and Juan, J.C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. **Water Research**. 88, 428–448.
- Lin, C. and Lin, K. (2007). Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/UV: the effects of humic substances and organic mixtures. **Chemosphere**. 66, 1872–77.

- Lin, H. and Valsaraj, K.T. (2005). Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**. 35, 699–708.
- Liu, D., Tian, R., Wang, J., Nie, E., Piao, X., Li, X. and Sun, Z. (2017). Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation. **Chemosphere**. 185, 574–581.
- Luu, C.L., Nguyen, Q.T. and Ho, S.T. (2010). Synthesis and characterization of Fe doped TiO₂ photocatalyst by the sol–gel method. **Advances in Natural Sciences: Nano science and Nanotechnology**. 015008, 5pp.
- Magalhaes, F. and Lago, R.M. (2009). Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. **Solar Energy**. 83, 1521–1526.
- Mahmoodi, N.M., Armani, M., Lymaee, N.Y. and Gharanjig, K. (2007). Photocatalytic degradation of agricultural N–heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. **Journal of Hazardous Materials**. 145, 65–71.
- Mahmoud, M., Farah, J.Y. and Farrag, T.E. (2013). Enhanced removal of Methylene blue by electrocoagulation using iron electrodes. **Egyptian Journal of Petroleum**. 22, 211–216.
- Manna, S., Roy, D., Saha, P., Gopakumar, D. and Thomas, S. (2017). Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**. 107, 346–356.
- Mijin, D., Savic, M., Snezana, P., Smiljanic, A., Glavaski, O... and Petrovic, S. (2009). A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. **Desalination**. 249, 286–92.
- Minero, C., Catozzo, F. and Pelizzetti, E. (1992). The role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecule in aqueous TiO₂ suspension. **Langmuir**. 8(2), 481–6.

- Nam, W., Kim, J. and Han, G. (2002). Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three phase fluidized bed reactor. **Chemosphere**. 47, 1019–1024.
- National Center for Biotechnology Information. (2017). **PubChem Compound Database CID=6099**. Retrieved July 20, 2017, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>.
- Pang, J., Fu, F., Ding, Z., Lu, J., Li, N. and Tang, B. (2017). Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 77, 16–176.
- Rabindranathan, S., Devipriya, S. and Yesodharan, S. (2003). Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. **Journal of Hazardous Materials**. B102, 217–229.
- Reddy, P.M K., Verma, P. and Subrahmanyam, C. (2016). Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 58, 500–508.
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R. and Silva, A.M.T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environmental International**. 75, 33–51.
- Sandoval, A., Hernandez-Ventura, C. and Klimova, T. E. (2017). Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**. 198, 22–30.
- Seck, E.I., Dona-Rodriguez, J.M., Melian, E.P., Fernandez-Rodriguez, C., Gonzalez-Diaz, O.M., Portillo-Carrizo, D. and Perez-Pena, J. (2013). Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through solgel and solgel-hydrothermal synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**. 400, 31–40.

- Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M. and Rashid, S.A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. **Applied Catalysis A: General**. 389, 1–8.
- Shifu, C. and Yunzhang, L. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalysts. **Chemosphere**. 67, 1010–17.
- Singh, K. and Arora, S. (2011). Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A critical review on present treatment technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. 4(9), 807–878.
- Sohrabi, M.R. and Ghavami, M. (2010). Comparison of direct yellow 12 dye degradation efficiency using UV/semiconductor systems. **Desalination**. 252, 157–162.
- Suwannahong, K., Liengcharemsit, W., Sanongraj, W. and Kruenate, J. (2012). Application of nano-TiO₂/LDPE composite film on photocatalytic oxidation degradation of dichloromethane. **Journal of Environmental Biology**. 33, 955–59.
- Tennakone, K., Tilakaratne, C.T.K. and Kottegoda, I.R.M. (1995). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 87, 177–9.
- Tharasawatpipat, C., Suwannahong, K., Kruenate, J. and Kreetachat, T. (2015). Removal of VOCs by photocatalytic oxidation using nano-TiO₂/PLA biocomposite. **Journal of Environmental Biology**. 36, 617–21.
- Trandafilovic, L.V., Jovanovic, D.J., Zhang, X., Ptasinska, S. and Dramicanin, M.D. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**. 203, 740–752.
- Umar, M. and Aziz, H. A. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. **INTECH open access publisher**. Retrieved May 26, 2018, from <https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/photocatalytic-degradation-of-organic-pollutants-in-water>

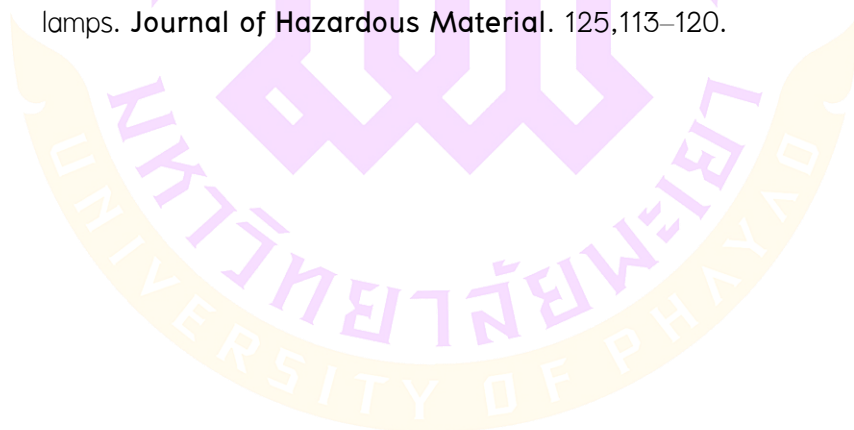
USEPA. (1996). **U.S. Environmental Protection Agency Office of research and development national risk management research laboratory center for environmental research information**. Retrieved May 26, 2018, from <https://www.epa.gov/aboutepa>

Ventura–Camargo, B.D.C. and Marin–Morales, M.A. (2013). Azo Dyes: Characterization and Toxicity–A Review. **Textiles and Light Industrial Science and Technology**. 2(2), 85–103.

Wu, J.Y., Li, C.W., Tsai, C.H., Chou, C.W., Chen, D.R. and Wang, G.J. (2014). Synthesis of anti bacterial TiO₂/PLGA composite biofilms. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**. 10, 1097–107.

Zaghbani, N., Hafiane, A. and Dhahbi, M. (2007). Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation Purification Technology**. 55, 117–124.

Zainal, Z., Hui, L.K., Hussein, M.Z., Taufiq–Yap, Y.H., Abdullah, A.H. and Ramli, I. (2005). Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. **Journal of Hazardous Material**. 125,113–120.



ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	สุปรีดา หอมกลิ่น
วัน เดือน ปี เกิด	7 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2524
สถานที่เกิด	น่าน
วุฒิการศึกษา	พ.ศ.2546. วศ.บ. (วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, เชียงใหม่
ที่อยู่ปัจจุบัน	เลขที่ 620 ถนนยันตรกิจโกศล ตำบลกลางเวียง อำเภอเวียงสา จังหวัดน่าน 55110
ผลงานตีพิมพ์	สุปรีดา หอมกลิ่น โกวิท สุวรรณหงษ์ และต่อพงศ์ กริธาชาติ (ผู้บรรยาย). (14 ธันวาคม 2561). การกำจัด Methylene Blue ด้วยกระบวนการ Photocatalytic process โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO ₂ /PLA. ในการประชุมวิชาการวิศวกรรมฟาร์มและเทคโนโลยีการควบคุมอัตโนมัติ ระดับชาติ ครั้งที่ 5. ขอนแก่น: มหาวิทยาลัยขอนแก่น

