

การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวป์ร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล

DYE DECOLORIZATION BY PHOTOOXIDATION PROCESS USING
TiO₂ NANOTUBE CATALYST AND MICRO/NANOBUBBLE AERATION

สุทธิดา วงษ์วิเชียร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโยธา

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การบำบัดสี้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวป์ร่วมกับการเติมอากาศ
ขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล

สุทธิดา วงษ์วิเชียร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโยธา

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นงานวิจัยที่เกิดจากการค้นคว้าและวิจัย ขณะที่ข้าพเจ้าศึกษาอยู่ในคณะ
วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ดังนั้นงานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ถือเป็น
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และข้อความต่างๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้า
ขอรับรองว่าไม่มีการคัดลอกหรือนำงานวิจัยของผู้อื่นมานำเสนอในชื่อของข้าพเจ้า

This thesis consists of research materials conducted at the Faculty of Engineering,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi and hence the copyright owner.
I hereby certify that the thesis does not contain any forms of plagiarism.

สุทธิตา วงษ์วิเชียร

(นางสาวสุทธิตา วงษ์วิเชียร)



หัวข้อวิทยานิพนธ์

การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการฟิโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวป์ร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล

Dye Decolorization by Photooxidation Process Using TiO₂ Nanotube Catalyst and Micro/Nanobubble Aeration

ชื่อ - นามสกุล

นางสาวสุทธิดา วงษ์วิเชียร

สาขาวิชา

วิศวกรรมโยธา


อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธรรมศักดิ์ โรจนวิรุฬห์, วศ.ด.

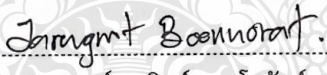
ปีการศึกษา


2564

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

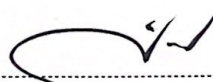

..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์กฤษยา สาริชีวิน, วศ.ด.)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์สัญญา สิริวิทยาปกรณ์, Ph.D.)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์จรุงวิทย์ บุญโนรัตน์, วศ.ด.)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธรรมศักดิ์ โรจนวิรุฬห์, วศ.ด.)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท


..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิวกร อ่างทอง, Ph.D.)
วันที่ 12 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2564

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวป์ร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล
ชื่อ -นามสกุล	นางสาวสุทธิดา วงษ์วีเชียร
สาขาวิชา	วิศวกรรมโยธา
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธรรมศักดิ์ โรจน์วิรุฬห์, วศ.ด.
ปีการศึกษา	2564

บทคัดย่อ

งานวิจัยครั้งนี้การศึกษาการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวป์ (TNTs) ร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล (MNBs) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมขึ้นด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันเตรียมจากแผ่นไทเทเนียม (Ti) ที่ความต่างศักย์ 50 V เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยอุปกรณ์ Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) เพื่อหาลักษณะของพื้นที่ผิว และ X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) ซึ่งสามารถระบุองค์ประกอบของธาตุใน TNTs ผลการวิเคราะห์พบว่า TNTs มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อนาโนและมีความลึกท่อนาโนอยู่ในช่วง 60-90 nm และพบธาตุหลักเป็น Ti ถึง 97.7% โดยผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า TNTs ที่เตรียมขึ้นมีองค์ประกอบเป็นไปตามที่ต้องการ

สำหรับการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs โดยใช้แหล่งกำเนิดแสง UVA ความเข้มแสง $1,604 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ สำหรับสีย้อม Indigo Carmine (IC) และ Reactive Black 5 (RB5) ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเท่ากับ 2, 4, 6, 8 และ 10 μM โดยมีการเปรียบเทียบกับ การทดลองในชุดควบคุม 7 ชุด ผลการศึกษาพบว่ากระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs สามารถบำบัดสีย้อม IC และ RB5 โดยมีประสิทธิภาพสูงสุด เท่ากับ $83.33 \pm 13.11\%$ และ 41.28 ± 10.73 ตามลำดับ

รวมทั้งใช้สมการจลนพลศาสตร์ของ Langmuir-Hinshelwood Model (L-H model) ในการหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน จากผลการศึกษาหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (k) ได้เท่ากับ 0.352 และ $0.472 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ สำหรับสีย้อม IC และ RB5 ตามลำดับ และค่าคงที่ในปฏิกิริยาคูดัดผิว (K) เท่ากับ $0.063 \mu\text{M}^{-1}$ และ $0.044 \mu\text{M}^{-1}$ สำหรับสีย้อม IC และ RB5 ตามลำดับ

คำสำคัญ : กระบวนการโฟโตคะตะลิสติก อินดิโกคาร์มีน รีแอคทีฟแบล็ค 5 แอนโนไดเซชัน

Thesis Title	Dye Decolorization by Photooxidation Process Using TiO ₂ Nanotube Catalyst and Micro/Nanobubble Aeration
Name - Surname	Miss Sutthida Wongwichian
Program	Civil Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Thammasak Rojviroon, D.Eng.
Academic Year	2021

ABSTRACT

This research investigated the dye decolorization by photooxidation process using TiO₂ nanotube catalyst (TNTs) and micro/nanobubble aeration (MNBs). TNTs were prepared by anodizing process from titanium sheet (Ti) with a voltage difference of 50 V for 1 hour. The physical characteristics of the prepared catalyst were analyzed by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) to characterize surface areas and X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), which could determine the elemental composition of TNTs. The analysis results indicated that the inner diameter and depths of nanotube were in the range of 60-90 nm, and the primary trace element Ti was 97.7%. The results showed that the prepared TNTs had the desired composition.

Regarding the investigation of the dye decolorization efficiency by photooxidation process using TNTs and MNBs aeration along with UVA light source at 1,604 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ for Indigo Carmine (IC) and Reactive Black 5 (RB5) at the initial dye concentrations of 2, 4, 6, 8, and 10 μM , and the comparison among seven controlled experiments, the study results exposed that the photooxidation process using TNT with MNBs treated IC and RB5 dyes with maximum efficiency of 83.33 \pm 13.11% and 41.28 \pm 10.73, respectively.

In addition, the Langmuir-Hinshelwood kinetic model (L-H model) was used to determine the rate constant of the dye decolorization by photooxidation process. The results of the photooxidation rate constant (k) was 0.352 and 0.472 $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ for IC and RB5 dyes, respectively. While the surface adsorption constant (K) was 0.063 and 0.044 μM^{-1} for IC and RB5 dyes, respectively.

Keywords: Photocatalytic, Indigo Carmine, Reactive Black 5, Anodization

กิตติกรรมประกาศ

ในการศึกษางานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณา และความอนุเคราะห์ของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธรรมศักดิ์ โรจน์วิรุฬห์ อาจารย์ที่ปรึกษา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรรธรณ โรจน์วิรุฬห์ ที่ได้กรุณาเสียสละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และให้ข้อเสนอแนะในการปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้ทำการศึกษาวิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.กุลยา สาริชีวิน ประธานกรรมการสอบ รวมถึงขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สัญญา สิริวิทยาปกรณ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จรุงวิทย์ บุญโนรัตน์ ที่ได้ให้ความกรุณาให้คำแนะนำและข้อเสนอที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย รวมทั้งเสียสละเวลาในการเป็นกรรมการสอบในการสอบครั้งนี้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ และมอบความดีทั้งหมดนี้ที่จะเกิดขึ้นเนื่องจากการนำผลงานวิจัยนี้ไปใช้ประโยชน์ให้แก่ คุณพ่อ คุณแม่ คุณยายหั่ว ญาติพี่น้อง และเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิจัยนี้ รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านที่ให้การสนับสนุนและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้ และผู้วิจัยขอขอบคุณสาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ พี่ก๊ิก พี่เบนซ์ บุคลากรเจ้าหน้าที่ของภาควิชาวิศวกรรมโยธาที่ให้ความช่วยเหลือในสิ่งต่างๆ จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี หากงานวิจัยนี้มีข้อผิดพลาด ขาดตกบกพร่อง หรือไม่สมบูรณ์ประการใด ผู้วิจัยขอกราบขออภัยมา ณ โอกาสนี้ด้วย

สุพธิดา วงษ์วิเชียร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(5)
สารบัญ.....	(6)
สารบัญตาราง.....	(8)
สารบัญรูป.....	(9)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	(11)
บทที่ 1 บทนำ.....	12
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	12
1.2 วัตถุประสงค์.....	13
1.3 ขอบเขต.....	13
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	13
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	14
2.2 กระบวนการสังเคราะห์ Nano-TiO ₂	16
2.3 กระบวนการแอนโนไดเซชัน (Anodization Process)	18
2.4 กระบวนการโฟโตออกซิเดชัน (Photooxidation Process)	21
2.5 ไมโคร/นาโนบับเบิล (Micro/Nanobubbles ; MNBs).....	24
2.6 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Physical Properties Testing)	28
2.7 สีย้อม.....	29
2.8 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน.....	32
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	34

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	36
3.1 วัสดุและอุปกรณ์.....	36
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	38
3.3 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของ TNTs.....	41
3.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ MNBs.....	41
3.5 ชุดควบคุม.....	42
3.6 การหาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน.....	42
3.7 การศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในการ บำบัดสีย้อม.....	44
บทที่ 4 ผลการดำเนินงาน.....	45
4.1 การวิเคราะห์หาลักษณะทางกายภาพของ TNTs.....	45
4.2 การวิเคราะห์หาลักษณะทางกายภาพของ MNBs.....	47
4.3 การศึกษาการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs.....	47
4.4 การศึกษาองค์ประกอบของสีย้อมที่ผ่านกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs.....	56
4.5 การศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs.....	59
บทที่ 5 ผลการดำเนินงาน.....	62
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	62
5.2 ข้อเสนอแนะที่ได้จากการวิจัย.....	62
บรรณานุกรม.....	65
ภาคผนวก.....	71
ภาคผนวก ก ภาพการทดลอง.....	72
ภาคผนวก ข อุปกรณ์การทดลอง.....	74
ภาคผนวก ค การเผยแพร่ผลงาน	79
ประวัติผู้เขียน	92

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	15
ตารางที่ 2.2 การสังเคราะห์ TiO ₂ ในรูปแบบต่าง ๆ.....	17
ตารางที่ 2.3 ประเภทและคุณสมบัติของสีย้อม.....	30
ตารางที่ 3.1 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs.....	41
ตารางที่ 3.2 ชุดทดลอง.....	42
ตารางที่ 4.1 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม IC ในชุดทดลองต่างๆ.....	50
ตารางที่ 4.2 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม RB5 ในชุดทดลองต่างๆ.....	51
ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันกับงานวิจัยอื่น.....	61



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	15
รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบในกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	18
รูปที่ 2.3 กลไกการก่อตัวของ TiO_2 แบบ Nanotubes.....	20
รูปที่ 2.4 ลักษณะอนุภาคจากกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	20
รูปที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน.....	23
รูปที่ 2.6 ฟองอากาศขนาดปกติกับ Micro/Nanobubbles ที่ลอยขึ้นสู่น้ำ.....	25
รูปที่ 2.7 โครงสร้างสี IC.....	31
รูปที่ 2.8 โครงสร้างสี RB5.....	32
รูปที่ 3.1 อุปกรณ์เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	37
รูปที่ 3.2 ชุดทดลอง Photooxidation Reactor.....	37
รูปที่ 3.3 วิธีการทำความสะอาดแผ่น Ti.....	39
รูปที่ 3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	40
รูปที่ 3.5 การวิเคราะห์หาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs.....	41
รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการหาประสิทธิภาพการบำบัดสี IC และ RB5 ด้วยกระบวนการ โฟโตออกซิเดชัน.....	43
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย 2 มิติของ TNTs ที่วิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ FE-SEM ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า.....	45
รูปที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 Nanotubes ที่วิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ XRF.....	46
รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของฟองอากาศขนาด MNBs.....	47
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับเวลาในชุดทดลองสำหรับสีย้อม IC.....	48
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับเวลาในชุดทดลองสำหรับสีย้อม RB5.....	48
รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม IC ที่เวลา 90 นาที ในชุดการทดลอง ต่างๆ.....	52
รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม RB5 เวลา 90 นาที ในชุดการทดลอง ต่างๆ.....	52
รูปที่ 4.8 ความเข้มข้นของสีย้อม IC เมื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐาน.....	55
รูปที่ 4.9 ความเข้มข้นของสีย้อม RB5 เมื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐาน.....	55

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนโครงสร้างของสีย้อม IC โดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน ตลอดระยะเวลา 90 นาที.....	57
รูปที่ 4.11 การเปลี่ยนโครงสร้างของสีย้อม RB5 โดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน ตลอดระยะเวลา 90 นาที.....	58
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสีในน้ำสีย้อม IC..	60
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสีในน้ำสีย้อม RB5...	60
รูปที่ ก.1 การบำบัดสีย้อม IC ที่ความเข้มข้น 2 μM เมื่อเวลาผ่านไป 90 min.....	73
รูปที่ ก.2 การบำบัดสีย้อม RB5 ที่ความเข้มข้น 2 μM เมื่อเวลาผ่านไป 90 min.....	73
รูปที่ ข.1 แผ่น Ti.....	75
รูปที่ ข.2 แหล่งจ่ายไฟ.....	75
รูปที่ ข.3 ชุดทดลอง Photooxidation Reactor.....	76
รูปที่ ข.4 อุปกรณ์ Nanobubbles Testing (Nanosight NS300).....	77
รูปที่ ข.5 เครื่อง FE-SEM.....	77
รูปที่ ข.6 เครื่อง XRF.....	78
รูปที่ ข.7 เครื่อง GC-MS.....	78

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

Ti^{4+}	ไทเทเนียมไอออน
O^{2-}	ออกซิเจนไอออน
OH^-	ไฮดรอกไซด์ไอออน
F^-	ฟลูออไรด์ไอออน
E_g	แถบพลังงาน (energy gap)
$h\nu$	พลังงานแสง
e^-_{cb}	อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า
h^+_{vb}	โฮลที่แถบวาเลนซ์
O^-	ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (oxide ion radicals)
$\bullet O_2^-$	ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (superoxide ion radicals)
$\bullet OH$	ไฮดรอกซิลเรดิคัล
$\bullet OH_2$	เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล
H_2O_2	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
H^+	โปรตอน
O_2	ออกซิเจน
UVA	รังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งยังมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาและนำมาประยุกต์เพื่อตอบสนองความต้องการในหลายวงการอย่างกว้างขวาง เช่น การแพทย์ วิศวกรรม เกษตรกรรม และเทคโนโลยีชีวภาพ เป็นต้น ทั้งนี้การประยุกต์ใช้นาโนเทคโนโลยีในส่วนของงานทางด้านวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมซึ่งมีการใช้งานที่มีความหลากหลาย อาทิเช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับนาโนในรูปแบบของนาโนทิวป์ (Nanotubes) ผงนาโน (Nanopowder) และ นาโนฟิล์ม (Nanofilm) เป็นต้น ทั้งนี้เทคโนโลยีในการบำบัดมลพิษทางน้ำ ทางอากาศ การกำจัดกลิ่นหรือแม้กระทั่งการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียได้มีการประยุกต์ใช้กระบวนการบำบัดขั้นสูงที่มีมุ่งเน้นการประยุกต์ใช้นาโนเทคโนโลยีร่วมกัน [1-3]

กระบวนการโฟโตออกซิเดชันเป็นกระบวนการบำบัดขั้นสูงที่มีการพัฒนาโดยมีการประยุกต์ใช้นาโนเทคโนโลยีโดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสง ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในกระบวนการดังกล่าว โดยมุ่งเน้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติที่ดีโดยมีพื้นที่ผิวเฉพาะในการเกิดปฏิกิริยาสูง ช่องว่างพลังงานที่แคบสามารถดูดกลืนแสง และการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ดี มีความสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ มีความคงทนต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในส่วนของงานวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการดังกล่าวได้มีความพยายามเพิ่มศักยภาพให้กับกระบวนการไม่ว่าจะเป็นในส่วนของเทคนิคในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ ได้แก่ โซลเจล (Sol-gel) การเคลือบผิวด้วยไอทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และแอนโนไดเซชัน (Anodization) [4-5] เพื่อประโยชน์ในการนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพ

สำหรับงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในรูปแบบของนาโนทิวป์ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบนาโนทิวป์ คือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันได้มากกว่า

แบบผลและแบบผลึก ทำให้สามารถกระตุ้นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนบนพื้นผิวได้มาก รวมทั้งช่วยดูดซับสีย้อมบนพื้นผิวของ TiO_2 ได้ ซึ่งเตรียมได้โดยกระบวนการแอนโนไดเซชัน และมีการประยุกต์ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงร่วมกับการเติมอากาศที่มีอนุภาคขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล (Micro/Nanobubbles, MNBs) ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันเพื่อทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม 2 ชนิด ได้แก่ Indigo Carmine (IC) และ Reactive Black 5 (RB5) รวมทั้งศึกษาจลนพลศาสตร์ของการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสง TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Nanotubes (TNTs)
- 1.2.2 ทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดสีด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสงที่เตรียมขึ้นร่วมกับการเติมอากาศที่มีอนุภาคขนาด Micro/Nanobubbles (MNBs)
- 1.2.3 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในการบำบัดสีย้อม

1.3 ขอบเขต

- 1.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสงด้วยแผ่น Ti ขนาด $3 \times 4 \text{ cm}^2$
- 1.3.2 เตรียม TNTs ด้วยวิธีแอนโนไดเซชัน
- 1.3.3 สีที่ใช้ทดสอบ คือ IC และ RB5
- 1.3.4 เติมอากาศที่มีอนุภาคขนาด MNBs

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs
- 1.4.2 ข้อมูลประสิทธิภาพในการกำจัดสีด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ร่วมกับการเติมอากาศ MNBs
- 1.4.3 ข้อมูลโครงสร้างโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงโดยการย่อยสลายด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ [6]

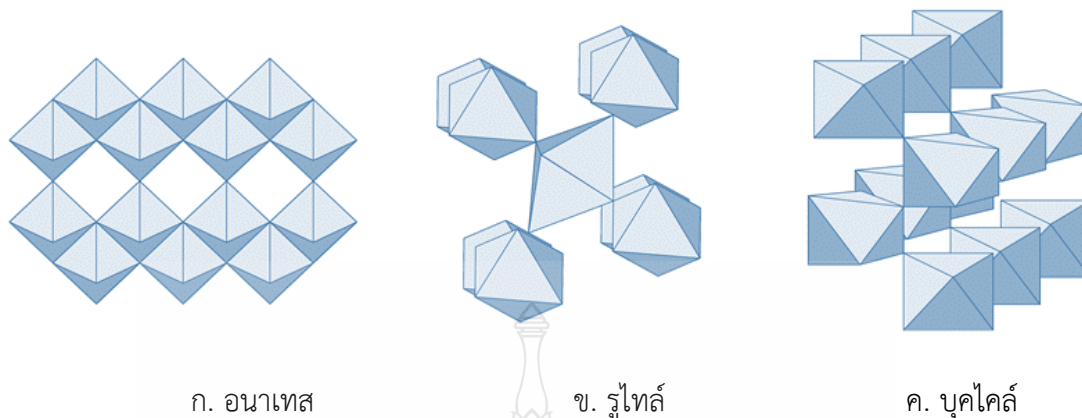
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมซึ่งอยู่ในหมู่โลหะทรานซิชัน เป็นสารที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เพราะมีความเสถียรภาพสูง ราคาไม่แพง ไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีที่ผิวรวมทั้งมีความคงทนต่อการเกิดปฏิกิริยาในรูปแบบต่างๆ จึงเหมาะแก่การนำมาทำตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายรูปแบบมากมาย ไทเทเนียมไดออกไซด์มีการค้นพบมานานมากแล้ว และลักษณะโดยทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีหลายรูปแบบ เช่น แบบเส้นใย แบบผง แบบแผ่น และแบบแท่ง เป็นต้น ได้มาจากแร่ธาตุ limonite หรือ leucocene โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถแบ่งได้ 3 แบบได้แก่

- อนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (Tetragonal) จะค่อนข้างมีความเสถียรภาพสูงที่อุณหภูมิต่างๆ ส่วนมากจะใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน โดยปกติแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอนาเทสจะถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในช่วงแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นแสงประมาณ 385 nm และมีค่าแถบพลังงาน 3.2 eV

- รูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (Tetragonal) จะค่อนข้างมีความเสถียรสูงที่อุณหภูมิสูงๆ ส่วนมากจะนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมในรูปแบบต่างๆ มากมายหลายรูปแบบ

- บรูคไคท์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) เป็นชนิดที่พบได้น้อยในธรรมชาติ จึงไม่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้ในหลายด้าน เช่น การบำบัดน้ำเสีย และบำบัดมลพิษ เป็นต้น โดยไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะและคุณสมบัติ แสดงดังรูปที่ 2.1 และตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ [7-8]

คุณสมบัติ	Anatase	Rutile	Brookite
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Molecular weight (g/mol)	79.88	79.88	79.88
Melting point (°C)	1,825	1,825	1,843
Boiling point (°C)	2,500-300	2,500-300	
Specific gravity	3.9	4.0	4.08 to 4.18
Light absorption (nm)	$\lambda \leq 385 \text{ nm}$	$\lambda \leq 415 \text{ nm}$	
Density (g/cm ³)	3.79	4.13	3.99
Lattice constants (Å)	a = 3.784 c = 9.515	a = 4.5936 c = 2.9587	a = 9.184 b = 2.5447 c = 5.154
Ti-O bond length (Å)	1.937 (4) 1.965 (2)	1.949 (4) 1.980 (2)	1.87-2.04

2.2 กระบวนการสังเคราะห์ Nano-TiO₂

วัสดุนาโนที่ได้รับความนิยมอย่างมากในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดระดับนาโนสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ด้านวิศวกรรม ด้านการแพทย์ ด้านอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น วัสดุนาโนจะจัดอยู่ในรูปแบบของผลึกนาโนและอนุภาคนาโน ที่มีขนาดอยู่ประมาณ 100 nm แต่อนุภาคนาโนจะมีขนาดต่ำกว่า 100 nm สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ในรูปแบบของวัสดุนาโนในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว เช่น ขนาดอนุภาค รูปร่างของอนุภาค รวมทั้งพื้นที่ผิวที่จะเกิดปฏิกิริยา โดยลักษณะของวัสดุนาโนที่ผ่านการสังเคราะห์จะอยู่ในรูปแบบของอนุภาคนาโน (Nanoparticle) เส้นใยนาโน (Nanofiber) แท่งนาโน (Nanorods) และท่อนาโน (Nanotube) ทั้งนี้ กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 4 ประเภทหลักๆ คือ

1. ของแข็ง (Solid)
2. ของเหลว (Liquid)
3. ไอรระเหย (Vapor)
4. แบบผสม (Combined)

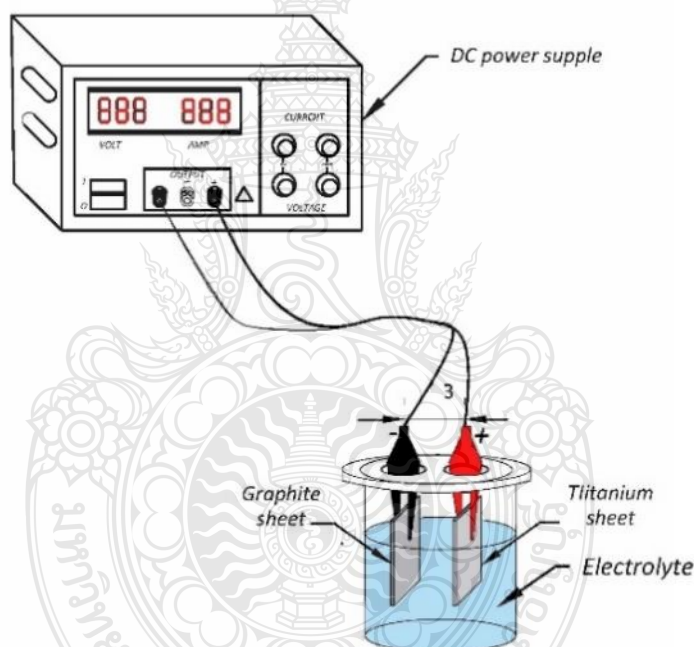
ดังนั้นจึงใช้วิธีต่างๆ เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันหรือเพื่อใช้งานอื่น ๆ ที่น่าสนใจ ในการสังเคราะห์ TiO₂ นั้นมีงานวิจัยหลากหลายที่พยายามจะสังเคราะห์ TiO₂ ในเทคนิควิธีต่างๆ ซึ่งในแต่ละวิธีนั้นทำให้ได้ลักษณะโครงสร้าง ขนาดอนุภาค คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบวิธีการที่แตกต่างกัน เช่น วิธี Chemical Vapor Deposition (CVD), วิธี Sol-gel, วิธี anodization, วิธี Hydrothermal และวิธี Electrophoretic deposition (EPD) เป็นต้น [7-10] ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การสังเคราะห์ TiO₂ ในรูปแบบต่างๆ

วิธีการเตรียม	ชนิดของอนุภาค	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาค	อ้างอิง
CVD	Thin film	-	1.5 nm	[11]
CVD	Thin film	287-362	1.3 μm	[12]
CVD	Thin film	350-450	1.2 nm	[13]
EPD	Thin film	-	95±2.0 μm	[14]
Sol-gel	Thin film	25	4 nm	[15]
Sol-gel	TiO ₂ powder	100-300	3-5 μm	[16]
		400-500	1 μm	
		600	20 nm	
Hydrothermal	Nanoparticles	300-600	6.6-24.2 nm	[17]
Hydrothermal	Nanotubes	200	L = 24 nm	[18]
			D = 4 nm	
Anodization	Nanotubes	-	L = 200-500 nm	[19]
			D = 10-100 nm	
	Nanotubes	-	L = 0.5-2.4 nm	
			D = 100 nm	
	Nanotubes	-	L = 5-1000 μm	
Anodization	Nanotubes	-	D = 100 nm	[12]
			L = 30 μm	
			D = 10 nm	
			L = 2-10 μm	
			D = 100 nm	
Anodization	Nanotubes	-	D = 80 nm	[12]

2.3 กระบวนการแอโนไดเซชัน (Anodization Process)

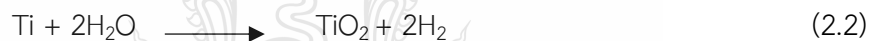
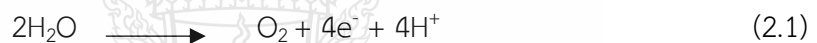
กระบวนการแอโนไดเซชันเป็นกระบวนการอย่างหนึ่งในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยจะมีลักษณะที่ท่อนาโน ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการไฟฟ้าเคมี ที่เกิดขึ้นบนผิวของโลหะ (Ti) โดยการทำให้เกิดออกไซด์ที่บริเวณพื้นผิวของโลหะ ทั้งนี้ผิวของโลหะเกิดการกัดกร่อนจนเกิดเป็นรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ซึ่งทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มมากขึ้น โดยขั้นตอนเริ่มจากต่อแผ่นไทเทเนียม (Ti) เข้ากับขั้วบวก (Anode) และแผ่นแกรไฟต์ (Graphite) ต่อเข้ากับขั้วลบ (Cathode) ของแหล่งจ่ายไฟฟ้า (DC Power Supply) จุ่มลงไปนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) [7-10] ดังรูปที่ 2.2

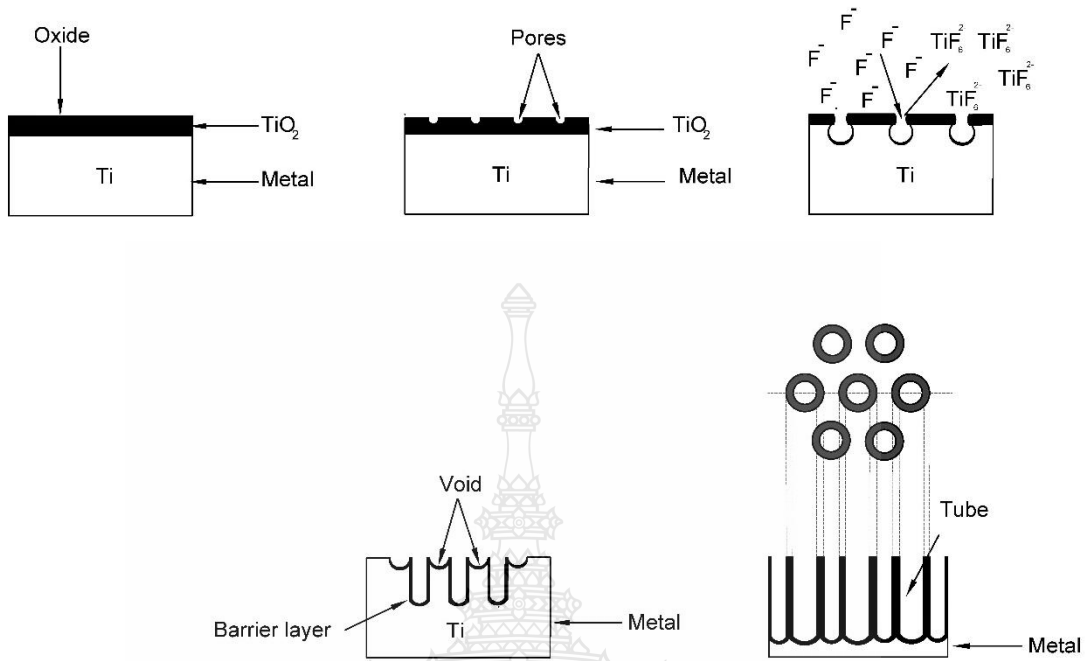


รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบในกระบวนการแอโนไดเซชัน

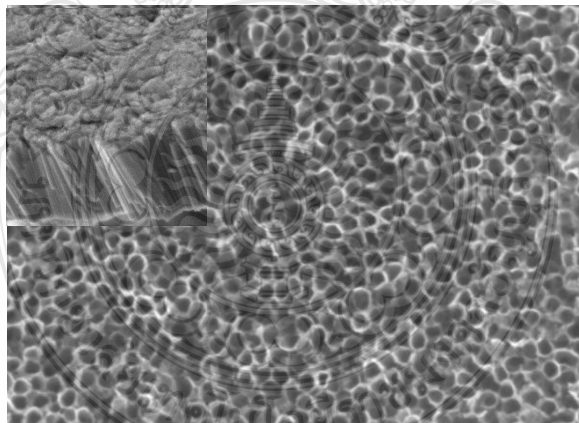
เมื่อจุ่มขั้วทั้งสองลงไปนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้วจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไป จะส่งผลให้อิเล็กตรอนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (สารละลายที่ประกอบด้วยฟลูออไรด์ไอออน (F⁻) เป็นส่วนประกอบ) จะเข้าไปจับกับแผ่น Ti ที่ขั้วบวก ทำให้เกิดเป็นชั้นออกไซด์ที่ผิวของโลหะ เนื่องจากโลหะ (Ti) ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนให้ให้เกิดเป็น TiO₂

กลไกการก่อตัวของท่อนาโนบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการแอโนไดเซชันเริ่มด้วยการก่อตัวของออกไซด์ที่ผิวโลหะไทเทเนียมทำปฏิกิริยากันจนทำให้เกิดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พื้นผิวของโลหะ อันเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) กับออกซิเจนไอออน (O^{2-}) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) โดยเริ่มต้นจากก่อตัวของชั้นออกไซด์ก่อน เนื่องจากแรงขับเคลื่อนของความต่างศักย์ไฟฟ้า ดังสมการที่ 2.1-2.2 หลังจากนั้นจะเกิดเป็นรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรเกิดขึ้นบนชั้นออกไซด์ จากการกัดกร่อนด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบของฟลูออไรด์ไอออน อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกัดกร่อนจะสลายตัวออกมารวมกับฟลูออไรด์ไอออนในน้ำ (TiF_6^{2-}) กระบวนการดังกล่าวจะดำเนินไปอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งรูพรุนบนพื้นผิว TiO_2 ที่มีขนาดเล็กนี้จะขยายขนาดของรูพรุนให้ใหญ่ขึ้น มีความลึกและความหนาเพิ่มขึ้น เกิดกระจายทั่วทั้งผิวของโลหะไทเทเนียมดังสมการที่ 2.3 รูปที่ 2.3 ซึ่งลักษณะท่อนาโนที่เกิดจากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการดังกล่าว แสดงดังรูปที่ 2.4 [20-22]





รูปที่ 2.3 กลไกการก่อตัวของ TiO_2 แบบ Nanotubes



รูปที่ 2.4 ลักษณะอนุภาคจากกระบวนการแอนโนไดเซชัน

2.4 กระบวนการโฟโตออกซิเดชัน (Photooxidation Process) [23-25]

กระบวนการโฟโตออกซิเดชันจะเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการบำบัดสารปนเปื้อน เช่น สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ให้มีความสะอาดพอที่จะสามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำได้ โดยกระบวนการดังกล่าวเกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ร่วมกับการใช้แสงที่มีพลังงานมากกว่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยองค์ประกอบ 2 ส่วน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา และพลังงานแสง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนมากก็เป็นสารจำพวกกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เพราะสารที่กระตุ้นให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้รวดเร็ว พลังงานในการฉายแสงยังสามารถช่วยกำจัดสารพิษ และยังสามารถทำปฏิกิริยาร่วมกับสารเคมีต่างๆ ได้อีกด้วย และยังสามารถที่จะดูดซับพวกสารปนเปื้อน การฉายแสงจะทำให้สารปนเปื้อนย่อยสลายลงได้ ลดความเป็นพิษลง สามารถคำนวณพลังงานแสงได้จากสมการที่ 2.4

$$C = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

โดยที่ C = พลังงานควอนตัม (Quantum Energy, J)

h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant, 6.625×10^{-34} J.s⁻¹)

v = ความถี่ของคลื่นแสง (Hz, s)

c = ความเร็วของคลื่นแสง (2.997×10^8 m.s⁻¹)

λ = ความยาวคลื่นแสง (nm)

c = ความเร็วของคลื่นแสง (2.997×10^8 m.s⁻¹)

กระบวนการโฟโตออกซิเดชันจะมีพลังงานจากรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet Radiation) เป็นรังสีที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่ามีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 100-400 nm ความยาวคลื่นทั้งหมด 3 ช่วง คือ

คลื่นยาว (Long Wave UV, UVA) มีความยาวคลื่น เท่ากับ 400-315 nm

คลื่นกลาง (Middle Wave UV, UVB) มีความยาวคลื่น เท่ากับ 315-280 nm

คลื่นสั้น (Short Wave UV, UVC) มีความยาวคลื่น เท่ากับ 280-100 nm

2.4.1 ชนิดตัวเร่งของปฏิกิริยาด้วยแสงแบ่งออกเป็น 2 ประเภท

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) การบำบัดสารมลพิษที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะที่แตกต่างกัน เช่น การบำบัดของแข็งกับของเหลว การย่อยสลายสารอินทรีย์ เป็นต้น

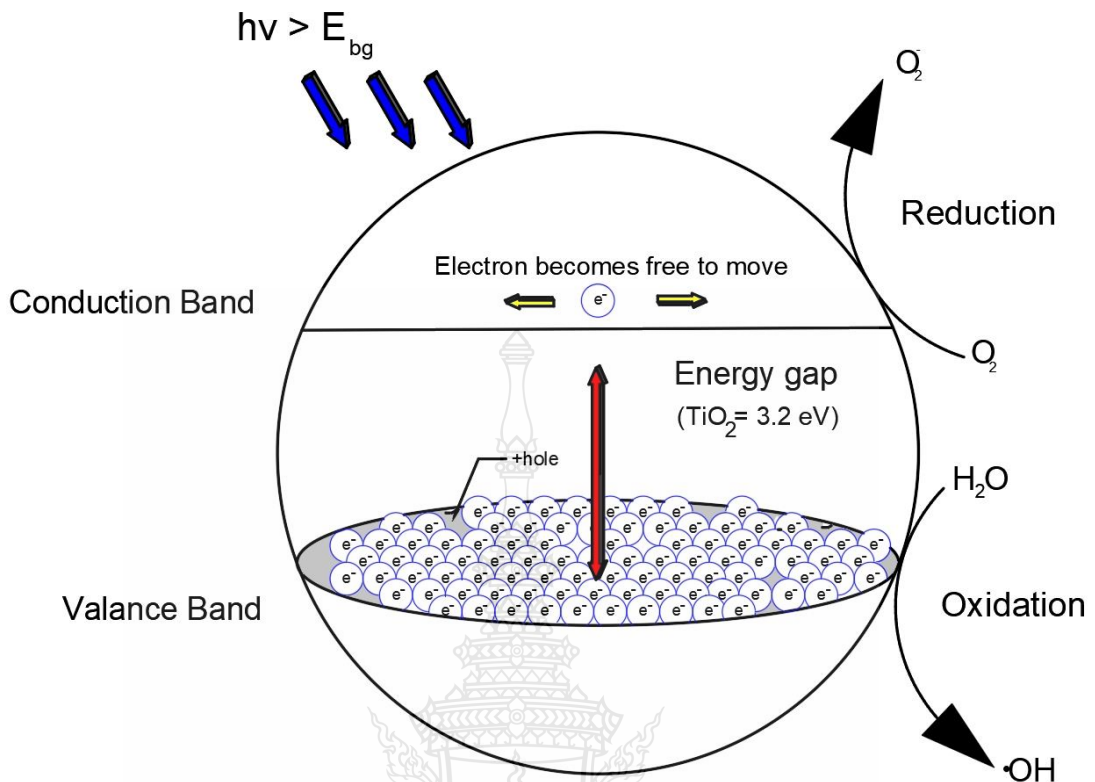
2) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) การบำบัดสารมลพิษที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะเดียวกัน เช่น การบำบัดของเหลวกับของเหลว การย่อยสลายสารอินทรีย์ เป็นต้น

2.4.2 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

การดูดซับจะเกิดที่ชั้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่โมเลกุลหรือคอลลอยด์ของสารปนเปื้อนที่อยู่ในรูปของก๊าซหรือของเหลวให้มาดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่ง พื้นผิวบริเวณที่ถูกที่เกาะจับด้วยสารปนเปื้อนจะเรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) โมเลกุลและคอลลอยด์ เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbant) ส่วนการดูดซับและตัวถูกดูดซับจะเกิดขึ้นจากแรงทางกายภาพ เช่น แรงทางไฟฟ้า และแรงแวนเดอร์วาลส์ เป็นต้น ในการใช้แสงเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการดูดซับจากแสงเคมี

2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน ได้แก่ TiO_2 , WO_3 , ZnO , CdS และ ZnS เป็นต้น ซึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีแถบวาเลนซ์ (Valance Band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction Band) โดยที่ Valance Band จะมีพลังงานอิเล็กตรอนที่สูง ส่วน Conduction Band จะไม่มีพลังงานอิเล็กตรอนโดยทั้ง 2 แถบนี้จะอยู่ฝั่งต่างกันและจะไม่ติดกัน ช่องว่างบริเวณตรงกลางเรียกว่า Band Gap ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวกลางนั้นๆ ทั้งนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 2.5



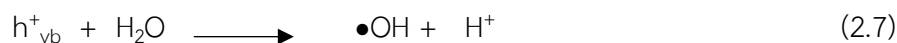
รูปที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตออกซิเดชันหลัก คือ ความเข้มแสง และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการโฟโตออกซิเดชันจะเกิดขึ้นจากการฉายแสง ($h\nu$) ซึ่งมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Energy Band Gap, E_{bg}) อิเล็กตรอนบน Valence Band จะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยัง Conduction Band (e^-_{cb}) จะทำให้ Valence Band เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอนเรียกว่า โฮล (Hole, h^+_{vb}) ซึ่งจะอยู่กระจายอยู่รอบสารกึ่งตัวนำ จึงแสดงในสมการที่ 2.5



โดยที่ให้ช่องว่างของอิเล็กตรอนเรียกว่า h^+_{vb} ที่แถบ Valence Band จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ (H_2O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\bullet OH$) และโปรตอนแสดงในสมการที่ 2.6 และ 2.7 ซึ่งจะเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล สามารถบำบัดสารอินทรีย์ได้โดยตรง



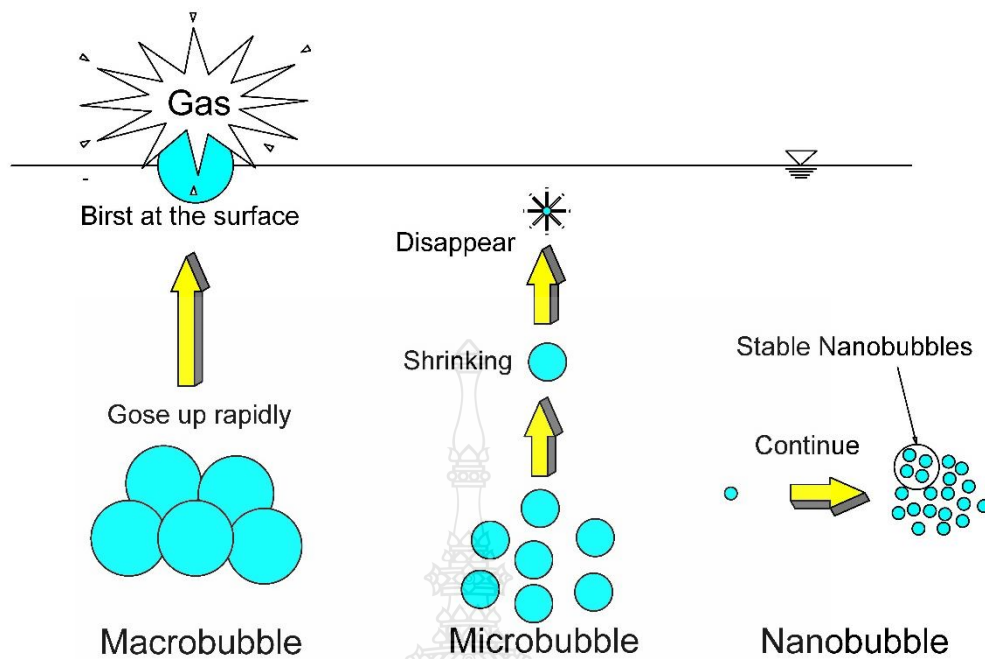


ในส่วนของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยัง Conduction Band จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) โดยอิเล็กตรอนทำการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนกันทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจนที่ถูกดูดติดผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (O_2) ออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้เป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (Super Oxide Ion Radicals, $\bullet O_2^-$) แสดงในสมการที่ 2.8



2.5 ไมโคร/นาโนบับเบิล (Micro/Nanobubbles ; MNBs)

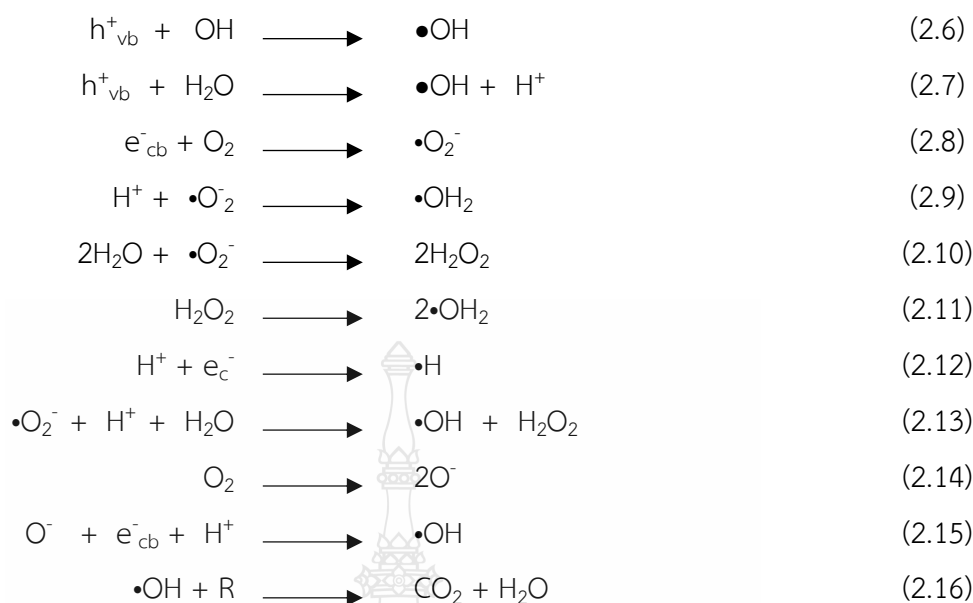
ไมโคร/นาโนบับเบิล (MNBs) คือเป็นเทคโนโลยีฟองอากาศ สำหรับน้ำที่มีการเติม MNBs จะมีลักษณะคล้ายสีของนมและค่อยๆ ลอยขึ้นสู่ผิวน้ำ ซึ่งอนุภาคที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ Macrobubbles, Microbubbles และ Nanobubbles ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคดังกล่าว คือ $100 \mu m - 2 mm$, $1 \mu m - 100 \mu m$ และ $<1 \mu m$ ตามลำดับ ซึ่งอนุภาคในระดับ Micro และ Nanobubbles นอกจากจะมีขนาดเล็กแล้วยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะจำนวนมาก มีศักยภาพในการคงตัวในน้ำเป็นเวลานานกว่าฟองอากาศโดยทั่วไปเป็นเวลาหลายเดือน มีประสิทธิภาพในการถ่ายเทออกซิเจนสูงไม่รวมตัวกันเป็นฟองขนาดใหญ่ ทำให้สามารถละลายหรือแทรกตัวในตัวกลางที่เป็นของเหลว เช่น น้ำ ได้มากกว่าสภาวะปกติหลายเท่าตัว และทำให้มีแรงลอยตัวต่ำ จึงทำให้เกิดการลอยตัวขึ้นสู่ผิวน้ำช้ากว่าฟองอากาศทั่วไป ดังรูปที่ 2.6 เมื่อทดสอบด้วยการใช้แสงเลเซอร์ยิงผ่านในน้ำที่มี MNBs จะมองเห็นฟองอากาศอนุภาคนาโนเป็นฟองอากาศขนาดเล็กมากผ่านลำแสงลอยอยู่ใต้อผิวน้ำ ส่วนฟองอากาศที่เป็นขนาดไมโครลักษณะคล้ายฟองนมจะลอยขึ้นสู่ผิวน้ำ เมื่อยิงแสงเลเซอร์ลำแสงไม่สามารถส่องผ่านฟองอากาศขนาดทั่วไปได้ ลำแสงปะทะกับอนุภาคจึงเกิดการกระเจิงของแสง ทำให้ไม่สามารถเห็นเป็นลำแสงได้ [26-29] คุณลักษณะเหล่านี้ทำให้ MNBs มีประสิทธิภาพมากกว่าฟองอากาศทั่วไปในการกำจัดสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมได้



รูปที่ 2.6 เปรียบเทียบฟองอากาศขนาดปกติกับ Micro/Nanobubbles ที่ลอยขึ้นสู่น้ำ

2.5.1 กระบวนการโฟโตออกซิเดชันร่วมกับ MNBs

สำหรับกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน เกิดจากมีการที่แสง UVA ที่ส่องผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อิเล็กตรอนจาก Valance Band ถูกกระตุ้นไปยัง Conduction Band ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็น $\cdot\text{OH}$ และ $\cdot\text{O}_2^-$ [31] ตามสมการที่ 2.6-2.8 เกิดเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ ดังสมการที่ 2.9-2.13 ซึ่งเป็นตัว Strong oxidizing agent สามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์และสลายสารปนเปื้อนรวมทั้งสามารถเข้าสลายพันธะของสีได้ การประยุกต์ใช้ MNBs ในกระบวนการออกซิเดชันชั้นสูงกำลังได้รับความนิยมนอย่างมากเนื่องจากการเติมออกซิเจนที่ปริมาณมาก ทำให้ออกซิเจนละลายน้ำ (DO) สูง ส่งผลให้โอกาสเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนแล้วเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ $\cdot\text{O}_2^-$ ในปริมาณมาก ทั้งยังผลิตอนุมูลออกซิเจนโดยการสลายตัวของ O_2 เป็น O^- ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ e^-_{cb} และ h^+_{vb} เกิดเป็น $\cdot\text{OH}$ ดังสมการที่ 2.14-2.15 ดังนั้น MNBs จึงช่วยเพิ่มโอกาสให้ปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันเกิดได้ดีขึ้นเนื่องจากส่งเสริมให้เกิดสารกลุ่มที่เป็นออกซิเจนที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Reactive oxygen species (ROSs)) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นตัวออกซิไดซิงเอเจนต์ที่มีความรุนแรง ได้แก่ $\cdot\text{O}_2^-$, H_2O_2 และ $\cdot\text{OH}$ [32] เกิดขึ้นได้ในปริมาณที่มากกว่าเดิม ซึ่งตัว Strong oxidizing agent มีความรุนแรงสามารถเกิดปฏิกิริยารุนแรงกับสารปนเปื้อนและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เป็น CO_2 และ H_2O ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยสมบูรณ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.6-2.16



2.5.2 การนำ Micro/Nanobubbles มาประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ

2.5.2.1 ด้านเกษตรกรรม เพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ (Aquaculture)

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำหลายแห่งได้มีการนำ MNBs เข้ามาช่วยบำบัดและการดูแลคุณภาพของน้ำที่ใช้ในการเพาะเลี้ยงกุ้งและสัตว์น้ำชนิดอื่นๆ ซึ่งเป็นการเพิ่มคุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ อีกทั้งยังสามารถลดค่าใช้จ่ายในการ ทั้งนี้มหาวิทยาลัยแห่งชาติเกาหลีใต้ได้ทำการศึกษาการเลี้ยงปลาในระบบหมุนเวียนโดยใช้ MNBs เข้าไปช่วยในระบบ (Microbubble for Aquaculture Water Reuse System, Seoul National University) นอกจากนี้ในประเทศญี่ปุ่นได้ทดลองการใช้เทคโนโลยีข้างต้นมาใช้ในการเพาะเลี้ยงหอยนางรมและหอยมุก พบว่าหอยนางรมที่ใช้ระบบ MNBs มีอัตราการเจริญเติบโตดีกว่าการเลี้ยงแบบเดิม กรณีของการเลี้ยงหอยมุก พบว่าหอยมุกที่เลี้ยงด้วยระบบ MNBs จะให้ผลผลิตที่ดีกว่าการเลี้ยงระบบปกติเป็นผลมาจากการเพิ่มค่า Dissolved Oxygen (DO) และผลของประจุลบของ MNBs

2.5.2.2 การรักษาสสิ่งแวดล้อม (Environmental)

การประยุกต์ใช้ MNBs ในด้านสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะเรื่องการบำบัดน้ำเสีย ด้วยจุดเด่นในการเพิ่มประสิทธิภาพความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายน้ำ (DO) เมื่อเติม MNBs ลงไปในน้ำเพื่อเพิ่มออกซิเจนให้กับระบบ ตัวฟองอากาศขนาดปกติจะอยู่ในน้ำได้เพียงไม่กี่นาที แต่ MNBs

สามารถอยู่ในน้ำได้เป็นเวลาหลายวัน และมีความเสถียรสูง ดังนั้นจึงทำให้มี DO ในน้ำในปริมาณที่มากกว่าปกติและคงอยู่เป็นเวลานาน อีกทั้งยังมีความสามารถในการสร้างอนุมูลอิสระที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ เช่น ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot\text{OH}$) เมื่อ MNBs เกิดการยุบตัวจะเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ส่วนต่อระหว่างก๊าซและของเหลวทำให้พลังงานของไอออนบวกและไอออนลบที่มีความเข้มข้นสูงซึ่งสะสมอยู่ที่ส่วนต่อระหว่างก๊าซและของเหลวถูกปล่อยออกมา จึงทำให้เกิด $\cdot\text{OH}$ เป็นจำนวนมาก $\cdot\text{OH}$ ที่รุนแรงจะช่วยในการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำและน้ำเสีย โดยที่สารอินทรีย์จะถูกออกซิไดซ์และย่อยสลาย รวมทั้งมีความสามารถในการฆ่าเชื้อโรคที่ดี [27,30] นอกจากนี้การประยุกต์ใช้เทคโนโลยี Micro/Nanobubbles ร่วมกับกระบวนการโฟโตออกซิเดชันสามารถกำจัดสีในน้ำเสียได้ เนื่องจากประสิทธิภาพในการละลายของอากาศ โดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันจำเป็นต้องใช้ออกซิเจนในการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสีได้

2.5.2.3 สุขภาพและความงาม (Health & Beauty)

การประยุกต์ใช้ MNBs ในด้านสุขภาพและความงาม มีการนำไปผลิตเครื่องดื่มอุดมไปด้วยออกซิเจน (Oxygen enriched drinking water) ออกจำหน่ายในทวีปอเมริกา ยุโรป และเอเชีย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศญี่ปุ่น ด้วยคุณสมบัติในการเพิ่มการละลายของออกซิเจนในน้ำได้มากกว่าและความคงตัว (Stable) ของออกซิเจนในน้ำ ทำให้น้ำอุดมไปด้วยออกซิเจนที่ผลิตด้วย Nanobubbles มีความแตกต่างจากขบวนการผลิตแบบเดิม (ลดอุณหภูมิและเพิ่มความดัน) ที่เมื่อเปิดขวดจะมีฟองก๊าซผุดขึ้นมา เช่น น้ำโซดาและน้ำอัดลม แต่ถ้าเป็นการผลิตด้วยระบบ MNBs จะไม่มีฟองก๊าซลอยขึ้นมา แต่ก๊าซทั้งหมดจะละลายอยู่ในน้ำ ซึ่งสามารถตรวจวัดค่าด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า Dissolved Oxygen Meter /DO meter

2.5.3 การวิเคราะห์อนุภาคของ Micro/Nanobubbles

การวิเคราะห์อนุภาคของ Micro/Nanobubbles สามารถวิเคราะห์ได้โดยการใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบเลเซอร์ส่องสว่าง (Laser-illuminated optical microscopic technique) เป็นการวัดขนาดและการกระจายตัวของ Micro/Nanobubbles จากการกระเจิงแสงที่ตกกระทบลงบนตัวฟองอากาศ

2.6 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Physical Properties Testing)

โดยทั่วไปการทดสอบลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 Nanotubes นั้นทำได้โดยการหาลักษณะโครงสร้าง ลักษณะพื้นผิวของผลึก ปริมาณของธาตุ ขนาดของท่อนาโน เป็นต้น

2.6.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) [33]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) เป็นกล้องที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและธาตุ มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างของอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับจุลภาค เนื่องจากเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยาย 10-30,000 เท่า โดยไม่จำกัดความลึกที่วัดได้ทำให้สามารถวิเคราะห์ลักษณะถึงขนาดไมโครและนาโนได้ และเมื่อเปรียบเทียบกับ Scanning Electron Microscopy (SEM) FE-SEM ได้ภาพที่ดีกว่า SEM ถึง 3 เท่า ทั้งนี้อุปกรณ์ดังกล่าวยังสามารถตรวจวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุ โดยจะทำงานร่วมกับอุปกรณ์ Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ชนิดของธาตุ ปริมาณ และการกระจายตัวขององค์ประกอบธาตุของวัสดุหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษาได้ ข้อดีของ FE-SEM คือ 1. สามารถตรวจสอบจุดปนเปื้อนในพื้นที่ขนาดเล็กเมื่อทำงานร่วมกับ Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) 2. ไม่จำเป็นต้องวางบนวัสดุที่เป็นฉนวน

หลักการการทำงานของ FE-SEM

ส่วนประกอบหลักของ FE-SEM จะประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนหรือ Electron gun ทำหน้าที่กระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังคอลัมน์ จากนั้นอิเล็กตรอนจะผ่าน Condenser lens เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก โดยมี Objective lens ทำหน้าที่ให้ลำอิเล็กตรอนตกไปบนพื้นผิวของวัสดุจากนั้นสัญญาณอิเล็กตรอนจำถูกบันทึกและนำไปสร้างเป็นภาพต่อไป ทั้งนี้ยังมีการปล่อยรังสีแคโทดในอิเล็กตรอนของ FE-SEM ให้คานที่แคบกว่ามีพลังงานต่ำและมีพลังงานอิเล็กตรอนสูง เป็นผลให้ความละเอียดเชิงพื้นที่ที่ดีขึ้น และลดความเสียหายของตัวอย่าง

2.6.2 X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) [34]

XRF เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในวัสดุ โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X ray) ของแต่ละธาตุ ซึ่งปล่อยออกมาจากอะตอมที่สภาวะถูกกระตุ้น ลักษณะการทำงานเป็นแบบ Sequential Type Spectrometry โดยใช้ผลึก (Analyzer Crystal) กระจายความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ซึ่งเครื่องมือชนิดนี้สามารถ

วิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ ใช้ได้กับงานวิจัยในหลายสาขา เช่น สิ่งแวดล้อม, ทางการแพทย์, วัสดุศาสตร์ และในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ เป็นต้น เครื่อง XRF แม้ว่าจะสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ในหลายรูปแบบ แต่ตัวอย่างที่เหมาะสมที่สุด ก็คือ ตัวอย่างที่อยู่ในรูปของแข็ง และสามารถทนต่อสภาพ Low Pressure หรือ Vacuum ข้อดีของเครื่อง XRF เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่นๆ ก็คือ เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (ยกเว้นกรณีที่ต้องบดตัวอย่างเพื่อขึ้นรูปเป็นเม็ด) และให้ผลการทดสอบที่รวดเร็ว และไม่จำเป็นต้องใช้ Standard ในการทดสอบ แต่ข้อเสียคือไม่สามารถวิเคราะห์สารประกอบของวัสดุได้

2.7 สีย้อม

สีย้อม (Dye) คือ สีชนิดหนึ่งที่ใช้ในการย้อมเส้นใยของผ้า ซึ่งสิ่งทำให้เกิดสีอาจเรียกว่า คัลเลอร์แรนท์ (Colorant) ซึ่งแบ่งออกเป็นสีคัลเลอร์แรนท์อินทรีย์ (Organic Colorant) เป็นสารให้สีของสารประกอบอินทรีย์เป็นสีย้อม (Dye) ที่ใช้ย้อมวัสดุ (Substrate) โดยกระบวนการย้อมสีเป็นอีกกระบวนการที่สำคัญของอุตสาหกรรมสิ่งทอโดยแรกเริ่มจะใช้สีที่ได้จากธรรมชาติ ได้แก่ เปลือกไม้ และพืช แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนา ค้นพบ และ มีการผลิตสังเคราะห์ขึ้น สีย้อมบางชนิดละลายน้ำได้บางชนิดละลายน้ำไม่ได้แต่จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ เมื่อนำสีย้อมไปใช้ในกระบวนการย้อมจะทำให้โมเลกุลของสีย้อมซึมผ่านเข้าไปในโมเลกุลของเส้นใยโดยจะทำลายโครงสร้างผลึกของวัตถุนั้นชั่วคราวซึ่งอาจเกิดพันธะไอออนิก หรือพันธะโควาเลนต์กับวัตถุที่ต้องการย้อมโดยตรงโดยสีที่เห็นนั้นเกิดจากอิเล็กตรอนในพันธะคู่ซึ่งอยู่ในโมเลกุลของสีย้อมนั้นมีความสามารถดูดกลืนพลังงานในช่วงสเปกตรัมต่างกันพลังงานแสงที่สายตามองเห็นจะมีความยาวคลื่นช่วง 400-700 nm สีย้อมที่มีโครงสร้างทางโมเลกุลต่างกันจะมีความสามารถในการดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ กันไป[35-36]

2.7.1 การจำแนกสีย้อมตามการนำไปใช้

ต้องมีความคงทนต่อการซักมีความคงทนต่อแสงและยังต้องมีความคงทนต่อความร้อน ในกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมได้จำแนกสีย้อมตามวิธีใช้ออกเป็น 11 ประเภท แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ประเภทและคุณสมบัติของสีย้อม

ลำดับ	ประเภทของสีย้อม	คุณสมบัติ
1.	สีเอซิด (Acid Dye)	ละลายน้ำได้ดี ส่วนใหญ่เป็นเกลือของกรดกำมะถัน ใช้ย้อมเส้นใยโปรตีนในน้ำย้อมที่มีสภาพเป็นกรดเจือจางสีเอซิดบางตัวสามารถนำไปใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสบริสุทธิ์ได้ เช่น ปอ ป่าน ไนลอน ไยขน แกะ ไหม และอะคริลิกได้ดี แต่ไม่ทนการซักไม่ทนเหงื่อ
2.	สีไดเรกต์ (Direct Dye) หรือสีย้อมฝ้าย	สามารถละลายน้ำได้ ใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส สีจะติดเส้นใยได้ดีโดยสีไม่ทนต่อการซักน้ำ ตกง่าย ทนแสง
3.	สีเบสิก (Basic or Cationic Dye)	ละลายน้ำได้ นิยมใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ไนลอนและใยอะคริลิกได้ดี แต่ไม่ควรใช้ย้อมเส้นใยธรรมชาติเพราะจะไม่ทนการซักและแสง
4.	สีดีสเพิร์ส (Disperse Dye)	เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำแต่มีสมบัติกระจายได้ดี สามารถย้อมเส้นใยอะซิเตท เส้นใยโพลีเอสเตอร์ ไนลอน และอะคริลิกได้ดี สีดีสเพิร์สเป็นสีที่ทนแสงและการซักฟอกค่อนข้างดี
5.	สีรีแอกทีฟ (Reactive Dye)	เป็นสีที่ละลายน้ำได้ สีย้อมชนิดนี้เหมาะกับการย้อมเส้นใยเซลลูโลสมากที่สุด สีรีแอกทีฟมี 2 กลุ่ม คือกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง 70-75°C และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ
6.	สีอะโซอิก (Azoic Dye)	ไม่สามารถละลายน้ำได้ สีอะโซอิกใช้ย้อมเส้นใยได้ทั้งเซลลูโลส ไนลอน หรืออะซิเตท สีอะโซอิกเป็นสีที่ทนต่อการซัก แต่ไม่ทนต่อการขูด
7.	สีแว็ต (Vat Dye)	เป็นสีที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ เมื่อทำการย้อมต้องเตรียมน้ำย้อมให้สีแว็ต ละลายน้ำโดยให้ทำปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์และโซเดียมไฮดรอกไซด์
8.	สีมอร์ดันท์ หรือโครม (Mordant or Chrome Dye)	เป็นสีที่ต้องใช้สารช่วยติดเข้าไปช่วยเพื่อให้เกิดการติดสีบนเส้นใย สารที่ช่วยติดที่ใช้คือ สารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น โครเมียม ดีบุก เหล็ก อะลูมิเนียม เป็นต้น สีมอร์ดันท์เป็นสีที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกิดจากสีมอร์ดันท์หลายโมเลกุลจับกับโลหะแล้วละลายน้ำได้จึงทำให้ย้อมได้ง่าย ซึ่งใช้ย้อมเส้นใยโปรตีนและเส้นใยพอลิเอไมด์ได้ดี
9.	สีอินเกรน (Ingrain dye)	ไม่ละลายน้ำ โดยเกิดเป็นคอลลอยด์หลังจากเกิดปฏิกิริยากับน้ำ ใช้สำหรับย้อมฝ้าย

ตารางที่ 2.3 ประเภทและคุณสมบัติของสีย้อม (ต่อ)

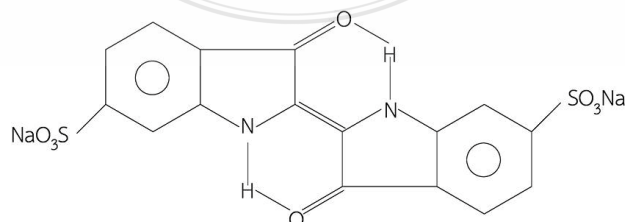
ลำดับ	ประเภทของสีย้อม	คุณสมบัติ
10.	สีย้อมออกซิเดชัน (Oxidation Dye)	ละลายน้ำโดยจะเกิดเป็นคอลลอยด์หลังจากเกิดปฏิกิริยาในน้ำโดยสีย้อมจะติดแน่น ใช้สำหรับย้อมผ้าและขนสัตว์
11.	ซัลเฟอร์ (Sulfur Dye)	ไม่ละลายน้ำ นิยมนำสีย้อมซัลเฟอร์มาย้อมผ้า สีย้อมจะติดทน และยังเป็นสีที่มีราคาถูก แต่สีที่อ่อนจะไม่ทนต่อการซัก

2.7.2 โครงสร้างที่ทำให้เกิดสีในสีย้อม

สีย้อมเกิดจากการเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างโมเลกุล โดยโครงสร้างของสีย้อมที่มีส่วนทำให้เกิดสี มีส่วนประกอบด้วย 2 กลุ่ม หลักคือ กลุ่มโครโมฟอร์ (chromophore) และกลุ่มออกโซโครม (auxochrome) กลุ่มโครโมฟอร์ คือ เป็นโครงสร้างหลักที่ต้องมีอย่างน้อย 1 กลุ่มของสีย้อม มีความสามารถในการเพิ่มสีและสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400–700 นาโนเมตร โครงสร้างกลุ่ม chromophore เช่น กลุ่มไนโตรโซ (nitroso group) กลุ่มไนโตร (nitro group) หมู่อะโซ (azo group) และกลุ่มเอทิลีน (Ethylene group) เป็นต้น ในส่วนของกลุ่มออกโซโครม (auxochrome) เป็นกลุ่มที่เชื่อมติดกับกลุ่มโครโมฟอร์ ซึ่งส่งผลทำให้เกิดความเข้มขึ้นของสี เช่น กลุ่มอะมิโน (amino group) กลุ่มคาร์บอกซิล (carboxyl group) และ กลุ่มไฮดรอกซิล (hydroxyl group) เป็นต้น

2.7.3 สี IC

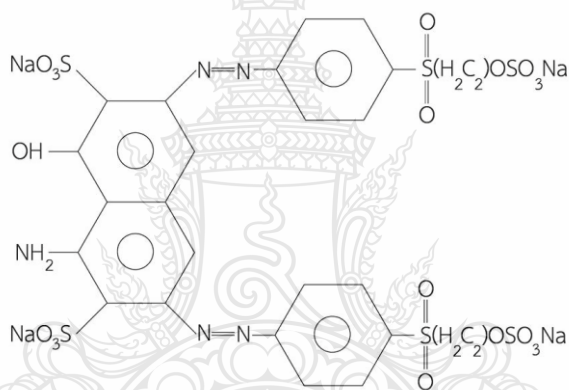
สี IC เกิดจากการนำสีครามไปทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ทำให้เกิดซัลโฟเนตอินดิโก (Sulfonate Indigo) เป็นสารที่มีชื่อว่า Saxon Blue หรือ IC สีนํ้าเงินอมเขียว คุณสมบัติทางเคมีของสีครามซึ่งสีครามเป็นสีนํ้าเงินเข้มที่อยู่ในรูปผงผลึก มีจุดเดือดอยู่ที่ 390-392 °C ไม่ละลายในน้ำ แอลกอฮอล์ หรืออีเทอร์ แต่ละลายในคลอโรฟอร์มไนโตรเบนซีน และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ข้อมูลความเป็นพิษพบว่า อาจมีความระคายเคืองที่ผิวหนังเมื่อสัมผัส มีสูตรโครงสร้างทางเคมีว่า $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ดังแสดงในรูป 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างสี IC

2.7.4 สี RB5 [37]

สี RB5 มีสูตรโครงสร้างทางเคมีว่า $C_{26}H_{25}N_5NaO_{19}S_6$ โมลโมเลกุลเท่ากับ $991.82 \text{ g.mol}^{-1}$ มีค่าดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นที่ 597 nm ค่า $LD_{50} > 5,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็ง มีสีน้ำเงินไม่มีกลิ่น จุดหลอมเหลว ไม่ได้จัดเป็นประเภทสารอันตรายจากการบริโภค การสูดดมเข้าไปอาจทำให้เกิดการอักเสบเรื้อรัง กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง $70-75^\circ\text{C}$ และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ สีรีแอกทีฟให้สีที่สวยทุกสีติดทนในทุกสภาวะ มีโครงสร้างดังรูป 2.8 ซึ่งสีย้อมดังกล่าวเมื่อสัมผัสกับดวงตาหรือผิวหนัง อาจจะทำให้เกิดการระคายเคือง รวมทั้งจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพ เมื่อได้รับความเป็นพิษของสีย้อมเข้าสู่ร่างกาย อาจจะทำให้เกิดโรคมะเร็งที่ตับ กระเพาะ และลำไส้ได้



รูปที่ 2.8 โครงสร้างสี RB5

2.8 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน [4], [37], [40]

สามารถอธิบาย Model การดูดติดที่ผิวหนังตัวเร่งปฏิกิริยาของสาร 2 ชนิด คือ โมเลกุลของสารอินทรีย์ และ สารออกซิแดนซ์ (ไฮดรอกไซด์ไอออนในน้ำ) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+KC)} \quad (2.17)$$

โดยที่ r = อัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ ($\text{mg.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

C = ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ (mg.L^{-1})

C_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์ที่จุดสมดุลการดูดติดบนสารกึ่งตัวนำ (mg.L^{-1})

k = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($\text{mg.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

K_c = ค่าคงที่จุดสมดุลของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนสารกึ่ง ($\text{mg.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

t = เวลา (min)

จากสมการที่ 2.17 สามารถจัดรูปสมการใหม่เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{r}$ และ $\frac{1}{C_0}$

ตั้งสมการที่ 2.18 เพื่อหาค่าคงที่ต่างๆ ดังนี้ [38-41]

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k} \quad (2.18)$$

ซึ่งกราฟที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{r}$ และ $\frac{1}{C_0}$ จากสมการที่ 2.18 ค่าจุดตัดบนแกน

Y คือ k^{-1} และความชันคือ $(Kk)^{-1}$ สำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์นี้เป็นไปตามสมการจลนพลศาสตร์ได้ทั้งปฏิกิริยาอันดับที่ศูนย์และหนึ่งของ L-H

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์จะเกิดเมื่อ ความเข้มข้นของสารอินทรีย์เริ่มต้น (C_0) มีค่ามากจนทำให้ $KC_0 \gg 1$ ปฏิกิริยา มีสมการดังนี้

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (2.19)$$

จัดรูปแบบสมการใหม่เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่าง C และ t ดังสมการที่ 2.20 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์เป็นสมการเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ k มีสมการดังนี้

$$C = C_0 - kt \quad (2.20)$$

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อ ความเข้มข้นของสารอินทรีย์เริ่มต้น (C_0) มีค่าน้อยมากๆ จนทำให้ $KC_0 \ll 1$ ทำให้สามารถรูปสมการที่ 2.20 ใหม่ได้สมการที่ 2.21 มีสมการดังนี้

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKdt \quad (2.21)$$

จากสมการที่ 2.21 สามารถจัดรูปดังแสดงในสมการที่ 2.22 และสามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$, t จะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ k มีสมการดังนี้

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (2.22)$$

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Guo-jian CAO. และคณะ [42] ได้ศึกษารายละเอียดในการสังเคราะห์ TiO_2 Nanotubes บนแผ่น Ti และ TiO_2 Nanotubes บนไทเทเนียมที่มีรูพรุน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน โดยการเปรียบเทียบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิด คือ ชนิดแรก สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วย กรดอะซิติก+0.5% HF ในอัตราส่วน 1:7 ที่ความต่างศักย์ 20 V เป็นเวลา 40 min และอีกชนิดเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วย เอทิลีนไกลคอล +0.5% NH_4F ในอัตราส่วน 4:1 เป็นเวลา 2 hr ผลการตรวจวิเคราะห์ SEM พบว่า TiO_2 Nanotubes บนแผ่น Ti ในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ ชนิดแรกมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 nm ผนังหนา 14 nm และมีความยาว 350 nm ในส่วน TiO_2 Nanotubes บนไทเทเนียมที่มีรูพรุนไม่มีการเกิดท่อ ส่วนชนิดที่ 2 นั้น พบว่า TiO_2 Nanotubes บน Ti มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 78 nm และ 19 nm มีความยาว 2.5 μm จากผลพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มี HF กัดกร่อนได้ดีกว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มี NH_4F และ TiO_2 Nanotubes บนไทเทเนียมที่มีรูพรุนที่ 60% มีประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันมากที่สุด

Wei Zhu และคณะ [43] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ TiO₂ Nanotubes ที่เจือจางด้วยอนุภาคนาโนนิกเกิลโดยใช้เทคนิค Electrodeposition เป็นการทดลองที่ใช้ต้นทุนที่ไม่แพงมาก จากผลการศึกษาพบว่า TiO₂ Nanotubes สามารถใช้เป็นฐานเพื่อรองรับโลหะเจือจางโดยได้เปรียบเทียบกับ TiO₂ Nanotubes ที่ไม่มีการเจือจางกับ TiO₂ Nanotubes เจือจาง จะพบว่า ท่อนาโนผสมจะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเจือจางด้วยออกไซด์ของโลหะหรือโลหะจะทำให้อิเล็กทรอนิกส์รวมตัวกับโพลีเมอร์มีค่าลดลง แสดงลักษณะของ TiO₂ Nanotubes ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเฉลี่ยประมาณ 250 nm ส่วนลักษณะของ TiO₂ Nanotubes ที่เจือด้วยนิกเกิลที่มีระยะห่างของนิกเกิลต่างๆ กันจะแสดง TiO₂ Nanotubes จะผสมกันภายในและภายในก็จะประกอบไปด้วยนาโนนิกเกิลเชน (Nano Ni chain) บรรจุอยู่ในผนังของท่อนาโน และระยะเวลาที่เป็นตัวบอกถึงการเพิ่มขึ้นของการเคลือบจะทำให้ได้สายโซ่ที่มีความยาวเพิ่มขึ้น

Lianjie Qin และคณะ [44] ได้ศึกษาผลของการสังเคราะห์ TiO₂ Nanotubes ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน โดยการนำแผ่น Ti จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ประกอบไปด้วย 0.24% โดยน้ำหนักของ NH₄F, เอทิลีนไกลคอล 47 mL และ น้ำ 2% โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 20° C ที่ความต่างศักย์ 30, 40, 50 และ 60 V เวลา 1 hr ทำการเพิ่มเวลาที่ความต่างศักย์ 40 V เป็นเวลา 0.5, 1 และ 1.5 hr เพื่อสังเกตความลึกของท่อ และการบำบัดสี MB ด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน ผลการทดลองพบว่า เส้นผ่านศูนย์กลางที่ความต่างศักย์ 30, 40, 50 และ 60 V ประมาณ 30-90 nm และมีความลึกท่อ 55.9, 59.6, 65.5 และ 64.1 nm ในส่วนที่มีการเพิ่มเวลาที่ 40 V พบว่าเพื่อสังเกตความลึกท่อ สามารถคำนวณอัตราการเจริญเติบโตเป็น 4.17 μm และค่าคงที่การบำบัดสี MB เท่ากับ $k = 0.4266 \text{ h}^{-1}$.

Wei Fan และคณะ [32] งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตออกซิเดชันที่มี TiO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ MNBs เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้กับกระบวนการดังกล่าว ทดลองการกำจัดสารอินทรีย์ปนเปื้อน คือ Methylene Blue (MB) ในชุดทดลอง photoreactor ศึกษาการเติมอากาศแบบทั่วไปและ MNBs และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ในปริมาณ 1 g/L ผลการศึกษาพบว่า MNBs มีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันมากกว่าการเติมอากาศแบบทั่วไปถึง 41-141% ค่า DO จากการเติมอากาศแบบ MNBs เท่ากับ 11.7 mg/L ซึ่งมีค่าสูงกว่าการเติมอากาศแบบทั่วไป 32% ปริมาณ DO ที่มากขึ้นจะส่งเสริมการเกิด •OH ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรงและสามารถทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อนได้

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในการศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อม 2 ชนิด ได้แก่ IC และ RB5 ด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs โดยมีขั้นตอนดำเนินการคือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ รวมทั้งศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันและทำการวิเคราะห์ผลการทดลอง

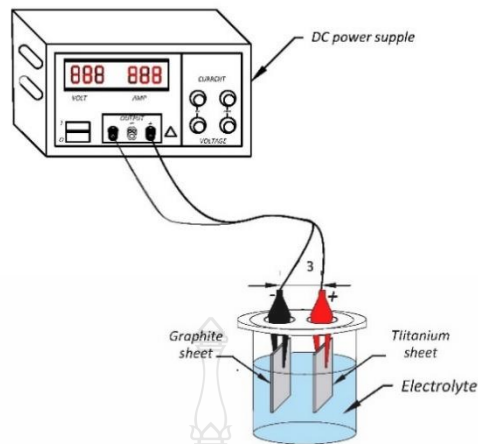
3.1 วัสดุและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

- 1) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol)
- 2) แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F)
- 3) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF)
- 4) อะซิโตน (Acetone)
- 5) เอทานอล (Ethanol)
- 6) น้ำปราศจากไอออน (Deionization Water, DI)
- 7) สี Indigo carmine
- 8) สี Reactive black 5

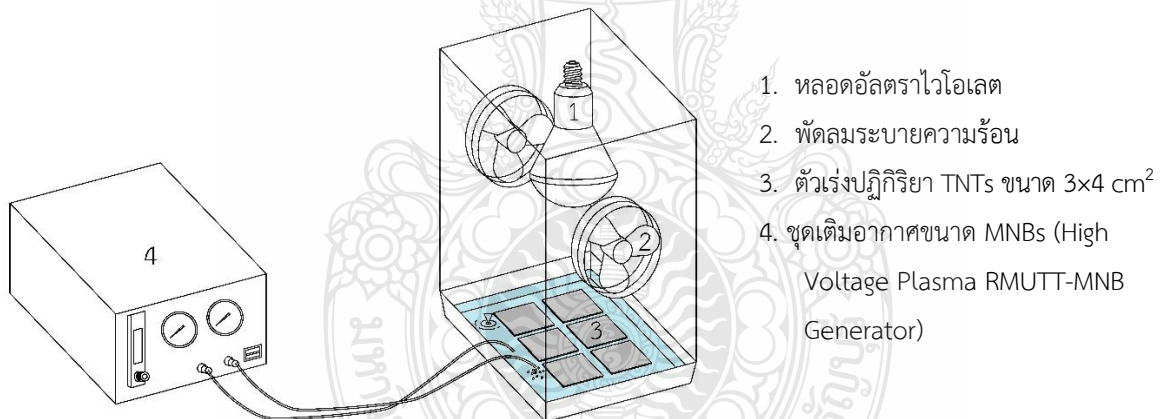
3.1.2 อุปกรณ์

- 1) อุปกรณ์การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

2) ชุดทดลอง Photoreactor



รูปที่ 3.2 ชุดทดลอง Photooxidation Reactor

1. หลอดอัลตราไวโอเล็ต
 2. พัดลมระบายความร้อน
 3. ตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ขนาด 3×4 cm²
 4. ชุดเติมอากาศขนาด MNBs (High Voltage Plasma RMUTT-MNB Generator)
- 3) เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic)
 - 4) กระจกทรายเบอร์ 240, 500, 1,000 และ 1,500
 - 5) ปีกเกอร์ขนาด 100 mL
 - 6) แท่งแก้วคนสาร
 - 7) เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
 - 8) ปิเปตขนาด 1.0 mL

- 9) เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Spectroquant Prove 600
- 10) อุปกรณ์ Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) ยี่ห้อ FEI รุ่น versat3D) (ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ)
- 11) อุปกรณ์ X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 12) อุปกรณ์ Nanobubbles Testing (Nanosight NS300) (ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี)

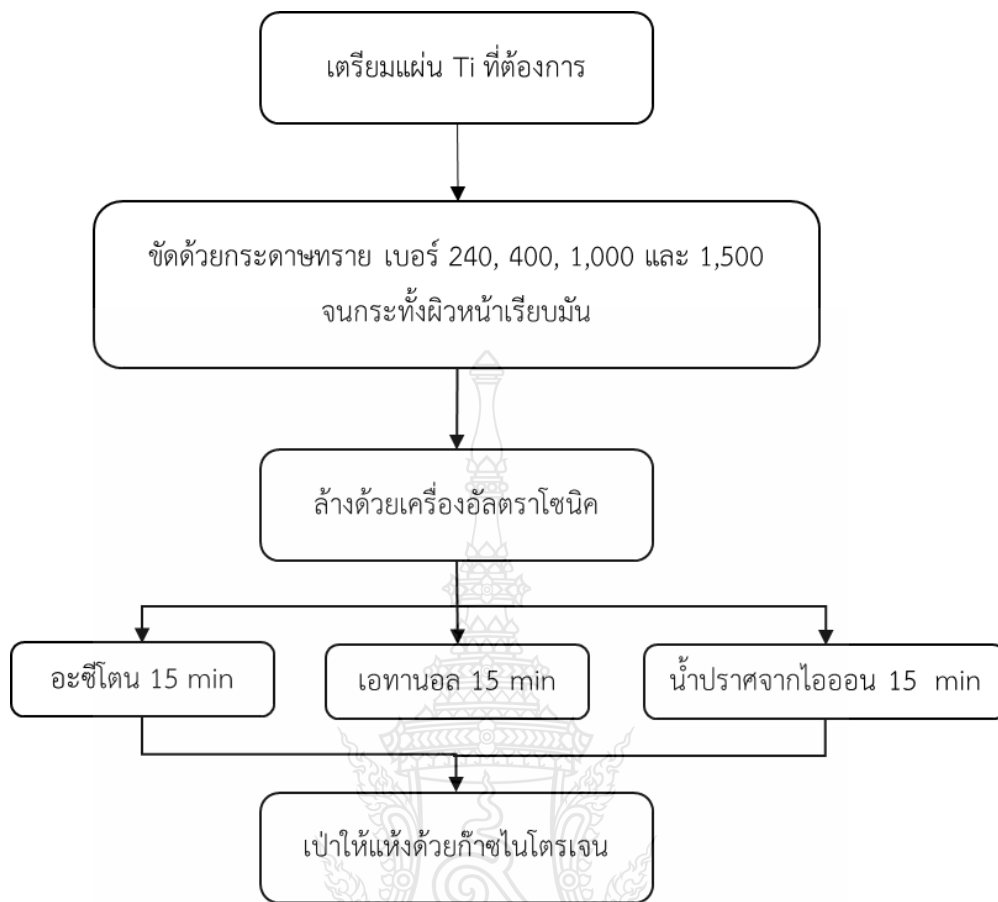
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน

สำหรับขั้นตอนการดำเนินการในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs เพื่อศึกษา ลักษณะสมบัติและทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน โดยมีขั้นตอนต่อไปนี้

3.2.1 การทำความสะอาดแผ่น Ti

สำหรับการทำความสะอาดแผ่น Ti ให้พร้อมก่อนกระบวนการแอนโนไดเซชัน มีขั้นตอน การทำความสะอาดดังนี้

- 1) เตรียมแผ่น Ti หนา 0.08 cm ตัดให้มีขนาด $3 \times 4 \text{ cm}^2$
- 2) นำมาทำความสะอาดสิ่งสกปรกบนพื้นผิวโดยการขัดด้วยกระดาษทรายเรียงตาม ความละเอียดจากน้อยไปมาก เบอร์ 240, 400, 1,000 และ 1,500 จนกระทั่งแผ่น Ti มีลักษณะเรียบ เป็นมัน
- 3) นำแผ่น Ti ไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) ด้วยตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ อะซิโตน เอทานอล และน้ำปราศจากไอออน โดยแต่ละครั้งในการล้างด้วยตัวทำละลายแต่ละชนิด ใช้เวลา 15 min
- 4) เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 3.3 วิธีการทำความสะอาดแผ่น Ti

3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันสามารถทำได้โดยใช้อุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 และมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

- 1) นำแผ่น Ti ที่ผ่านการทำความสะอาดแล้วต่อกับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และนำแผ่นแกรไฟต์ต่อกับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า
- 2) เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบไปด้วย เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) 0.3% และ กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) 0.12% ในบีกเกอร์ขนาด 100 mL
- 3) นำแผ่น Ti และแผ่นแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วของแหล่งจ่ายไฟฟ้าแล้วมาจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และปรับความต่างศักย์ของแหล่งจ่ายไฟฟ้าให้มีค่าแปรผันอยู่ในช่วง 50 V เป็นเวลา 1 hr
- 4) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ในข้อ 3 ไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 min และเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 3.4 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

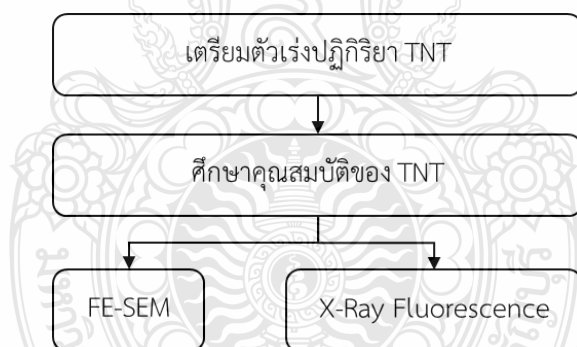
3.3 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของ TNTs

ในส่วนลักษณะทางกายภาพของ TNTs สามารถวิเคราะห์ในพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ ลักษณะพื้นผิว ขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ย พื้นที่ผิวปรากฏ และองค์ประกอบของธาตุ ทั้งนี้วิธีการและอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs

ลักษณะสมบัติที่วิเคราะห์	วิธีการ/อุปกรณ์
ลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างของวัสดุ	Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) ยี่ห้อ FEI รุ่น versat3D
วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุ	X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

สำหรับขั้นตอนในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 การวิเคราะห์หาหลักสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs

3.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ MNBs

การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ MNBs สามารถวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ Nanobubbles Testing (Nanosight NS300) ในพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ การกระจายตัวของอนุภาค ขนาดอนุภาค เป็นต้น

3.5 ชุดควบคุม

การทดลองนี้ได้มีการกำหนดชุดควบคุมสำหรับควบคุมการแปรผันของปัจจัยต่างๆ ที่เกิดขึ้น ซึ่งได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง ตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมอากาศ ซึ่งมีความแตกต่างกันทำให้ได้มีการกำหนดชุดควบคุมเพื่อให้ครอบคลุมปัจจัยต่างๆ ที่อาจจะส่งผลให้ผลการทดลองที่ต่างกัน จึงได้มีการควบคุมและแปรผันสถานะการทดลอง ตามตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ชุดทดลอง

ชุดการทดลอง	UVA	TNTs	MNBs
ชุดทดลอง	✓	✓	✓
ชุดควบคุมที่ 1	✓	✓	-
ชุดควบคุมที่ 2	-	✓	✓
ชุดควบคุมที่ 3	✓	-	✓
ชุดควบคุมที่ 4	-	✓	-
ชุดควบคุมที่ 5	-	-	✓
ชุดควบคุมที่ 6	✓	-	-
ชุดควบคุมที่ 7	-	-	-

3.6 การหาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน

ในการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ร่วมกับ MNBs โดยใช้แหล่งกำเนิดแสง UVA ซึ่งทำการศึกษาโดยใช้สี 2 ชนิด ได้แก่ IC และ RB5

3.6.1 การหาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน มีขั้นตอนการศึกษาดังนี้

กรณีศึกษาที่ใช้สีย้อม IC

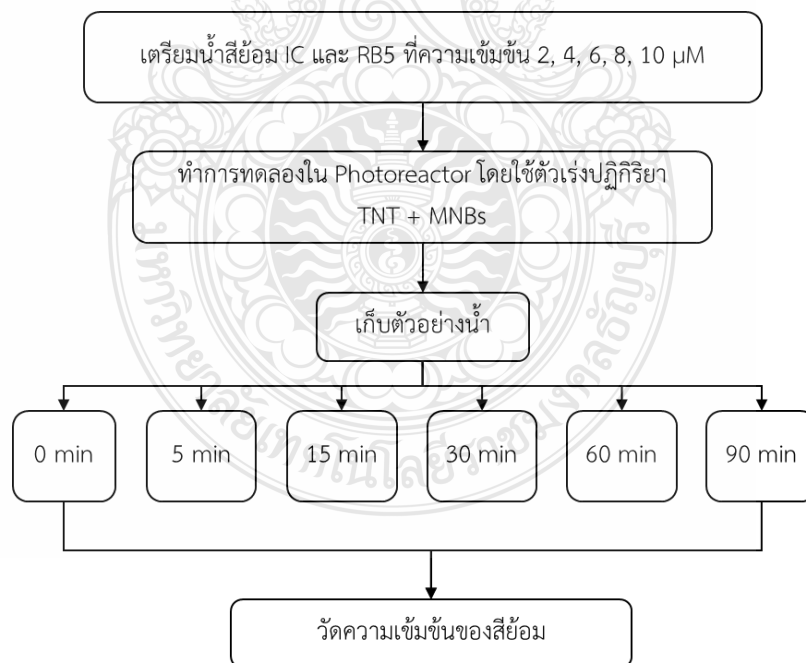
1) หา Standard Curve ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสีย้อม IC กับค่าการดูดกลืนคลื่นแสง โดยมีค่าความเข้มข้นต่างๆ 5 ค่า และมีความเข้มข้นเท่ากับ 2-10 μM

- 2) เตรียมน้ำสีย้อมโดยใช้สี IC โดยเริ่มจากความเข้มข้นเท่ากับ 2 μM ปริมาตร 500 mL
- 3) นำน้ำสีย้อมที่เตรียมในข้อที่ 2 โดยใส่น้ำสีย้อมในภาตแก้วในชุดทดลอง Photoreactor ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ร่วมกับ MNBs พร้อมกับฉายแสง UVA ซึ่งในชุดทดลอง Photoreactor มีความเข้มแสง $1,604 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ โดยมีระยะห่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา 15 cm
- 4) เก็บตัวอย่างน้ำสีย้อมที่ผ่านกระบวนการโฟโตออกซิเดชันที่เวลา 0, 5, 15, 30, 60 และ 90 min แล้วนำไปวัดค่าสีในหน่วย ADMI ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
- 5) ทำการทดลองซ้ำข้อที่ 1-4 โดยแปรผันค่าความเข้มข้นของสีย้อมเปลี่ยนจากความเข้มข้น 2 μM เป็น 4, 6, 8 และ 10 μM

กรณีศึกษาที่ใช้สีย้อม RB5

- 6) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 โดยเปลี่ยนชนิดสีย้อมเป็นสีย้อม RB5

ทั้งนี้ ขั้นตอนการหาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม IC และ RB5 ด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการหาประสิทธิภาพการบำบัดสี IC และ RB5 ด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน

3.7 การศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในการบำบัดสีย้อม

สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการบำบัดสีย้อมโดยใช้สี IC และ RB5 ที่ผ่านกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ร่วมกับ MNBs โดยการประเมินค่าตัวแปรต่างๆ เพื่อหาสมการจลนพลศาสตร์ ที่เหมาะสมในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน



บทที่ 4

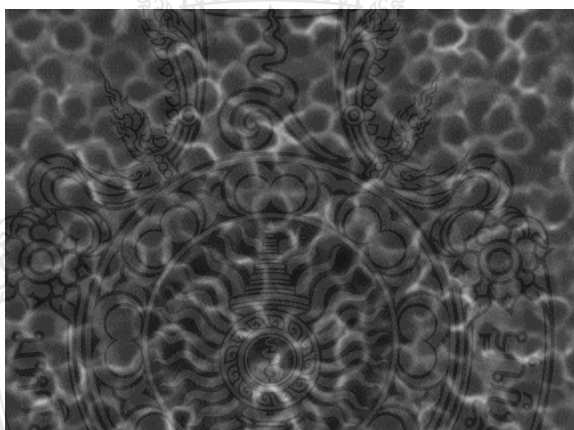
ผลการดำเนินงาน

ผลการดำเนินงานของงานวิจัยนี้สามารถแบ่งได้ 2 ส่วน คือผลการเตรียม TNTs โดยมีการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ FE-SEM, XRF และผลการดำเนินการหาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs รวมทั้งศึกษาจลนพลศาสตร์ของการบำบัดสีทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ IC และ RB5 ด้วยกระบวนการข้างต้น

4.1 การวิเคราะห์หาลักษณะทางกายภาพของ TNTs

4.1.1 การวิเคราะห์หาลักษณะของพื้นผิว TNTs ด้วยอุปกรณ์ FE-SEM

ผลการวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ดังกล่าวแสดงเป็นภาพถ่าย 2 มิติ แสดงดังรูปที่ 4.1



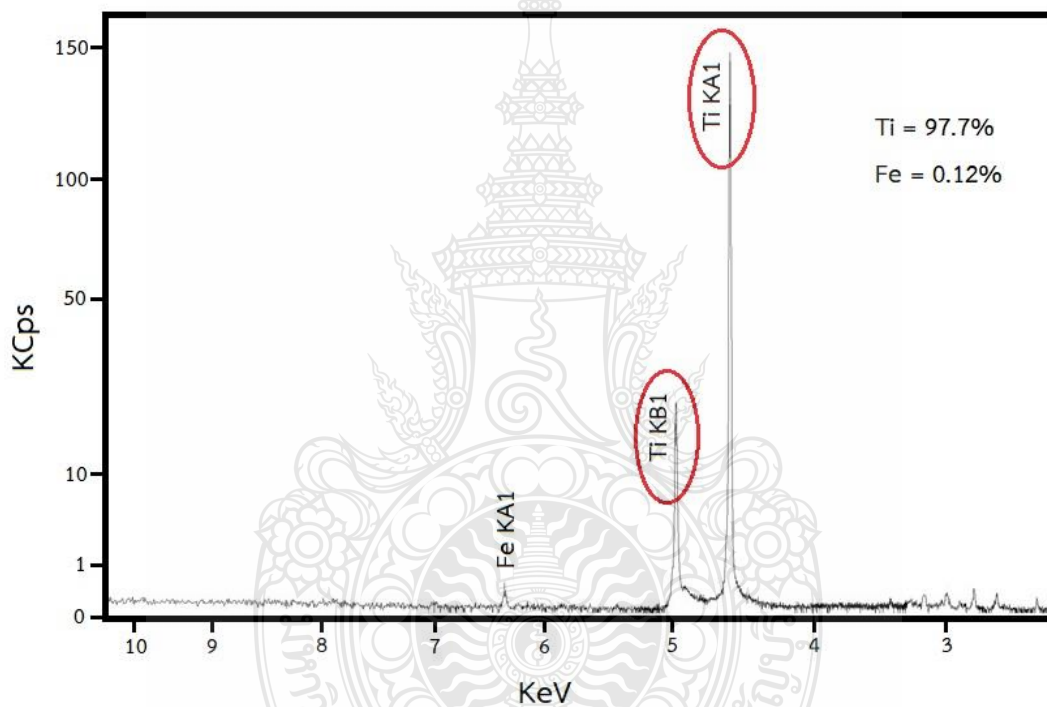
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย 2 มิติของ TNTs ที่วิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ FE-SEM ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

จากรูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของพื้นผิวของ TNTs ด้วยอุปกรณ์ FE-SEM ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า แสดงให้เห็นว่ากระบวนการแอนโนไดเซชันสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่พื้นผิวของแผ่น Ti ได้ โดยเกิดเป็นหลุมในลักษณะท่อ (Nanotubes) ลึกลงไปจากพื้นผิวหน้าของแผ่น Ti ที่มีการเตรียมขึ้นได้ มีรูปแบบในลักษณะเดียวกันกระจายตัวทั่วพื้นผิว ทั้งนี้เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ImageJ version Image processing and analysis in Java เพื่อหาขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางท่อนาโนและมีความลึกท่อนาโน ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมดังกล่าว พบว่าขนาดและความลึกของท่อนาโนมีค่าอยู่ระหว่าง 60–90 nm และ 60–90 nm ตามลำดับ ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบกับ

การศึกษาในงานวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่าการสังเคราะห์ TNTs โดยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์มีค่าอยู่ระหว่าง 40-60 V จะส่งผลให้ท่อนาโนมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 70-120 nm [46-48]

4.1.2 การวิเคราะห์หองค์ประกอบของธาตุ ด้วยอุปกรณ์ XRF

สำหรับการวิเคราะห์หองค์ประกอบของธาตุที่อยู่บนแผ่น Ti ที่ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันด้วยอุปกรณ์ XRF ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2

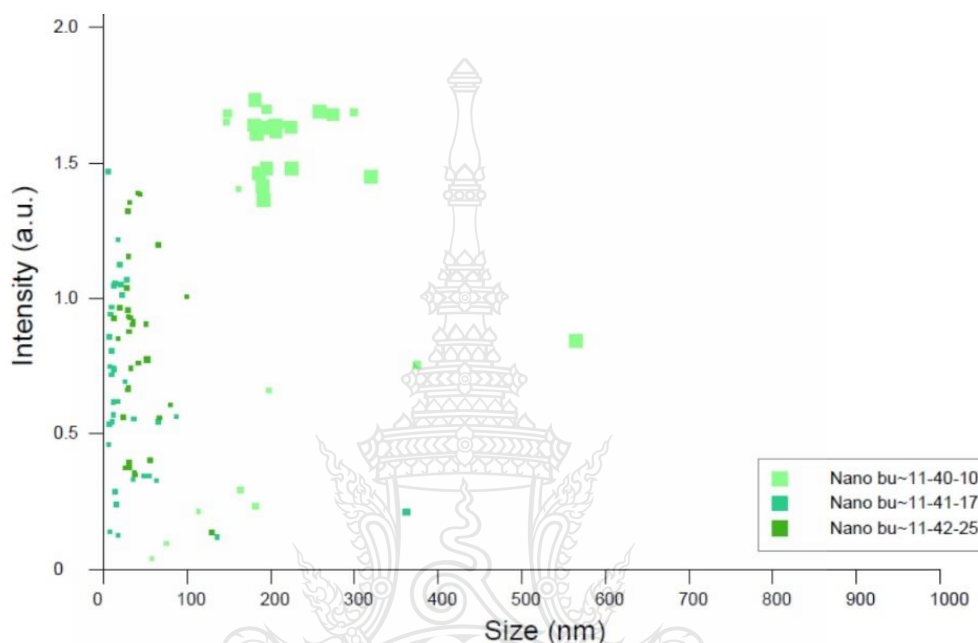


รูปที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 Nanotubes ที่วิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ XRF

จากรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของธาตุนบนแผ่น Ti ที่ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 50 V ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ส่งผลให้ Ti เกิดปฏิกิริยากับออกไซด์ทำให้สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็น TiO_2 Nanotubes (TNTs) ซึ่งเป็นสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันได้ ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของ TNTs พบธาตุหลัก 2 ชนิด ได้แก่ Ti เท่ากับ 97.7% และ Fe เท่ากับ 0.12% แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นยังคงมีองค์ประกอบหลัก คือ Ti

4.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ MNBs

การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ MNBs ด้วยอุปกรณ์ Nanobubbles Testing (Nanosight NS300) เพื่อตรวจสอบการกระจายตัวของอนุภาคฟองอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล ระหว่างการดำเนินการทดลอง แสดงดังรูปที่ 4.3



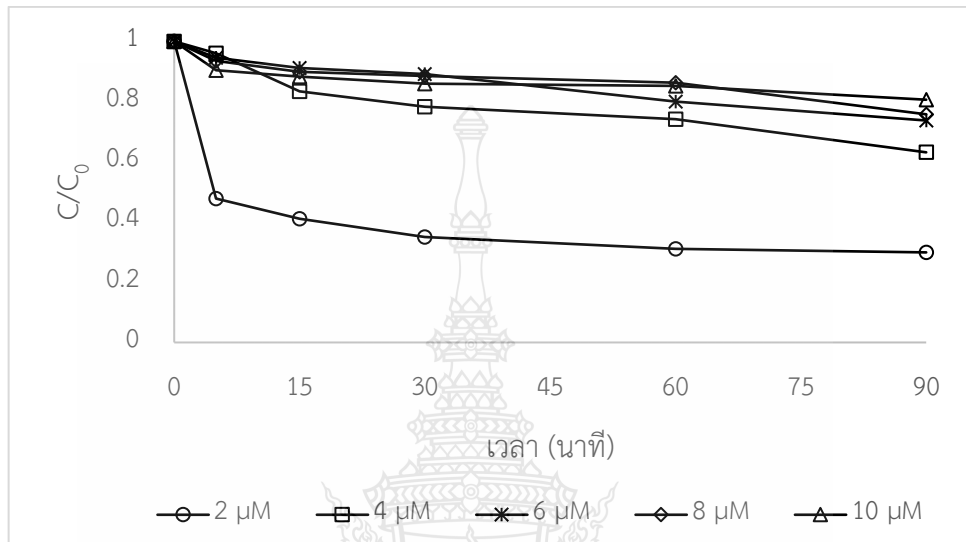
รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของฟองอากาศขนาด MNBs

จากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นการกระจายตัวของอนุภาคฟองอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล ซึ่งขนาดอยู่ในช่วง 5-579 nm โดยขนาดของอนุภาคที่มีการกระจายตัวมากที่สุด คือ 9.7 nm และอนุภาคส่วนใหญ่ที่มีการสร้างฟองอากาศด้วยเครื่องชุดเติมอากาศขนาด MNBs มีขนาดเฉลี่ยของฟองอากาศเท่ากับ 111.3 ± 62.3 nm

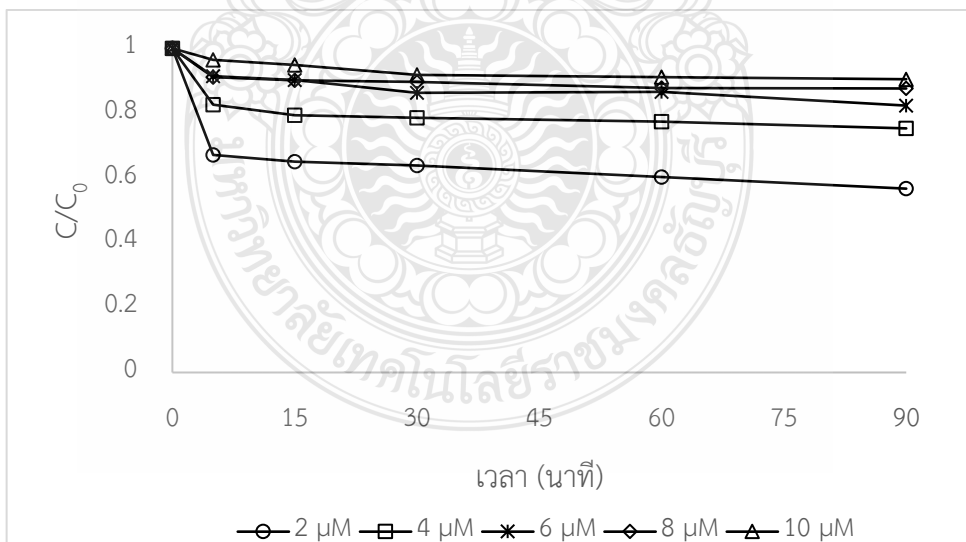
4.3 การศึกษาการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs

ในการศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs โดยใช้แหล่งกำเนิดแสง UVA ความเข้มแสง $1,604 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ โดยมีระยะห่างจากตั้งเร่งปฏิกิริยา 15 cm สำหรับสีย้อม IC และ RB5 มีการแปรผันของช่วงค่าความเข้มข้นของสีย้อมเท่ากับ 2, 4, 6, 8 และ $10 \mu\text{M}$ หลังจากผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs โดยทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 0, 5, 15, 30, 60 และ 90 min ตามลำดับ สามารถหาความสัมพันธ์

ระหว่าง C/C_0 ของสี IC และ RB5 ที่ผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลง ความเข้มข้นของสีทั้ง 2 ชนิดที่มีความเข้มข้นลดลงด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 และ 4.5



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับเวลาในชุดทดลองสำหรับสีย้อม IC



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับเวลาในชุดทดลองสำหรับสีย้อม RB5

จากรูปที่ 4.4 และ 4.5 จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของสีมีการเปลี่ยนแปลงสูงสุดที่เวลา 5 นาที และเป็นความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของสีย้อมนั้น เนื่องจากกลไกในการทำการทดลองสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบ คือ ปฏิกิริยา Adsorption และปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน โดยเมื่อเริ่มทำการทดลองบริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีความสะอาดและมีศักยภาพในการดูดซับสารปนเปื้อนได้ดี แต่เมื่อสารปนเปื้อนถูกดูดซับเต็มพื้นที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการดูดซับลดลง ทั้งนี้ปฏิกิริยา Adsorption จะยังคงบำบัดสารปนเปื้อนอย่างต่อเนื่องแต่ในปริมาณที่จำกัด รวมทั้งปฏิกิริยาจากกระบวนการโฟโตออกซิเดชันยังคงบำบัดสารปนเปื้อนควบคู่กับกระบวนการข้างต้นแต่จะช้าลง ดังนั้นในช่วงเวลา 5 นาทีแรกปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วและความเข้มข้นของสีย้อมลดลงมากที่สุด

สำหรับการประเมินประสิทธิภาพของการบำบัดสีย้อมการทดลองควบคุมโดยชุดทดลองที่กำหนดแสดงดังตารางที่ 4.1-4.2 ดังแสดงในรูปที่ 4.6-4.7

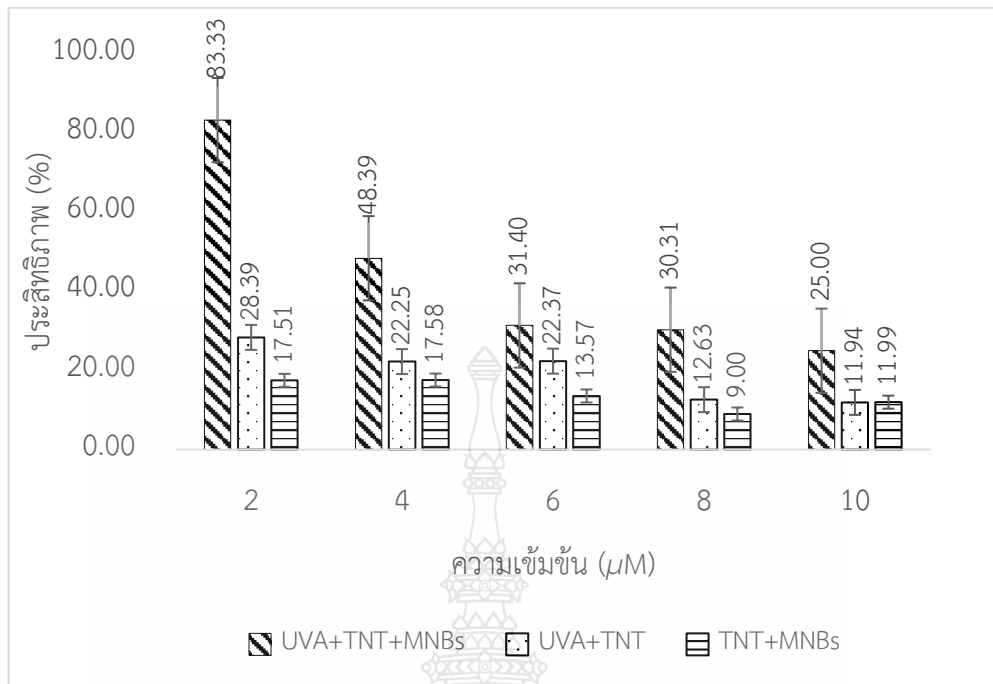


ตารางที่ 4.1 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม IC ในชุดทดลองต่างๆ

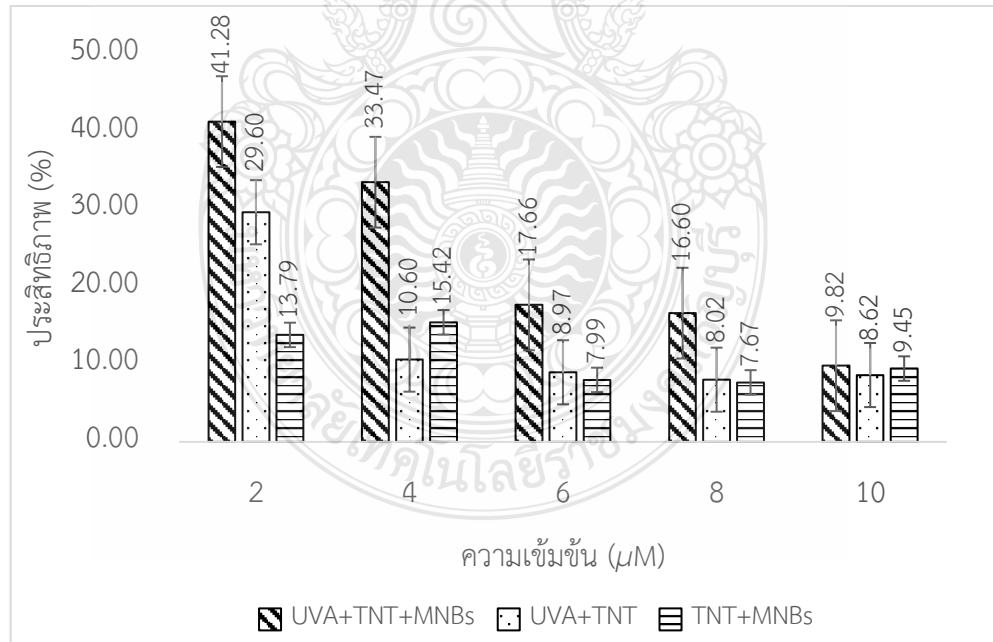
ส.ร	ชุดการทดลอง	ประสิทธิภาพการกำจัดสี (%)				
		2 μ M	4 μ M	6 μ M	8 μ M	10 μ M
IC	ชุดทดลอง	83.33	48.39	31.40	30.31	25.00
	ชุดควบคุมที่ 1	28.39	22.25	22.37	12.63	11.94
	ชุดควบคุมที่ 2	17.51	17.58	13.57	9.00	11.99
	ชุดควบคุมที่ 3	5.71	3.28	2.44	2.15	2.03
	ชุดควบคุมที่ 4	14.82	11.63	11.45	6.59	5.51
	ชุดควบคุมที่ 5	13.22	7.58	6.18	5.11	4.08
	ชุดควบคุมที่ 6	13.23	12.94	9.84	9.27	4.85
	ชุดควบคุมที่ 7	0	0	0	0	0

ตารางที่ 4.2 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม RB5 ในชุดทดลองต่างๆ

สี	ชุดการทดลอง	ประสิทธิภาพการกำจัดสี (%)				
		2 μ M	4 μ M	6 μ M	8 μ M	10 μ M
RB5	ชุดทดลอง	41.28	33.47	17.66	16.60	9.82
	ชุดควบคุมที่ 1	29.60	10.60	8.97	8.02	8.62
	ชุดควบคุมที่ 2	13.79	15.42	7.99	7.67	9.45
	ชุดควบคุมที่ 3	5.73	3.30	2.45	2.10	2.00
	ชุดควบคุมที่ 4	14.80	5.30	4.49	4.01	4.31
	ชุดควบคุมที่ 5	4.01	3.64	2.20	1.85	1.68
	ชุดควบคุมที่ 6	5.00	4.77	3.20	2.55	1.80
	ชุดควบคุมที่ 7	0	0	0	0	0

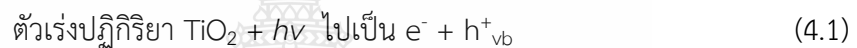


รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม IC ที่เวลา 90 นาทีในชุดการทดลองต่างๆ



รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม RB5 ที่เวลา 90 นาทีในชุดการทดลองต่างๆ

จากตารางที่ 4.1-4.2 แสดงผลการทดลองการบำบัดสีย้อม IC และ RB5 ด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน ที่เวลา 90 นาที ทั้ง 8 ชุดการทดลอง ชุดทดลอง UVA+TNTs+MNBs เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่เกิดกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน (UVA+TNTs) และชุดควบคุมที่ใช้เพียง UVA, TNTs, MNBs อย่างใดอย่างหนึ่ง พบว่าประสิทธิภาพในชุดควบคุมที่ 8 <ชุดควบคุมที่ 3 <ชุดควบคุมที่ 5 <ชุดควบคุมที่ 6 <ชุดควบคุมที่ 4 <ชุดควบคุมที่ 2 <ชุดควบคุมที่ 1 ตามลำดับ ทั้งนี้การทดลองในชุดควบคุมทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น มีค่าประสิทธิภาพต่ำกว่าชุดทดลองอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าชุดควบคุมที่ 1 ซึ่งเป็นชุดที่สามารถเกิดกระบวนการโฟโตออกซิเดชันสามารถบำบัดสีย้อมได้ดี ยิ่งไปกว่านั้นในกรณีที่ใช้ชุดทดลอง UVA+TNTs+MNBs ในการบำบัดสีย้อม แสดงให้เห็นว่า MNBs สามารถสนับสนุนกระบวนการโฟโตออกซิเดชันให้มีศักยภาพในการบำบัดสีย้อมได้ดียิ่งขึ้น ทั้งนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันแสดงได้ดังสมการที่ 4.1-4.10

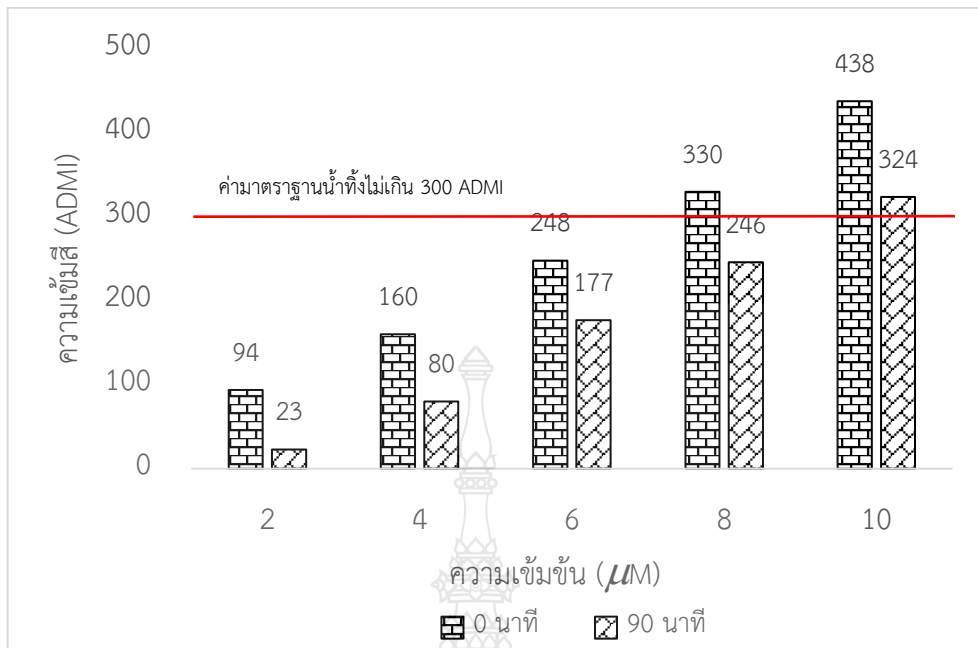


ทั้งนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าการเกิดกระบวนการโฟโตออกซิเดชันที่ใช้เพียง TNTs อย่างเดียว (ซึ่งการเติม MNBs ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันเนื่องจากเกิดฟองอากาศในระดับนาโนทำให้เกิดสภาวะปริมาณออกซิเจนละลายในน้ำที่มีความอึดตัว ทำให้ค่าออกซิเจนละลายน้ำเพิ่มโอกาสการเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนแล้วเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ $\bullet\text{O}_2^-$ ในปริมาณมาก [8-10] ตามสมการที่ 4.4 ทั้งนี้การเกิดผลิตภัณฑ์ $\bullet\text{O}_2^-$ ยังเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่กับ H^+ และ H_2O ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็น $\bullet\text{OH}_2$ และ H_2O_2 ตามสมการที่ 4.5-4.6 โดย H_2O_2 เป็นผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งที่เป็นตัวออกซิไดซิงเอเจนต์ที่มีความรุนแรงเช่นกัน

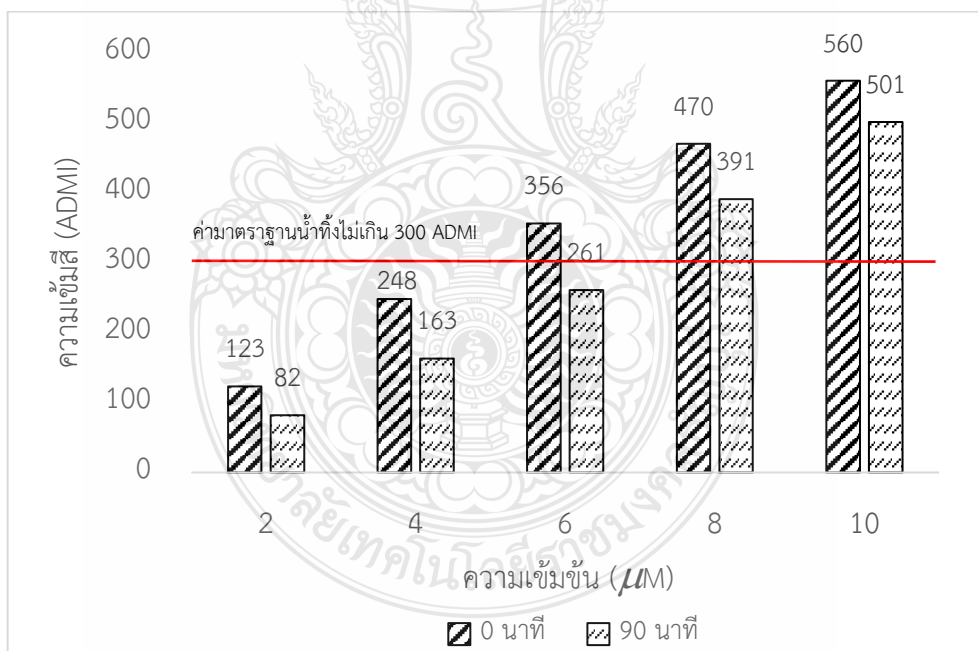
และยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับ $\cdot O_2$ ได้เป็น $\cdot OH$ อีกทางหนึ่งตามสมการที่ 4.7-4.9 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะลิติกโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs สามารถเพิ่มโอกาสให้ ปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันเกิดได้ดีขึ้นเนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นตัวออกซิไดซิงเอเจนต์ที่มีความรุนแรง ได้แก่ $\cdot O_2$, H_2O_2 และ $\cdot OH$ [49] เกิดขึ้นได้ในปริมาณที่มากกว่าเดิม ซึ่งตัว Strong oxidizing agent ดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยากับสีย้อม IC ที่ละลายอยู่ได้เป็นอย่างดีตามสมการที่ 4.10 ทำให้โมเลกุลสี ถูกย่อยสลายกลายเป็นโมเลกุลเล็กและทำให้หมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดสีในสีกลุ่ม Chromophore ดังกล่าวมีความเข้มข้นของสีลดลง

เมื่อพิจารณาการทดลองในชุดควบคุมต่างๆ โดยเฉพาะชุดที่ขาดปัจจัยหลักในการเกิดปฏิกิริยา คือ แสงที่มีค่าพลังงานเพียงพอ และตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้การทดลองในชุดควบคุมที่ขาดปัจจัยหลัก อย่างใดอย่างหนึ่ง ได้แก่ ชุดควบคุมที่ 2-7 ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันได้ โดยการทดลองในชุดควบคุมที่ 3 ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันได้ เนื่องจากขาดตัวเร่ง ปฏิกิริยา TNTs ทำให้สถานะในการทดลองไม่เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้ขึ้นไปสู่ conduction band ซึ่งทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวได้ สำหรับการทดลองในชุดควบคุมที่ 4 แสดงให้เห็นว่าแม้ว่าจะ มีตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs แต่สถานะการทดลองดังกล่าวก็ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันได้ แต่ อาจจะเห็นประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาดูดติดผิวที่ผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ในส่วนของชุดควบคุมที่ 5 แสดงให้เห็นถึงสถานะที่มีปริมาณออกซิเจนละลายในน้ำในปริมาณที่มากกว่า ปกติถึงแม้ว่าจะทำให้สามารถบำบัดน้ำเสียสีย้อมได้แต่ก็ยังมีข้อจำกัดในด้านประสิทธิภาพการบำบัด เนื่องจากศักยภาพในการออกซิไดซ์โมเลกุลของสีย้อมโดยปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นยังมีค่าน้อยกว่า ROSs อื่นๆ [55] ทั้งนี้เมื่อพิจารณาการทดลองในชุดควบคุมที่ 6 แสดงให้เห็นว่าในสถานะที่มีแสง UVA ส่งผลกระทบต่อการลดลงของความเข้มข้นสีย้อมน้อยมาก สำหรับการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการ บำบัดสีย้อมในชุดการทดลองที่น่าสนใจแสดงดังรูปที่ 4.6-4.7

สำหรับประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมที่ความเข้มข้นต่างๆ ในเวลา 90 นาทีเมื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานน้ำทิ้ง แสดงดังรูปที่ 4.8-4.9



รูปที่ 4.8 ความเข้มข้นของสีย้อม IC เมื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐาน



รูปที่ 4.9 ความเข้มข้นของสีย้อม RB5 เมื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐาน

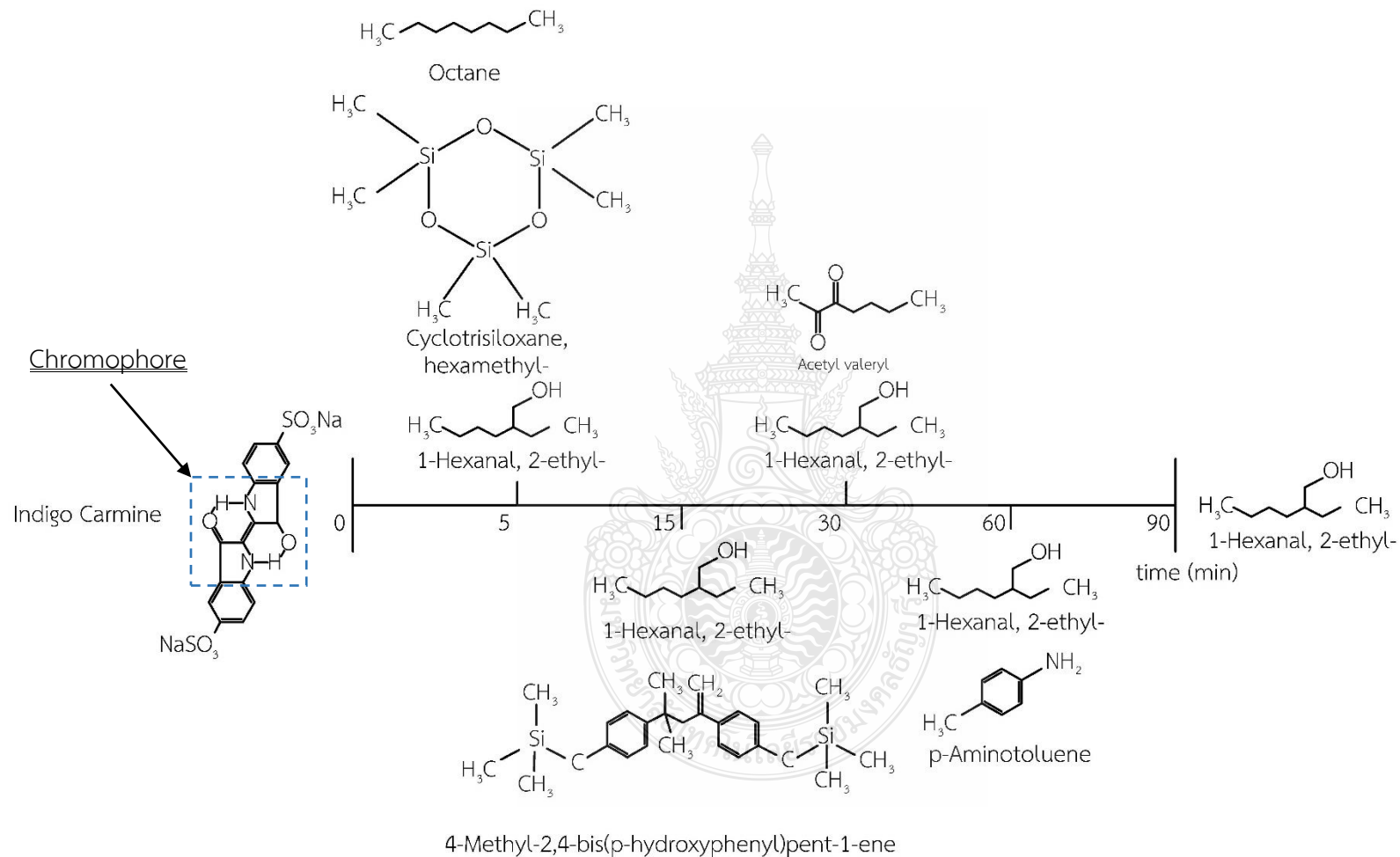
จากรูปที่ 4.8 และ 4.9 เมื่อนำผลการทดสอบสีย้อมที่ผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs ที่วัดค่าสีในหน่วย ADMI เปรียบเทียบกับมาตรฐานการ

ระบายน้ำจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมีค่าเท่ากับ 300 ADMI [56] พบว่าสีย้อม IC ที่ความเข้มข้น 2, 4, 6 และ 8 μM และสีย้อม RB5 ที่ความเข้มข้น 2, 4 และ 6 μM เมื่อผ่านการบำบัดด้วยกระบวนการดังกล่าว ผ่านมาตรฐานน้ำทิ้งที่กำหนด ในส่วนสีย้อมที่ความเข้มข้นสูงและไม่ผ่านตามมาตรฐานน้ำทิ้งนั้น เนื่องจากโครงสร้างของสีมีความซับซ้อนและความเข้มข้นของสีที่มากจึงเป็นผลให้กระบวนการดังกล่าว เกิดขึ้นไม่ได้

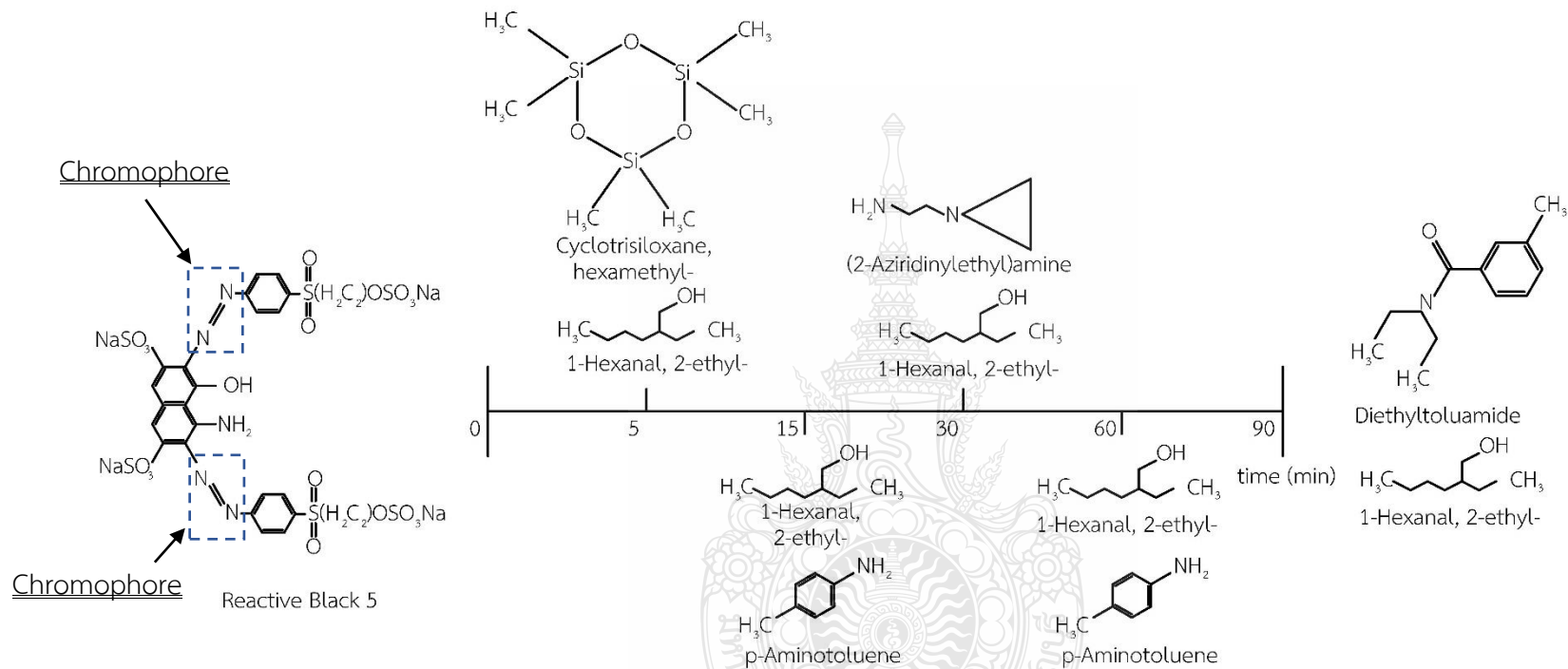
4.4 การศึกษาองค์ประกอบของสีย้อมที่ผ่านกระบวนการฟิโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs

ผลการวิเคราะห์สารประกอบของสีย้อมที่ถูกย่อยสลายจากกระบวนการฟิโตออกซิเดชันโดยใช้ อุปกรณ์ Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) โดยผลจากการวิเคราะห์ สารประกอบสีย้อมที่หลงเหลือจากปฏิกิริยาจะถูกนำมาพิจารณาโดยใช้เกณฑ์ในการคัดเลือก 3 ข้อ ได้แก่

1. พิจารณาความคล้ายคลึงของโครงสร้าง เปรียบเทียบผลวิเคราะห์กับฐานข้อมูล (Library) เพื่อความถูกต้องโดยวิเคราะห์ที่ความเชื่อมั่นมากกว่า 85%
2. พิจารณาข้อมูลเชิงลึกจาก peak purity ของสารประกอบที่วิเคราะห์ได้ซึ่งต้องมีกราฟของ สารประกอบที่ได้ต้องมีความสมมาตร (Symmetry)
3. พิจารณาจากการตรวจเอกสารซึ่งระบุกลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการฟิโตออกซิเดชัน กับสารประกอบสีย้อมตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในรูปสารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดกระบวนการ ดังกล่าว



รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนโครงสร้างของสีย้อม IC โดยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน ตลอดระยะเวลา 90 นาที



รูปที่ 4.11 การเปลี่ยนโครงสร้างของสีย้อม RB5 โดยกระโปกโตอกซิเดชัน ตลอดระยะเวลา 90 นาที

โครงสร้างของสีย้อมโดยทั่วไปจะประกอบไปด้วย กลุ่มโครโมฟอร์ เป็นกลุ่มอะตอมที่เป็นโมเลกุลหลักของสีย้อม และกลุ่มออกโซโครม เป็นกลุ่มที่เชื่อมติดกับกลุ่มโครโมฟอร์ ซึ่งส่งผลทำให้เกิดความเข้มข้นของสี จากรูปที่ 4.10-4.11 จะเห็นว่าพันธะของสีย้อมเริ่มต้นของทั้งสีย้อม IC และ RB5 จะมีกลุ่มโครโมฟอร์เป็นองค์ประกอบ และเมื่อเริ่มทำการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน จะเห็นได้ว่ากลุ่ม Chromophore ซึ่งเป็นตัวที่ทำให้เกิดสีมีความซับซ้อนของโมเลกุลลดลง จะสังเกตได้ว่าโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงจนไม่เหลือให้เห็นองค์ประกอบดังกล่าว ดังนั้นสีจึงลดลง ประกอบกับโครงสร้างลดลง ความเป็นพิษจึงน้อยลง

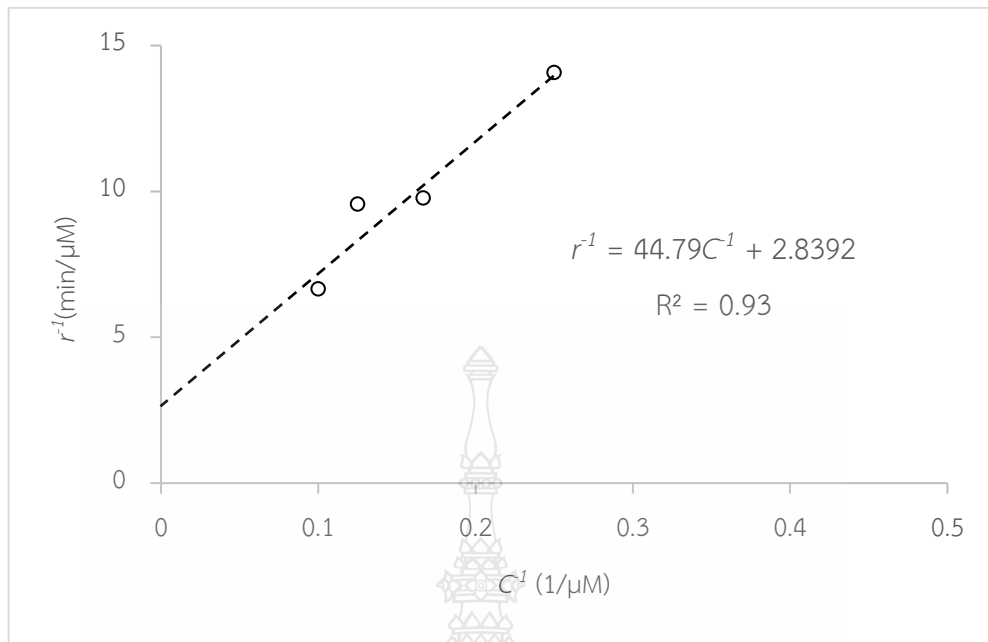
4.5 การศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs

สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการบำบัดสีย้อมโดยใช้สีย้อม IC และ RB5 ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs โดยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตที่มี ความเข้มแสงเท่ากับ $1,604 \mu W.cm^{-2}$ จากการทดลองดังกล่าวข้างต้น พบว่าสมการที่เหมาะสมในการใช้ อธิบายกลไกการเกิดกระบวนการโฟโตออกซิเดชันการบำบัดสีย้อม สีย้อม IC และ RB5 คือสมการ Langmuir-Hinshelwood โดยสามารถวิเคราะห์หาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาได้จากสมการ

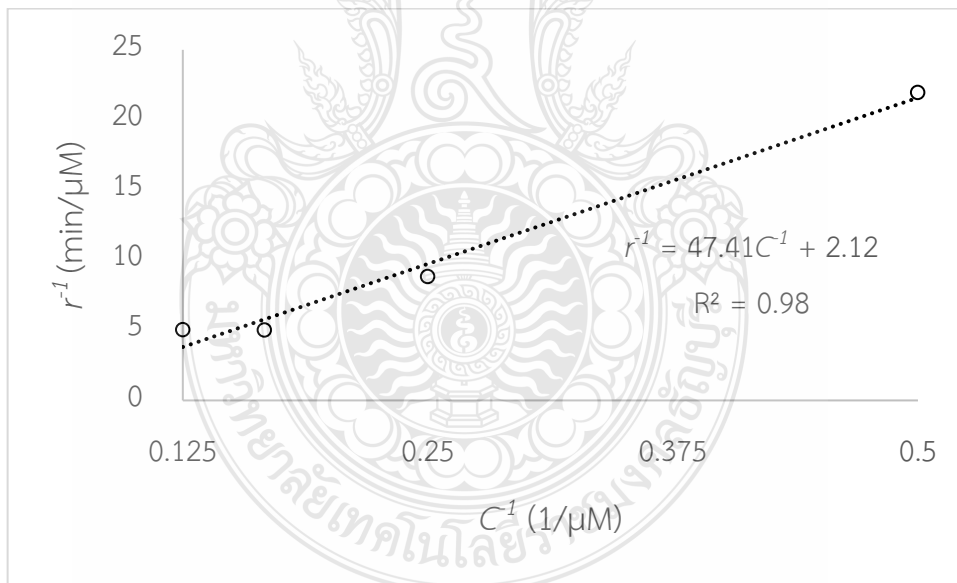
$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1 + KC)} \quad (4.10)$$

ซึ่งสามารถจัดรูปสมการใหม่ดังนี้

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k} \quad (4.11)$$



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสีในน้ำสีย้อม IC



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสีในน้ำสีย้อม RB5

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้น สมการที่เหมาะสมในการใช้อธิบายกลไกการเกิดกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน คือ สมการ Langmuir-Hinshelwood ซึ่งทำให้สามารถทำนายปฏิกิริยาได้ โดยที่ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (k) ในการบำบัดสีย้อม IC

และ RB5 ได้เท่ากับ $0.352 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ และ $0.472 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ ตามลำดับ ค่าคงที่ในปฏิกิริยาดูดติดผิว (K) เท่ากับ $0.063 \mu\text{M}^{-1}$ และ $0.044 \mu\text{M}^{-1}$ โดยสามารถออกแบบระบบโดยใช้ค่า Kinetics และเมื่อค่าความเข้มข้นของสี และระบบที่ต้องการออกแบบมีสภาวะที่ใกล้เคียงกัน สามารถนำไปคำนวณสเกลในการออกแบบของระบบได้

ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันกับงานวิจัยอื่น

สี	ตัวเร่งปฏิกิริยา		เติมอากาศ	$k, \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$	$K, \mu\text{M}^{-1}$	kK, min^{-1}	อ้างอิง
	ชนิด	รูปแบบ					
IC	TiO ₂	Nanotubes	MNBs	0.352	0.063	2.23×10^{-2}	งานวิจัยนี้
IC	TiO ₂	Nanotubes	-	-	-	0.51×10^{-2}	[50]
IC	B-oPhen	Powder	-	0.626	0.023	1.44×10^{-2}	[51]
IC	Ti/ZnFe ₂ O ₄ /ZnO	Powder	-	-	-	1.71×10^{-2}	[52]
RB5	TiO ₂	Nanotubes	MNBs	0.472	0.044	2.10×10^{-2}	งานวิจัยนี้
RB5	TiO ₂	NPs	-	-	-	2.10×10^{-2}	[53]
RB5	BiFeO ₃	NPs	-	-	-	2.4×10^{-2}	[54]

*NPs คือ Nanoparticles

จากตารางที่ 4.3 พบว่ามีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันที่ทำการทดลองเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นพบว่าค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันคืออยู่ในช่วง 10^{-2}min^{-1} ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาทดลองอื่นที่ใช้ TiO₂ nanotube จะเห็นได้ว่าการเติม MNBs ส่งผลให้เพิ่มศักยภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในการกำจัดสียอมได้ดียิ่งขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs สามารถสรุปลักษณะทางกายภาพ รวมทั้งประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมได้ดังนี้

5.1.1 การวิเคราะห์หาลักษณะทางกายภาพของ TNTs

จากการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ TNTs สำหรับแผ่น Ti ที่เตรียมขึ้นโดยกระบวนการแอโนไดเซชัน ที่ความต่างศักย์ 50 V ระยะเวลา 1 ชั่วโมง โดยวัดลักษณะพื้นผิวของ TNTs พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกของท่อนาโนเฉลี่ยเท่ากับ 60-90 nm นอกจากนี้ผลการวัดองค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง XRF พบว่ามีธาตุ Ti 97.7% ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว มีความเหมาะสมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีและนำไปใช้ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน

5.1.2 ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs จากการศึกษ พบว่ามีประสิทธิภาพในการบำบัดสีสูงสุดในระยะเวลา 90 นาที สำหรับสีย้อม IC และ RB5 คือ $83.33 \pm 13.11\%$ และ $41.28 \pm 10.73\%$ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับชุดทดลองทั้งหมดพบว่าผลการทดลองที่น่าสนใจ คือ ชุดควบคุม โดยที่ชุดการทดลองที่ 1 และ 2 ให้ผลการทดลองที่มีค่าประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน ทั้งนี้จะเห็นได้ว่ากระบวนการโฟโตออกซิเดชันที่เติม MNBs เพิ่มไปจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมเพิ่มมากขึ้น

5.1.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs ซึ่งสมการที่สามารถทำนายปฏิกิริยาได้คือ สมการ Langmuir-Hinshelwood โดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาในการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์สีย้อม IC และ RB5 ได้เท่ากับ $2.23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ และ $2.20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะที่ได้จากการวิจัย

การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนที่ทวีปร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล สามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.2.1 ศึกษาเงื่อนไขการทดลองที่จะทำให้เกิดโฟโตออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์

5.2.2 ทดสอบกับเงื่อนไขการทดลองอื่นๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

5.2.3 ทดสอบความเป็นพิษของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

5.2.4 รูปแบบการเติม MNBs



บรรณานุกรม

- [1] Walsh F. C, et al. (2006). Synthesis of novel composite materials via the deposition of precious metals onto protonated titanate (TiO₂) nanotubes. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**. vol. 84 : 293-299.
- [2] Muhammad Imran, Saira Riaz and Shahzad Naseem. (2013). Synthesis and characterization of titania nanoparticles by sol-gel technique. **Materials Today**. vol. 2 : 5455-5461.
- [3] Brandon Chiou, et al. (2013). Characterization of nano-porous TiO₂ film prepared by sol-gel process and its application to dye-sensitized solar cell **Journal of the Chinese Chemical Society**. vol. 60 : 81-84.
- [4] Thomas Cottineau, et al. (2016). TiO₂ Nanotube arrays : Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat **Applied Catalysis B: Environmental**. vol. 194 : 1-6.
- [5] Yan Liu, et al. (2017). Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials. **Science Bulletin**.
- [6] Brandon Chiou, et al. (2013). Characterization of nano-porous TiO₂ film prepared by sol-gel process and its application to dye-sensitized solar cell. **Journal of the Chinese Chemical Society**. vol. 60 : 81-84.
- [7] Imran Ali, et al. (2018). Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. **RSC Advances**. vol. 8 : 30125-30147.
- [8] Pardon Nyamukamba, et al. (2018). Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. **Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment**.
- [9] Xiaobo Chen and Samuel S. Mao. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**. vol. 107 : 2891-2959.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [10] D. Regonini, et al. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering**, vol. 74 : 377–406.
- [11] Morteza Aghaee, et al. (2019). TiO₂ thin film patterns prepared by chemical vapor deposition and atomic layer deposition using an atmospheric pressure microplasma printer. **Plasma Process and Polymers**.
- [12] Dongjin Byun, et al. (2000). Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. **Journal of Hazardous Materials B**, vol. 73 : 199-206.
- [13] Wenjiao B. Wang, et al. (2013). Chemical vapor deposition of TiO₂ thin films from a new halogen-free precursor. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, vol. 32 : 061502.
- [14] Sandra Cabanas-Polo and Aldo R. Boccaccin. (2015). Electrophoretic deposition of nanoscale TiO₂: technology and applications. **Journal of the European Ceramic Society**, No. 19.
- [15] Oon Lee Kang, et al. (2016). Sol-Gel Titanium Dioxide Nanoparticles: Preparation and Structural Characterization. **Journal of Nanotechnology**, vol. 2016 : 1–7.
- [16] Yu Liang, et al. (2018). The Preparation of TiO₂ Film by the Sol-Gel Method and Evaluation of Its Self-Cleaning Property. **Materials 2018**, vol. 11 : 1-12.
- [17] Jun Ho Kim,, et al. (2005). Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxide Using Acidic Peptizing Agents and Their Photocatalytic Activity. **Korean J. Chem. Eng.** vol. 22(3) : 370-374.
- [18] B. Gomathi Thanga Keerthana, et al. (2018).“ Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures prepared using different solvents.”**Materials Letters**, vol. 220 : 20-23.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [19] Ming-Zheng Ge, et al. (2015). Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. **Nanotechnology Reviews 'Just Accepted'**.
- [20] Vaidyanathan Ravi Subramanian, et al. (2018). TiO₂ nanotubes and its composites: Photocatalytic and other photo-driven applications. **J. Mater. Res.** vol. 28 : 281-293.
- [21] Sepideh Minagar, et al. (2012). A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomater.** vol. 8 : 2875–2888.
- [22] Chen Shiyi, et al. (2017). Morphology evolution of TiO₂ nanotubes by a slow anodization in mixed electrolytes. **Surface & Coatings Technology.** vol. 321 : 257–264.
- [23] Vena N. Haynes, et al. (2017). Photocatalytic effects of titanium dioxide nanoparticles on aquatic organisms-Current knowledge and suggestions for future research. **Aquatic Toxicology.** vol. 185 : 138–148.
- [24] Seul-Yi Lee and Soo-Jin Park. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**
- [25] Kazuya Nakata and Akira Fujishima. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.** vol. 13 : 169–189.
- [26] Ashutosh Agarwal, et al. (2011). Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment . **Chemosphere.** vol. 84 : 1175–1180.
- [27] Chang Liu and Yuchao Tang. (2019). Application research of micro and nano bubbles in water pollution control. **E3S Web of Conferences.** vol. 136
- [28] Zhengguo Xiao, et al. (2019). Applications of micro–nano bubble technology in environmental pollution control. **Micro & Nano Letters.** vol. 14 : 782-787.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [29] A. Azevedo, et al. (2019). Bulk nanobubbles in the mineral and environmental areas: Updating research and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**. vol. 271.
- [30] Karol Ulatowski and Pawet Sobieszuk. (2019). Influence of liquid flowrate on size of nanobubbles generated by porous-membrane modules. **Chemical and Process Engineering**. vol. 39(3) : 335-345.
- [31] Fan, W., Zhou, Z., Wang, W., Huo, M., Zhang, L., Zhu, S., Yang, W., and Wang, X. (2019). Environmentally friendly approach for advanced treatment of municipal secondary effluent by integration of micro-nano bubbles and photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, 237.
- [32] Fan, W., Li, Y., Wang, C., Duan, Y., Huo, Y., Januszewski, B., Sun, M., Huo, M., and Elimelech, M. (2021). Enhanced photocatalytic water decontamination by micro-nano bubbles: measurements and mechanisms. **Environ Sci Technol**, 55(10), 7025-7033.
- [33] **Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)**, [Online] Available : <http://photometrics.net/field-emission-scanning-electron-microscopy-fesem/> (1march 2018)
- [34] **X-ray Fluorescence (XRF)**, [Online] Available : <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/stic-information.html>. (1 march 2018).
- [35] ลัดดา แสงสุวรรณถาวร. (2545). การกำจัดสีรีแอกทีฟเยลโล 17 และสีรีแอกทีฟบลู 19 ด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [36] นครินทร์ แพรชขาย. (2549). การกำจัดสีย้อมผ้าจากน้ำล้างสีย้อมผ้าโดยการใช้แสงที่ปรับสภาพด้วยวิธีทางเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [37] T.Rojviroon, O.Rojviroon and S.Sirivithayapakorn. (2015). Photocatalytic decolourisation of dyes using TiO₂ thin film photocatalysts. **Surface Engineering**. vol. 32 : 562-569.
- [38] กิตติยา สิงห์นาง และพลอย กัณหา. (2556). การกำจัดสีในน้ำเสียโดยกระบวนการโฟโตคะตะลิติก. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโยธา บัณฑิตวิทยาลัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [39] ทศนีย์ วรพิบูลพงศ์. (2548). ผลของลักษณะฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกที่ดักจับของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมโดยใช้ถังปฏิกรณ์โฟโตคะตะไลซิสแบบแผ่นหมุน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [40] Ioannis K. Konstantinou and Triantafyllos A. Albanis. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations : A review **Applied Catalysis B: Environmental**. vol. 49 : 1–14.
- [41] V.A. Sakkas, et al. (2004). Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis B : Environmental**. vol. 49 : 195–205.
- [42] Guo-jian CAO, et al. (2014). Fabrication and photodegradation properties of TiO₂ nanotubes on porous Ti by anodization. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. vol. 24 : 2581–2587.
- [43] Wei Zhu, et al. (2009). Metal nanoparticle chains embedded in TiO₂ nanotubes prepared by one-step electrodeposition. **Electrochim Acta**. vol. 55 : 480-484.
- [44] Lianjie Qin, et al. (2015). Effect of Anodization Parameters on Morphology and Photocatalysis Properties of TiO₂ Nanotube Arrays. **Journal of Materials Science & Technology**. vol. 31 : 1059–1064.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [45] Kazunori Minamikawa and Tomoyuki Makino. (2020). Oxidation of flooded paddy soil through irrigation with water containing bulk oxygen nanobubbles. **Science of the Total Environment**. vol. 709 : 136323
- [46] Alijani, M., Sopha, H., Ng, S., and Macak, J. M. (2021). High aspect ratio TiO₂ nanotube layers obtained in a very short anodization time. **Electrochimica Acta**, 376, 138080.
- [47] Hou, X., Li, Z., Fan, L., Yuan, J., Lund, P. D., and Li, Y. (2021). Effect of Ti foil size on the micro sizes of anodic TiO₂ nanotube array and photoelectrochemical water splitting performance. **Chemical Engineering Journal**, 425,131415.
- [48] Sivaprakash, V. and Narayanan, R. (2021). Synthesis of TiO₂ nanotubes via electrochemical anodization with different water content. **Materials Today: Proceedings**, 37, 142-146.
- [49] Wang, L., Ali, J., Wang, Z., Oladoja, N. A., Cheng, R., Zhang, C., Pan, G. (2020). Oxygen nanobubbles enhanced photodegradation of oxytetracycline under visible light: synergistic effect and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, 124227.
- [50] Oriol, R., Sirés, I., Brillas, E., & De Andrade, A. R. (2019). A hybrid photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton treatment of Indigo Carmine in acidic aqueous solution using TiO₂ nanotube arrays as photoanode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 847.
- [51] Bentouami, A., Ouali, M. S., & De Menorval, L.-C. (2010). Photocatalytic decolourization of indigo carmine on 1,10-phenanthroline intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 212(2-3), 101–106.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [52] Güy, N., & Özacar, M. (2018). Visible light-induced degradation of indigo carmine over $ZnFe_2O_4$ /Tannin/ZnO: Role of tannin as a modifier and its degradation mechanism. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43(18), 8779–8793.
- [53] Niazi, Z., Goharshadi, E. K., Mashreghi, M., and Jorabchi, M. N. (2021). Highly efficient solar photocatalytic degradation of a textile dye by TiO_2 /graphene quantum dots nanocomposite. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 20(1), 87–99.
- [54] Soltani, T., & Entezari, M. H. (2013). Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, 20(5), 1245–1253.
- [55] สัจญญา สิริวิทย์สปรกรณ์. (2557). **การจัดการสารพิษและของเสียอันตราย**. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- [56] ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม. (2560). **กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงาน พ.ศ.2560**. เล่ม 134 ตอนพิเศษ 154 ง





ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ภาพการทดลอง



0 min

5 min

15 min

30 min

60 min

90 min

รูปที่ ก.1 การบำบัดสีย้อม IC ที่ความเข้มข้น 2 μM เมื่อเวลาผ่านไป 90 min



0 min

5 min

15 min

30 min

60 min

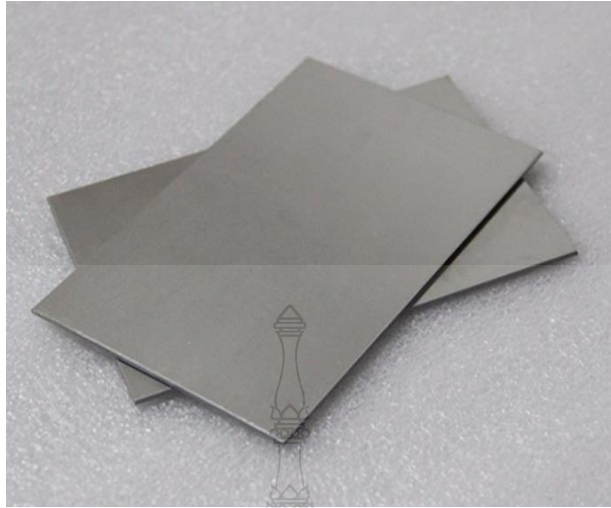
90 min

รูปที่ ก.2 การบำบัดสีย้อม RB5 ที่ความเข้มข้น 2 μM เมื่อเวลาผ่านไป 90 min

ภาคผนวก ข

อุปกรณ์การทดลอง





รูปที่ ข.1 แผ่น Ti



รูปที่ ข.2 แหล่งจ่ายไฟ



รูปที่ ข.3 ชุดทดลอง Photooxidation Reactor





รูปที่ ข.4 อุปกรณ์ Nanobubbles Testing (Nanosight NS300)



รูปที่ ข.5 เครื่อง FE-SEM



รูปที่ ข.6 เครื่อง XRF

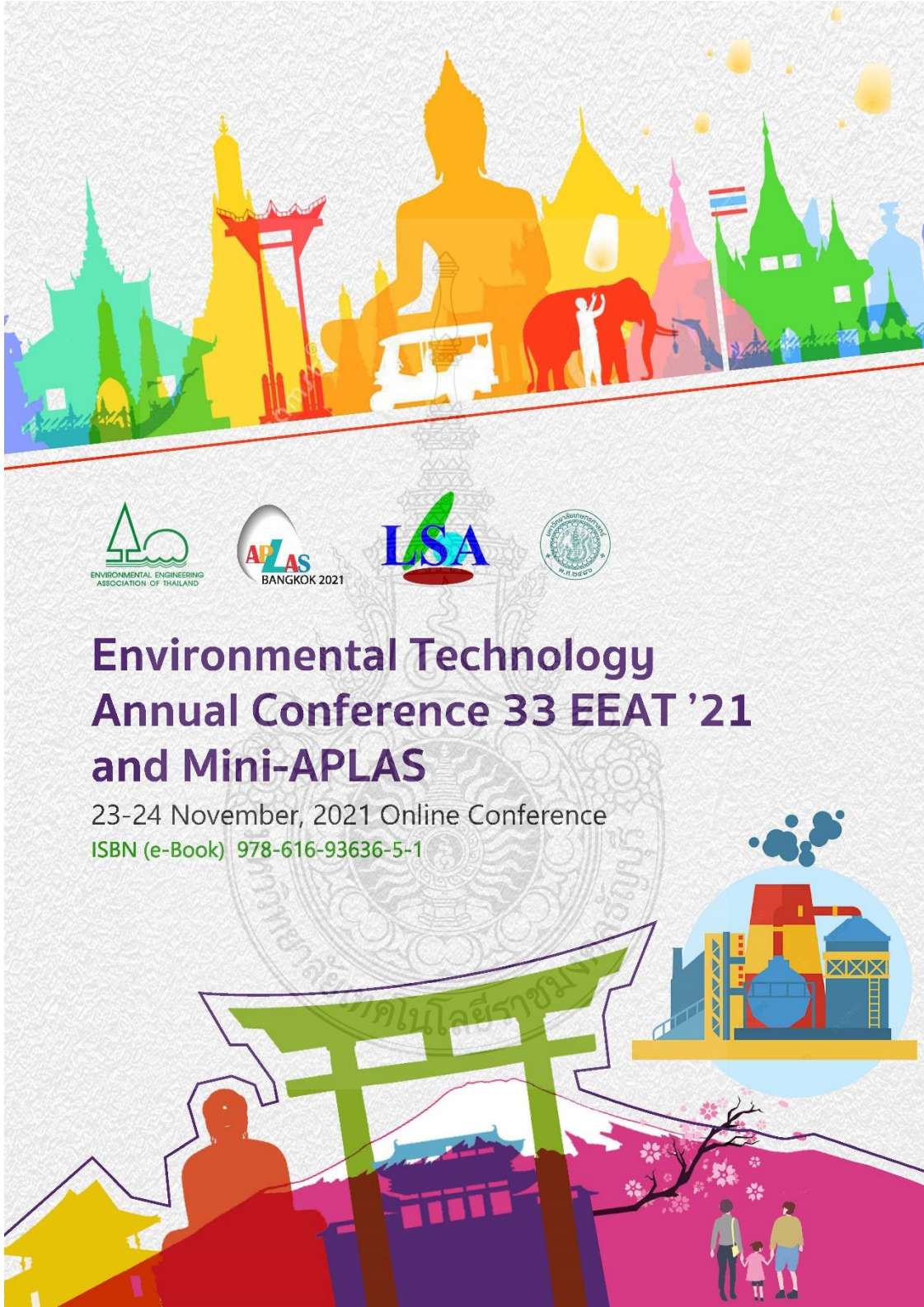


รูปที่ ข.7 เครื่อง GC-MS

ภาคผนวก ค

การเผยแพร่ผลงาน





Environmental Technology Annual Conference 33 EEAT '21 and Mini-APLAS

23-24 November, 2021 Online Conference

ISBN (e-Book) 978-616-93636-5-1



Proceedings of
Environmental Technology Annual
Conference 33 EEAT '21 and Mini-APLAS

Copyright 2021

Published by
Environmental Engineering Association of Thailand
122/4 Soi Rawadee, Rama VI Rd., Phayathai, Bangkok 10400, Thailand
Tel: + 66 2617 1530-1 Fax: +66 2 279 9720
E-mail: info@eeat.or.th Website: <http://www.eeat.or.th>

ISBN (e-Book) 978-616-93636-5-1

Supporting Staffs
Panida Insutha
Pitsanu Pannaracha
Suwanna Polyam



Program F

ผู้ดำเนินรายการ : ผศ.ดร.อนัญญา โพธิ์ประดิษฐ์ และ อ.ดร.ปราณิน แสงอรุณ		
13.00-13.15 F-01	การสร้างและทดสอบประสิทธิภาพหุ่นยนต์แบบพีซีลอน้ำในการบำบัดสารอาหารในน้ำทิ้งจากระบบบำบัดน้ำเสียโรงอาหารกลาง ของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี <u>ณัฏกิง ชารีรัตน์</u> สมภพ สอนองราชกูร์ นิธิพัฒน์ เกียรติ นราวิชฌ์ ทองอินทร์ และ อำนาจ วันนา	112
13.15-13.30 F-02	การบำบัดลิย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ในทิวปร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล <u>สุทธิดา วงษ์เขียว</u> ธรรมศักดิ์ โรจนวิรุฬห์ และ อรวรรณ โรจนวิรุฬห์	119
13.30-13.45 F-03	ผลของเส้นใยโพลีพรพิลีนต่อการดูดตัวของจีโอโพลีเมอร์ ประเสริฐ สุวรรณวิทยา <u>อัฐพร อนุอมวงศ์</u> และ ชวเลข วณิชเวทิน	127
13.45-14.00 F-04	การวิเคราะห์ปัจจัยสำคัญต่อการพัฒนาการใช้ที่ดินโดยรอบสถานีรถไฟฟ้า กรณีศึกษา: รถไฟฟ้าสายสีเขียวของกรุงเทพมหานคร <u>รัชดาพร ธรรมใหม่</u> ธีเรศ ศรีสถิตย์ และ สาธิต ศรีสถิตย์	135
14.00-14.15 F-05	การจัดการโลจิสติกส์และโซ่อุปทานสำหรับการท่องเที่ยวกรณีศึกษา : แหล่งท่องเที่ยว กรุงเทพมหานครชั้นใน <u>วิริดา แก้วเมืองมูล</u> และ ชัชพล มงคลิก	143
14.15-14.30 F-06	ปัจจัยที่มีผลต่อการมีส่วนร่วมของอาสาสมัครสาธารณสุข (ออส.) ศูนย์บริการสาธารณสุข 21 ในการจัดการเบื้องต้นสาธารณสุข <u>เมธวิน มีสุวรรณ</u> และ นันทสารี สุขโต	151
14.30-14.45 F-07	ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสื่อสารองค์กร ของคณะแพทยศาสตร์ วชิรพยาบาล มหาวิทยาลัยนวมินทราธิราช <u>โอฬาร สืบสาย</u> และ นันทสารี สุขโต	158
14.45-15.00 F-08	การประเมินความต้องการจำเป็นในการตอบโต้สารเคมีและวัตถุอันตรายของเจ้าหน้าที่ดับเพลิง กรณีศึกษา สำนักป้องกันและบรรเทาสาธารณภัย กรุงเทพมหานคร <u>พรหมินทร์ กงมนต์</u> และ เจษฎานันท์ เวียงนนท์	166
15.00-15.15	พัก	



การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนทิวป์ร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล

Dye Decolorization by Photooxidation Process Using TiO_2 Nanotube Catalyst and Micro/Nanobubble Aeration

สุทธิดา วงษ์เขียว^{1*} ธรรมศักดิ์ วัฒนวิรุฬห์² และ อรวรรณ วัฒนวิรุฬห์³

Sutthida Wongwichian^{1*} Thammasak Rojviroon² and Orawan Rojviroon³

^{1*}นิสิตบัณฑิตศึกษา ; ^{2,3}ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ปทุมธานี 12110

โทรศัพท์ : 02-549-3410, E-mail : thammasak@rmutt.ac.th, sutthida_w@mail.rmutt.ac.th

บทคัดย่อ

การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 Nanotubes (TNTs) ร่วมกับการเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล (Micro/Nanobubbles, MNBs) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเตรียมขึ้นจากแผ่นไทเทเนียม (Ti sheets) ขนาด 3×4 cm ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 50 V สำหรับลักษณะทางกายภาพของ TNTs สามารถทดสอบได้โดยใช้อุปกรณ์ FE-SEM สำหรับประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ร่วมกับ MNBs ในการศึกษาที่ใช้สี Indigo Carmine (IC) ที่มีสารแปรผันความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 2, 4, 6, 8 และ $10 \mu\text{M}$, ตามลำดับ ตลอดระยะเวลาการทดลอง 90 นาที จากผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 80.43 nm และความลึกของท่อนาโนเฉลี่ยเท่ากับ 74.87 nm ในขณะที่ขนาดของฟองอากาศ MNBs มีขนาดเฉลี่ยของฟองอากาศเท่ากับ $111.3 \pm 62.3 \text{ nm}$ สำหรับประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อม IC พบว่าประสิทธิภาพสูงสุดในการบำบัดสีย้อม IC มีค่าเท่ากับ $83.33 \pm 13.11\%$ นอกจากนี้จลนพลศาสตร์ของการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันซึ่งสมการที่เหมาะสมกับการศึกษานี้คือ สมการ Langmuir-Hinshelwood (L-H) โดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (k) เท่ากับ $0.352 \mu\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$ และค่าคงที่ในปฏิกิริยาฮัตตี-ดิว (K) เท่ากับ $0.063 \mu\text{M}^{-1}$

คำสำคัญ : อินดิโกคาร์มีน; แอโนไดเซชัน; จลนพลศาสตร์; โฟโตคะตะลิสติก



Abstract

Dye decolorization by photooxidation process using TiO₂ Nanotubes (TNTs) catalyst and Micro/Nanobubbles, MNBs aeration. The catalysts were prepared from 3x4 cm Ti sheets by anodizing at 50 V. The physical characteristics of TNTs can be tested by FE-SEM. Indigo Carmine (IC) dye was used for the dye decolorization by photooxidation process using TNTs catalyst and MNBs with the initial concentration variations of 2, 4, 6, 8 and 10 µM, respectively throughout the experiment time of 90 min. The results of the physical characterization of the TNTs catalysts that the average diameter was 80.43 nm and the average nanotube depth was 74.87 nm. While, the MNBs size was average bubble size of 111.3±62.3 nm. The highest dye decolorization of IC was 83.33±13.11%. Moreover, the kinetics of the dye decolorization by photooxidation process that the appropriate equation for this study was the Langmuir-Hinshelwood (L-H) equation with the photooxidation reaction constant (k) was 0.352 µM.min⁻¹ and the adsorption reaction constant (K) was 0.063 µM⁻¹.

Keywords : indigo carmine; anodization; kinetics; photocatalytic

บทนำ

การพัฒนาเพื่อเพิ่มศักยภาพในการบำบัดน้ำเสียขั้นสูง เพราะว่ามีสารเคมีที่บางกลุ่มที่มีโครงสร้างซับซ้อนยากต่อการที่ระบบบำบัดโดยทั่วไปจะสามารถกำจัดได้ จึงได้มีการนำการบำบัดขั้นสูงมาใช้โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้กระบวนการโฟโตออกซิเดชันขั้นสูง ซึ่งมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ อย่างต่อเนื่อง โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับนาโนในรูปแบบของนาโนทิวป์ (Nanotubes) ผงนาโน (Nanopowder) และนาโนฟิล์ม (Nanofilm) เป็นต้น กระบวนการโฟโตคะตะลิติกเป็นกระบวนการบำบัดขั้นสูงที่มีการพัฒนาโดยมีการประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีโดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสง [1] ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในกระบวนการดังกล่าว โดยมุ่งเน้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติที่ดีโดยมีพื้นที่ผิวเฉพาะในการเกิดปฏิกิริยาสูง ช่องว่างพลังงานที่แคบ สามารถดูดกลืนแสง และการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ดี มีความสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ มีความคงทนต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในส่วนของเทคนิคในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ [2] ได้แก่ โซลเจล (Sol-gel) [3] การเคลือบผิวด้วยไอทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และแอนโนไดเซชัน (Anodization) [4, 5] เพื่อประโยชน์ในการนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพ

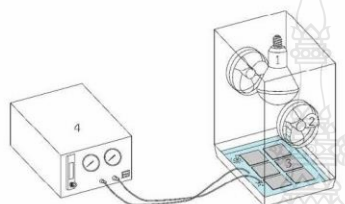
สำหรับงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสงในรูปแบบของนาโนทิวป์ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบนาโนทิวป์ คือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันได้มากกว่าแบบผลและแบบผลึก ทำให้สามารถกระตุ้นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนบนพื้นผิวได้มาก และช่วยดูดซับสีย้อมบนพื้นผิวของ TiO₂ ได้ ซึ่งเตรียมได้โดยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ทั้งนี้ยังมุ่งเน้นที่จะเพิ่มศักยภาพของกระบวนการให้ดียิ่งขึ้น ทั้งนี้การนำ MNBs มาใช้ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันร่วมกับการเติมอากาศที่มีอนุภาคขนาดไมโคร/นาโนบับเบิล (Micro/Nanobubbles, MNBs) [6] [7] ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันเพื่อทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม Indigo Carmine (IC) รวมทั้งศึกษากลไกการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน

อุปกรณ์และวิธีการ

การเตรียม TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันสามารถเตรียมได้โดยนำแผ่น Ti ที่ผ่านการทำความสะอาดแล้วต่อกับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และนำแผ่นแกรไฟต์ต่อกับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบไปด้วย เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH₄F) และกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ปรับความต่างศักย์ของแหล่งจ่ายไฟฟ้าที่ 50 V เป็นเวลา 1 hr ไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 min และเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน หลังจากนั้นทำการทดสอบลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยอุปกรณ์ Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) model FEI รุ่น versat3D (ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ) ในส่วนของ

การวิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางกายภาพของฟองอากาศ MNBs ของเครื่องชุดเติมอากาศขนาด MNBs (High Voltage Plasma RMUTT-MNB Generator) ด้วยอุปกรณ์ Nanobubbles Testing (Nanosight NS300)

การประเมินประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs จะควบคุมให้อยู่ภายใต้แหล่งกำเนิดแสง UVA ที่มีความเข้มแสง $1,604 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ดังรูปที่ 1 ทำการศึกษาเกี่ยวกับน้ำเสียสีสังเคราะห์จากสีย้อม IC ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 2, 4, 6, 8 และ 10 μM ทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 0, 5, 15, 30, 60 และ 90 min ควบคุมการทดลองด้วย 1 ชุดการทดลอง และ 7 ชุดควบคุม แสดงดังตารางที่ 1 เพื่อวัดค่าความเข้มข้นสีที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยอุปกรณ์ Spectroquant Prove 600



1. หลอดอัลตราไวโอเล็ต
2. พัดลมระบายความร้อน
3. ตัวเร่งปฏิกิริยา TNTs ขนาด 3x4 cm
4. ชุดเติมอากาศขนาด MNBs (High Voltage Plasma RMUTT-MNB Generator)

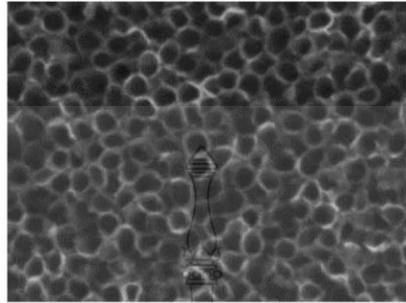
รูปที่ 1 ชุดทดลอง Photooxidation reactor

ตารางที่ 1 ชุดทดลอง

ชุดการทดลอง	UVA	TNTs	MNBs
ชุดทดลอง	✓	✓	✓
ชุดควบคุมที่ 1	✓	✓	✗
ชุดควบคุมที่ 2	✗	✓	✓
ชุดควบคุมที่ 3	✓	✗	✓
ชุดควบคุมที่ 4	✗	✓	✗
ชุดควบคุมที่ 5	✗	✗	✓
ชุดควบคุมที่ 6	✓	✗	✗
ชุดควบคุมที่ 7	✗	✗	✗

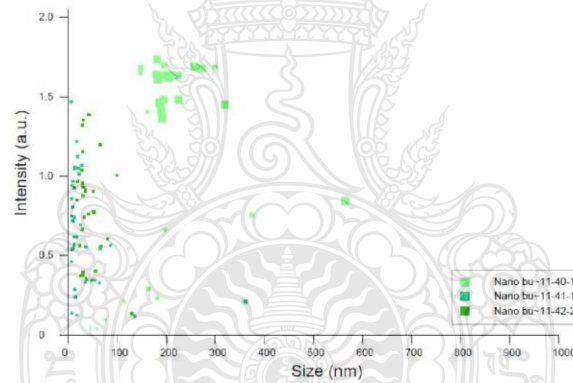
ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ TNTs โดยอุปกรณ์ FE-SEM กำลังขยาย 50,000 เท่า พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงที่พื้นผิวของแผ่น Ti ได้ โดยเกิดเป็นหลุมในลักษณะท่อ (Nanotubes) ลึกลงไปจากพื้นผิวหน้าของแผ่น Ti ที่มีการเตรียมขึ้นได้ โดยในส่วนของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกของท่อไม่มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 80.43 nm และ 74.87 nm ตามลำดับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความลึกของท่อในบน TNTs ซึ่งวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ImageJ version Image processing and analysis in Java แสดงดังรูปที่ 2



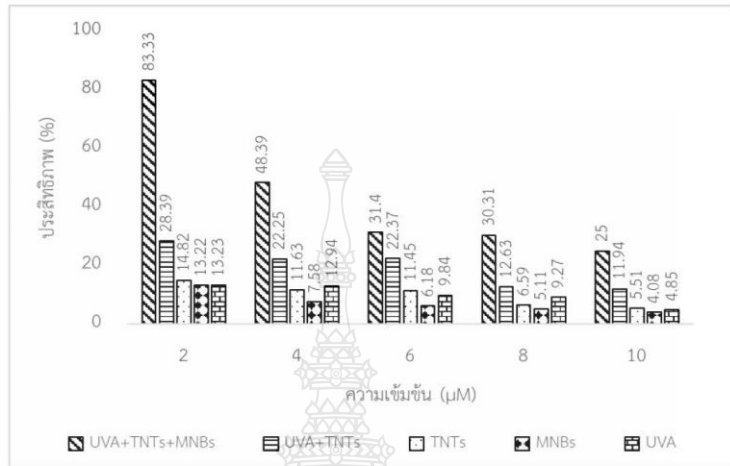
รูปที่ 2 ภาพถ่าย 2 มิติของ TNTs ที่วิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ FE-SEM

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ MNBs ด้วยอุปกรณ์ Nanobubbles Testing (Nanosight NS300) แสดงดังรูปที่ 3 พบว่า มีการกระจายตัวของอนุภาคฟองอากาศขนาดไมโคร/นาโนในบับเบิล ซึ่งขนาดอยู่ในช่วง 10-579 nm โดยอนุภาคส่วนใหญ่ที่มีการสร้างฟองอากาศด้วยเครื่องชุดเติมอากาศขนาด MNBs มีขนาดเฉลี่ยของฟองอากาศเท่ากับ 111.3 ± 62.3 nm

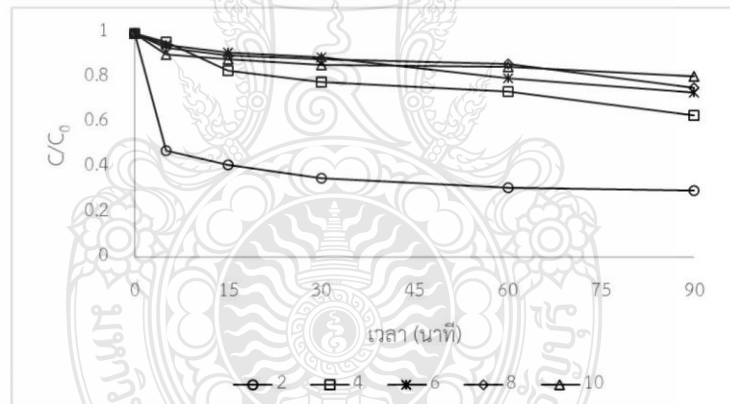


รูปที่ 3 ขนาดของ MNBs

ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม IC ด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน ที่เวลา 90 นาที ของชุดการทดลอง UVA+TNTs+MNBs เปรียบเทียบกับชุดควบคุม UVA+TNTs และชุดควบคุมที่ใช้เพียง UVA, TNTs, MNBs ซึ่งชุดควบคุมโฟโตออกซิเดชันแบบปกติและชุดควบคุมเดี่ยวมีประสิทธิภาพต่ำกว่าชุดการทดลองอย่างเห็นได้ชัด เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบประสิทธิภาพข้างต้น พบว่ากระบวนการโฟโตออกซิเดชันขั้นสูงสามารถบำบัดสีย้อมได้ดียิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อม IC ที่เวลา 90 นาที



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง ของ C/C_0 กับเวลา โดยใช้ UVA+TNTs+MNBs สำหรับสีย้อม IC

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การใช้กระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs สามารถช่วยส่งเสริมศักยภาพในการบำบัดสีย้อม IC ได้เป็นอย่างดี โดยเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองในส่วนของการทดลองในชุดควบคุมที่ 1 และ 2 พบว่าประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมในชุดทดลองที่ใช้กระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs มีประสิทธิภาพมากกว่าการทดลองในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันแบบปกติในชุดควบคุมที่ 1 อย่างชัดเจน สำหรับการทดลองในชุดควบคุมที่ 2 กรณีที่มีการใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs โดยไม่มีแหล่งกำเนิดแสง UVA พบว่าไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมได้ นอกจากนี้ในชุดควบคุมที่ 3-7 พบว่าประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมมีค่าต่ำมาก (<15%) เนื่องจากในชุดควบคุมดังกล่าวไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันได้ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแหล่งกำเนิดแสง



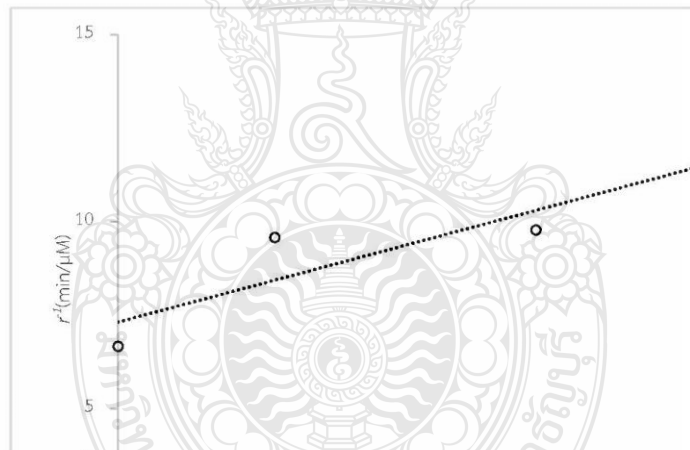
เมื่อพิจารณาผลการทดลองในชุดการทดลองแสดงให้เห็นว่ากระบวนการโฟโตออกซิเดชันสามารถเพิ่มศักยภาพในการบำบัดสีย้อม IC ได้อย่างชัดเจนโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มออกซิเจนในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันส่งผลให้สามารถสร้างโอกาสในการเกิด Reactive Oxidation Species (ROSs) [8] ได้แก่ singlet oxygen (1O_2), hydrogen peroxide (H_2O_2), ozone (O_3), hydroxyl radicals ($\bullet OH$) และ superoxide radicals ($\bullet O_2^-$) ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ MNBs ทำให้เกิด $\bullet OH$ และ $\bullet O_2^-$ ในปริมาณที่มากขึ้นโดยทั้ง $\bullet OH$ และ $\bullet O_2^-$ มีบทบาทสำคัญในการกำจัดสีย้อม IC ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชัน

ในส่วนของการหาจลนพลศาสตร์ของการบำบัดน้ำสีย้อม สมการที่เหมาะสมในการใช้อธิบายกลไกการเกิดกระบวนการโฟโตออกซิเดชันการบำบัดสีย้อม IC คือสมการ L-H โดยสามารถวิเคราะห์หาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาได้จากสมการที่ (1) และ (2) โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ตามสมการดังกล่าวในรูปที่ 5

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \tag{1}$$

ซึ่งสามารถจัดรูปสมการใหม่ดังนี้

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k} \tag{2}$$



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสีโดยใช้สีย้อม IC

จากรูปที่ 5 ตามสมการ L-H สามารถหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (k) เท่ากับ $0.352 \mu M \cdot min^{-1}$ และค่าคงที่ในปฏิกิริยาดูดติดผิว (K) เท่ากับ $0.063 \mu M^{-1}$ ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ดังกล่าวกับงานวิจัยอื่นๆ สามารถเปรียบเทียบผลการหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทั้งการเกิดปฏิกิริยาตามรูปแบบสมการ L-H และ Pseudo First Order ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันกับงานวิจัยอื่น

สี	ตัวเร่งปฏิกิริยา		k, $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$	K, μM^{-1}	kK, min^{-1}	อ้างอิง
	ชนิด	รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยา				
IC	TiO ₂	Nanotubes	0.352	0.063	2.20×10^{-2}	งานวิจัยนี้
IC	TiO ₂	Nanotubes	-	-	0.51×10^{-2}	[9]
IC	B-oPhen	Powder	0.626	0.023	1.44×10^{-2}	[10]
IC	Ti/ZnFe ₂ O ₄ /ZnO	Powder	-	-	1.71×10^{-2}	[11]

จากตารางที่ 2 พบว่ามีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันที่ทำการทดลองเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นพบว่าค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันคืออยู่ในช่วง 10^{-2} min^{-1} ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบกับการทดลองอื่นที่ใช้ TiO₂ nanotube [9] จะเห็นได้ว่าค่าการเติม MNBs ส่งผลให้เพิ่มศักยภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในการกำจัดสี้อมได้ดียิ่งขึ้น

สรุป

ผลการศึกษการเพิ่มศักยภาพในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันให้ดียิ่งขึ้นโดยใช้ TNTs ร่วมกับ MNBs โดยทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสี้อม IC เปรียบเทียบกับชุดควบคุมอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าการเติมอากาศในรูปแบบของ MNBs สามารถสร้างโอกาสในการเกิด $\cdot\text{OH}$ และ $\cdot\text{O}_2$ ในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสี้อม IC ในกระบวนการโฟโตออกซิเดชันมีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ของห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

เอกสารอ้างอิง

- [1] Saravanan, A., Kumar, P. S., Jeevanantham, S., Karishma, S., and Kiruthika, A. R. 2021. Photocatalytic disinfection of micro-organisms: Mechanisms and applications. *Environmental Technology & Innovation*. 24: 101909.
- [2] Kwon, S., Fan, M., Cooper, A. T., and Yang, H. 2008. Photocatalytic applications of micro- and nano-TiO₂ in Environmental engineering. *Critical reviews in environmental science and technology*. 38(3): 197-226.
- [3] Liang, Y., Sun, S., Deng, T., Ding, H., Chen, W., and Chen, Y. 2018. The Preparation of TiO₂ film by the sol-gel method and evaluation of its self-cleaning property. *Materials (Basel)*. 11(3): 450.
- [4] Hou, X., Li, Z., Fan, L., Yuan, J., Lund, P. D., and Li, Y. 2021. Effect of Ti foil size on the micro sizes of anodic TiO₂ nanotube array and photoelectrochemical water splitting performance. *Chemical engineering journal*. 425: 131415.
- [5] Zakir, O., Idouhli, R., Elyaagoubi, M., Khadiri, M., Aityoub, A., Koumya, Y., Rafqah, S., Abouelfida, A., and Outzourhit, A. 2020. Fabrication of TiO₂ nanotube by electrochemical anodization: toward photocatalytic application. *Journal of nanomaterials*. 2020: 1-11.
- [6] Fan, W., Zhou, Z., Wang, W., Huo, M., Zhang, L., Zhu, S., Yang, W., and Wang, X. 2019. Environmentally friendly approach for advanced treatment of municipal secondary effluent by integration of micro-nano bubbles and photocatalysis. *Journal of cleaner production*. 237: 117828.
- [7] Fan, W., Li, Y., Wang, C., Duan, Y., Huo, Y., Januszewski, B., Sun, M., Huo, M., and Elimelech, M. 2021. Enhanced photocatalytic water decontamination by micro-nano bubbles: measurements and mechanisms. *Environ sci technol*. 55(10): 7025-7033.



- [8] Wang, L., Ali, J., Wang, Z., Oladoja, N. A., Cheng, R., Zhang, C., Malthot, G., and Pan, G. 2020. Oxygen nanobubbles enhanced photodegradation of oxytetracycline under visible light: Synergistic effect and mechanism. *Chemical engineering journal*. 388: 124227.
- [9] Oriol, R., Sirés, I., Brillas, E., and De Andrade, A. R. 2019. A hybrid photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton treatment of Indigo Carmine in acidic aqueous solution using TiO₂ nanotube arrays as photoanode. *Journal of electroanalytical chemistry*. 847(113088): 1-10.
- [10] Bentouami, A., Ouali, M. S., and De Menorval, L.-C. 2010. Photocatalytic decolourization of indigo carmine on 1,10-phenanthroline intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*. 212(2): 101-106.
- [11] Güy, N. and Özacar, M. 2018. Visible light-induced degradation of indigo carmine over ZnFe₂O₄/Tannin/ZnO: Role of tannin as a modifier and its degradation mechanism. *International journal of hydrogen energy*. 43(18): 8779-8793.





ขอขอบใจเป็นอย่างสูงเพื่อแสดงว่า

นางสาวสุทธิดา วงษ์วิเชียร

ได้เสนอบทความเรื่อง

การบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับสารเติมอากาศขนาดไมโคร/นาโนไบบีด

Environmental Technology Annual Conference 33 EEAT '21 and Mini-APLAS

วันที่ 23-24 พฤศจิกายน 2564

On-line Conference

ให้ใช้ ณ วันที่ 24 พฤศจิกายน 2564

ศ.กิตติคุณ ดร. สรศ ศรีสิติชย์

นายกสมาคมวิศวกรสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวสุทธิดา วงษ์วิเชียร
วัน เดือน ปีเกิด 1 มิถุนายน 2539
ที่อยู่ บ้านเลขที่ 23 หมู่ 11 ตำบลบางอ้อ อำเภอบ้านนา จังหวัดนครนายก 26110
การศึกษา ปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมโยธา
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์ 080-6170567
อีเมล wongwichian.s@gmail.com

