การกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีนจากสารละลายด้วย กระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

จุรีพร วงศ์จันดา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

REMOVAL OF MALACHITE GREEN DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION PROCESS WITH PHOTACATALYSIS PROCESS USING TITANUIM DIOXIDE IMMOBILIZED MONTMORILLONITE CLAY

JUREEPORN WONGJUNDA

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
MAJOR IN ENVIRONMENTAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
UBON RATCHATHANI UNIVERSITY
ACADEMIC YEAR 2019

COPYRIGHT OF UBON RATCHATHANI UNIVERSITY

ใบรับรองวิทยานิพนธ์

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์

เรื่อง การกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีนจากสารละลายด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

ผู้วิจัย นางสาวจุรีพร วงศ์จันดา

คณะกรรมการสอบ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กรรณิกา รัตนพงศ์เลขา	ประธานกรรมการ
รองศาสตราจารย์ ดร.จักรกฤษณ์ อัมพุช	กรรมการ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมภพ สนองราษฎร์	กรรมการ
รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัฒน์พงษ์ มัตราช	กรรมการ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณา สายแก้ว	กรรมการ

อาจารย์ที่ปรึกษา .....

(รองศาสตราจารย์ ดร.จักรกฤษณ์ อัมพุช)

.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มงคล ปุษยตานนท์)

คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.อริยาภรณ์ พงษ์รัตน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ปีการศึกษา 2562

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีจากความช่วยเหลืออย่างดีจากหลายฝ่าย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.จักรกฤษณ์ อัมพุช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้สละเวลาให้คำปรึกษา ถ่ายทอดความรู้ต่าง ๆ ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงาน แนะนำแนวทางแก้ไขปัญหา ให้ข้อคิดเห็น อบรมสั่งสอน ตรวจและแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในการทำวิจัยนี้ จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กรรณิกา รัตนพงศ์เลขา ประธานกรรมการสอบ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมภพ สนองราษฎ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัฒน์พงษ์ มัตราช และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณา สายแก้ว กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้ข้อแนะนำ ข้อคิดเห็น ชี้แนวทางแก้ไขปรับปรุงอันเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีและคณาจารย์ทุกท่าน ที่ถ่ายถอดวิชาความรู้ต่าง ๆ ให้ความช่วยเหลืออบรมสั่งสอน รวมถึงเจ้าหน้าที่ธุรการบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ที่กรุณาช่วยเหลือในระหว่างดำเนินงานวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทดลองเป็นอย่างดี ขอขอบคุณศูนย์พี่เลี้ยงโครงการเพราะพันธุ์ปัญญา มหาวิทยาลัยราชภัฏศรีสะเกษที่สนับสนุนและอนุญาตเพื่อมาศึกษาต่อในระดับบัณฑิตศึกษา

ขอขอบคุณน้อง ๆ สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่คอยให้กำลังใจและช่วยเหลือในการทำงานวิจัยด้วยดีตลอดมา ขอขอบคุณหลักสูตรบัณฑิตศึกษา สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่คอยสนับสนุนในทุก ๆ ด้าน และเป็นกำลังใจที่สำคัญจนสามารถทำทุกอย่างได้ตามที่มุ่งหวัง

จุรีพร วงศ์จันดา
ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

เรื่อง : การกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีนจากสารละลายด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

ผู้วิจัย : จุรีพร วงศ์จันดา

ปริญญา : ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา : วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.จักรกฤษณ์ อัมพุช

คำสำคัญ : การดูดซับ, กระบวนการโฟโตคะตะไลซีส, สีมาลาไคท์กรีน, สารลดแรงตึงไททาเนียมไดออกไซด์, แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีน (MG) จากสารละลายด้วยการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (TiO_2/MMt) 2 ชนิด ได้แก่ TTM และ TCM วิเคราะห์คุณสมบัติ TiO_2/MMt ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธีของ BET และขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยวิธีของ BJH ลักษณะสัณฐานด้วยภาพถ่าย SEM โครงสร้างทางจุลภาคด้วยภาพถ่าย TEM ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วย XRF หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญด้วยเทคนิค FTIR โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD และความเสถียรเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ผลการศึกษาการดูดซับสีย้อมพบว่า TTM มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG สูงกว่า TCM ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเกิดขึ้นสูงสุดภายใต้สภาวะที่มีความความเข้มข้นสีย้อม 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เวลาสัมผัส 24 ชั่วโมง ค่าพีเอช 5 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ไอโซเทอมการดูดซับมีความสอดคล้องกับสมการไอโซเทอมแลงเมียร์ ผลการทดลองเชิงจลนพลศาสตร์สอดคล้องกับสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ผลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์แสดงให้เห็นว่า การดูดซับเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

ผลการศึกษาการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสพบว่า TTM มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG สูงกว่า TCM ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเกิดขึ้นสูงสุดภายใต้สภาวะที่มีปริมาณ TiO_2 1 กรัม ค่าพีเอช 4 อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นสีย้อม 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเข้มแสงของรังสียูวีซี 2.752 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร และเวลาฉายรังสี 24 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลสีย้อมก่อนและหลังการกำจัดด้วยเทคนิค LCMS พบว่า TTM และ TCM สามารถเร่งการย่อยสลายโมเลกุลสีย้อมด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชั่นและรีดักชั่นส่งผลให้โมเลกุลสีย้อมกลายเป็นสารอนุพันธ์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า TTM และ TCM สามารถใช้เป็นตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพในการกำจัดสี MG จากน้ำเสีย

ABSTRACT

TITLE : REMOVAL OF MALACHITE GREEN DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION PROCESS WITH PHOTACATALYSIS PROCESS USING TITANUIM DIOXIDE IMMOBILIZED MONTMORILLONITE CLAY
AUTHOR : JUREEPORN WONGJUNDA
DEGREE : DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
MAJOR : ENVIRONMENTAL ENGINEERING
ADVISOR : ASSOC. PROF. CHAKKRIT UMPUCH. Ph.D.
KEYWORDS : ADSORPTION, PHOTACATALYSIS PROCESS, MALACHITE GREEN DYE SURFACTANT, TITANUIM DIOXIDE, MONTMORILLONITE CLAY

The research aimed to study the removal of malachite green dye (MG) from an aqueous solution with adsorption technique together with a photocatalytic process using two types of titanium dioxide (TTM and TCM) as adsorbents and catalysts to immobilize montmorillonite clay (TiO_2/MMt). Characterizations of TiO_2/MMt were analyzed by various techniques. Its specific surface area was analyzed by BET method while its average pore size was analyzed by BJH method. Morphology was studied by using Scanning Electron Microscope (SEM) images while its microstructure was analyzed by using Transmission Electron Microscope (TEM). Elemental quantities were studied by using X-ray fluorescence spectrometer (XRF). Important functional groups were analyzed by using FTIR. Crystalline structure was identified by using XRD while its thermal stability was studied by using TGA.

The results obtained from the batch adsorption showed that the amount of MG absorbed by TTM were higher than that by TCM. The highest percent of MG dye removal was taken place under a certain condition at the initial dye concentration of 100 mg/l, contact time of 24 hours, pH of 5 and temperature of 60 $^{\circ}$C. Adsorption isotherm was well fitted by the Langmuir's isotherm equation. Kinetic data follows the pseudo-second order rate equation. The results of thermodynamic study reveal that the adsorption was an endothermic process.

The results of the dye removal using the photocatalytic process showed that the percent of MG dye removal obtained from TTM was higher than that of TCM. The highest percent of the dye removal occurred at the certain condition of the catalyst dose of 1 g, pH of 4, temperature of 40 $^{\circ}$C, MG concentration of 400 mg/l, UVC light intensity of 2.752 mW/cm^2, wavelength of 254 nm and radiated duration of 24 hours. The results found from the analysis of the dye molecules' structure of before and

after removal using LCMS technique showed that the TTM and TCM were able to catalyze dye degradation by oxidation and reduction resulting in smaller molecules of the derivatives from the dye. The results showed that the TTM and TCM could be used as effective absorbents and photocatalysts for the removal of MG from wastewater.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	**ก**
บทคัดย่อภาษาไทย	**ข**
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	**ค**
สารบัญ	**จ**
สารบัญตาราง	**ช**
สารบัญภาพ	**ซ**
คำอธิบายสัญลักษณ์และอักษรย่อ	**ฌ**
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	4
1.3 สมมติฐานการวิจัย	4
1.4 ขอบเขตการวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 สีย้อม	6
2.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซีส	9
2.3 ไททาเนียมไดออกไซด์	16
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	20
2.5 แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์	22
2.6 สารลดแรงตึงผิว	25
2.7 การตรึง	27
2.8 การดูดซับ	29
2.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับ	31
2.10 การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ	37
2.11 เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของตังเร่งปฏิกิริยา	39
2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	49
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 แผนผังการวิจัย	53
3.2 เครื่องมือและสารเคมี	54
3.3 ห้องฉายแสง UV	56

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 การเตรียม TiO_2/MMt	57
3.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของ TiO_2/MMt	59
3.6 วิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของสีย้อม	59
3.7 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส	60
3.8 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส	61
3.9 การศึกษาการคายซับ	63
3.10 การศึกษากลไกการย่อยสลายสีย้อม	63
3.11 การคำนวณ	64
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	
4.1 การศึกษาความเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	65
4.2 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของแร่ดิน MMt และ TiO_2/MMt	66
4.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส	80
4.4 ผลการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส	84
4.5 การศึกษาการคายซับและการนำมาใช้ซ้ำ	102
4.6 การศึกษากลไกการย่อยสลายโครงสร้างทางเคมีของสีย้อม MG	104
บทที่ 5 สรุปผล อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	113
5.2 ข้อเสนอแนะ	114
เอกสารอ้างอิง	**115**
ภาคผนวก	
ก การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	130
ข ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ	135
ค ผลการศึกษาสมดุลการดูดซับ	144
ง การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน	153
ประวัติผู้วิจัย	**156**

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ความยาวคลื่นของรังสีในช่วงต่าง ๆ ของรังสีอัลตราไวโอเล็ต	11
2.2	โครงสร้างผลึกและสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์	17
2.3	องค์ประกอบทางเคมีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์	24
4.1	ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวหลังการตรึงบนแร่ดิน MMt หลังการเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง	65
4.2	ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวหลังการตรึงบนแร่ดิน MMt หลังการเขย่าในสารละลายที่มีค่าพีเอช 2 - 10 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	66
4.3	พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของแร่ดิน MMt และตัวเร่งปฏิกิริยา	66
4.4	ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer (XRF)	69
4.5	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ก่อนดูดซับและหลังดูดซับ	76
4.6	พารามิเตอร์ของสมการอันดับหนึ่งเทียมและสมการอันดับสองเทียม ของการดูดซับสีย้อม MG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	90
4.7	พลังงานอิสระมาตรฐานของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	90
4.8	พารามิเตอร์ของเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	91
4.9	การศึกษาพารามิเตอร์ของพลังงานกระตุ้น (E_a) ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	95
4.10	พารามิเตอร์ของไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ และแบบฟรุนดิชของการดูดซับ	99
4.11	ผลการศึกษาประสิทธิภาพการคายซับสีย้อม MG ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	102
4.12	การเปรียบเทียบมวลโมเลกุลของสารมาตรฐานกับโมเลกุลของสีย้อม ที่จากการวัด LC-MS ของการสลายตัวสีย้อม MG	105

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเมื่อมีการฉายแสงลงบนอนุภาคตัวกลาง	10
2.2	ความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของแสงยูวี ชนิดต่าง ๆ	12
2.3	การย่อยสลายมาลาไคท์กรีนจากการวิเคราะห์ด้วย HPLC (a); สเปกตรัมมวลและการยืนยันส่วนผสมสำหรับผลิตภัณฑ์การย่อยสลาย (b และ c), (d) การสลายตัวของมาลาไคท์กรีน	14
2.4	กลไกการย่อยสลายในกระบวนการ MPC ของสีย้อมมาลาไคท์กรีน	15
2.5	โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์	16
2.6	กระบวนการเตรียมสารแขวนลอยกับตัวเร่งปฏิกิริยา	21
2.7	โครงสร้างแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์	22
2.8	ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ Tetramethylammonium bromide	25
2.9	ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ Cetyl trimethyl ammonium bromide	26
2.10	ตัวอย่างกระบวนการตรึงสารแขวนลอยบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์	28
2.11	การดูดซับทางกายภาพ	29
2.12	ลักษณะของ Zero order reaction	32
2.13	ลักษณะของ First order reaction	33
2.14	ลักษณะของ Second order reaction	34
2.15	ลักษณะของ Langmuir isotherm	36
2.16	ลักษณะของ Freundlich isotherm	37
2.17	เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer	40
2.18	การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ	40
2.19	การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ	41
2.20	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์	41
2.21	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	43
2.22	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	44
2.23	เครื่อง X-ray Powder Diffraction (XRD)	45
2.24	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	45
2.25	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR spectrometer)	47
2.26	เครื่อง X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)	48
2.27	เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)	48
2.28	เครื่อง Liquid Chromatograph Mass Spectrometer (LCMS)	49

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
3.1	แผนผังการวิจัย	53
3.2	ลักษณะการวางชิ้นงานห้องฉายแสง UV	56
3.3	กระบวนการตรึงไททาเนียมไดออกไซด์บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์	58
3.4	กราฟมาตรฐานของสีย้อมาลาไคท์กรีน ที่ λ_{max}= 611 นาโนเมตร	60
4.1	ภาพถ่ายพื้นผิวของแร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ซ้าย) และ 50,000 เท่า (ขวา)	68
4.2	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของ (a) TTM (b) TCM กำลังขยาย 50,000 เท่า มีขนาดอยู่ระหว่าง 200 และ 10 นาโนเมตร	71
4.3	สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX) ของ (a) TTM และ (b) TCM	72
4.4	ผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เกรดการค้า	73
4.5	ผล XRD ของ MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	74
4.6	FTIR spectra ของแร่ดิน MMt และตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	75
4.7	TGA curve ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM	78
4.8	ประสิทธิภาพประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม (%Dye removal) ด้วยแร่ดิน MMt และตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	81
4.9	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม (%Dye removal) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	81
4.10	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±.0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร	83
4.11	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อม 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±.0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ด้วยชนิดของตัวเร่ง และปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt	84

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.12	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสงแตกต่างกัน	85
4.13	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับสีย้อมกับเวลาสัมผัสของน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG ที่อุณหภูมิแตกต่างกันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร และ พีเอช 3.5 ±0.5	87
4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมกับเวลาสัมผัสของน้ำเสียสีย้อม MG ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5 ±0.5 ภายในสภาวะที่ไม่มีแสง	88
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่าง t/qt (min*g/mg) และ t (min) แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) ของการดูดซับสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน	89
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่าง ln K_L กับ 1/T การดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา a) TTM และ b) TCM	91
4.17	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของเวลาสัมผัสต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร	92
4.18	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน	93
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่าง ln K_2 กับ 1/T การดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM	96
4.20	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน พีเอช 3.5±0.5 ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM	97

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.21	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ที่พีเอชแตกต่างกัน	100
4.22	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ในการใช้ซ้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อม 400 มิลลิกรัม/ลิตร เวลา 24 ชั่วโมง อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร	103
4.23	ผลการวิเคราะห์ LC- MS (a) สีย้อม MG ก่อนบำบัด (b) สีย้อม MG ที่ผ่านกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM (c) สีย้อม MG ที่ผ่านกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM	104
4.24	เส้นทางการย่อยสลายสีย้อม MG กลุ่มที่ 1 ที่เชื่อมต่อด้วยลูกศร ⟶ = TTM และ ⋯⋯▸ = TCM	108
4.25	เส้นทางการย่อยสลายสีย้อม MG ของกลุ่มที่ 2 ที่เชื่อมต่อด้วยลูกศร ⟶ = TTM และ ⋯⋯▸ = TCM	110
2.26	เส้นทางการย่อยสลายสีย้อม LMG ของกลุ่มที่ 3 ที่เชื่อมต่อด้วยลูกศร ⟶ = TTM และ ⋯⋯▸ = TCM	112
ก.1	Calibration Curve ของสารละลายมาตรฐาน Ti	134
ข.1	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	136
ข.2	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	136
ข.3	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตรที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	137
ข.4	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	137

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
ข.5	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	138
ข.6	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	138
ข.7	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	139
ข.8	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	139
ข.9	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	140
ข.10	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	140
ข.11	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	141
ข.12	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	141
ข.13	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	142
ข.14	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	142

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
ข.15	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	143
ข.16	แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	143
ค.1	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	145
ค.2	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	145
ค.3	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	146
ค.4	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	146
ค.5	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	147
ค.6	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	147
ค.7	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	148
ค.8	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	148
ค.9	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	149
ค.10	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	149
ค.11	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	150
ค.12	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	150
ค.13	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	151

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
ค.14	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	151
ค.15	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	152
ค.16	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5	152
ง.1	สเปกตรัม FTIR ของแร่ดิน MMt หลังดูดซับสีย้อม MG	154
ง.2	สเปกตรัม FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM หลังดูดซับสีย้อม MG	154
ง.3	สเปกตรัม FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM หลังดูดซับสีย้อม MG	155

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

สัญลักษณ์และอักษรย่อ	ความหมาย
BET	Brunauer, Emmett and Teller
XRD	X-Ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission electron microscope
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
EDS	Energy dispersivex-ray spectrometry
XRF	X-Ray Fluorescence Analysis
TGA	Thermogravimetric Analysis
LC-MS	Liquid Chromatograph Mass Spectrometer
QACs	Quaternary Ammonium Cations
TMAB	Tetramethylammonium bromide
CTAB	Cetyl trimethyl ammonium bromide
MMt	Montmorillonite Clay
TiO_2	ไททาเนียมไดออกไซด์
DEA	Diethanolamine
K	Equilibrium constant (0.94)
λ_x	ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
β_{hkl}	ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคหลัก
θ	มุมตกกระทบของ X-rays กับระนาบ
Abs	ค่าการดูดกลืนแสง
ε	molar absorptivity (L/(mol.cm))
b	path length
c	ความเข้มข้นของสารที่นำมาวิเคราะห์ (mol/l)
ε	พลังงานควอนตัม (Quantum energy) Joule
h	ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck's contant) = 6.625×10^{-34} J/s
v	ความถี่ของคลื่นแสง (Hz)
λ	ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)
c	ความเร็วของคลื่นแสง = 3×10^{8} m/s
TTM	TiO_2-TMAB50% -MMt
TCM	TiO_2- CTAB50% -MMt
m/z	มวลต่อประจุ

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

สัญลักษณ์และอักษรย่อ	ความหมาย
TiO_2/MMt	ไททาเนียมตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์
MG	สีย้อมมาลาไคท์กรีน
cm^{-1}	ความยาวคลื่น หน่วยเซนติเมตร
UVC	ยูวีซี
%V/V	ร้อยละโดยปริมาตร
OH^-	ไฮดรอกไซด์ไอออน
OH•	ไฮดรอกซิลไอออนเรดิคอล
$O_2 \bullet^-$	ซุปเปอร์ออกไซด์เรดิเคิล
HO_2•-	ไฮโดรเปอโรซิลเรดิคอล
H_2O_2	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
DD-PM	Bis(p-dimethylaminophenyl)phenylmethylium
DM-PM	(p-Dimethylaminophenyl) (p-methylaminophenyl) phenylmethylium
MM-PM	(p-Methylaminophenyl) (p-methylaminophenyl) phenylmethylium
D-PM	(p-Dimethylaminophenyl) (p-aminophenyl) phenylmethylium
M-PM	(p-Methylaminophenyl) (p-aminophenyl) phenylmethylium

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันอุตสาหกรรมหลายประเภทมีการขยายตัวสูงขึ้น อุตสาหกรรมเหล่านี้มีการใช้น้ำและสารเคมีในปริมาณที่สูง ซึ่งน้ำทิ้งจากโรงงานหลายประเภทมีสิ่งปนเปื้อนที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม เช่น โลหะหนัก สารพิษ เชื้อโรค และสีย้อม โดยสีย้อมจัดเป็นสีสังเคราะห์ (Mittal et al., 2010) มีการใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภทเช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมพลาสติก อาหาร มีปริมาณการใช้สีย้อมเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มผลผลิต และเมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการย้อมสีผ้าน้ำเหล่านี้จะเปลี่ยนสภาพไปเป็นน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสีย้อม โดยสีย้อมจะมีความคงตัวอยู่ในแหล่งน้ำ เป็นสารประกอบที่ยากต่อการสลายตัวทางชีวภาพ สีย้อมบางชนิดมีความเป็นพิษโดยตรงต่อสัตว์น้ำ โดยเฉพาะสีย้อมมาลาไคท์กรีน (Malachite Green: MG) ที่ใช้สำหรับย้อมวัสดุต่าง ๆ เช่น ผ้าไหม ผ้าขน สัตว์ฝ้ายและกระดาษเป็นผงสีเขียวละลายน้ำได้ดีมาลาไคท์กรีน ที่ละลายในน้ำจะถูกดูดซึมเข้าสู่สัตว์น้ำได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งมีการแพร่เข้าไปสะสมและตกค้างในตัวสัตว์น้ำ เมื่อมนุษย์นำมาบริโภคจะทำให้มีความเสี่ยงต่ออาการหายใจผิดปกติคลื่นไส้ อาเจียน และการเกิดโรคมะเร็ง เนื่องจากสีย้อมสังเคราะห์มีสารประกอบอะโรมาติกเอมีน จึงควรมีการบำบัดน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนสีย้อมก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ (Yanan L. et al., 2011)

วิธีการบำบัดสีย้อมได้มีการหาวิธีการลดปริมาณสีย้อมจากน้ำเสียด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ กระบวนการใช้โอโซนไนเซชั่น กระบวนการตกตะกอนทางเคมี การแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น ซึ่งวิธีการดังกล่าวสามารถกำจัดสีจริงและสีปรากฏได้อย่างมีประสิทธิภาพ (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2556) แต่ต้องใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายที่สูง ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาวิธีทางเลือกในการบำบัดสีย้อมที่มีประสิทธิภาพ รวดเร็ว และมีต้นทุนต่ำ ได้แก่ กระบวนการดูดซับ ซึ่งเป็นกระบวนการสะสมโมเลกุลสีย้อมไว้บนพื้นผิวของสารดูดซับ สารดูดซับที่ดีควรเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีรูพรุน เช่น ถ่านกัมมันต์ แต่อย่างไรก็ตาม ถ่านกัมมันต์มีราคาแพง เนื่องจากต้องใช้พลังงานสูงในขั้นตอนการเตรียม จึงได้มีการนำการพัฒนาสารดูดซับทางเลือก เช่น แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite: MMt) ซึ่งเป็นวัสดุทางธรรมชาติพบมากในประเทศไทย มีราคาถูก มีการผลิตในเชิงอุตสาหกรรมจึงมีความบริสุทธิ์สูง และมีสมบัติชอบน้ำ (Fatimah et al., 2010) และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเนื่องจากมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ที่พื้นผิวมีประจุลบทำให้มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสีย้อมที่มีประจุบวกสูง (Meltem A. and Sener S, 2012) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแร่ดิน MMt ในการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลู มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเท่ากับ 61.00 เปอร์เซ็นต์ (Almeida CA. et al., 2009) และการกำจัดสีย้อม MG ด้วยแร่ดิน MMt มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม 97.00 เปอร์เซ็นต์ (Hajira T.U. et al., 2010) และงานวิจัยของ Ponchami S. et al. (2015) การกำจัดสีย้อมเมททิลกรีนด้วยแร่ดิน MMt มีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเท่ากับ 68.35 เปอร์เซ็นต์และการกำจัดสีย้อมเบสิคเยลโล 2 ด้วยแร่ดิน MMt มีประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ

97.32 เปอร์เซ็นต์ (Aydin H. et al., 2015) อย่างไรก็ตาม การดูดซับเป็นเพียงการถ่ายโอนมวลของสีย้อมไปยังพื้นผิวของสารดูดซับเท่านั้น จึงจำเป็นต้องมีขั้นตอนในการกำจัดโมเลกุลของสีย้อมออกจากผิวของสารดูดซับเพิ่มเติม ซึ่งจะทำให้ต้นทุนสูงขึ้น ดังนั้นจึงได้มีแนวคิดในพัฒนาวัสดุที่มีความสามารถในการดูดซับและสามารถย่อยสลายสีย้อมได้ เช่น การเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (TiO_2/MMt) เพื่อใช้เป็นทั้งสารดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยใช้คุณสมบัติของแร่ดิน MMt ในการดูดซับสีย้อมและใช้คุณสมบัติของ TiO_2 ในการย่อยสลายสีย้อมของกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสหลังเกิดการดูดซับ

กระบวนการโฟโตคะตะไลซีส (Photocatalysis Process) เป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจ และได้รับความนิยมในอุตสาหกรรมสิ่งทอที่ใช้สีย้อมในปริมาณมาก ซึ่งกระบวนการดังกล่าวต้องอาศัยการทำงานของสารกึ่งตัวนำภายใต้แสงพร้อมกับตัวออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นเองระหว่างกระบวนการ ข้อดีของกระบวนการนี้คือสารกึ่งตัวนำมีราคาถูกไม่เป็นพิษ ใช้ได้นานโดยไม่สูญเสียประสิทธิภาพมีประสิทธิภาพในการรีดอกซ์สูง และกระบวนการกำจัดจะเสร็จสิ้นในกระบวนการเดียว ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์สูงและได้รับความนิยม (Umar M., and Aziz H.A., 2013) มีความสามารถในการละลายต่ำ ความเสถียรสูง ทนทานต่อการกัดกร่อน และยังเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว TiO_2 ประกอบด้วยวาเลนส์แบนด์ และคอนดักชั่นแบนด์โดยมีช่องว่าง band gap อยู่ระหว่างแบนด์ทั้งสอง เมื่อได้รับพลังงานแสดงอิเล็คตรอนจะถูกกระตุ้นจากวาเลนส์แบนด์ไปยังรีดักชั่นแบนด์ ทำให้เกิดเป็นโฮลขึ้นที่วาเลนด์แบนด์ หรือคู่อิเล็กตอน-โฮล (e^-/h^+ pairs) การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเกิดสองแบบ คือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากคอนดักชั่นแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอนในสารละลาย (เกิดปฏิกิริยารีดักชั่น) หรืออิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากตัวให้อิเล็กตรอนในสารละลายไปยังโฮลในวาเลนส์แบนด์ (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น) การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสจะทำให้สารอินทรีย์เกิดการย่อยสลายไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ เกลืออนินทรีย์และน้ำ อย่างไรก็ตาม TiO_2 มีลักษณะเป็นผงเมื่อนำไปใช้งาน TiO_2 อาจเกิดการรวมกันเป็นก้อนในขณะเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง (Yasmina M. et al., 2014) และการนำกลับมาใช้ใหม่ค่อนข้างลำบากเนื่องจากมีลักษณะเป็นผง ดังนั้นการตรึงอนุภาค TiO_2 ไว้บนพื้นผิวแร่ดิน MMt สามารถลดข้อจำกัดดังกล่าวได้

การตรึง (Immobilization) การถ่ายโอนมวลของอนุภาคจากวัฏภาคของเหลวไปตรึงไว้บนพื้นผิวของของแข็งที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายในน้ำได้น้อย วิธีการนี้สามารถช่วยให้ TiO_2 ไม่ให้เกิดการรวมตัวกันในขณะเกิดปฏิกิริยาและหลีกเลี่ยงปัญหาการสะสมหรือการอุดตันในเครื่องมือวิธีการตรึง TiO_2 บนวัสดุเชิงประกอบ (Composite) เป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อนใช้ต้นทุนต่ำ ไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์หรือเทคโนโลยีขั้นสูง การเตรียม TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt จะไม่นิยมผสม TiO_2 กับแร่ดิน MMt โดยตรง เนื่องจาก TiO_2 มีความเสถียรสูง แต่จะเตรียมจากการนำสารลดแรงตึงผิวมาผสมกับโมเลกุลไทเทเนียมเพื่อให้เกิดเป็นโมเลกุลแขวนลอยแล้วนำไปดูดซับบนแร่ดิน MMt จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยน Ti ไปเป็น TiO_2 (Meltem A. and Sener, S. 2012) ในขั้นตอนของการเตรียม TiO_2 บนแร่ดิน MMt พบว่า ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวประเภทควอเตอนารี่เอมีนแคดไอออน (Quaternary amine cations: QACs) มีอิทธิพลต่อการตรึง TiO_2 บนแร่ดิน MMt และส่งผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสาร 2,4-ไดคลอโรฟีนอล นั่นคือปริมาณของสารลดแรงตึง

ผิวที่เหมาะสม (0.5 กรัม) ทำให้เกิดการกระจายตัวของ TiO_2 อย่างสม่ำเสมอบนผิวของแร่ดิน MMt และส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงถึง 94.71 เปอร์เซ็นต์ (Ting ting Z. et al., 2015) TiO_2/MMt สามารถนำมาพัฒนาเป็นได้ทั้งเป็นสารดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการใช้ TiO_2/MMt ในการดูดซับสีย้อมเบสิคเยลโล 28 และสีย้อมเบสิคบลู 41 โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมเท่ากับ 52.50 และ 66.74 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (Otsukarci B. และ Kalpakli. Y. 2016) และใช้ TiO_2/MMt ในการดูดซับสีย้อมเบสิคบลู 3 มีประสิทธิภาพดูดซับสูงสุดเท่ากับ 80 เปอร์เซ็นต์ (Alireza K. et al., 2015) และการใช้ TiO_2/MMt เพื่อกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 67.6 เปอร์เซ็นต์ (Ridha D. et al., (2014)

ในส่วนของการพัฒนา TiO_2/MMt เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้มีการศึกษาวิจัยเป็นจำนวนมากในงานวิจัยของ Djellabi R. et al. (2014) รายงานการใช้ TiO_2/MMt เพื่อกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส โดยประสิทธิภาพการกำจัดสสีย้อมคริสตัลไวโอเล็ต, เมทิลีนบลู โรดามีนบี, เมทิลออเรนจ์ และคองโกแดง เท่ากับ 97.10, 93.20, 79.80, 36.10 และ 22.60 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังงานวิจัยของ Otsukarci B. และ Kalpakli Y. (2016) ทำการเตรียม TiO_2/MMt ซึ่งนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเบสิคเยลโล 28 สีย้อมเบสิคบลู 41 เท่ากับ 86.30 และ 92.39 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้การกำจัดสีย้อมด้วยการสังเคราะห์สาร TiO_2 กับสารลดแรงตึงผิวประเภท QACs จำนวน 0.01 โมลาร์ ด้วยวิธีโซล-เจล การเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์และเมทิลีนบลู สูงถึง 97.10 และ 97.90 เปอร์เซ็นต์ (Lalitha G. et al., 2015)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการกำจัดสีย้อมจากสารละลายด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยใช้ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt โดยการสังเคราะห์ด้วย Diethanolamine (DEA)–สารลดแรงตึงผิว โดยการนำไปศึกษาคุณสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-transformed Infrared Spectrophotometry (FT-IR), Surface Area and Porosity Analyzer เป็นต้น และศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมภายใต้สภาวะที่มีปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt ความเข้มแสง ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น ค่าความเป็นกรด-ด่าง เวลาสัมผัส และอุณหภูมิ แตกต่างกัน และนำสารดูดซับที่อิ่มตัวด้วยสีย้อมไปศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส แต่เนื่องจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่อการตรึง TiO_2 บนแร่ดิน MMt ในงานวิจัยของ Ting ting Z.et al. (2015) ซึ่งพบว่าปริมาณของสารลดแรงตึงผิวน้อยจะทำให้ TiO_2/MMt ที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงถึง 94.7 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาอิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิวที่มีโครงสร้างทางเคมีแตกต่างกันต่อการตรึง TiO_2 บนแร่ดิน MMt เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสีย้อมและผู้วิจัยมีสมมติฐานว่าโครงสร้างที่แตกต่างกันของสารลดแรงตึงผิวอาจส่งผลต่อการกระจายตัวของ TiO_2 บนพื้นผิวของแร่ดิน MMt

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 – สารลดแรงตึงผิว- แร่ดิน MMt

1.2.2 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีน โดยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

1.2.3 เพื่อศึกษากลไกการย่อยสลายสีย้อมมาลาไคท์กรีน โดยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

1.3 สมมติฐานการวิจัย

การตรึงไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและมีโครงสร้างแตกต่างกัน 2 ชนิด คือ TMAB และ CTAB อาจส่งผลต่อการกระจายตัวของ TiO_2 บนแร่ดิน MMt และส่งผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีน

1.4 ขอบเขตการวิจัย

1.4.1 แร่ดินธรรมชาติที่ใช้เป็นวัสดุประกอบ คือ แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt)

1.4.2 สีย้อมเคมีสังเคราะห์ คือ มาลาไคท์กรีน (MG)

1.4.3 ศึกษาการเตรียมสารแขวนลอย DEA-Ti ด้วยสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ TMAB และCTAB เพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดต่อไป

1.4.4 ศึกษาคุณลักษณะของ TiO_2/MMt ทั้ง 2 ชนิด TTM (TiO_2-TMAB50%-MMt), TCM (TiO_2 – CTAB50%-MMt) แล้วนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุนเฉลี่ย และ Active site area ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและคุณสมบัติของรูพรุน (Automatic Surface Analyzer) วิเคราะห์สัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของ TiO_2/MMt ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ใช้กำลังขยาย 4,700 เท่า วิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของ TiO_2/MMt ปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยสเปกโทรเมตรีรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectrometry: EDX) วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึกของ TiO_2/MMt ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X–Ray Diffractometer: XRD) วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ TiO_2/MMt โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโทมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: FTIR) วิเคราะห์ตรวจสอบหาองคประกอบทางเคมีของสารตาง ๆ ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (X-Ray Fluorescence Analysis: XRF) วิเคราะห์เสถียรภาพของ TiO_2/MMt ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมทริก อะนาลิซิส (Thermogravimetric Analysis: TGA) วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและอธิบายโครงสร้างทางเคมีของสาร และสามารถวิเคราะห์สารหลายชนิด

1.4.5 ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการกำจัดสีย้อมปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt 0.3-1 กรัม ความเข้มแสง 1.376- 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เวลา 0-1440 นาที อุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อม 100-500 มิลลิกรัม/ลิตร และพีเอช 3-8

1.4.6 ศึกษากลไกการย่อยสลายสีย้อม MG วิเคราะห์ด้วยเครื่องลิควิดโครมาโทกราฟแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Liquid Chromatograph Mass Spectrometer: LCMS)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียม TiO_2-MMt ด้วยวิธีโซล-เจล

1.5.2 สามารถลดปัญหาการรวมตัวกันของ TiO_2 ในขณะเกิดปฏิกิริยาและสามารถเก็บเกี่ยว TiO_2 หลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยาได้มากขึ้น

1.5.3 สามารถนำ TiO_2 ตรึงกลับมาใช้ซ้ำเพื่อลดต้นทุนการซื้อตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

1.5.4 เพิ่มประสิทธิภาพและพัฒนาความสามารถในการใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่เป็นวัสดุทางธรรมชาติที่มีอยู่มากในประเทศให้เกิดประโยชน์มากขึ้น

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สีย้อม

สีย้อม (Dyestuff) คือสีชนิดหนึ่งที่นำมาใช้ในการย้อมวัสดุซึ่งมีทั้งสีย้อมที่เป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ได้ มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงละเอียดที่สร้างมาเพื่อดูดซึม หรือดูดซับแสงโดยอยู่บนหรือในผิวหน้าของวัตถุ แล้วจึงเกิดการแพร่และแทรกซึมเข้าสู่ภายในโครงสร้างของวัตถุนั้นเพื่อที่จะทำให้วัตถุมีสีขึ้นมา ซึ่งสีย้อมบางชนิดอาจละลายน้ำได้บางชนิดจะไม่สามารถละลายน้ำแต่จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ เมื่อนำสีย้อมไปใช้ในกระบวนการย้อมจะทำให้โมเลกุลของสีย้อมซึมผ่านเข้าไปในโมเลกุลของเส้นใยโดยจะทำลายโครงสร้างผลึกของวัตถุนั้นชั่วคราว ความคงทนจะต่างกันออกไปตามแต่ละประเภท และการยึดเกาะของสีประเภทนั้น ๆ

2.1.1 โครงสร้างของโมเลกุลสีย้อม

โครงสร้างของโมเลกุลสีย้อมประกอบไปด้วยองค์ประกอบ 2 ส่วน (สกล ศิริรัตน์, 2546; เทพฤทธิ์ ปิติฤทธิ์, 2544) ได้แก่

2.1.1.1 หมู่โครโมฟอร์ของสีย้อม (Dye chromophore group) องค์ประกอบของโมเลกุลส่วนนี้จะประกอบไปด้วยพันธะคู่และเป็นส่วนที่ทำให้เกิดสีของสีย้อมโดยเมื่อโมเลกุลของสีย้อมถูกแสงกระทบโครงสร้างโครโมฟอร์ของสีย้อมจะเกิดการสั่นเนื่องจากมีการดูดกลืนแสงบางความยาวคลื่นไปเป็นผลทำให้เกิดการเห็นสีในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนโครโมฟอร์ของสีย้อมมีอยู่ประมาณ 20 กลุ่มด้วยกันตัวอย่างของโครโมฟอร์ ได้แก่ -N = N-กลุ่มเอโซ (Azo Group) C=O หมู่คาร์บอนิล (Carbonyl Group) และ NO_2 หมู่ไนโทร (Nitro Group)

2.1.1.2 หมู่ออโซโครมของสีย้อม (Auxochrom group) ออโซโครม คือ หมู่ปฏิกิริยาที่อิ่มตัวที่มีอิเล็กตรอนซึ่งยังไม่เกิดพันธะเชื่อมอยู่กับพันธะคู่สลับโครงสร้างส่วนนี้มักจะเป็นวงเบนซีน (Benzene aromatic) ที่มีหมู่อะตอมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (Reactive group) ติดอยู่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนออโซโครมยังมีคุณสมบัติการละลายน้ำและเป็นส่วนที่ก่อพันธะระหว่างโมเลกุลสีย้อมกับเส้นใยซึ่งจะทำให้เกิดการยึดติดของสีย้อมกับเส้นใยโดยการยึดติดโมเลกุลสีย้อมกับเส้นใยอาจเป็นพันธะโควาเลนท์พันธะไอออนิคแรงวันเดอร์วาลส์หรือโดยการแทรกซึมของอนุภาคเข้าไปในส้นใย ตัวอย่างของออโซโครม ได้แก่ -COOH (กลุ่มหมู่คาร์บอกซิลิก) -OH (กลุ่มไฮดรอกซิล) และ NH_2 (กลุ่มเอมีน)

2.1.2 การจำแนกสีย้อม

การจำแนกสีย้อมทั้งนี้เราสามารถแบ่งสีย้อมออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

2.1.2.1 สีย้อมธรรมชาติ (Natural dyestuffs) เป็นสีย้อมที่มาจากแหล่งธรรมชาติโดยเฉพาะพืชและสัตว์ สีย้อมที่มาจากส่วนประกอบพืช เช่น ส่วนลำต้น ส่วนดอก ส่วนที่เป็นเปลือก

ส่วนที่เป็นใบ เป็นต้น ตัวอย่างเช่น สีดำจากลูกมะเกลือ สีน้ำเงินจาก ต้นคราม สีแสดจากดอกกรรณิการ์ สีแดงจากรากต้นเข็ม ส่วนสีย้อมที่มาสัตว์ เช่น สีม่วงแดงของครั่ง สีม่วงจากหอยสังข์หนาม เป็นต้น

2.1.2.2 สีย้อมสังเคราะห์ (Synthetic dyestuffs) เป็นสีย้อมที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทางเคมี ตัวอย่างเช่น สีรีแอกทีฟ, สีไดเร็กท์, สีไดเร็กท์, สีดิสเพอร์ส, สีดิสเพอร์ส, สีซัลเฟอร์, สีแว็ต เป็นต้น

2.1.3 สีย้อมรีแอคทีฟ (Reactive dye)

สีย้อมรีแอคทีฟเป็นสีย้อมที่มีประจุลบสามารถละลายน้ำได้ดี และสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในเส้นใยเซลลูโลสเกิดเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่มีความแข็งแรงจึงมีความคงทนต่อการซักสีย้อมรีแอคทีฟนอกจากจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลในเส้นใยเซลลูโลสได้แล้วยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของน้ำได้ด้วยทำให้เกิดการสูญเสียสีย้อมรีแอคทีฟบางส่วนไป (ลิลี่ โกศัยยานนท์, 2541)

โครงสร้างทางเคมีของสีย้อมรีแอคทีฟกลุ่มเคมีของสีย้อมรีแอคทีฟประกอบด้วยกลุ่มพื้นฐาน 4 กลุ่มซึ่งสามารถแสดงเป็นโครงสร้างทั่วไปได้ คือ S-D-T-X โดย S คือ กลุ่มที่มีความสามารถในการละลายน้ำได้สูง โดยทั่ว ไปจะเป็นพวกซัลโฟนิก ($-SO_3Na$) ซึ่งติดอยู่กับกลุ่มโครโมฟอร์ D คือ กลุ่มของเคมีที่ทำให้เกิดสี เรียกว่า กลุ่มโครโมฟอร์ (Chromophore) T คือ กลุ่มอะตอมที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างกลุ่มรีแอคทีฟกับกลุ่มโครโมฟอร์ (Bridging group) เช่น กลุ่ม –NH- -NHCO- -SO_2- และ –NCH_3- เป็นต้น X คือ กลุ่มรีแอคทีฟ (Reactive group) ซึ่งจะเป็นกลุ่มที่ทำให้สีทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิลในเส้นใย

ในบางกรณีกลุ่มรีแอคทีฟอาจจะติดกับกลุ่มโครโมฟอร์โดยตรง โดยไม่ต้องมีตัวเชื่อมก็ได้ และกลุ่มรีแอคทีฟส่วนใหญ่เป็นเฮตเตอโรไซคลิกอะโรมาติก (Heterocyclic aromatic) ลักษณะของกลุ่มตัวเชื่อม และส่วนประกอบของเฮตเตอโรไซคลิกอะโรมาติกมีอิทธิพลอย่างมากต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาและคุณสมบัติอื่น ๆ ของสีย้อม จากส่วนประกอบที่กล่าวมานี้พบว่ามีสองส่วนที่สำคัญ คือ (1) กลุ่มที่ทำให้เกิดสี และ (2) กลุ่มรีแอคทีฟ โดยส่วนประกอบทั้งสองส่วนนี้จะเป็นปัจจัยที่ทำให้สีย้อมแต่ละชนิดแตกต่างกันไป (ปิ่นสยาม ภูมิพาณิชย์, 2546; วรรษวรรณ เที่ยงวรรณกานต์, 2546; วรรณวิภา ผลาหาญ, 2547)

2.1.4 ความเป็นพิษของสีย้อม

สีย้อมบางชนิดมีความเป็นพิษโดยตรงต่อปลาและเป็นสารก่อมะเร็ง เช่น มาลาไคท์กรีน (Malachite green: MG) เป็นสีสังเคราะห์ที่ใช้สำหรับย้อมวัสดุต่าง ๆ เช่น ผ้าไหมผ้าขนสัตว์ฝ้ายและกระดาษเป็นผงสีเขียวละลายน้ำได้ดีเมื่อละลายน้ำแล้วได้สารสีออกน้ำเงินมาลาไคท์กรีนที่ละลายในน้ำจะถูกดูดซึมเข้าสู่ปลาได้อย่างรวดเร็วและสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อของปลาและเปลี่ยนรูปไปเป็นลูโคมาลาไคท์กรีน (Leuco malachite green: LMG) ที่ไม่มีสีอัตราการดูดซึมขึ้นอยู่กับความเป็นกรดเป็นด่างของน้ำตรวจพบมากที่บริเวณไขมันในช่องท้องและจะตรวจพบน้อยในน้ำเลือดเนื่องจากสามารถแพร่กระจายไปได้อย่างกว้างขวางทั่วทุกเนื้อเยื่อของปลาทำให้เกิดการสะสมและติดแน่นในเนื้อเยื่อต่าง ๆ ได้ดีและถูกกำจัดออกจากเนื้อเยื่อได้ช้าทำให้เกิดผลข้างเคียงต่าง ๆ มากมาย

พิษของมาลาไคท์กรีนต่อสัตว์น้ำส่งผลให้เกิดการเหนี่ยวนำในการเกิดเนื้องอกและสามารถก่อให้เกิดมะเร็งที่ต่อมไทรอยด์ตับในสัตว์น้ำทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงและความผิดปกติทางพันธุกรรมในสัตว์น้ำโดยการเพิ่มความยาวของสาย DNA การพัฒนาของตัวอ่อนหลังฟักออกจากไข่มีความผิดปกติไปจากเดิมถึง 3-5 เท่าเป็นพิษโดยตรงต่อระบบหายใจของสัตว์น้ำและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวเคมีของเลือดระดับของแคลเซียมและโปรตีนในเลือดลดลงอย่างรวดเร็วเป็นพิษอย่างรุนแรงต่อสาหร่ายพืชน้ำและสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลังในน้ำจืดและทะเล

พิษของมาลาไคท์กรีนต่อมนุษย์ส่งผลต่อต่อระบบการหายใจของเซลล์ซึ่งเป็นแหล่งสร้างพลังงานสังเคราะห์ทางเคมีทำให้เกิดอาการวิงเวียนศีรษะคลื่นไส้อาเจียนหากร่างกายสะสมสารเหล่านี้เข้าไปมาก ๆ อาจมีอาการเป็นอัมพาตที่แขนขาจะส่งผลต่อระบบประสาททั้งแบบเฉียบพลันและเรื้อรังดังนั้นจึงถือเป็นสารต้องห้ามไม่ให้มีตกค้างในสัตว์น้ำซึ่งประเทศต่าง ๆ เช่น สหรัฐอเมริกา แคนาดา ญี่ปุ่น และเกาหลีใต้ ได้ออกกฎระเบียบกำหนดไม่ให้มีสารเหล่านี้ในสัตว์น้ำเพื่อการบริโภค

สีย้อมมีหมู่ฟังก์ชันหลายประเภทโครงสร้างซับซ้อนจึงทำให้มีความคงตัวในแหล่งน้ำสูงถูกกำจัดด้วยขบวนการตามธรรมชาติได้ยาก (Bhattacharyya and Sharma, 2004) การทิ้งน้ำที่มีสีย้อมปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะทำให้เกิดปัญหาผลกระทบต่อระบบนิเวศน์ทางน้ำและทำให้เกิดปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อมทางน้ำที่รุนแรงตามมาเนื่องจากความเป็นพิษโดยตรงของสีย้อมและยังเป็นสารก่อมะเร็งอีกด้วย (Mostafa, M. et al., 2009)

2.1.5 การปนเปื้อนของสีย้อม

น้ำทิ้งที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสีย้อมปนเปื้อนในความเข้มข้นที่สูงเมื่อลงสู่แหล่งน้ำจะทำให้แหล่งน้ำเปลี่ยนสี (Mohan, C. et al., 2002) สีย้อมเพียง 1 มิลลิกรัม/ลิตร จะทำให้น้ำมีสีเข้มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน (Gupta et al., 2004) โดยสีจะบดบังการส่องของแสงลงในแหล่งน้ำทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้ และสีย้อมยังเป็นพิษต่อสัตว์น้ำโดยตรงเพราะมีโลหะต่าง ๆ และคลอไรด์ปะปนอยู่

การวัดความเข้มข้นสีซึ่งหน่วยของสีที่ใช้ในปัจจุบันมีหลายหน่วยเช่นหน่วยแพลตินัมโคบอลต์ (Platinum-Cobaltunit) และหน่วยเอดีเอ็มไอ (ADMI unit) หน่วยโลวิบอนด์ (Lovibond unit) เป็นต้นซึ่งในงานวิจัยนี้จะวัดในหน่วยเอดีเอ็มไอ (ADMI) เพื่อใช้ในการศึกษาผลกระทบของสีย้อมผ้าต่อสิ่งแวดล้อมการวัดความเข้มข้นของสีในหน่วยเอดีเอ็มไอจะทำการวัดโดยใช้ค่าเปอร์เซ็นต์ทรานสมิสชัน (%Transmission) ของน้ำตัวอย่างทุก ๆ 10 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นตั้งแต่ 400-700 นาโนเมตร หลักการที่ใช้วัดจะยึดตามสูตรของ Adams-nickerson chromatic value คือถ้ามีสีอยู่ 2 สีคือ A และ B เมื่อมองด้วยตาเปล่าแล้วเห็นความแตกต่างของสีทั้งสองจากสภาวะไร้สีในระดับที่เท่ากันค่าสีทั้งสองสีนี้จะมีค่าเอดีเอ็มไอเท่ากันการวัดความเข้มข้นของสีในหน่วยเอดีเอ็มไอสามารถวัดสีในน้ำที่มีความเข้มสีสูง ๆ ได้เหมาะสำหรับใช้ในการวัดความเข้มข้นสีของน้ำเสียอุตสาหกรรม (APHA, AWWA and WEF, 2005)

2.2 กระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

กระบวนการโฟโตคะตะไลซีส (Photocatalysis) เป็นหนึ่งในเทคโนโลยีออกซิเดชันขั้นสูงซึ่งมีหลักการเบื้องต้นคือ เมื่อมีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยการฉายแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันได้อย่างรวดเร็ว (Akira, F. et al., 2000) ซึ่งสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของสารจากที่มีความเป็นพิษให้เกิดเป็นสารใหม่ที่มีความเป็นพิษน้อยลง หรือไม่มีความเป็นพิษเลยโดยสามารถนำหลักการนี้มาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์เกี่ยวกับงานด้านการบำบัดน้ำและอากาศบริสุทธิ์สามารถจำแนกตามสถานะของสารที่ทำปฏิกิริยาร่วมกันได้ 2 ประเภท คือ

(1) Homogeneous photocatalysis คือ ลักษณะสารที่ต้องการบำบัดกับตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2–Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO_2

(2) Heterogeneous photocatalysis คือ ลักษณะสารที่ต้องการบำบัดกับตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะที่แตกต่างกัน เช่น ย่อยสลาย 2–Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO_2 ซึ่งสารกึ่งตัวนำมีมากมายหลายชนิด หนึ่งในสารกึ่งตัวนำหลาย ๆ ชนิดที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซีส คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากมีราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษความสามารถในการละลายต่ำมีความเสถียรสูง

กระบวนการโฟโตคะตะไลซีสประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือการดูดติดผิว (Adsorption) และการฉายแสง (Irradiation process) กระบวนการโฟโตคะตะไลซีสเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) กระตุ้นปฏิกิริยาที่ใช้แสง (Photoreaction) ทำให้ปฏิกิริยานั้น ๆ เกิดได้เร็วขึ้น กล่าวคือเมื่อโมเลกุลของสารปนเปื้อนถูกดูดติด (Adsorbed) ไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยโมเลกุลที่ถูกดูดติดเกิดการเปลี่ยนแปลงในด้านของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน และบางพันธะของโมเลกุลเริ่มสลายตัว ซึ่งองค์ประกอบพื้นฐานที่สำคัญของกระบวนการดังกล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา และพลังงานแสงโดยทั่วไปแล้วหลักการ และกลไกการย่อยสลายสารที่เป็นมลพิษชนิดต่าง ๆ ในน้ำ มีปัจจัยที่สำคัญที่จะทำให้กระบวนการย่อยสลายเกิดขึ้นได้ดีนั้น ได้แก่ ความยาวคลื่นแสงที่มากกว่า หรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลักการของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำ คือ ถ้ามีแถบช่องว่างพลังงานที่เหมาะสมกับช่วงความยาวคลื่นที่ให้เข้าไปจะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดี การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดขึ้นได้ เมื่อได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอนมากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ซึ่งพลังงานนี้เราเรียกว่า พลังงานกระตุ้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยานาโนถูกกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ดังภาพที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส (Photocatalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังแสงในรูปพลังงานโฟตอนมากพอที่จะกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล เรียกว่าพลังงานกระตุ้น สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1

$$\varepsilon = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

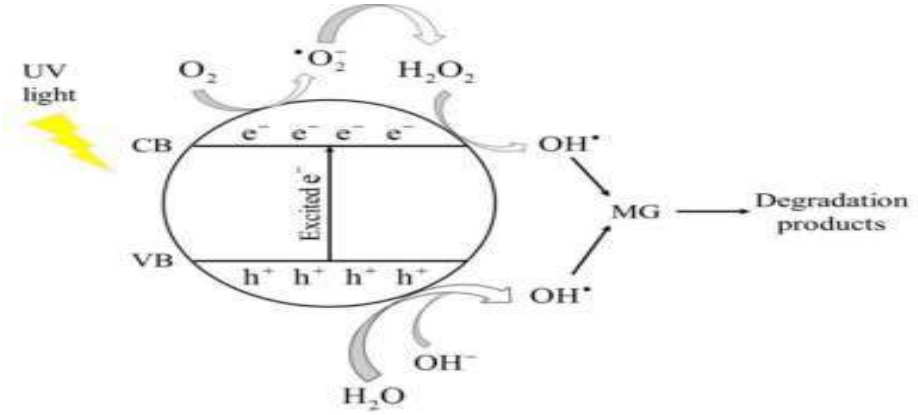
เมื่อ ε คือ พลังงานควอนตัม (Quantum energy) Joule

h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck's contant) = 6.625×10^{-34} จูล/วินาที

v คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์)

λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 3×10^{8} เมตร/วินาที



ภาพที่ 2.1 กระบวนการโฟโตคะตะไลซีสเมื่อมีการฉายแสงลงบนอนุภาคตัวกลาง
ที่มา: Ibrahim A. et al. (2019)

จากกการกระตุ้นด้วยแสงทำให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์เป็นระดับศักย์พลังงานที่ให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นด้วย h^+ ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นส่งผลทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล สมการที่ 2.2

ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

$$TiO_2 \xrightarrow{(uv)} e^- + h^+ \quad (2.2)$$

ปฏิกิริยาที่แถบวาเลนซ์ที่มี h^+ อยู่สามารถอธิบายได้ว่าตัวให้อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยที่โฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์อิออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($OH^{\bullet}$) สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ สมการที่ 2.3-2.4 ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (Oxidant) ที่แรงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ได้

ปฏิกิริยาการออกซิเดชัน

$$h^+ + OH^- \longrightarrow OH^{\bullet} \quad (2.3)$$

$$h^+ + H_2O \longrightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad (2.4)$$

อีกทางด้านหนึ่งปฏิกิริยาที่แถบคอนดักชั่น อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบคอนดักชั่นไปยังตัวรับอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน (O_2) ที่ถูกดูดซับจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้เกิดเป็นซุปเปอร์ออกไซด์เรดิเคิล ($O_2 \bullet^-$) ดังสมการที่ 2.5 และเมื่อซุปเปอร์ออกไซด์เรดิเคิลทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน H^+ เกิดเป็นไฮโดรเปอโรซิลเรดิคอล ($HO_2\bullet$) ดังสมการที่ 2.6 ถ้า $HO_2 \bullet^-$ รวมกัน ผลที่ได้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และออกซิเจน (O_2) ดังสมการที่ 2.7

ปฏิกิริยารีดักชัน

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2 \bullet^- \quad (2.5)$$

$$O_2 \bullet^- + H^+ \longrightarrow OH_2^\cdot \quad (2.6)$$

$$2OH_2^\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.7)$$

ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบคอนดักชั่น หรือจากซุปเปอร์ออกไซด์เรดิเคิล และกลายไปเป็นไฮดรอกซิลเรดิเคิลได้ ดังสมการที่ 2.8-2.10

$$H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^\cdot + OH^- \quad (2.8)$$

$$H_2O_2 + O_2 \bullet^- \longrightarrow OH^\cdot + OH^- + O_2 \quad (2.9)$$

$$O_2 + 2H^+ + 3e^- \longrightarrow OH^\cdot + OH^- \quad (2.10)$$

ดังนั้นไฮดรอกซิลเรดิเคิลอาจถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้เช่นกันและผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารอินทรีย์คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

พลังงานแสงเป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งเป็นคลื่นตามขวางที่มีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับการสั่นโดยสามารถอธิบายได้จากสมการของแมกเวลล์สำหรับช่วงที่เรียกว่าแสงนั้นจะอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ 400 ถึง 700 นาโนเมตร แสดงดังตารางที่ 2.1

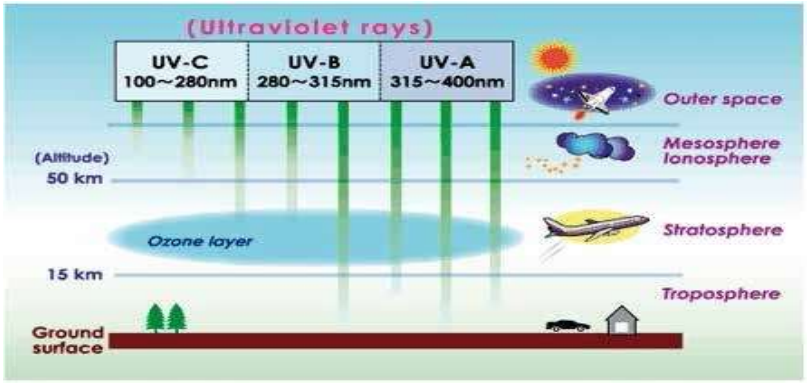
ตารางที่ 2.1 ความยาวคลื่นของรังสีในช่วงต่าง ๆ ของรังสีอัลตราไวโอเล็ต

สเปกตรัม	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	ความเข้มแสง (วัตต์/ตารางเมตร)
UV-C (คลื่นสั้น)	100-280	6
UV-B (คลื่นปานกลาง)	280-315	21
UV-A (คลื่นยาว)	315-400	86
แสงที่มองเห็น	400-780	580
รังสีอินฟราเรด	780-10^6 (1 มิลลิเมตร)	677

ที่มา: Brian L. D. (2002)

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมากดังภาพที่ 2.2 แต่มีความเข้มแสงของแสงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet) ความยาวคลื่นในช่วง 200–400 นาโนเมตร และความยาวคลื่นของแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) อยู่ในช่วง 400-700 นาโนเมตร เมื่อแสงผ่านลงมาชั้นบรรยากาศจะถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิงของแสง ขณะผ่านชั้นบรรยากาศ แต่แสงอาทิตย์ที่ส่งผ่านมายังพื้นโลกมีความยาวคลื่นตั้งแต่ 320-700 นาโนเมตร ดังนั้นช่วงแสงอัลตราไวโอเลตที่ส่งผ่านมายังพื้นโลกจึงมีปริมาณที่น้อยมากประมาณ 3–5 เปอร์เซ็นต์ แต่ปริมาณแสงส่วนใหญ่เป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น แสงอัลตราไวโอเลตแบ่งออกเป็น 3 ช่วงคือ

(1) อัลตราไวโอเลต เอ (UV A) ความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 320-400 นาโนเมตร
(2) อัลตราไวโอเลต บี (UV B) ความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 280-320 นาโนเมตร
(3) อัลตราไวโอเลต ซี (UV C) ความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 200-280 นาโนเมตร



ภาพที่ 2.2 ความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของแสง ยูวี ชนิดต่าง ๆ
ที่มา: Johann W. Ritter (2018)

จากงานวิจัยของ Omid B. and Majid A. (2014) ได้ศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีน (MG) จากสารละลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการย่อยสลายของสีย้อม MG ภายใต้การฉายรังสีด้วยแสงยูวีด้วยความเข้มข้นเริ่มต้นตั้งแต่ 5-50 มิลลิกรัม/ลิตร และปริมาณ TiO_2 ตั้งแต่ 0.05-1.0 กรัม/ลิตร ใช้ยูวีซี และยูวีเอ จำนวนละ 3 หลอด จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือตัวเร่งจำนวน 0.1 กรัม/ลิตร ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 5 สามารถลดความเข้มข้นของสีย้อม MG ได้ และเปรียบเทียบชนิดของแสงพบว่ารังสียูวีซีมีอัตราการย่อยสลายสีย้อมสูงกว่ารังสียูวีเอ

ประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขึ้นอยู่กับปัจจัยภายนอกและภายในต่าง ๆ กล่าวคือตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับปัจจัยภายนอกได้แก่ การควบคุมสภาวะต่าง ๆ ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น ความเข้มแสง (Light intensity) ความยาวคลื่นแสง (Wavelength) ค่าพีเอช (pH) ของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Loading) อุณหภูมิ (Temperature) เป็นต้น ในส่วนปัจจัยภายใน และลักษณะทางกายภาพและเคมีจะเกี่ยวข้องกับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยสามารถอธิบายได้ดังนี้

(1) ความเข้มแสง (Light intensity) ความยาวคลื่นแสง (Wavelength) ที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอน-โฮล ความเข้มแสงที่เหมาะสมในการกระตุ้นอาจอยู่ในช่วงอัตราไวโอเลตหรือช่วงแสงที่ตามองเห็น ขึ้นแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถดูดซับแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตได้ดี กล่าวคือโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 และ3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยโครงสร้างอะนาเทสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 380 นาโนเมตร ในขณะที่โครงสร้างรูไทล์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 นาโนเมตร ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

(2) อุณหภูมิของปฏิกิริยา (Reaction temperature) อัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถเกิดในอัตราที่ต่ำหากอุณหภูมิในปฏิกิริยาสูงหรือต่ำเกินไป เนื่องจากอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole recombination) จะเกิดได้อย่างรวดเร็วกลายเป็นความร้อน และการดูดซับ (Adsorption) บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

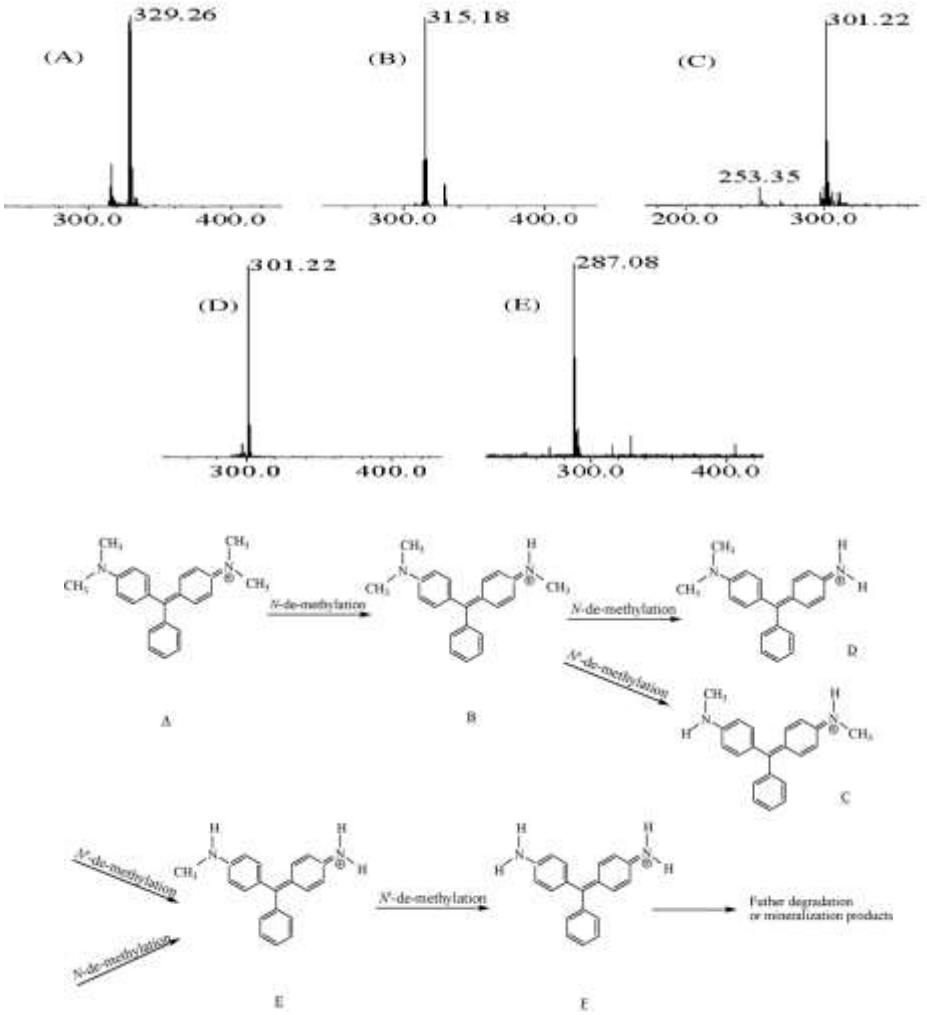
(3) ค่าพีเอชของสารละลาย (pH) มีผลต่อการเปลี่ยนค่าประจุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งค่าประจุบนพื้นผิวมีผลต่อการดูดซับ (Adsorption) สารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ค่าพีเอชที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถเพิ่มหรือลดปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนที่พื้นผิวซึ่งมีผลต่อการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคอล นอกจากนั้นแล้วค่าพีเอชยังมีอิทธิพลต่อค่าความเสถียรในการกระจายตัวของสารละลายผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารประกอบอินทรีย์ (Dispersion stability)

(4) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Loading) หากมีมากเกินไปจะทำให้แสงที่ส่องผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากมีความทึบแสงมากทำให้ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง โดยปกติแล้วปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ต่อปริมาตรน้ำจะใช้ 1 กรัมต่อลิตร เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีที่สุด

ปัจจัยภายใน ได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคต์ โดยทั่วไปโครงสร้างผลึกทั้งอะนาเทสและรูไทด์นิยมใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โครงสร้างอะนาเทสจะให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างรูไทล์ เนื่องจากโครงสร้างอะนาเทสสามารถเกิดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลในอัตราที่ต่ำ ทำให้มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งใช้ในการดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนได้มากกว่า ดังนั้นจึงสามารถผลิตไฮดรอกซิลเรดิคอลออกมาในปริมาณมาก อีกทั้งโครงสร้างอะนาเทสยังมีความสามรถในการดึงดูดติดผิวสูงกว่าโครงสร้างรูไทล์ (นัดดา เวชชากุล, 2556)

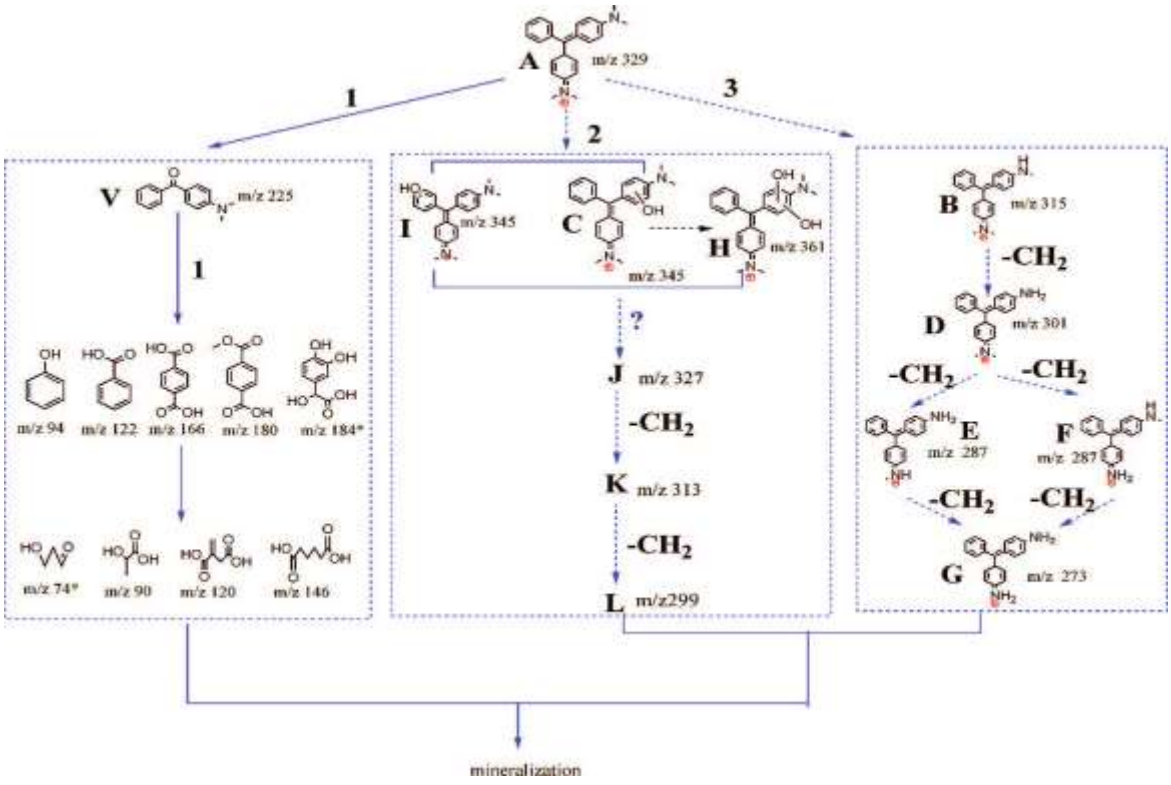
จากงานวิจัยของ HiralSoni and Nirmal K. (2014) การศึกษานี้เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์นาโน TiO_2 และกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสย่อยสลายสีย้อม MG โดยวิธีการเตรียม TiO_2 คือสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล–เจล โดยใช้ Titanuimtetra isopropoxide เป็นสารตั้งต้น โดยวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD, TEM, FT-IR จากการวิเคราะห์พบว่า TiO_2 เฟสอะนาเทสสามารถย่อยสลายสีย้อม MG ซึ่งเป็นสีย้อมประจุบวกภายใต้ความเข้มข้นของสีย้อมที่แตกต่างกัน และปริมาณของ TiO_2 พบว่าการฉายรังสียูวีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความเข้มข้น 40 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถย่อยสลายสีย้อม MG ได้ 99.90 เปอร์เซ็นต์ และกลไกการย่อยสลายสีย้อม MG ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และจากงานวิจัยของ Chen, C. et al., (2007) ได้ศึกษาการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาเชิงแสงของสีย้อมมาลาไคท์กรีน

(MG) ซึ่งเป็นสีย้อมอิออนประจุบวก โดยทำการศึกษาภายใต้ค่าพีเอชที่แตกต่างกันและปริมาณของ TiO_2 หลังจากการฉายรังสียูวีขนาด 15 วัตต์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าสามารถย่อยสลายสีย้อม MG ได้ 99.9 เปอร์เซ็นต์ TiO_2 จำนวน 0.5 กรัม/ลิตร ลงในสารละลายที่มีสีย้อม MG ความเข้มข้น 50 กรัม/ลิตร และนำมาศึกษากลการย่อยสลายสีย้อมด้วยเทคนิค HPLC- ESI-MS ผลของการวิเคราะห์สเปกตรัมยืนยันว่า m/z =329.26 คือ สีย้อม MG (DD-PM; MG) m/z = 315.18 คือ DM-PM m/z=301.22 คือ MM-PM m/z=301.22 คือ D-PM m/z = 287.08 คือ M-PM และพบว่ากลไกการสลายตัวด้วยแสงเป็นประโยชน์ต่อการก่อตัว N-de-methylated ของสีย้อม MG ประจุบวก สามารถดูดซับได้ง่ายบนพื้นผิว TiO_2 ที่มีค่าเป็นด่าง และแสงยูวีช่วยให้ TiO_2 ย่อยสลายสีย้อม MG ได้เร็วขึ้น



ภาพที่ 2.3 การย่อยสลายสีย้อมจากการวิเคราะห์ด้วย HPLC; สเปกตรัมมวลและการยืนยันส่วนผสมสำหรับผลิตภัณฑ์การย่อยสลาย (b และ c), (d) การสลายตัวของสีย้อมมาลาไคท์กรีน
ที่มา: Chen, C.C et al. (2007)

Yongming, J. et al., (2008) การย่อยสลายด้วยแสงในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส (MPC) ด้วยไมโครเวฟ ในการกำจัดสีย้อมมาลาไคกรีน (MG) โดยใช้ TiO_2 สามารถวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาของ MG ระหว่างกระบวนการ MPC ด้วย LC-MS / MS จากการวิเคราะห์มวลและสเปกตรัมพบว่า m/z =329.4 คือสีย้อม MG m/z = 315.4 คือ DM-PM m/z = 301.3 คือ MM-PM m/z = 287.5 คือ M-PM ซึ่งประกอบด้วย 3 ปฏิกิริยา ขั้นแรกคือความแตกแยกของผลการเกิดปฏิกิริยากลางของคาร์บอนในการทำลายโครงสร้างคอนจูเกตด้วยผลิตภัณฑ์หลักคือ 4- DLBP ผ่านการแตกพันธะตามด้วยการกำจัดน้ำมันเบนซินและเกิดปฏิกิริยาวงแหวนกับผลิตภัณฑ์หลักของฟีนอลเกิด กรดเทเรฟทาลิก, กรดออกซาลิก, กรดเบนโซอิก, รูปแบบกรดเทเรฟทาลิค, กรดแลคติค, ขั้นที่สองปฏิกิริยา adduct ของอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลสามารถผลิต (C) m/z=345, (H) m/z=361 และ (I) m/z = 345 ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิล (J) m/z=327, (K) m/z=313 และ (L) m/z=299 ผ่านปฏิกิริยาการคายน้ำ และปฏิกิริยา N-demethylation ทั้งหมดถูกลดระดับลงเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก



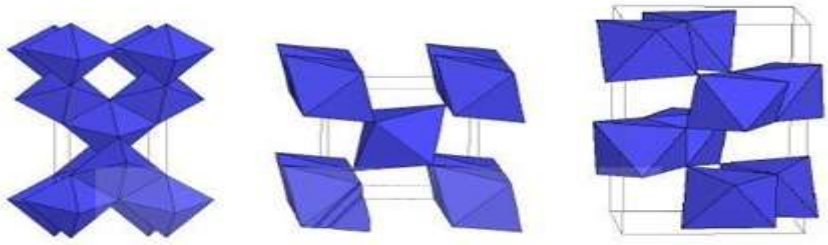
ภาพที่ 2.4 กลไกการย่อยสลายในกระบวนโฟโตคะตะไลซีสของสีย้อม MG
ที่มา: Yongming, J et al. (2008)

ดังนั้นในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสนี้ผู้วิจัยจึงใช้ความเข้มแสง (Light intensity) ความยาวคลื่นแสง (Wavelength) ของอัลตราไวโอเลต ซี (UVC) ความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 200-280 นาโนเมตร ซึ่งจากการอ้างอิงงานวิจัยข้างต้นการใช้รังสีอัลตราไวโอเลต ซี (UVC) มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมมาลาไคท์กรีนมากที่สุดในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอน-โฮลของไททาเนียมไดออกไซด์

2.3 ไททาเนียมไดออกไซด์

ไททาเนียมไดออกไซด์ หรือ ไททาเนีย (TiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม (Ti) ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน จัดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) (Lee et al., 2009) ดังนั้นไททาเนียมไดออกไซด์จึงได้รับความสนใจในการใช้งานด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษสูง ราคาไม่แพงมาก และไททาเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) (Lu and Chen, 2009) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง เป็นต้น

ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากเป็นข้อดีในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษในน้ำจะดูดซับบนบริเวณพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ได้ในปริมาณมากทำให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำองค์ประกอบเฟสก็เป็นส่วนที่สำคัญอีกประการหนึ่งที่ทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีไททาเนียมไดออกไซด์จะอยู่ในรูปของผลึกที่สำคัญ 3 รูปคือ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรุ๊คไคท์ (Brookite) โดยที่เฟสอะนาเทส และรูไทล์จะมีโครงสร้างแบบเทตระกอนอล ส่วนบรุ๊คไคท์จะมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทรอมบิกดังภาพที่ 2.5 และตารางที่ 2.2



(a) อะนาเทส (b) รูไทล์ (c) บรูคไคท์

ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์: (a) อะนาเทส (b) รูไทล์ และ (c) บรูคไคท์
ที่มา: Rohini Singh and Suman Dutta (2018)

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างผลึกและสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์

สมบัติ	อะนาเทส	รูไทล์	บรูคไคท์
โครงสร้างผลึก	เตตระโกนอล	เตตระโกนอล	ออร์โธรอมบิก
น้ำหนักโมเลกุล	79.890	79.890	79.890
ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	3.795	4.134	3.993
ความถ่วงจำเพาะ	3.90 – 4.10	3.90 – 4.10	3.90 – 4.10
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	1,835	1,800 – 1,900	1,800 – 1,900
ค่าช่องว่างของแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	3.20	3.02	2.96
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	2,500 – 3,000	2,500 – 3,000	2,500 – 3,000

ที่มา: Agatino, P. et al. (2008)

โดยปกติจะพบไททาเนียมไดออกไซด์ในโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์โครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูงโครงสร้างผลึกทั้งอะนาเทสและรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษากันโดยทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสง ซึ่งโครงสร้างผลึกอะนาเทสจะให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์เนื่องจากโครงสร้างผลึก อะนาเทสเกิดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole pair) ในอัตราที่ต่ำกว่าเพราะมีแถบช่องว่างพลังงานที่มากกว่ารูไทล์ยิ่งไปกว่านั้นโครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำทำให้ที่พื้นผิวมีไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) มากกว่าซึ่งจะสามารถผลิตไฮดรอกซิลไอออนเรดิคอล (Hydroxyl radical, OH•) ได้มาก ซึ่งไฮดรอกซิลไอออนเรดิคอลเป็นตัวออกซิแดนซ์หลักที่จะทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดได้ดีสำหรับโครงสร้างอะนาเทสและรูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 อิเล็กตรอนโวลท์ และ 3.0 อิเล็กตรอนโวลท์ ตามลำดับ โดยโครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 นาโนเมตร ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 นาโนเมตร ส่งผลกระทบโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอีกทั้งโครงสร้างอะนาเทสยังมีความสามารถในการดึงดูดติดผิวสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยาโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์จะให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอะนาเทสอย่างเดียวเพราะว่าในระหว่างกระบวนการกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอนจะถูกส่งผ่านจากรูไทล์ไปยังอะนาเทสจะเป็นการลดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนกับโฮลจากการสร้างประจุโดยพลังงานจากแสงเนื่องจากชั้นการนำไฟฟ้าของเฟสอะนาเทสอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานสูงกว่าชั้นการนำไฟฟ้าของเฟสรูไทล์ประมาณ 0.20 อิเล็กตรอนโวลท์ ความสามารถของไททาเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยหลายประการเช่น โครงสร้าง และขนาดของผลึกความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นที่ผิวจำเพาะ ความพรุน และสมบัติอื่น ๆ ปัจจัยเหล่านี้จะมีผลต่อการผลิตคู่อิเล็กตรอน-โฮลการดูดซับบนพื้นผิวและกระบวนการรีดอกซ์

ทั้งนี้ไททาเนียมไดออกไซด์ต้องใช้แสงที่อยู่ในช่วงยูวีที่ความยาวคลื่นประมาณ 280-380 นาโนเมตร ในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลเพื่อทำปฏิกิริยา ซึ่งสามารถใช้แสงอาทิตย์หรืออาจเรียกว่า “แสงโซลาร์ร่วม” แทนในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงได้ เพื่อเป็นการประหยัดพลังงาน และใช้แหล่งพลังงานธรรมชาติเพื่อเกิดประโยชน์สูงสุด เนื่องจากแสงอาทิตย์มีส่วนประกอบของความยาวคลื่นในช่วงยูวี 3-5 เปอร์เซ็นต์ และแสงในช่วงวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่นในช่วง 400-700 นาโนเมตร ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ภายใต้แสงยูวีเอและยูวีบีได้ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และในไททาเนียมไดออกไซด์มีอัตราการกลับไปรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่สูงอยู่จึงได้มีการศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ให้ความสามารถในการประยุกต์ใช้ภายใต้แสงที่ตามองเห็นได้ดีขึ้นด้วยการลดขนาดอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface areas: SSA) อนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อมีขนาดที่เล็กลงการกระจายตัวจะมีสูงขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นตามไปด้วย (นัดดา เวชชากุล, 2556) ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาการลดระดับพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสของไททาเนียมไดออกไซด์ให้อยู่ในช่วงแสงที่มองเห็น (Visible light) โดยการเติมโลหะ เช่น เงิน (Ag) ทองคำ (Au) พาลาเดียม (Pd) และแพลตตินัม (Pt) จากงานวิจัยของ Peerakiatkhajohn P. et al. (2011) ได้เตรียมฟิล์มที่มีส่วนผสมของเงินและไททาเนียมไดออกไซด์ลงบนแผ่นพลาสติก PET และ PVC แล้วทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสพบว่าสามารถสลายสีของเมทิลีนบลู (MB) ภายใต้ช่วงแสงที่มองเห็นได้ซึ่งเกิดจากประสิทธิภาพการทำงานร่วมกันของซิลเวอร์ (Ag) และไททาเนียมไดออกไซด์ช่วยให้ช่วงการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์กว้างออกไปจนถึงช่วงแสงที่มองเห็นได้

การประยุกต์ใช้งานของไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี มีความเป็นพิษต่ำราคาไม่สูงมาก และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์อีกหลายอย่าง ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย (Kong H, et al., 2010) สารดับกลิ่น และใช้ในการบำบัดน้ำเสียและอากาศ นอกจากนี้ไททาเนียมไดออกไซด์ยังสามารถใช้งานได้ทั้งในรูปผงละเอียดและในรูปแบบของฟิล์มบางโดยนำไปเคลือบบนผิววัสดุ เช่น กระจกที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้และยังป้องกันการเกาะตัวของไอน้ำ (Grandcolas, M. 2010) นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ในการผลิตขั้วไฟฟ้า (Electrode) (Hwang, KJ. et al., 2012) ใช้ทำเป็นตัวตรวจวัดก๊าซ (Gas sensor) เช่น ก๊าซออกซิเจน (O_2) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซมีเทน (CH_4) เป็นต้น นอกจากไททาเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมแล้วยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสงร่วม) ได้ดีอีกด้วยโดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Promoter) และตัวรองรับ (Support) ซึ่งกระบวนการที่ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x), การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย (เช่น ไดออกซิน สารประกอบคลอรีน) การผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา Gas shift reaction, กระบวนการสังเคราะห์สาร Fischer-Tropsch, การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ (H_2S,SO_2) เป็นต้น

ลักษณะการนำผงไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มาใช้งานโดยงานวิจัยของ Hong-Wen Wang et al. (2008) การใช้อนุภาคนาโน TiO_2 เฟสอะนาเทส รวมทั้งการใช้ผง TiO_2 ในเชิงพาณิชย์ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของซิลเวอร์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูสำหรับอนุภาคนาโน TiO_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นพบว่ากระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเกิดขึ้นเมื่อปริมาณอะตอมนาโนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามสำหรับผง TiO_2 เชิงพาณิชย์กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงลดลงเมื่อปริมาณซิลเวอร์เพิ่มขึ้น สรุปได้ว่าอนุภาคนาโนซิลเวอร์ช่วยลดการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและรูพรุนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารูพรุนของ TiO_2 สังเคราะห์ อย่างไรก็ตามอนุภาคนาโนซิลเวอร์ช่วยชะลอการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผง TiO_2 ในเชิงพาณิชย์โดยการป้องกันพื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพ (7.0 ตารางเมตร/กรัม) เพื่อให้ได้รับแสง และจากงานวิจัยของณัฐญา คุ้มทรัพย์ และคณะ (2560) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบน TiO_2 แบบท่อนาโนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ผง TiO_2 เฟสอะนาเทสเกรดการค้า (Titanium (IV) oxide, anatase) จากผลการวิเคราะห์พบว่า TiO_2 แบบท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก และมีค่าเท่ากับ 288 ตารางเมตร/กรัม มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเท่ากับ 10 นาโนเมตรและมีความยาวประมาณ 150-200 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมถูกเตรียมขึ้นโดยใช้ 2 วิธีและงานวิจัยของ Tarek S. Jamil et al. (2012) ศึกษาพฤติกรรมกระบวนการโฟโตออกซิเดชั่นของการกำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (MO) โดยใช้ TiO_2 ตรึงบนถ่านกัมมันต์ภายใต้ (TiO_2 /AC) การฉายรังสีที่มองเห็นได้และแสงแดด พบว่า TiO_2 /AC มีประสิทธิภาพการออกซิเดชันในการถ่ายเทของโมเลกุลสูงกว่า TiO_2 และในการฉายรังสียูวีและแสงจากดวงอาทิตย์แสดงให้เห็นถึงผลที่ดีสำหรับการย่อยสลายโมเลกุลของสีย้อมทำให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกจากสารละลายได้ง่ายมากตะกอนที่ได้สามารถนำมาใช้ซ้ำ ๆ สำหรับการกำจัดของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ด้วยการคงสภาพการยึดเกาะของ TiO_2

จากงานวิจัยของ Otsukarci, B. and Kalpakli, Y. (2016) ศึกษาการกำจัดสีย้อมเบสิคเยลโล 28 (BY28) และสีย้อมเบสิคบลู 41 (BB41) โดยใช้ TiO_2/MMt เตรียมด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งนำมาพัฒนาเป็นสารดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยศึกษาระยะเวลาการดูดซับ 15, 25, 35, และ 45 นาที และกระบวนการโฟโคคะตะไลซีสโดยใช้หลอดยูวีเอ แบลค ฟลูออเรสเซนต์ ขนาด 8 วัตต์ โดยใช้ปริมาณ TiO_2/MMt จำนวน 1-3 กรัม/ลิตร เวลา 35- 120 นาที พบว่าหลังการดูดซับ 15 นาที มีประสิทธิภาพการดูดซับย้อมเบสิคเยลโล 28 และสีย้อมเบสิคบลู 41 เท่ากับ 52.50 และ 66.74 เปอร์เซ็นต์ ผลของการดูดซับและการออกซิเดชั่นหลังดูดซับในที่มืด 120 นาที มีประสิทธิภาพย่อยสลายได้ 86.30 และ 92.39 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ซึ่งลักษณะการใช้ผง TiO_2 ที่ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว หรือไม่มีขั้วได้ความสามารถในการละลายของ TiO_2 มีความเกี่ยวข้องกับสารละลายที่ต้องเจือจางด้วยด่างและเจือจางด้วยกรดแต่สามารถละลายได้ในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นสูง กรดไฮโดรคลอริก กรดไฮโดรฟลูออริก และกรดไนตริกแต่ไม่อยู่ในรูปของ TiO_2 แต่จะเป็นเกลือเช่นซัลเฟตคลอไรด์ไนเตรท เป็นต้น TiO_2 สามารถละลายในด่าง (โซเดียมไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) หรือด่างโลหะคาร์บอเนต (โซเดียมคาร์บอเนตโพแทสเซียมคาร์บอเนต) ซึ่งการนำไปใช้ค่อนข้างลำบากเนื่องจากไม่ละลายน้ำ และการนำไดเอททาโนลามีน (Diethanolamine: DEA) เพื่อลดขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโนของ

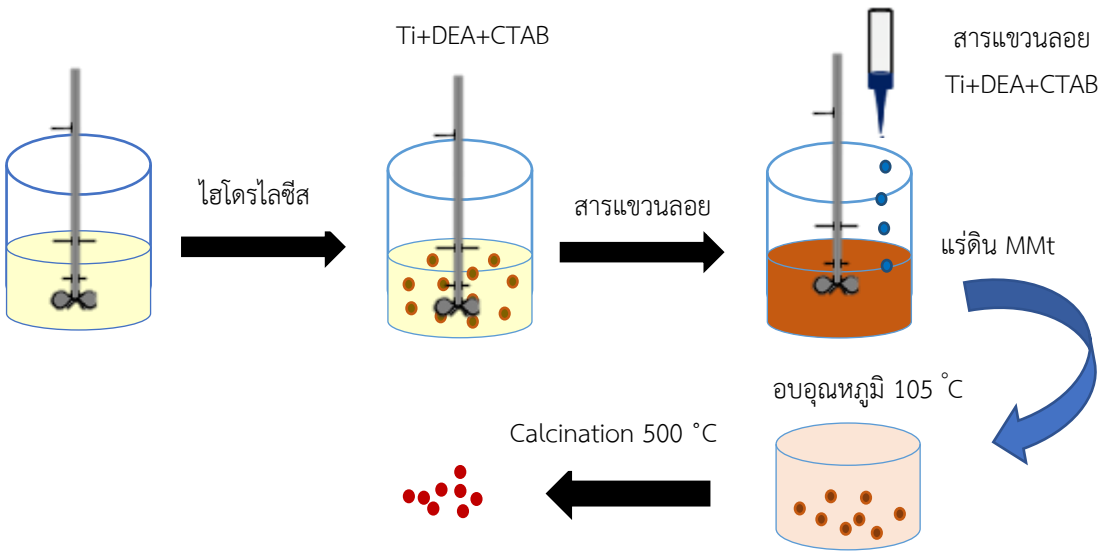
TiO_2 (Arthi G. et al., 2015) ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้และเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับสีย้อมบนพื้นผิวของอนุภาคดังนั้นงานวิจัยนี้จึงใช้สารตั้งต้นไททาเนียมบิวทอกไซด์ ($Ti(O\ BU)_4$)) มาสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปแบบสารละลายเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ถูกใช้ในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เข้าไปทำปฏิกิริยาหรือรบกวนสารตั้งต้น (Reactant) หรือสารผลิตภัณฑ์ (Product) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยา แต่ไม่ได้เปลี่ยนพลังงานฟรี Gibbs มาตรฐานของปฏิกิริยาการกระทำนี้เรียกว่า “ปฏิกิริยา (Catalysis)” และปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาองค์ประกอบคุณสมบัติทางเคมีและคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาความสัมพันธ กับระบบปฏิกิริยาเชนความสัมพันธระหวางล็อค และคียมีระดับความสามารถในการคัดเลือกสูง (หรือเฉพาะ) ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่กระตุ้นปฏิกิริยาทางเคมีทั้งหมด ปฏิกิริยาเคมีบางอย่างไม่ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียวตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Support) มีคุณสมบัติที่สำคัญที่สุด คือ การมีพื้นที่ผิวที่สูงสำหรับการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวรองรับที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวคือ โลหะออกไซด์ (Metal oxides) เช่น SiO_2, Al_2O_3, MgO, TiO และ ZrO_2 เป็นต้น

โดยทั่วไปส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนของตัวรองรับ (Support หรือ Carrier) และส่วนของบริเวณตัวเร่งปฏิกิริยา และสารโปรโมต (Active Site and Promoter) ตัวรองรับจะทำหน้าที่เป็นฐานของบริเวณเร่งปฏิกิริยา หรือเป็นโครงร่างที่ให้กลุ่มอะตอมของโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะ ทั้งนี้ก็เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นเกิดการกระจายตัวที่ดี (High Dispersion) ซึ่งตัวรองรับมักจะมีคุณสมบัติที่เป็นเกณฑ์ในการเลือกใช้คือเป็นสารเฉื่อยมีคุณสมบัติทางกลศาสตร์ดี เช่น ต้านทานการสึกกร่อน มีความแข็งแรง และทนทานต่อการกดอัด ความเสถียรภาพสูง ความเป็นรูพรุนสูง องค์ประกอบภายในของตัวรองรับต้องมีความสม่ำเสมอและตัวรองรับที่เลือกใช้ควรมีราคาถูก เช่น อะลูมินา (Alumina) ซิลิกา (Silica) ซีโอไลต์ (Zeolites) ไททาเนีย (Titania) และถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon or Activated Charcoal) ส่วนของบริเวณเร่งปฏิกิริยา และสารโปรโมตคือ ส่วนที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนของโลหะที่ถูกเติมเข้าไปในระหว่างกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ให้โลหะเหล่านั้นเกาะอยู่บนบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับโลหะที่มักนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือโลหะทรานซิชัน (Transition metal) ซึ่งมีความสามารถสูงในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 30-50 องศาเซลเซียส) แต่จะมีเสถียรภาพต่ำหลังจากมีการใช้งานไประยะเวลาหนึ่ง ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะลดลง (Deactivation) โดยที่ไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพสูงดังเดิมได้ เช่น ทองแดง โครเมียม และเซอร์โคเนียม เป็นต้น ส่วนโลหะอีกชนิด คือ โลหะมีตระกูล (Nobel Metal) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง และไม่มีปัญหาเรื่องการนำกลับมาใช้ใหม่ เช่น ทอง แพลเลเดียม และแพลทินัม เป็นต้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการต่าง ๆ มีอยู่หลายวิธี ได้แก่ กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel) กระบวนการอิมเพรกเนชั่น (Impregnation) และกระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) เป็นต้น ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ในรูปแบบผงสามารถนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้โดยการโรยลงไปในน้ำในปริมาณที่พอเหมาะกับปริมาตรของน้ำ โดยปกติแล้วจะใช้ 1 กรัม/ลิตร จะทำให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีที่สุด ด้วยเหตุนี้เองตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยไม่ทำให้พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาจึงเกิดได้เร็ว มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ไปในขั้นแรกจะได้กลับคืนมา เพื่อใช้ในขั้นที่สองจึงไม่มีความจำเป็นจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากแต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของผงจะยากต่อการเก็บผงเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำงานวิจัยนี้ได้นำเสนอแนวคิดวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลงานวิจัยของ Ting ting Zhang et al. (2015) โดยใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ร่วมกับสาร DEA และสารลดแรงตึงผิวให้อยู่ในรูปสารแขวนลอยเปนวิธีที่นิยมใช้เนื่องจากสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิห้องได้สารแขวนลอยเปนเนื้อเดียวกัน และมีการกระจายตัวที่ดีของตัวเรงปฏิกิริยาซึ่งถ้าหาก TiO_2 ถูกไฮโดรไลซีสด้วยน้ำจะเกิดตะกอนขึ้นจึงเปนปญหาในการเตรียมตัวเรงปฏิกิริยาแต่การเติม Diethanolamine (DEA) จะช่วยยับยั้งการตกตะกอนได้โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซีส และปฏิกิริยาการควบแน่นของสารตั้งต้นทำให้ได้ “สารแขวนลอย” ขั้นตอนนี้ในระบบจะประกอบด้วยอนุภาคคอลลอยด์กระจายตัวในตัวทำละลายโดยใช้เทคนิคที่เหมาะสม ในขั้นนี้อนุภาคคอลลอยด์จะเริ่มรวมตัวกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างโดยเลือกใช้สารแขวนลอยที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบหลักและจำกัดการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ให้น้อยที่สุด หลีกเลี่ยงตัวทำละลายที่ไวไฟระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบมากต้องอาศัยการกวนอย่างรุนแรงเพื่อไม่ให้สารแขวนลอยเสียเสถียรภาพ การให้ความร้อน (Heat treatment) เพื่อให้การตรึงอนุภาค TiO_2 บนวัสดุติดทนไม่หลุดออก นอกจากนี้ความร้อนยังช่วยผลักดันให้หมู่เคมีที่ไม่ชอบน้ำจัดเรียงตัวปกคลุมด้านบนวัสดุของแข็งดังภาพที่ 2.6

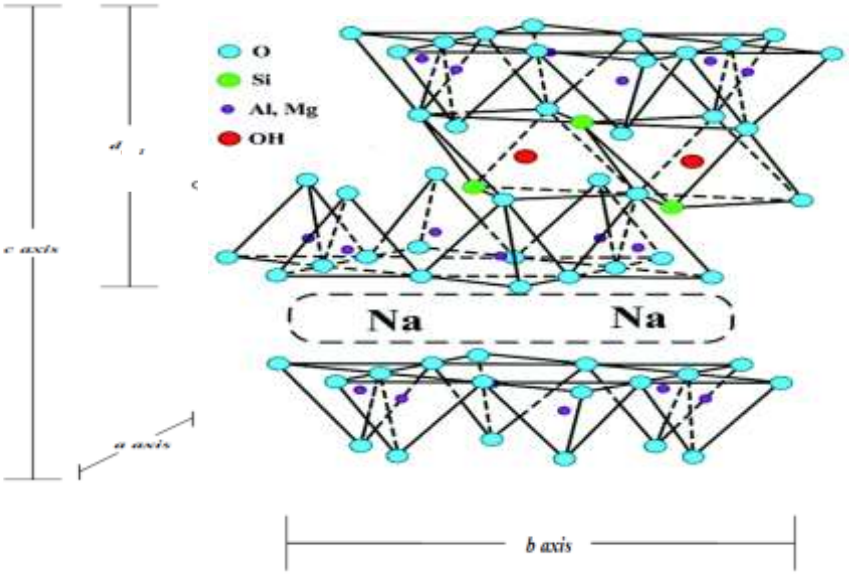


ภาพที่ 2.6 กระบวนการเตรียมสารแขวนลอยกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อจำกัดของการใช้กระบวนการนี้การใช้สารแขวนลอยที่ไม่เข้มข้นเกินไป (Mahltig and Textor, 2008) มิเช่นนั้นจะทำให้การตรึงผิวเกิดไม่สม่ำเสมอเพราะอนุภาคสารแขวนลอยจับตัวเป็นก้อนบนผิววัสดุ หากการตรึงเกิดขึ้นหนามากจนปิดช่องว่างในโครงสร้างวัสดุอาจจะทำให้น้ำและอากาศซึมผ่านได้ไม่ดี

2.5 แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) เป็นแร่ดินในกลุ่มสเมคไทต์ มีสูตรโครงสร้างทางเคมีทั่วไปคือ $M_{y+}(Al_{2-y}Mgy)$ $(Si_4O_{10}[OH_2]).nH_2O$ เมื่อ y คือระดับความไม่สมบูรณ์ของสารตัวอย่าง หรือสูตรอย่างง่ายคือ $Na_{0.6}(Al_{3.4}Mg_{0.6})(Si_8O_2O\ [OH]_4).nH_2O$ ดังภาพที่ 2.7 จากการศึกษาโครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์โดยเทคนิค XRD พบว่าการสะท้อนกลับของรังสีทั้งหมดซึ่งชี้ให้เห็นว่าการพองตัวในระหว่างชั้นอาจเป็นหนึ่งเท่า สองเท่าหรือหลาย ๆ เท่าของจำนวนชั้นของน้ำที่มีอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลและแต่ละระดับของการพองตัวทำให้เกิดช่องว่าง ในการวัดระยะแกน c จะตองมีการควบคุมความชื้นการสะท้อนกลับของรังสีโดยทั่วไปจากระบบ hk-band ในทิศทาง a และ b สามารถใชบอกลักษณะของแรแตละชนิดได



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์
ที่มา: Hsuan-Hsuan C. et al. (2015)

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่ดินในกลุ่มสเมคไทต์ โครงสร้างมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกันเป็นชั้น ๆ แต่ละชั้นจะมีช่องว่างกั้นอยู่ประกอบไปด้วย 3 แผ่นซ้อนกัน ได้แก่แผ่นซิลิกาที่มีรูปร่างของเซลล์หน่วยเป็นแบบทรงสี่หน้าจำนวน 2 แผ่นประกบกับแผ่นอลูมินาที่มีรูปร่างของเซลล์หน่วยเป็นแบบทรงแปดหน้าอยู่แทรกกลาง ไอออนอลูมิเนียม (Al^{3+}) สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนซิลิกอน (Si^{4+}) ในแผ่นซิลิกาได้ และไอออนแมกนีเซียม (Mg^{2+}) สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนอลูมิเนียมในแผ่นอะลูมินาได้

ขณะที่อะตอมออกซิเจนที่อยู่รอบ ๆ ไอออนบวกเหล่านี้มีการจัดเรียงตัวกันแน่นและไม่สามารถขยับตัวได้ ซึ่งจะทำให้มีประจุลบเกินเกิดขึ้นหลังจากการแทนที่ เมื่อเกิดการแทนที่มากขึ้นเรื่อย ๆ ประจุลบจะมีอำนาจสูงขึ้นและจะส่งผลให้ชั้นแต่ละชั้นเกิดแรงผลักขึ้นระหว่างกัน เกิดเป็นช่องว่างระหว่างชั้น ในธรรมชาติจะเกิดการดุลประจุในแร่ดินเกิดขึ้นเองโดยมีไอออนบวกของโลหะโซเดียม แคลเซียม และน้ำแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นแร่ดิน เพื่อให้เกิดการดุลประจุลบของแร่ดินให้เป็นกลางทางไฟฟ้า ช่องว่างระหว่างชั้นนี้สามารถขยายตัวได้เมื่อแร่ดินละลายอยู่ในน้ำ (จักรกฤษณ์ อัมพุช และรัตนวรรณ เกียรติโกมล, 2549)

ชนิดของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์แบ่งตามองค์ประกอบที่มีธาตุโซเดียมและแคลเซียมอยู่คือ

(1) แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ประกอบด้วยแร่ดินโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์ (Sodium-Montmorillonite) จะมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้มากเพราะว่า ผลึกของดินที่มีขนาดเล็กมาก กระจัดกระจายอยู่ในน้ำทำให้น้ำโคลนมีลักษณะกึ่งแข็งและกึ่งเหลวคล้ายวุ้นเหมาะสำหรับเป็นน้ำโคลนไหลวนใช้ในการเจาะหรือเรียกว่า โคลนเจาะ (Drilling Mud) นอกจากนี้ยังใช้ผสมทรายทำเบ้าหลอมและวัสดุทนไฟ (Refractories)

(2) แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ประกอบด้วยแร่ดิน แคลเซียม-มอนต์มอริลโลไนต์ (Calcium-Montmorillonite) หรือเรียกประเภทที่ไม่พองตัวมาก (Non Swelling Type) ซึ่งจะมีคุณสมบัติในการดูดซับน้ำและพองขยายตัวได้น้อยกว่าชนิดแรก แต่ก็สามารถนำมาทำโคลนเจาะหลุมตื้น ๆ ได้ซึ่งก่อนจะนำไปทำโคลนเจาะได้ ต้องผ่านกรรมวิธีการปรับปรุงคุณภาพด้วย Soda Ash Polymers หรือสารเคมีอื่นเสียก่อน สำหรับแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ชนิดนี้ส่วนใหญ่จะใช้ทำสารดูดซึมหรือฟอกสี (Absorbents) ใช้ในเครื่องกรองน้ำมันในโรงกลั่น กรองน้ำบาดาลและน้ำมันพืชให้ปราศจากการใช้ฟอกหนังและกรองน้ำมันเครื่องใช้แล้วให้คืนสู่สภาพเดิมได้เมื่อมีน้ำในโครงสร้างแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์จะเกิดการพองตัวเนื่องจากแรงดึงดูดของโมเลกุลของน้ำเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวก ซึ่งปริมาณการพองตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำว่ามากน้อยเพียงใดจึงจะสามารถแลกเปลี่ยนประจุได้ ถ้าประจุที่แลกเปลี่ยนคือประจุโซเดียมและมีน้ำอยู่จำนวนมากจะสามารถพองตัวได้หลายเท่าแต่ถ้าดินนั้นเกิดแห้งตัวลงก็จะเกิดการแยกตัวได้

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่พบในประเทศไทยมักมีแร่ดินสเมคไทต์หรือแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ 70-80 เปอร์เซ็นต์ และมีสิ่งเจือปน ซึ่งบางครั้งประกอบด้วยคริสโตบาร์ไลต์ แคลไซต์ ฮีมาไทต์เฟลต์สปาร์ ควอตซ ไมกา และคาโอลิไนต์ปนอยู่บ้าง ซึ่งเป็นส่วนประกอบทางเคมีที่สำคัญ ส่วนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ตารางที่ 2.3 แสดงรายละเอียดเฉพาะของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ใช้ในการวิจัย ค่า CEC ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีค่าเท่ากับ 80 มิลลิอิควิวาเลนต์/100 กรัม ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (แสดงเปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก)

ธาตุ	แสดงเปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก	ธาตุ	แสดงเปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก
SiO_2	56-60	MgO	1.5-2.0
Al_2O_3	16-18	CaO	1.9-2.1
Fe_2O_3	5-7	K_2O_3	0.3-0.5
Na_2O	2.4-3	TiO_2	1.2-1.5
Loss of Ignition	11-12		

ที่มา: บริษัท ไทยนิปปอนเคมีภัณฑ์อุตสาหกรรม จำกัด (2544)

จากงานวิจัยของ รัตนวรรณ เกียรติโกมล (2544) ศึกษาความสามารถของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติพื้นผิวแล้วในการดูดซับสารอินทรีย์ 6 ชนิด คือ กรดฮิวมิค, สีย้อมเมททิวลีนบลู, สีย้อมเมททิลออเรนจ์, แนฟทาลีน, ฟีนอล และ 3–โมโนคลอโรฟีนอล จากการทดลองพบว่าการดูดซับสารอินทรีย์จากน้ำโดยใช้มอนต์มอริลโลไนต์ที่ปรับปรุงคุณสมบัติพื้นผิวแล้วได้แก่ TMAB-clays, BDHDMA-clays, HDTMA-clays และ TDMA-clays จะมีประสิทธิภาพดีกว่ามอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้งานจริง นอกจากนี้จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ (เช่น ระยะห่างระหว่างชั้นโครงสร้าง และพื้นที่ผิว) ของมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติพื้นผิวแล้วพบว่ามีความสัมพันธ์กันระหว่างลักษณะทางกายภาพและความสามารถในการดูดซับของมอนต์มอริลโลไนต์ชนิดต่าง ๆ และในงานวิจัยของ Muhammad T. (2017) การนำ TiO_2 เข้ามาดัดแปรกับแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) ซึ่งแร่ดินมีเสาที่มีศักยภาพในการรองรับการดูดซับเนื่องจากมีโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็กที่ดีมีการแลกเปลี่ยนไอออนบวกสูงความจุ (Li, Y. et al., 2012) โครงสร้างแร่ดิน MMt เหมาะสำหรับการพัฒนาโดยการกระจาย TiO_2 บนแร่ดิน MMt พื้นผิวหรือภายใน Interlayers MMt และงานวิจัยของ Qing qing, W. et al. (2013) ศึกษาการตรึง Laccase บน TiO_2-montmorillonite (TiO_2-MMt) Complexes โดยการผสมสารโซล TiO_2 และแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (TiO_2/MMt) จากการศึกษาด้วย TEM พบว่าอนุภาคนาโนของ TiO_2 สามารถแทรกในโครงสร้างของชั้นแร่ดิน MMt ได้และการแทรกซึมชั้นแร่ดิน MMt ที่อยู่ติดกันและเพิ่มพื้นที่ผิวในขณะที่กระบวนการ Calcination ทำให้ชั้นแร่ดิน MMt สมบูรณ์ ซึ่งแสดงโครงสร้างผลึกที่เรียงเป็นชั้นของแร่ดิน MMt ที่รวมกันในอนุภาคขนาดใหญ่และมีอนุภาคขนาดเล็กที่มีการกระจายตัวอยู่ในชั้นแร่ดิน MMt ที่มีการแทรกตัวของอนุภาค TiO_2 ใน Interlayers ของแร่ดิน MMt

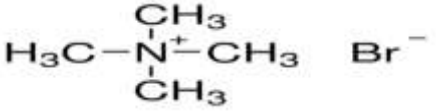
การตรึงอนุภาคนาโน TiO_2 ลงในแร่ดินเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการแก้ปัญหาของการรวมตัวแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) ซึ่งเป็นวัสดุที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดย TiO_2 เข้าไปแทรกซึ่งมีประจุบวกไทเทเนี่ยมไฮเดรต $[TiO(OH)_x]_m^{n+}$ ลงใน interlayer พื้นที่ของแร่ดิน MMt ผ่านปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน (Awate) แต่อนุภาค TiO_2 มีการกระจายตัวไม่ดีบนพื้นผิวสารลดแรงตึงแสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงการกระจายและความเป็นผลึกของอนุภาคนาโนสามารถเพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งแร่ดินสามารถขยายโครงสร้าง ทำให้แร่ดิน MMt สามารถดูดซับ

สารปนเปื้อนในน้ำที่มีขนาดใหญ่ได้หรือการแลกเปลี่ยนประจุบวกที่มีอยู่ตามธรรมชาติของแร่ดิน MMt กับสารลดแรงตึงผิวประเภท QACs และช่วยเพิ่มความสัมพันธ์ของ TiO_2 /MMt คอมเพลท อีกด้วย เพื่อเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของให้เหมาะกับการดูดซับสารอินทรีย์วิธีการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของแร่ดินที่บางกลุ่มวิจัยได้ศึกษาและพัฒนาขึ้นคือ การดัดแปรโครงสร้างแร่ดินด้วยสารประกอบอินทรีย์จำพวกเอมีน และสารลดแรงตึงผิวบางประเภทซึ่งสารเหล่านี้จะมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสารไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่มีหมู่ปลายสายโซ่ที่มีประจุเป็นบวกจึงสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange) กับประจุบวกขนาดเล็กในชั้นโครงสร้างของแร่ดินเข้าไปแทรกตัวระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดิน (Interaction) ทำให้ขนาดของช่องว่างของแร่ดินกว้างขึ้น จึงมีความสามารถในการดูดซับสารโมเลกุลใหญ่ได้มากขึ้น (Ozcan, A.S. et al., 2004; Bouberka, Z. et al., 2005; Baskaralingam, P. et al., 2006)

2.6 สารลดแรงตึงผิว

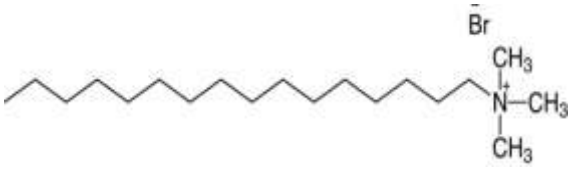
การปรับปรุงคุณสมบัติแร่ดินด้วยสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เพื่อเพิ่มความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์ไม่ชอบน้ำ (Lee, DH. et al., 2002) สารลดแรงตึงผิวประเภท QACs เป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่นำมาปรับปรุงคุณสมบัติแร่ดิน ลักษณะทั่วไปของ QACs คือ $([CH_3]_3NR)^+$ หรือ $([CH_3]_2NR_2)^+$ เมื่อ R โดยปกติคือ Aromatic หรือ Alkyl Hydrocarbon สาร QACs ที่ใช้ในการทดลองได้แก่ TMAB และ CTAB ซึ่งสารลดแรงตึงผิวประเภทนี้มีประจุบวก (Ammonium Head Group) ทำให้สามารถดูดซับบนผิวของแร่ดิน MMt ที่มีประจุลบได้โดยกระบวนการ Cation Exchange กับ Na^+และ Ca^{2+} ซึ่งมีอยู่ในโครงสร้างของแร่ดิน MMt และส่วนหาง (Hydrocarbon Group) จะแสดงความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ทำให้สามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้มากขึ้น ลักษณะพิเศษของสารลดแรงตึงผิวคือ เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมีความเข้มข้นค่าหนึ่งโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเกิดการรวมตัวกันที่เรียกว่า “Micelles” การเกิด Micelles ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวต้องมีค่ามากกว่าความเข้มข้นวิกฤติของโมโนเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวเรียกความเข้มข้นที่จุดนี้ว่า “Critical Micelle Concentrations (CMCs)”

(1) Tetramethylammonium bromide (TMAB) เป็นสารโมเลกุลขนาดเล็ก มีน้ำหนักโมเลกุล 74 กรัม/โมล สูตรโมเลกุลคือ $(CH_3)_4N(Br)$ ลักษณะโครงสร้างทางเคมีแสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของ Tetramethylammonium bromide
ที่มา: Sigmaaldrich (2017)

(2) Cetyltrimethyl ammonium bromide หรือ CTAB เป็นสารโมเลกุลขนาดเล็ก มีน้ำหนักโมเลกุล 364.45 กรัม/โมล สูตรโมเลกุลคือ $C_{19}H_{42}BrN$ ลักษณะโครงสร้างทางเคมีแสดงดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของ Cetyltrimethyl ammonium bromide
ที่มา: Sigmaaldrich (2017)

บทบาทของสารลดแรงตึงผิวในการบำบัดน้ำเสียอนุภาคต่าง ๆ ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำเสีย เช่น ฝุ่น สาหร่ายขนาดเล็ก แบคทีเรีย ส่วนใหญ่จะมีประจุลบและมีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าขนาดโดยทั่ว ๆ ไปจะอยู่ในช่วงไมครอน หรือ 10^{-6} เมตร เท่ากับ 0.000001 เมตร ซึ่งมักถูกเรียกว่าคลอลอยด์ (Colloid) คลอลอยด์มักจะแขวนลอยอยู่ในน้ำเสีย และยากที่จะแยกออกจากน้ำได้ ทั้งนี้เพราะคลอลอยด์มีขนาดเล็กมาก ความหนาแน่นต่ำ และมีการผลักระหว่างกันเนื่องจากมีประจุลบเหมือนกันมีหลายวิธีที่สามารถจะแยกอนุภาคเหล่านี้ได้ เช่น การทำให้อนุภาคมารวมตัวกันซึ่งจะทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยใช้สารโคแอกกูเลชั่น สารนี้เมื่อแตกตัวในน้ำจะให้ประจุบวก และประจุลบ ประจุบวกของโคแอกกูเลชั่นจะไปจับอนุภาคประจุลบให้มารวมตัวกันได้ กระบวนการนี้เป็นกระบวนการทางเคมีซึ่งเรียกว่า โคแอกกูเลชั่นและฟล็อคคูเลชั่นกระบวนการนี้จะสามารถทำให้คลอลอยด์แยกออกจากน้ำได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพการใช้สารลดแรงตึงผิวก็เป็นอีกวิธีหนึ่งในการแยกอนุภาคคลอลอยด์เหล่านี้ออกจากน้ำโดยการใช้โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกมาจับอนุภาคซึ่งมีประจุลบและส่วนที่ชอบน้ำของสารลดแรงตึงผิวซึ่งมีประจุบวกจะไปจับกับอนุภาคที่มีประจุลบทำให้เหลือส่วนที่ไม่ชอบน้ำผลักโมเลกุลของน้ำแยกจากอนุภาคทำให้เกิดกระบวนการแยกอนุภาคออกจากน้ำ ตัวอย่างของการนำสารลดแรงตึงผิวไปใช้ประโยชน์ในการบำบัดน้ำเสีย (Egerton TA et al., 2006) และงานวิจัยของอภิญญา คำบุศย์ และคณะ (2558) งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมด้วยซิงค์ออกไซด์ โดยศึกษาผลของชนิดสารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด ได้แก่ Sodium dodecyl sulfate (SDS) (ประจุลบ) Triton X-100 (ไม่มีประจุ) และ Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (ประจุบวก) ต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายสีย้อม ได้แก่ สีย้อมแอสิดซึ่งมีประจุลบ สีย้อมเบสิคซึ่งมีประจุบวก และสีย้อมดิสเพิร์สซึ่งไม่มีประจุจากการทดลองพบว่าในสภาวะที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิวสีย้อมเบสิค ถูกย่อยสลายได้ดีที่สุด รองลงมาคือสีย้อมแอสิดและสีย้อมดิสเพิร์ส ตามลำดับ และพบว่าประเภทของสารลดแรงตึงผิวส่งผลต่อประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมที่มีประจุต่างกัน ในการศึกษาพบว่าการเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ซึ่งไม่มีประจุทั้ง 3 ความเข้มข้น จะเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมทั้ง 3 ชนิด เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่มีสารลดแรงตึงผิว ส่วนการเติม CTAB และ SDS ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและประจลบ ตามลำดับนั้น ทั้ง 3 ความเข้มข้นทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม Acid dye และ Basic dye ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่มีสารลดแรงตึงผิว ส่วนในกรณีของ Disperse dye

เมื่ออยู่ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวทั้ง 3 ชนิด ทั้ง 3 ความเข้มข้น พบว่ามีประสิทธิภาพของการย่อยสลายดีขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมมีความสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งยกเว้นสีย้อมแอสิด-TX-100, สีย้อมดิสเพิร์ส-SDS และสีย้อมเบสิค มีความสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสอง และงานวิจัยของ Ivan Bezares et al. (2015) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมด้วยวิธี Electro oxidation ของ TiO_2 โดยใช้สารลดแรงตึงผิว Tetrabutylammonium bromide (TMAB) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการวิเคราะห์ XRD พบอนุภาคนาโนรูปสัณฐานถูกตกผลึกอย่างสมบูรณ์ในเฟสอะนาเทส ซึ่งสารลดแรงตึงผิวทั้งสองชนิดเป็นประเภทประจุบวกซึ่งอ้างอิงจากงานวิจัยข้างต้นสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange) กับประจุบวกขนาดเล็กในชั้นโครงสร้างของแร่ดิน MMt เข้าไปแทรกตัวระหว่างชั้นโครงสร้างของแร่ดิน MMt ทำให้ขนาดของช่องว่างของแร่ดิน MMt กว้างขึ้น จึงมีความสามารถในการดูดซับสารโมเลกุลใหญ่ได้มากขึ้นและการปรับปรุงการกระจายและความเป็นผลึกของอนุภาคนาโน (Kefi et al., 2011) เพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกันของการกระจายตัวของเสาได้เนื่องมาจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันของสารลดแรงตึงจากการสังเคราะห์แกลเลอรี่เทมเพลตสารลดแรงตึงผิวที่มีสารตั้งต้นอนินทรีย์เกิดขึ้นภายในพื้นที่แร่ดินทำให้เกิดโครงสร้างดินที่มีรูพรุนและเสาที่มีขนาดใหญ่มากมายโดยการใช้ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสม

2.7 การตรึง

การตรึง (Immobilization) การถ่ายโอนมวลของอนุภาคจากวัฏภาคของเหลวไปตรึงไว้บนพื้นผิวของของแข็งที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายในน้ำได้น้อย อาจจะเป็นการตรึงทางกายภาพและทางเคมีไว้บนวัสดุที่เป็นของแข็งหรือภายในเนื้อสารที่เป็นของแข็ง เพื่อเพิ่มความคงตัว และทำให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่หรือใช้อย่างต่อเนื่องได้ โดยการจำแนกได้ 5 วิธี (Bickerstaff, 1997) ได้แก่

(1) การดูดซับ (Adsorption) เป็นการที่โลหะหนักยึดเกาะกับพื้นที่ผิวของวัสดุโดยใช้แรงไฟฟ้าสถิต แรงแวนเดอร์วาล, พันธะไอออนนิก, พันธะไฮโดรเจน หรือพันธะไฮโดรโฟบิก

(2) การสร้างพันธะโควาเลนธ์ (Covalent Binding) เป็นการที่โลหะเกิดเกิดติดผิวกับวัสดุตรึงโดยอาศัยพันธะโควาเลนซ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันของเซลล์กับหมู่ไฮดรอกซิลของวัสดุตรึง

(3) การกักขัง (Entrapment) เป็นการที่โลหะหนักยู่อย่างอิสระแต่ถูกจำกัดให้อยู่ในโครงสร้างการเคลื่อนที่ที่มีโครงสร้างร่างตาข่าย ซึ่งต้องควบคุมขนาดรูพรุนของวัสดุ

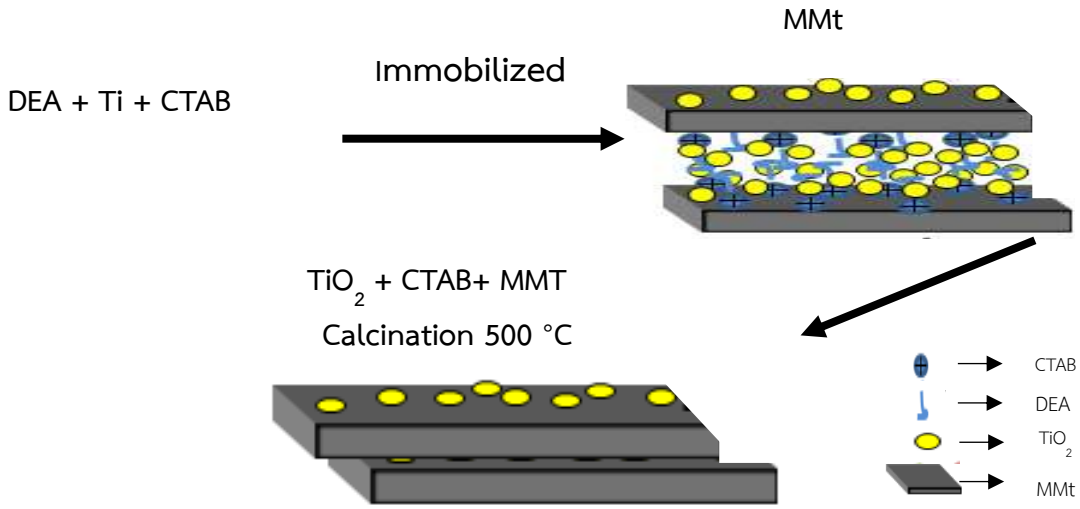
(4) การห่อหุ้มด้วยแคบซูล (Encapsulation) เป็นการที่ถูกห่อหุ้มด้วยเยื่อเลือกผ่านจะเคลื่อนที่ไปอย่างอิสระในพื้นที่จำกัด ซึ่งสับสเตรทขนาดใหญ่จะไม่สามารถผ่านได้ ยกเว้นที่มีขนาดเล็กที่สามารถเลือกผ่านได้โดยจะช่วยในการลดการรั่วไหลของโลหะได้

(5) การเชื่อมกัน (Crosslinking) เป็นการเชื่อมต่อกันเองโดยปราศจากวัสดุตรึง ด้วยวิธีทางกายภาพหรือเคมีเกิดโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน 3 มิติโดยวิธีทางกายภาพ คือ การจับกลุ่มของโลหะ ซึ่งมีความหนาแน่นสูง ส่วนทางเคมีคือการสร้างพันธะโควาเลนซ์ระหว่างโลหะกับวัสดุ

ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้การตรึงโดยการประกอบกันขึ้นด้วยตนเอง (Immobilization self-assembled) ของการกระจายตัว (Pre-dispersed) TiO_2 (Ting ting Zhang et al., 2015) เพื่อก่อสร้างเป็นโครงสร้างหนึ่งที่มีความเสถียร โดยไม่ต้องทำให้เกิดการสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่าง

กันซึ่งกระบวนการตรึงประกอบตัวเองได้ในธรรมชาตินั้นจะนำไปสู่โครงสร้างที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวที่เป็นไปได้หลากหลายรูปแบบซึ่งอนุภาค TiO_2 มีการกระจายตัวไม่ดีบนพื้นผิวภายในที่มีผลึกต่ำ และมีข้อจำกัดปริมาณของสารอินทรีย์อาจถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวเร่งปฏิกิริยาของ TiO_2 เนื่องจากความสามารถในการยับยั้งการดูดซับน้ำของแร่ดิน MMt ในงานวิจัยนี้จึงนำสารลดแรงตึงผิวประจุบวกมาผสมเพื่อแสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงการกระจายและความเป็นผลึกของอนุภาคนาโน (Kefi et al., 2011) นอกจากนี้สารลดแรงตึงผิวอินทรีย์ยังช่วยเพิ่มความสัมพันธ์ของ TiO_2/MMt คอมโพสิตโดยทำให้เกิดความไม่ชอบน้ำหรือชอบสารอินทรีย์แทน นอกจากนี้สารลดแรงตึงผิวอินทรีย์ยังช่วยเพิ่มความสัมพันธ์ของ TiO_2/MMt คอมโพสิตจะแสดงความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ทำให้สามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้มากขึ้นจากงานวิจัยของ Alireza, K. et al. (2015) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมตรึงบนผิวแร่ดิน MMt K10 (MMt) ในการกำจัดสีย้อมเบสิคบลู 3 (BB3) การสังเคราะห์ทำให้เกิดขนาดอนุภาคนาโนของ TiO_2 เฉลี่ยลดลงจาก 60-80 นาโนเมตร เป็น 40-60 นาโนเมตร โดยการตรึงรูปสารกึ่งตัวนำนี้ลงบนพื้นผิวของ MMt ผลการทดลองพบว่ากระบวนการ Sonocatalytic ด้วย TiO_2 /MMt สูงกว่าอนุภาคนาโน TiO_2 และปัจจัยอีกอย่างที่สำคัญคือ วัสดุที่นำมาตรึงต้องมีลักษณะมีความเป็นรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวมากพอในการยึดจับ ไม่ละลายน้ำมีความแข็งแรงคงทนต่อสภาพแวดล้อมทางกายภาพและทางเคมี การเลือกวิธีนี้เพื่อช่วยให้ TiO_2 ไม่ให้เกิดการรวมตัวกันในขณะเกิดปฏิกิริยา และหลีกเลี่ยงปัญหาการสะสมหรือการอุดตันในเครื่องมือซึ่งวิธีการตรึง TiO_2 บนวัสดุเชิงประกอบ (Composite) เป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อนใช้ต้นทุนต่ำ ไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์หรือเทคโนโลยีขั้นสูง จึงมีความจำเป็นในการพัฒนาวิธีการตรึงลงวัสดุที่มีประสิทธิภาพ ราคาถูก และสามารถขยายขนาดเพิ่มจำนวนได้ง่ายเพื่อความสะดวกในการนำไปประยุกต์ใช้

ดังภาพที่ 2.10 ซึ่งดัดแปลงจากงานวิจัยของ Qing qing Wang et al. (2013) แสดงให้เห็นการนำสารแขวนลอย DEA+Ti+CTAB มาตรึงบนแร่ดิน MMt หลังจากนั้นนำไป Calcination 500 องศาเซลเซียส จากภาพพบว่า การกระจายตัวของ TiO_2 บนพื้นผิวของแร่ดิน MMt

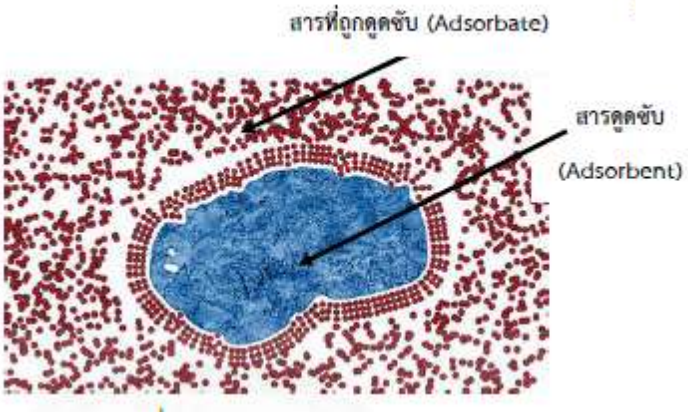


ภาพที่ 2.10 ตัวอย่างกระบวนการตรึงสารแขวนลอยบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์
ที่มา: ดัดแปลงจาก Qing qing, W. et al. (2013)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจเทคนิคการใช้ TiO_2 ตรึงบนแร่ MMt เพื่อให้มีความคงทนต่อการกำจัดสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งซึ่งเป็นทางเลือกหนึ่งที่ช่วยในการกำจัด ขั้นตอนการตรึงไม่ยุ่งยากและช่วยลดค่าใช้จ่ายในการผลิตวัสดุได้ และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำมีความคงทนในการนำไปใช้งานและเก็บรักษาไว้ได้นาน

2.8 การดูดซับ

การดูดซับเป็นความสามารถของสารดูดซับ (Adsorbent) ในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ (Adsorbate) ที่อยู่ในสภาวะก๊าซหรือของเหลวให้มาเกาะติดบนพื้นผิวของสารดูดซับซึ่งกระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดขึ้นระหว่างพื้นผิว 2 สถานะ เช่น ก๊าซกับของเหลวก๊าซกับของแข็งและของเหลวกับของเหลวหรือของเหลวกับของแข็งซึ่งงานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) การดูดซับแบบนี้สามารถเกิดแบบหลายชั้น (Multilayers) บนพื้นผิวของตัวดูดซับซึ่งเป็นการดูดซับอย่างอ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้นแต่จะดึงดูดด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals) ซึ่งแรงแวนเดอร์วาลส์เป็นแรงยึดที่อ่อนมากและเกิดขึ้นเฉพาะโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันดังนั้นค่าของแรงแวนเดอร์วาลส์จึงขึ้นกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างโมเลกุลซึ่งมีผลมาจากรูปร่างและขนาดของโมเลกุลซึ่งการเกิดแวนเดอร์วาลส์สามารถอธิบายด้วยฟิสิกส์ควอนตัมซึ่งกล่าวว่าอะตอมทุกชนิดมีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในหลายระดับวงโคจรมีตำแหน่งที่เปลี่ยนแปลงอยู่ทุกขณะซึ่งลักษณะดังกล่าวทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์แบบชั่วคราวขึ้นสามารถเหนี่ยวนำอะตอมใกล้เคียงให้เกิดไดโพลโมเมนต์ได้และดึงดูดกันในที่สุดซึ่งเป็นการดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนจึงเกิดกระบวนการผันกลับได้ง่ายการผันกลับของการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้โดยขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับสารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer) ดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 การดูดซับทางกายภาพ
ที่มา: Sungmin, C. et al. (2010)

กลไกการดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (Mass transfer) จากแก๊สหรือของเหลวมายังของแข็งหรือของเหลวการเกาะติดบนพื้นผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้น 3 ระยะติดต่อกันดังนี้

ระยะที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับในของเหลวจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวดูดซับ

ระยะที่ 2 การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะฟุ้งกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับ

ระยะที่ 3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนผิวในรูพรุนระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวดูดซับการเกาะติดในระยะที่ 3 จะเกาะติดบนผิวด้วยการดูดซับทางกายภาพ

ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ขนาดและพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (ศิโรรัตน์ ศรีเกษเพชร์, 2543) ความสามารถในการดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวจำเพาะและอัตราการดูดซับเป็นอัตราส่วนผกผันกับขนาดสารดูดซับโดยกลไกการดูดซับภายนอกของสารดูดซับที่ไม่มีโพรงนั้นอัตราการดูดซับเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่าศูนย์กลางของสารดูดซับ ส่วนสารดูดซับที่มีโพรงอัตราการเคลื่อนที่เข้าสู่พื้นผิวภายในโพรงถูกควบคุมโดยความต้านทานภายนอกที่เรียกว่า “การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport)” ดังนั้นอัตราการดูดซับมีความสัมพันธ์เป็นสัดส่วนกับเส้นผ่าศูนย์กลางของสารดูดซับในทางตรงกันข้ามถ้าการเคลื่อนที่ภายในเป็นตัวควบคุมอัตราการดูดซับเป็นสัดส่วนผกผันกับเส้นผ่าศูนย์กลางของสารดูดซับ

ลักษณะของสารถูกดูดซับความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกละลายเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับซึ่งการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสามารถในการละลายน้ำของสารถูกดูดซับในตัวทำละลายลดลงเนื่องจากในการดูดซับสารถูกดูดซับจะต้องถูกแยกออกจากตัวทำละลาย ซึ่งในที่นี้ คือน้ำโดยสารถูกดูดซับที่ละลายน้ำได้ดี หรือแตกตัวเป็นไอออนได้ดีจะมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำสูงจึงเป็นการยากในการดูดซับ ดังนั้นสารที่ไม่ละลายน้ำ หรือละลายได้น้อยจะสามารถถูกดูดซับได้ดีนอกจากความสามารถในการละลายแล้วขนาดโมเลกุลของสารถูกดูดซับยังมีความสัมพันธ์กับการดูดซับซึ่งถ้าอัตราการเคลื่อนที่ภายในโพรงเป็นอัตราที่ควบคุมกลไกแล้วความสามารถในการดูดซับจะแปรผกผันกับขนาดโมเลกุลของตัวละลาย อัตราการดูดซับของ Sulfonate alkyl benzenes ซึ่งมีขนาดโมเลกุลต่าง ๆ กันโดยเมื่อน้ำหนักโมเลกุลมีขนาดมากขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่อการเคลื่อนที่ภายในโพรงเป็นตัวควบคุมอัตราการดูดซับ

ค่าความเป็นกรด-ด่าง หรือค่าพีเอชมีผลต่อการดูดซับ เนื่องจากมีการแตกตัวเป็นไอออนและการละลายน้ำของตัวดูดซับ และยังมีผลต่อการแตกตัวเป็นไอออนของสารที่เป็นกรดหรือด่างระหว่างกระบวนการดูดซับไอออนไฮโดรเจนและไอออนไฮดรอกซิลสามารถถูกดูดซับได้โดยตัวดูดซับ เช่น ถ่านกัมมันต์ได้ดี การดูดซับของไอออนขึ้นกับค่าความเป็นกรด-ด่าง หรือค่าพีเอชของสารละลายยังมีผลต่อประจุที่อยู่บนผิวของตัวดูดซับอีกด้วยโดยทั่วไปเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างหรือค่าพีเอชของสารละลายมีค่าลดลงการดูดซับของสารอินทรีย์จะเกิดขึ้นได้ดี

เวลาสัมผัสเป็นพารามิเตอร์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับและอายุการใช้งานของสารดูดซับซึ่งพบว่าเวลาสัมผัส และความเข้มข้นของสารฮิวมิคเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่ออายุการใช้งานของชั้นคาร์บอนโดยถ้าเวลาสัมผัสเพิ่มขึ้นและความเข้มข้นของน้ำเข้าลดลงทำให้อายุการใช้งานของชั้นคาร์บอนนานขึ้น เวลาสัมผัสที่ใช้ในการลดสารอินทรีย์ในน้ำเสียขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น ๆ เช่น พื้นที่ผิวที่ใช้ในการดูดซับ ลักษณะขนาดของรูพรุนชนิด ขนาดโมเลกุลของสารถูกดูดซับในสารละลาย และชนิดของคาร์บอนเวลาสัมผัสถังเปล่า (Empty bed contact time: EBCT) ของถ่านกัมมันต์ควรมีค่าอยู่ในช่วง 7.5-30 นาที โดยเวลาน้อยจะใช้เมื่อกำจัดสารอินทรีย์สังเคราะห์ที่สามารถดูดซับได้ง่าย และเวลานาน

จะใช้ในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ดีและดูดซับได้ยาก (กิตตินันท์ คงสืบชาติ, 2546; เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์, 2546)

2.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

จลพลศาสตร์การดูดซับนั้นเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่มุ่งศึกษาเกี่ยวกับอัตราเร็วของปฏิกิริยาการดูดซับว่าเกิดช้าหรือเร็วเพียงใดซึ่งผลที่ได้จากการศึกษาจะช่วยให้เราสามารถทำนายกลไกของปฏิกิริยาในช่วงก่อนที่ระบบจะเข้าสู่สมดุล ดังนั้นจึงทำการศึกษาอันดับปฏิกิริยา (Order reaction) ศึกษาขั้นกำหนดอัตราเกิดปฏิกิริยา (Rate-determining step of reaction) หรือขั้นที่มีอัตราของปฏิกิริยาเกิดช้าสุดโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.9.1 การศึกษาอันดับการเกิดปฏิกิริยา (Order reaction)

ในกระบวนการศึกษาอันดับการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนสำคัญขั้นตอนหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ เนื่องจากเมื่อทำการศึกษาแล้วสามารถนำผลที่ได้ไปศึกษาหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการดูดซับได้ โดยปกติแล้วการวัดอัตราเร็วที่ขณะใดขณะหนึ่งเพื่อให้ได้ค่าเที่ยงตรงจริงตามความหมายทางคณิตศาสตร์ $-d\frac{[A]}{dt}$ นั้นทำได้ยากบางปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วมาก ๆ นั้นไม่สามารถวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตรงได้เลย ดังนั้นหากจะหาอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาอาจศึกษาได้จากการหาอันดับปฏิกิริยาดังสมการต่อไปนี้ (Rossman, 1997)

$$\text{Reaction rate} = -d\frac{[A]}{dt} = k[A]^m \qquad (2.11)$$

โดยที่ [A] = ความเข้มข้นของสารเริ่มต้น (มิลลิกรัม/ลิตร)

t = เวลา (นาที)

k = Rate constant order reaction (มิลลิกรัม/ลิตร/นาที)

m = อันดับของปฏิกิริยา (Order of reaction)

ในกรณีที่ระบบมีสารตั้งต้นมากกว่าหนึ่ง เช่น A + B $\longrightarrow$ Product จะมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังสมการ 2.12 จากสมการจะเห็นได้ว่าอัตราเร็วจะขึ้นอยู่กับ $[A]^m[B]^n$

$$\text{Reaction rate} = -d\frac{[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n \qquad (2.12)$$

โดยที่ [A], [B] = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ (มิลลิกรัม/ลิตร)

ดังนั้นถ้า m + n เท่ากับ 0 แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์แต่ถ้าหาก m + n เท่ากับ 1 แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง หรือหาก m + n เท่ากับ 2 ก็แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสองนั่นเองปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero order reaction)

2.9.2 ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero order reaction)

อันดับปฏิกิริยา (Reaction rate) ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น กล่าวคือ ไม่ว่าจะเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของสารละลายมากเพียงใด ก็ไม่ทำปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นหรือช้าลงสำหรับกฎอัตราอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ดังสมการ 2.13 โดยสามารถนำไปสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายที่เวลาต่าง ๆ กับเวลาจะได้กราฟเส้นตรงมีค่าความชันเป็น k_0

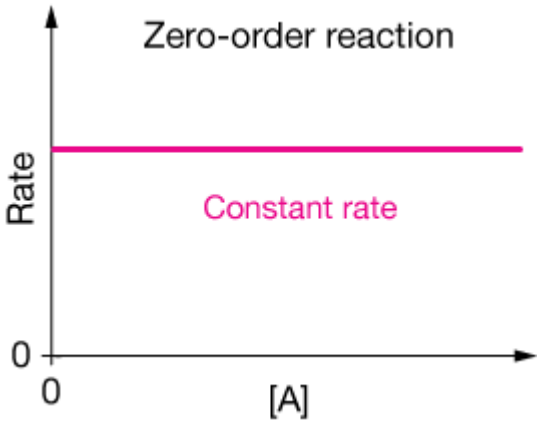
$$[A] = k_0t + [A_0] \quad (2.13)$$

โดยที่ [A] = ความเข้มข้นของสารละลายที่เวลาต่าง ๆ (มิลลิกรัม/ลิตร)

$[A_0]$ = ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น (มิลลิกรัม/ลิตร)

k_0 = Rate constant of zero order reaction (มิลลิกรัม/ลิตร/นาที)

t = เวลา (นาที)



ภาพที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสาร A สำหรับ Zero order reaction

ที่มา: Jeff Cruzan (2012)

2.9.3 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo First order reaction)

การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยา ของการดูดซับสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ใช้แบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order (Rengaraj et al., 2003; Unuabonah et al., 2007) สมการของ Pseudo-first order แสดงดังสมการ 2.14

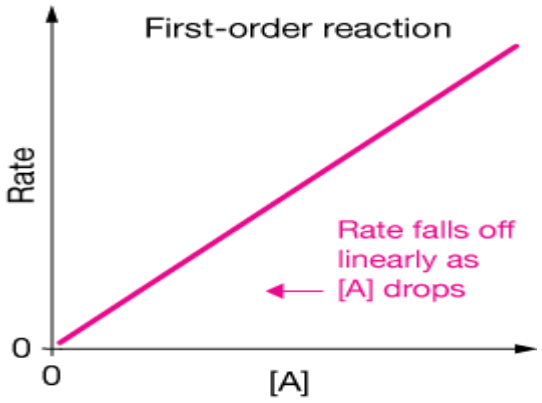
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.14)$$

อินทิเกรตสมการที่สภาวะถึง t=0 ถึง>0 (q_t ถึง > 0) ถึง >0 หลังจากนั้นจัดให้ได้สมการเส้นตรงของ Pseudo-first order ดังสมการ 2.15

$$log(q_e - q_t) = log\, q_e - k_1 t \qquad (2.15)$$

q_e = ความสามารถในการดูดซับ ที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัม/กรัม)
q_t = ความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัม/กรัม)
k_1 = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อนาที)
t = เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาผลของค่า ความเข้มข้นเริ่มต้น มาพลอตกราฟระหว่าง log (q_e-q_t) กับ t ได้กราฟเส้นตรง ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-first order (k_1) หาได้จากความชันของเส้นตรง



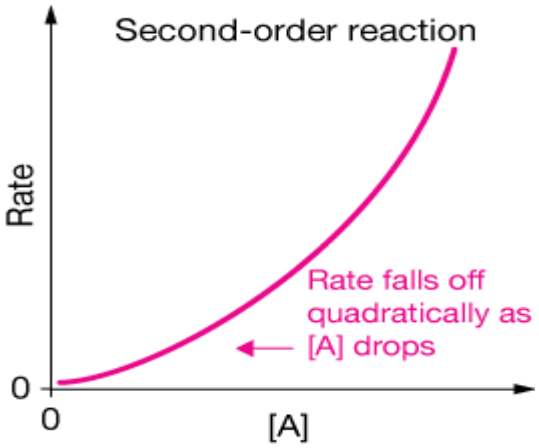
ภาพที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสาร A สำหรับ First order reaction
ที่มา: Jeff Cruzan (2012)

2.9.4 ปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo Second order reaction)

สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับ 2 ซึ่งสามารถจัดให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้ดังนี้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{s2} q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} t \qquad (2.16)$$

โดยที่ k_{s2} คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับสอง (Pseudo-second order rate constant) เมื่อนำมาเขียนกราฟระหว่าง t/q_t กับ t จะได้ความชันของกราฟเท่ากับ $1/q_e$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $1/k_{s2}q_e^{\,2}$



ภาพที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสาร A สำหรับ Second order reaction
ที่มา: Jeff Cruzan (2012)

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์ คือ ขนาดพื้นที่ผิวของตัวดูดซับเนื่องจากการดูดซับเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวดูดซับ ดังนั้นการดูดซับจะเกิดขึ้นได้มากน้อยจะขึ้นอยู่กับขนาดพื้นที่ผิวของตัวดูดซับนั้น กล่าวคือในกรณีที่น้ำหนักเท่ากันตัวดูดซับที่มีขนาดเล็กกว่าจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวดูดซับที่มีขนาดใหญ่ และมีผลทำให้ตัวดูดซับที่มีขนาดเล็กเกิดการดูดซับได้เร็วกว่าโครงสร้างรูพรุนของตัวดูดซับสำหรับ Intraparticle diffusion หรือขั้นที่โมเลกุลของตัวดูดซับแพร่เข้าไปในรูพรุนนั้น ความลึกความยาว และขนาดของช่องรูพรุนของตัวดูดซับจะมีผลต่อปริมาณการดูดซับความสามารถในการละลายน้ำสารที่ดูดซับเมื่อมีการดูดซับเกิดขึ้น โมเลกุลของตัวดูดซับจะแยกออกจากน้ำไปเกาะติดบนผิวตัวดูดซับสารละลายที่แตกตัวเป็นไอออนได้จะมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำสูงทำให้ยากต่อการดูดซับ ส่วนสารที่ไม่ละลายน้ำสูงทำให้ยากต่อการดูดซับ ส่วนสารที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยจะสามารถเกาะติดบนผิวตัวดูดซับได้ดีปริมาณความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับหรือสารละลายโดยทั่วไปแล้วอัตราเร็วของการดูดซับจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย คืออัตราการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น และอัตราการดูดซับจะลดลงเมื่อความเข้มข้นลดลงอัตราของการกวนความเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวดูดซับข้ามผ่านชั้นฟิล์มนั้น (Film diffusion) ขึ้นอยู่กับความหมายของชั้นฟิล์มซึ่งหากฟิล์มระหว่างของแข็งกับของเหลวมีมาก ส่งผลให้ชั้น Film Diffusion เป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาพีเอชยังมีผลต่อการละลายของสีย้อม โดยสีย้อมแต่ละชนิดมีค่าพีเอชที่เหมาะสมในการละลายได้แตกต่างกันไป ซึ่งตัวดูดซับจะกำจัดสีย้อมได้ดีเมื่อสีย้อมอยู่ในรูปที่ละลายน้ำหรืออยู่ในรูปที่เป็นไอออน แต่อย่างไรก็ตาม แม้พีเอชต่ำจะทำให้สีย้อมละลายซึ่งทำให้ตัวดูดซับจับหรือกำจัดสีย้อมเหล่านี้ได้ดี แต่พีเอชต่ำมีข้อเสียคือมีปริมาณไฮโดรเจนไอออนสูง ซึ่งสามารถไปแข่งขันกับประจุบวกของสีย้อม ในการจับกับตำแหน่งยึดจับที่ผิวตัวดูดซับได้ดังนั้นพีเอชที่ต่ำจึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมแต่ยกเว้นในกรณีที่สีย้อมบางชนิดมีค่าเป็นประจุลบที่พีเอชต่ำ พบว่าการดูดซับที่พีเอชต่ำเกิดได้ดีเป็นเพราะประจุลบของสีย้อม จับกับประจุบวกของหมู่ฟังก์ชันบนตัวดูดซับ

ไอโซเทอร์มการดูดซับ (Adsorption isotherm) คือ กราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสาร ณ จุดสมดุลที่อุณหภูมิหนึ่ง ดังนั้นแนวทางในการศึกษาไอโซเทอร์มจึงต้องทำการทดลอง เพื่อหาปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ เพื่อนำค่าที่ได้จากการทดลองนี้ไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นที่จุดสมดุลของสารที่อุณหภูมิหนึ่งสำหรับในการดูดซับของโมเลกุลของก๊าซลงบนผิวหน้าของของแข็งนั้นแรงดึงดูดที่เกี่ยวข้องคือแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับเท่านั้น แต่ในการดูดซับของสารละลายมีแรงดึงดูดที่เกี่ยวข้องจำนวนมากได้แก่แรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลาย – ตัวดูดซับตัวทำละลาย – ตัวถูกละลายตัวดูดซับ – ตัวถูกละลายและตัวทำละลาย – ตัวทำละลาย และอาจมีแรงดึงดูดชนิดอื่น ๆ มาเกี่ยวข้องเช่น ในกรณีของการดูดซับไมเซลล์หรือกลุ่มตัวถูกละลายทฤษฎีของการดูดซับระบบดูดซับได้ถูกวิเคราะห์ด้วยวิธีการทางคณิตศาสตร์เพื่อให้ได้ในรูปของสมการอย่างง่ายแล้วนำสมการมาวาดกราฟ เพื่อสามารถวิเคราะห์หาค่าต่าง ๆ ได้ซึ่งเป็นแนวทางที่นำมาใช้ในการคำนวณออกแบบระบบดูดซับการวิเคราะห์ระบบดูดซับได้มีผู้วิเคราะห์ไว้อย่าสามกลุ่ม คือ Langmuir และ Freundlich

ทฤษฎีไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) สมการแลงเมียร์ใช้อธิบายลักษณะการยึดก๊าซบนพื้นผิวของแข็งสมการนี้มีสมมติฐานว่าการยึดเกาะของไอออนเกิดขึ้นบนพื้นผิวที่มีแรงดึงดูดเท่ากันทุกจุดไอออนบนพื้นผิวที่ถูกยึดเกาะไว้จะไม่ทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกัน คือ ไอออนที่ยึดเกาะบนพื้นผิวแต่ละตัวจะเป็นอิสระแก่กันมีการเกาะยึดในปริมาณที่สูงสุดได้ นั่นคือ พื้นที่ผิวจะปกคลุมไปด้วยชั้นของไอออน สมการแลงเมียร์มีดังนี้

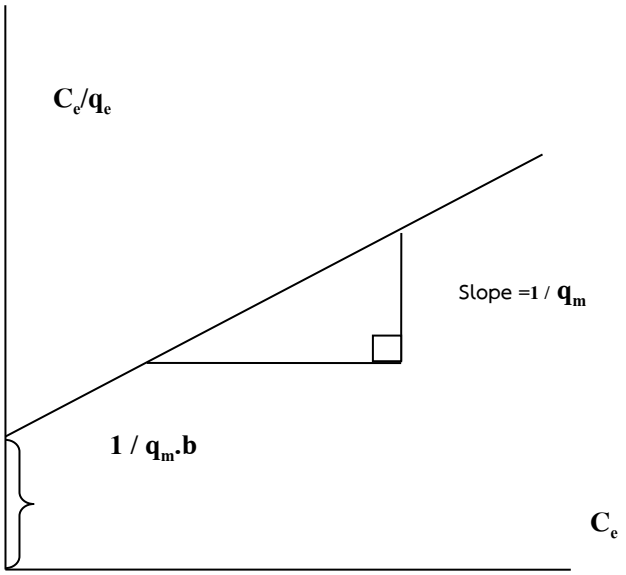
$$q_e = \frac{q_m b C_e}{(1+bC_e)} \qquad (2.17)$$

เมื่อ q_e = ความสามารถในการดูดซับ ณ จุดสมดุล (มิลลิกรัม/กรัม)
q_m = ปริมาณของสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับ (มิลลิกรัม/กรัม)
b = ค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับ หรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (ลิตร/มิลลิกรัม)
C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่จุดสมดุล (มิลลิกรัม/ลิตร)

สมการดังกล่าวมักดัดแปลงเป็นสมการเส้นตรง ทั้งนี้เพื่อความสะดวกและง่ายต่อการที่จะเอาสมการนี้ไปทดสอบกับข้อมูลที่ได้รับ เพื่อที่จะได้ทราบว่าการดูดซับบนพื้นผิวนั้นเป็นไปตามสมการหรือไม่

สมการเส้นตรง $$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (2.18)$$

หรือ $$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad (2.19)$$



ภาพที่ 2.15 ลักษณะของกราฟ Langmuir isotherm
ที่มา: เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์ (2546)

เมื่อสร้างกราฟระหว่าง C_e/q_e และ C_e จะได้กราฟดังภาพ 2.15 ความชันของกราฟเท่ากับ $1/q_m$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $1/q_m.b$

ข้อได้เปรียบจากการใช้สมการแลงเมียร์ในการบอกลักษณะการดูดซับไอออนก็คือ สมการนี้จะให้ค่าปริมาณไอออนที่พื้นที่ผิวในระดับสูงสุด

ทฤษฎีไอโซเทอร์มของฟุรนดริช (Freundlich isotherm) ทฤษฎีของ Freundlich ใช้สำหรับระบบการดูดซับซึ่งสมการเป็นที่นิยมกันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้กับสารละลายค่อนข้างเจือจางและมีความเข้มข้นค่อนข้างต่ำสามารถเขียนสมการของ Freundlich ได้ดังนี้ (Adrian B.P. et al., 2017)

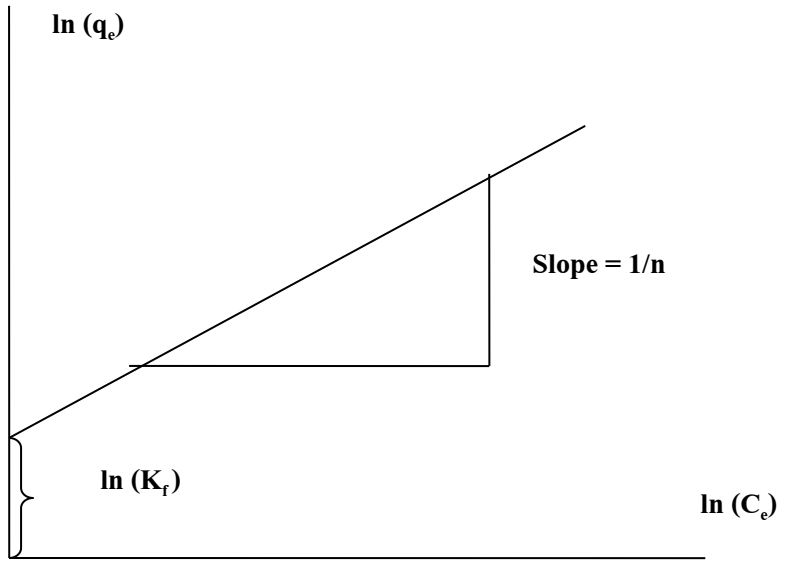
$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.20)$$

เมื่อ q_e = ปริมาณของสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับ (มิลลิกรัม/กรัม)
C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่จุดสมดุล (มิลลิกรัม/ลิตร)
K_f , n = ค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (มิลลิกรัม/กรัม) n คือค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

เพื่อให้สามารถคำนวณหา K_F และ n ได้จากกราฟ จึงจำเป็นต้องใช้ดังภาพ 2.16 สมการฟรุนดริช (Freundlich equation) มาจัดรูปแบบสมการให้เป็นสมการดังนี้

$$\ln (q_e) = \ln (K_f) + 1/n \ln (C_e) \quad (2.21)$$

สามารถแสดงได้ดังนี้



ภาพที่ 2.16 ลักษณะของ Freundlich isotherm
ที่มา: เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์ (2542)

2.10 การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ

ศึกษาเกี่ยวกับพลังงาน ความร้อน และศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน $\Delta_{ads}G$ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี $\Delta_{ads}H$ และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมาตรฐาน $\Delta_{ads}S^{\circ}$ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน (Standard free energy, $\Delta_{ads}G$) คือเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายใต้มาตรฐานหรือที่สารตั้งต้นเปลี้ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่สภาวะมาตรฐาน (25 C และ 1 atm)

ถ้า $\Delta_{ads}G$ = - คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองในทิศทางไปข้างหน้า
$\Delta_{ads}G$ = + คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองไม่ได้ แต่จะเกิดได้เองในทิศทางย้อนกลับ
$\Delta_{ads}G$ = 0 คือ ระบบอยู่ในระบบสมดุล ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

สมการการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน (Standard Gibbs' free energy change equation) มีรูปแบบสมการที่ 2.22 (Setiabudi et al., 2016)

$$(\Delta_{ads}G) = - RT \ln K_L \qquad (2.22)$$

เมื่อ $\Delta_{ads}G$ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน (กิโลจูล/โมล) R คือค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ 8.314 กิโลจูล/โมล*เคลวิน และ T คืออุณหภูมิสมบูรณ์ (K) K_Lคือ ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ (ลิตร/กรัม)

การเปลี่ยนแปลง enthalpy ($\Delta_{ads}H$) คือการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่เกิดจากการที่ธาตุองค์ประกอบทำปฏิกิริยากันเพื่อเกิดเป็นสารประกอบหรือธาตุชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะมาตรฐาน (25 C และ 1 atm) และปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าหรือออกจากระบบจะเกิดขึ้นในกระบวนการที่ความดันคงที่

ถ้า $\Delta_{ads}H$ = - คือ เป็นระบบดูดความร้อน
$\Delta_{ads}H$ = + คือ เป็นระบบคายความร้อน

การเปลี่ยนแปลง entropy ($\Delta_{ads}S$) คือ ปริมาณที่บ่งบอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ ยิ่งระบบมีความไม่เป็นระเบียบสูง เอนโทรปีก็ยิ่งมีค่าสูง แต่ถ้าระบบมีความไม่เป็นระเบียบน้อย เอนโทรปีก็ยิ่งมีค่าต่ำโดยค่าเอนโทรปีจะมีค่าขึ้นอยู่กับทั้งเอนทาลปี และอุณหภูมิ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะมาตรฐาน (25 C และ 1 atm)

ถ้า $\Delta_{ads}S$ = - คือ การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นในทิศทางไปข้างหน้า
$\Delta_{ads}S$ = + คือ การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นในทิศทางย้อนกลับ
$\Delta_{ads}S$ = 0 คือ ระบบอยู่ในสมดุลไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

การหาค่า ($\Delta_{ads}H$) และ ($\Delta_{ads}S$) สามารถหาได้โดยคำนวณได้จากค่าความชันและจุดตัดแกน y จากการสร้างกราฟระหว่าง ln K_Lกับ 1/T ดังแสดงในสมการที่ 2.23 (Setiabudi et al., 2016)

$$\ln K_L = \frac{\Delta_{ads}S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta_{ads}H^{\circ}}{RT} \qquad (2.23)$$

เมื่อ $\Delta_{ads}H$ คือ การเปลี่ยนแปลง Enthalpy (กิโลจูล/โมล) และ $\Delta_{ads}S$ คือ การเปลี่ยนแปลง entropy (กิโลจูล/โมล*เคลวิน) R คือค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ 8.314 กิโลจูล/โมล*เคลวิน และ T คืออุณหภูมิสมบูรณ์ (เคลวิน) K_L คือ ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ (ลิตร/กรัม)

2.11 เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของ TiO_2/MMt

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณสมบัติของ TiO_2/MMt ทั้ง 2 ชนิด TTM คือ DEA-TiO_2-TMA-MMt, TCM คือ DEA-TiO_2-CTAB-MMt แล้วนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวเฉลี่ย ขนาดของรูพรุน และ Active site area ของ TiO_2/MMt โดยใช้หลักการการดูดซับและการคายของก๊าซไนโตรเจนบนตัวดูดซับ (N_2 adsorption-desorption) ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและคุณสมบัติของรูพรุน (Automatic Surface Analyzer) วิเคราะห์สัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของ TiO_2/MMt ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ใช้กำลังขยาย 4,700 เท่า ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยสเปกโทรเมตรีรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy dispersivex-ray spectrometry: EDS) วิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของ TiO_2/MMt ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึกของ TiO_2/MMt ด้วยเครื่องเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X–Ray Diffractometer: XRD) วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ TiO_2/MMt โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโทมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: FTIR) วิเคราะห์ตรวจสอบหาองคประกอบทางเคมีของสารตาง ๆ ด้วยเครื่อง เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (X-Ray Fluorescence Analysis: XRF) วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมทริก อะนาลิซีส (Thermogravimetric Analysis: TGA) วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและอธิบายโครงสร้างทางเคมีของสาร และสามารถวิเคราะห์สารหลายชนิด และหามวลโมเลกุลด้วยเครื่องลิควิดโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Liquid Chromatograph Mass Spectrometer: LCMS) ดังต่อไปนี้

2.11.1 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว และคุณสมบัติของรูพรุน (Automatic Surface Analyzer)

หลักการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ (บรูนัวร์เอ็มเมทท์และเทลเลอร์วิเคราะห์พื้นที่ผิวและคุณสมบัติของรูพรุน ดังภาพที่ 2.17 (Rouquerol et al., 1999) บรูนัวร์เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุดังแสดงในภาพที่ 2.18 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้นดังภาพที่ 2.19

ภาพที่ 2.17 เครื่อง Automatic Surface Analyzer
ที่มา: ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (2560)

ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (V) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_o) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังสมการ 2.24

$$\frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]-1} = \frac{1}{V_m C} - \left[\frac{C-1}{V_m C}\right]\left(\frac{P}{P_0}\right) \qquad (2.24)$$

เมื่อ

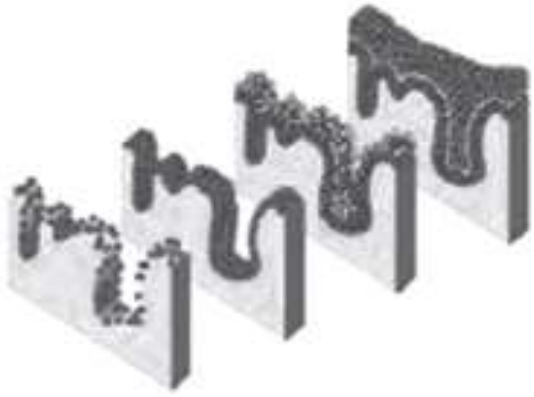
P = ความดันของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (มิลลิเมตรปรอท)

P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (มิลลิเมตรปรอท)

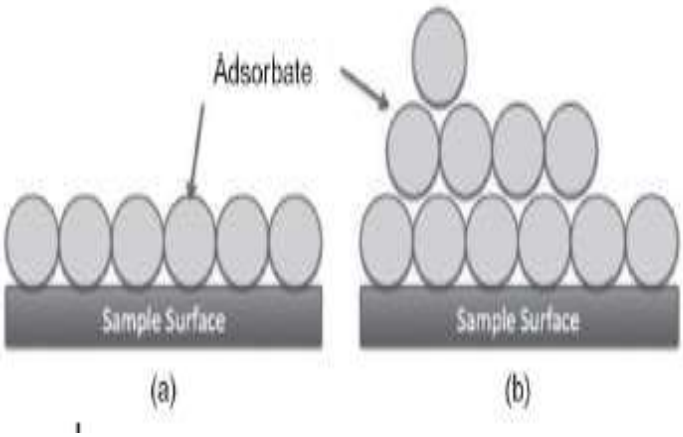
V = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_O (โมล/กรัม)

V_m = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (โมล/กรัม)

C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานในการดูดซับ



ภาพที่ 2.18 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ
ที่มา: สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล (2555)



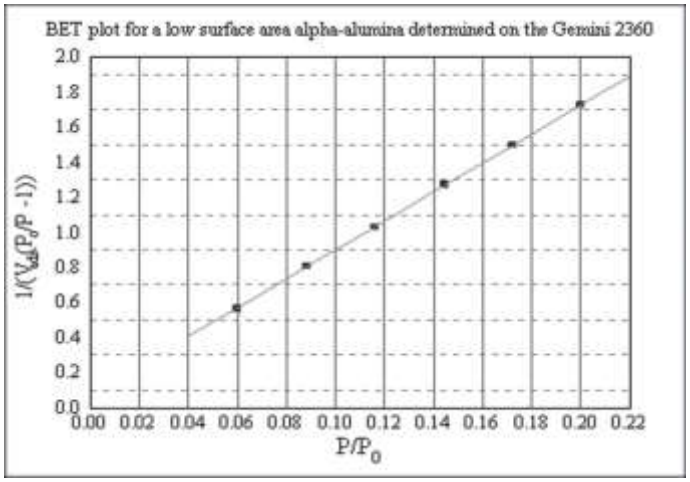
ภาพที่ 2.19 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ
ที่มา: สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล (2555)

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง 1/V [(P_0/P) -1] กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในภาพที่ 2.25 มีความชัน (Slope, s) ดังสมการ;

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \tag{2.25}$$

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ 2.26

$$i = \frac{1}{W_m C} \tag{2.26}$$



ภาพที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์
ที่มา: สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล (2555)

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (V_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ 2.27

$$V_m = \frac{1}{s+i} \tag{2.27}$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุคำนวณโดยนำ V_mแทนค่าในสมการ 2.28

$$S_t = \frac{V_m N A_{cs}}{M} \tag{2.28}$$

เมื่อ

S_t = พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (ตารางเมตร)
N = เลขอาโวกาโดร (6.023×10^{23} โมเลกุล/โมล)
M = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัม/โมล)
A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23} ตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (v) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะหน่วยเป็นตารางเมตร/กรัม

$$S = \frac{S_t}{V} \tag{2.29}$$

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย ($\bar{r}_p$) ของวัสดุคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$V_p = \frac{V_s}{p} \tag{2.30}$$

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t} \tag{2.31}$$

V_s = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_o)≈1
$\bar{r}$ = ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_o)≈1
S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

2.11.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

หลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นอุปกรณ์ที่ประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้สนามไฟฟ้าแทนเลนส์กระจกโดยมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิววัตถุ ต่อจากนั้นจะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพโดยภาพ

ของวัตถุจะมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่าถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่าและสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ (Raykov and Marcoulides, 2006) ซึ่งจะขึ้นกับลักษณะของวัตถุได้ตั้งแต่ระดับ 3 - 100 นาโนเมตร ซึ่งจะเริ่มต้นจากเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000-3,000 อิเล็กตรอนโวลท์) ที่สามารถปรับค่าได้จากนั้นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอาโนด (Anode plate) และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอนซึ่งลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุพอดีและลำของอิเล็กตรอนที่กระทบผิววัตถุจะมีขนาดอยู่ในช่วง 5 -200 นาโนเมตร โดยจะมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scan coil) ของลำอิเล็กตรอนซึ่งจะทำหน้าที่ในการควบคุมทิศการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิววัตถุโดยจะสามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (Control unit) เมื่ออิเล็กตรอนกระทบผิววัตถุจะเกิดอันตรกริยา (Interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุของวัตถุและจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ เป็นผลให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมาซึ่งจะนำไปใช้ประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบในวัตถุสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ (Klein, 2011) ดังภาพที่ 2.21

ภาพที่ 2.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
ที่มา: จักรพันธ์ ถาวรธิรา และจันทนีย์ นพรัตน์อาภากุล (2560)

2.11.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างและเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่น ๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

แสดงดังภาพที่ 2.22 โดยจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ไปซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสงสุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้

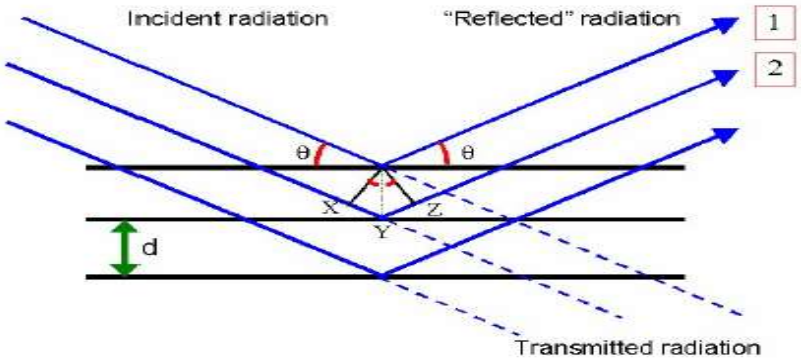
ภาพที่ 2.22 เครื่อง transmission electron microscope (TEM)
ที่มา: Introduction to Nanotechnology (2018)

งานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy /EDS/EDX) โดยมีหลักการทำงานอยู่ที่การกระตุ้นวัตถุตัวอย่างโดยอนุภาคพลังงานสูง อันได้แก่อนุภาคอิเล็กตรอน ซึ่งจะถูกปล่อยออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) อนุภาคจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่มาอย่างรวดเร็วมีพลังงานจลน์สูง เมื่ออนุภาคนี้ผ่านเข้ามาในอะตอมของวัตถุตัวอย่าง บางส่วนก็จะมีโอกาสที่จะชนกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอม ในการชนนี้ก็จะถ่ายทอดพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้นและโดยทั่วไปมักจะสูงมากพอที่จะหลุดออกไปจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระทำให้เกิดที่ว่างขึ้นซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นสูงกว่าก็จะตกลงมาอยู่แทนที่ในการตกลงมาอยู่ชั้นต่ำกว่านี้อิเล็กตรอนก็จะต้องปล่อยหรือคายพลังงานที่มีอยู่มากเกินระดับที่ต้องการออกไป พลังงานที่คายออกมานี้จะอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์เฉพาะ (Characteristic x-ray) ซึ่งจะบอกได้ว่าวัตถุตัวอย่างมีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง เนื่องจากแต่ละธาตุมีรังสีเอกซ์เฉพาะที่ไม่เหมือนกัน (สัมพันธ์ วงศ์นาวา, 2541) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุหลักที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี TEM-EDX จากตัวอย่างทั้งจะถูกวิเคราะห์ออกมาเป็นอัตราส่วนร้อยละหรือเปอร์เซ็นต์เพื่อความสะดวกในการอ่านค่าปริมาณการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี

2.11.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐานซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก (ศันศนีย์ รักไทยเจริญชีพ, 2557) เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพการผลิตใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิตตามขั้นตอนต่าง ๆ ทฤษฎีพื้นฐานของ XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบการวิเคราะห์ด้วย XRD มีประโยชน์มากทั้งในการวิเคราะห์องค์ประกอบและการควบคุมคุณภาพของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ นอกจากประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้วยังสามารถใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณ ของตัวอย่างดิน หิน แร่ปูนซีเมนต์ เซรามิกและวัสดุเหลือทิ้งอาทิเถ้าลอย เถ้าชานอ้อย เถ้ากะลาปาล์ม เถ้าแกลบ ตะกรันของโลหะตะกอนน้ำทิ้งแสดงดังภาพที่ 2.23

ภาพที่ 2.23 เครื่อง X-ray Powder Diffraction (XRD)
ที่มา: Geochemical Instrumentation and Analysis (2019)



ภาพที่ 2.24 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
ที่มา: Young L. (2012)

จากภาพที่ 2.24 เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นแน่นอน λ ตกกระทบผลึกทำมุม θ กับระนาบอะตอมจะมีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ถ้าคลื่นเลี้ยวเบนของรังสีมีเฟสเสริมกันจะได้ระยะที่ลำของรังสีเส้นที่ 2 เคลื่อนไปมากกว่าลำของรังสีเส้นที่ 1 เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีซึ่งจะสอดคล้องกับกฎการเลี้ยวเบนของแบรก (Bragg's law) ดังสมการ 2.32

$$2 d\sin\theta = n\lambda \qquad (2.32)$$

เมื่อ n มีค่าเป็นเป็นจำนวนเต็ม λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ d คือระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมและ θ คือมุมระหว่างรังสีตกกระทบและระนาบของผลึกสำหรับการสะท้อนของรังสีอื่น ๆ ที่ไม่สอดคล้องกับกฎการเลี้ยวเบนของแบรกจะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้างกัน

2.11.5 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโทมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: FTIR)

เป็นเครื่องมือที่พัฒนามาจากเครื่อง IR spectrometer ใช้ในการวิเคราะห์ โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) ซึ่งการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุลมีหลักการทำงานและการวิเคราะห์คือ รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิด (IR source) จะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ Michelson Interferometer ประกอบไปด้วยตัวแยกลารังสี (Beam Splitter) กระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ (Moving mirror) และกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ (Fixed Mirror) โดยกระจกทั้งสองตั้งฉากกัน ที่ตัวแยกลำรังสีแสงลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ส่วนอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ จากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกลำรังสีเกิดการแทรกสอดขึ้นลำรังสีจะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด

รังสีอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (Wave Number) ประมาณ 12,800-10 cm^{-1} หรือความยาวคลื่นจาก 0.78-1000 ไมโครเมตร โดยรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ

(1) รังสีช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near IR Region) มีช่วงเลขคลื่น 12,800-4000 cm^{-1} เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล

(2) รังสีช่วงอินฟราเรดกลาง (Middle IR region) มีช่วงเลขคลื่น 4000-200 cm^{-1} โดยช่วงนี้แบ่งออกเป็น Group frequency region และ Finger Print Region โดยที่ Group frequency region มีเลขคลื่นอยู่ระหว่าง 4000-1300 cm^{-1}

(3) รังสีช่วงอินฟราเรดไกล (Far IR region) มีช่วงเลขคลื่น 200-10 cm^{-1} ช่วงนี้มักไม่ค่อยใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมมักเกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุลช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นรังสีช่วงอินฟราเรดกลาง คือ 4000-400 cm^{-1} ดังภาพที่ 2.25

ภาพที่ 2.25 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)
ที่มา: Industries Served (2018)

2.11.6 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (X-ray Fluorescence Analysis: XRF)

เปนวิธีการที่ใชตรวจสอบหาองคประกอบทางเคมีของสารตาง ๆ โดยการวัดรังสี X-Ray ที่เปลงออกมาจากวัสดุเปาหมาย โดยขั้นตอนการทดสอบเริ่มตนดวยการฉายรังสี X-Ray ตั้งตนไปยังวัตถุที่ตองการตรวจสอบ เมื่อรังสี X-ray กระทบวัตถุเปาหมายแลวพลังงานของรังสี X-ray สวนหนึ่งจะถูกดูดซับ และที่เหลือจะกระจัดกระจายไปหาก X-ray ตั้งตนมีพลังงานมากพออิเลคตรอนของวัตถุเป้าหมายจะหลุดออกมาจากวงแหวนชั้นในซึ่งจะทำใหเกิดภาวะไมเสถียรของอะตอมโดยอะตอมจะพยายามทำใหเกิดความเสถียรดวยการเคลื่อนยายอิเลคตรอนที่อยูวงนอกออกไปเขามาตามลำดับชั้นการยายตำแหนงของอิเลคตรอนเพื่อใหเกิดภาวะเสถียรนี้ทำใหอิเลคตรอนคายพลังงานออกมาดวยการแผรังสี Characteristic X-ray ออกมาซึ่งรังสี X-ray ดังกลาวมีพลังงานเทากับความแตกตางของพลังงานของชั้นตั้งตนและชั้นปลายทางของอิเลคตรอนที่เคลื่อนที่ปรากฏการณยายตำแหน่งของอิเลคตรอนพร้อมทั้งปลอยรังสี X-ray ออกมาดังกลาวเรียกวา X-Ray Fluorescence ประยุกต์การใช้งานสามารถหาปริมาณธาตุด้านวัสดุที่เป็นแม่เหล็กหรืออิเล็กทรอนิกส์ เช่น วัสดุเซมิกคอนดัดเตอร์ แบตเตอร์รีคอนเดนเซอร์ได้งานด้านอุตสาหกรรมเคมี เช่น วิเคราะห์สียอมยาง เครื่องสำอาง งานอุตสาหกรรมด้านปิโตรเลียม เช่น น้ำมันหล่อลื่น โพลิเมอร์งานอุตสาหกรรมด้านเซรามิกส์ เช่น ซีเมนต์ ดิน แก้ว หิน งานอุตสาหกรรมด้านโลหะ และอโลหะงานด้านสิ่งแวดล้อม เช่น น้ำเสียโรงงาน น้ำทะเล แม่น้ำ งานอุตสาหกรรมด้านการเกษตรและอาหาร งานอุตสาหกรรมกระดาษ เป็นต้น ดังภาพที่ 2.26

ภาพที่ 2.26 เครื่อง X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)
ที่มา: Shimadzu (2017)

2.11.7 เครื่องเทอร์โมกราวิเมทริก อะนาลิซีส (Thermogravimetric Analysis: TGA)

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ดังภาพที่ 2.27

ภาพที่ 2.27 เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)
ที่มา: Syntech (2017)

2.11.8 เครื่องลิควิดโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Liquid Chromatograph Mass Spectrometer: LCMS)

การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและอธิบายโครงสร้างทางเคมีของสาร และสามารถวิเคราะห์สารหลายชนิด เช่น ยาและเมแทบอไลท์ของยา ยาฆ่าแมลง ผลิตภัณฑ์ธรรมชาติและสารมลพิษ หามวลโมเลกุลของโปรตีน และนอกจากนี้ยังสามารถตรวจวัดมวลแบบ High Resolution ได้ด้วย เทคนิคที่สำคัญในการคู่ต่อระหว่างเครื่อง LC กับ MS คือการพัฒนาส่วนต่อประสานระหว่างเครื่องมือทั้ง 2 ชนิดที่ทำหน้าที่เปลี่ยนสารที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งอยู่ในรูปของสารละลายจากเครื่อง HPLC ให้เป็นไอออนในสถานะแก๊สที่เหมาะสมสำหรับผ่านเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์มวลซึ่งส่วนต่อประสานที่นิยมใช้ในเครื่อง LC-MS ในปัจจุบันอาศัยเทคนิค 2 ชนิด คือ Electrospray (ES) และ Atmospheric pressure chemical ionization (APCI) ซึ่งจัดเป็นการเตรียมไอออนแบบนุ่มนวล (Soft ionization) ไม่ทำให้สารแตกกระจาย (Fragmentation) มากนักดังภาพที่ 2.28

ภาพที่ 2.28 เครื่อง Liquid Chromatograph Mass Spectrometer (LCMS)
ที่มา: ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (2560)

2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ชลดา ธีรการุณวงศ์ (2555) พัฒนาวัสดุนาโน TiO_2 เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงและสามารถนำไปใช้งานด้านต่าง ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและเซลล์เชื้อเพลิง TiO_2 สามารถขึ้นรูปเกิดเป็นวัสดุนาโนซึ่งขนาดอนุภาคและโครงสร้างของวัสดุนาโน TiO_2 ขึ้นอยู่กับวิธีและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้การเจือวัสดุนาโน TiO_2 ด้วยไอออนของโลหะออกไซด์ของโลหะและธาตุกลุ่มอัลคาไลน์เป็นตัวแปรสำคัญที่จะทำให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นบทความนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อทบทวนเอกสารเรื่องวิธีการสังเคราะห์ TiO_2 และโครงสร้างที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์นั้นพร้อมทั้งการประยุกต์ใช้งาน TiO_2 ในด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์

วีระชัย แสงฉาย (2559) การเตรียมฟิล์ม TiO_2 โด๊ปด้วยเหล็ก (0, 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โมล) ด้วยกระบวนการโซล-เจล แล้วนำไปเคลือบบนใยแก้วด้วยวิธีการแบบจุ่มเคลือบหลังจากนั้นนนำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ

10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีลักษณะโครงสร้างต่าง ๆ ของฟิล์มที่สังเคราะห์จะใช้เทคนิค XRD และ SEM ในการวิเคราะห์พร้อมทั้งทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลซีสในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีและแสงฟูลออเรสเซนต์ ผลการทดลองพบว่าปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวี และแสงฟูลออเรสเซนต์เพิ่มสูงขึ้น โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยเหล็กเท่ากับ 5 เปอร์เซ็นต์โมล ให้ค่าปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวี และแสงฟูลออเรสเซนต์ที่สูงสุด ซึ่งมีค่าเท่ากับร้อยละ 71.82 และ 48.83 ตามลำดับ

Cheng C. et al. (2008) ศึกษาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยการเจือสังกะสีอะซิเทต ($(CH_3COO)_2Zn$) ลงในไททาเนียมเททระไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium tetra isopropoxide) ด้วยวิธีการใช้กรดสเตียริกในสภาวะเจล (Stearic acid gel method) ปริมาณ 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์ เผาภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 400, 450, 500 และ 600 องศาเซลเซียส เวลาในการเผา 2 ชั่วโมง จากนั้นนามาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, SEM, BET และเทคนิค UV-Vis พบว่าอุณหภูมิในการเผา 450 องศาเซลเซียส และปริมาณสังกะสีเจือใน TiO_2 0.1 เปอร์เซ็นต์โมล ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ได้สูงสุด เนื่องจากมีขนาดของผลึกและปริมาณสัดส่วนอะนาเทสต่อรูไทล์มากที่สุด

Hwang S. H. et al. (2011) การศึกษาการเจือเส้นใยนาโน TiO_2 ด้วยออกไซด์ของดีบุกโดยวิธีไฟฟ้าสถิตเพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสมสำหรับย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบี (Rhodamine B) ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดหนึ่ง จากผลการศึกษาพบว่า TiO_2 สังเคราะห์ทำให้มีประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากอัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลลดลง โครงสร้างของเส้นใยนาโน TiO_2 นำมาวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและแบบส่องกราด จะพบว่าเส้นใยนาโน TiO_2 มีความเป็นรูพรุนสูง และเมื่อศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุพบว่าเส้นใยผสมประกอบด้วยธาตุดีบุกและไททาเนียม

Ling l.Y. et al. (2011) ศึกษาการปรับปรุงการดูดซับ และการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงวิธีการตรึงไทเทเนียมบนพื้นผิวชั้นของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) ขั้นตอนแรกคือ การเตรียมการกระจายตัวของไททาเนียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลด้วยสารละลายไททาเนียมเตตระคลอไรด์ และการประกอบกับ TiO_2 กับ CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการตรึงบนผิวชั้นของแร่ดิน MMt ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโน TiO_2 ที่ผ่านการสลายตัวได้ดีเมื่อนำสาร Diethanolamine (DEA) มาทำเป็นสารช่วยกระจายตัวซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับ CTAB เพื่อสร้างอนุภาค TiO_2 และโมเลกุล CTAB-DEA-TiO_2 และจากนั้นก็กลายเป็นตัวยึดตัวเองบนผิวชั้นของแร่ดิน MMt เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการดัดแปรจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนสูง นำมาศึกษากระบวนการดูดซับและกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยกำหนดเป็น TCM-500 คอมโพสิต ซึ่งนำมากำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (MO) โดยการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสีย้อมเมทิลออเรนจ์แสดงให้เห็นว่า TCM-500 คอมโพสิต มีประสิทธิภาพกระบวนการกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสสูงกว่า P25 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดที่เหมาะกับการรวมของสารลดแรงตึงผิว

Pei Wen L. et al. (2013) ศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมมาลาไคท์กรีน (MG) ในสารละลายโดยใช้ TiO_2 ตรึงบนใยแก้ว โดยศึกษา ค่าพีเอช เวลาในการสัมผัส, ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นจำนวนการเคลือบแบบจุ่มและการใช้งานซ้ำ ๆ ของ TiO_2 ที่เคลือบแบบจุ่มได้ทำการศึกษาแบบแบทช์ ผลการทดลองพบว่ามีประสิทธิภาพการย่อยสลายมากขึ้นทำให้มีความเข้มข้นของสีย้อมลดลง และนำมาวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ซึ่งการกำจัดสีย้อม MG ขึ้นอยู่กับการโหลดปริมาณ TiO_2 คือ 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โมล บนใยแก้ว ซึ่งสามารถย่อยสลายสีย้อม MG เป็น 92.15, 94.28 และ 98.43 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

Abdulsalam O. et al. (2015) การศึกษาในครั้งนี้มุ่งเน้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 กับถ่านกัมมันต์จากเปลือกอัลมอนด์ (TiO_2 /ASAC) ด้วยสารเคมีโดยใช้วิธี Hydrothermal และ Sol-gel และนำมาวิเคราะห์เพื่อศึกษารูปร่างสัณฐานวิทยาโครงสร้างและสารเคมีคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ถูกใช้สำหรับการย่อยสลายคาร์บอนไดออกไซด์ (TOC) จากสารละลายกรดฟอสฟอริกในอุตสาหกรรม การประยุกต์ใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกอัลมอนด์ที่ผสมกับ TiO_2 ใช้ความร้อนสูง และการศึกษาของ XRD ยืนยันว่า TiO_2 /ASAC มีลักษณะเป็นแบบอะนาเทสและแบบรูไทล์อนุภาคนาโนไททาเนียมที่มีขนาด 18-24 นาโนเมตร พื้นที่ผิวเฉพาะของตัวอย่างลดลงจาก 1398 ตารางเมตร/กรัม เป็น 661 ตารางเมตร/กรัม แสดงให้เห็นว่ารูพรุนของถ่านกัมมันต์ถูกปิดด้วย TiO_2 โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลดีกว่าวิธีอื่น ๆ และได้รับการยืนยันด้วยการลดคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

Aghareed M. et al. (2015) การศึกษาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (MB) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ภายใต้แสงยูวีในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ อนุภาคนาโน TiO_2 ถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ TiO_2 และ NaOH เป็นสารตั้งต้นและการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM และ XRD พารามิเตอร์ที่ศึกษาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.10, 0.15 และ 0.20 กรัม ความเข้มข้นของสีเริ่มต้น 5, 10, 15 พีพีเอม และค่าพีเอชเท่ากับ 1.4, 7 และ 12.6 จากการทดลองพบว่านาโน TiO_2 จำนวน 0.2 กรัม/ 400 มิลลิลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดซึ่งกระบวนการถ่ายเทความร้อนทำได้ดีกว่าในสารละลายขั้นพื้นฐานและจากการศึกษาค่าพีเอช ที่ดีที่สุดคือ 12.6 นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายโดยแสดงให้เห็นว่าการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5 พีพีเอม สามารถกำจัดได้ถึง 97.6 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 90 นาที ที่ 0.2 กรัม/400 มิลลิลิตร ของน้ำทิ้งและพีเอช 12.6 ซึ่งสอดคล้องกับการย่อยสลาย 97.2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้น้ำทิ้งที่มีสีย้อมเมทิลีนบลู เป็นเวลา 10 นาที สามารถย่อยสลายได้ 93 เปอร์เซ็นต์ เมื่อบำบัดน้ำเสียสีย้อมสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 15 พีพีเอมเป็นเวลา 90 นาที

Lalitha G. et al. (2015) การศึกษาการสังเคราะห์ TiO_2 ที่มีเฟสอะนาเทสด้วยวิธีโซล - เจล ซึ่งผลการฉายรังสีแสดงให้เห็นว่า TiO_2 สังเคราะห์มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (MO) และสีย้อมเมทิลีนบลูเท่ากับ 97.1 และ 97.9 เปอร์เซ็นต์ จำนวน 80 มิลลิลิตร นอกจากนี้ผลการนำกลับมาใช้ซ้ำบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรเพียงพอและสามารถนำมาใช้ใหม่ได้ง่ายซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการใช้งานด้านสิ่งแวดล้อมและอุตสาหกรรม

Ting ting Z. et al. (2015) ศึกษาการตรึงรูปของ TiO_2 ที่ผ่านการแพร่กระจายไปยังพื้นผิวภายนอกของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) ได้สำเร็จและควบคุมด้วยวิธีการโดยใช้สารลดแรงตึงผิว Cationic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ในกระบวนการสังเคราะห์ได้รับการตรวจสอบโดยการเตรียมองค์ประกอบของ TiO_2-CTAB-MMt (TCM) ด้วยปริมาณของ CTAB ต่าง ๆ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าฟิล์มไททาเนียมมีรูปแบบสม่ำเสมอถูกเคลือบลงบนพื้นผิวภายนอกของแร่ดิน MMt จากการสังเคราะห์ด้วย CTAB 0.1 เปอร์เซ็นต์ ของน้ำหนักและ TCM nano-composite แสดงค่าที่สูงขึ้นสำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของแร่ดิน MMt จากนั้นวัสดุ TCM ที่เกิดขึ้นถูกนำมาใช้ในการย่อยสลายสารละลาย 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP) ซึ่งมีประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงถึง 94.7 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเกิดสารจากการย่อยสลายบิซิโนควิน, กรดฟูมาริก และกรดซัลฟูริกที่ถูกระบุโดยการวิเคราะห์ด้วย LC-MS พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของสารพอลิเมอร์

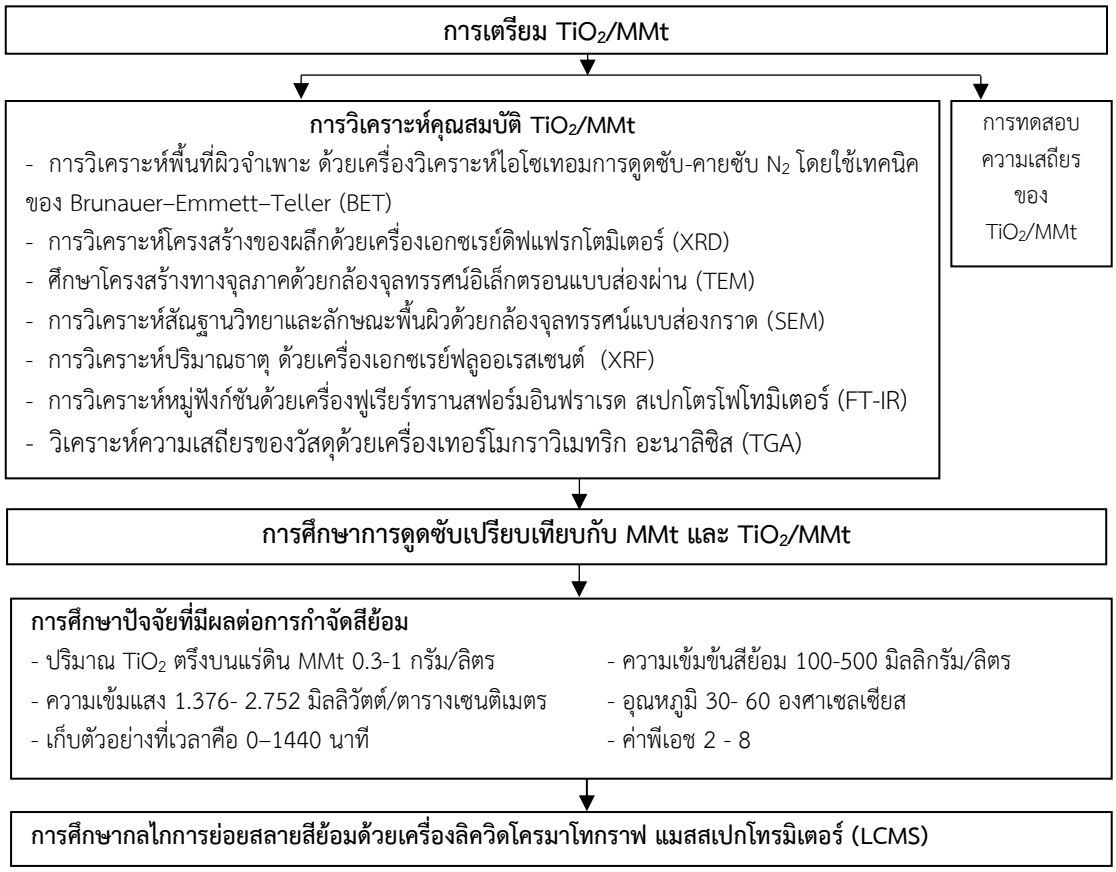
Chih-Hao S. et al. (2016) การศึกษาการสังเคราะห์ TiO_2 มีโครงสร้างผลึกรูปแบบอะนาเทส (A-TiO_2) ที่มีความเสถียรภาพทางความร้อนสูงจะถูกสังเคราะห์โดยใช้วิธีไมโครเวฟ (Hydro assmal hydrothermal) (MAH) ซึ่งจะวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (TEM), ไอโซโทป Desorption N_2 และ Photoluminescence spectra (PL) analysis จากการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้การจำลองการใช้แสงผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า Nanocrystals TiO_2 ที่เตรียมได้มีเสถียรภาพทางความร้อนสำหรับการเปลี่ยนเฟสอะนาเทสสู่รูไทล์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เฟสบริสุทธิ์ A-TiO_2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงการลดลงของสีด้วย Nanocrystals TiO_2 ที่สูงกว่า TiO_2 (Degussa P25)

Meng F. et al. (2016) ศึกษาสารลดแรงตึงผิวประจุลบ Sodium dodecyl sulphate (SDS) และสารลดแรงตึงผิวประจุบวก Cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) เข้าสู่พื้นที่ Interlayer ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) พารามิเตอร์ที่ใช้การศึกษาได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่ากระบวนการ Thermal analysis และ Sulfur analysis ระบุว่า SDS ไม่สามารถแทรกเข้าไปในพื้นที่ Interlayer ของแร่ดิน MMt ได้เพียงอย่างเดียวอย่างไรก็ตามพื้นที่ Interlayer ของแร่ดิน MMt ที่เคลือบ CTAC มีประจุเป็นบวกและลบซึ่งมีผลต่อค่าความเป็นด่าง และเสถียรภาพทางความร้อน การวิเคราะห์ชี้ให้เห็นขั้นตอนของลำดับปฏิกิริยาหลายขั้นตอน และมีกลไกส่วนหนึ่งของสารลดแรงตึงผิวในพื้นที่ Interlayer ของแร่ดิน MMt ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนไนซ์ จากนั้น Surfactant anionic จะเข้าสู่พื้นที่ Interlayer ของแร่ดิน MMt การจำลองแบบโมเลกุลระบุการจัดเรียงของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก และสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบเข้าไปในพื้นที่ Interlayer แร่ดิน MMt

บทที่ 3
วิธีการดำเนินการวิจัย

การศึกษาในครั้งนี้เป็นการวิจัยเพื่อศึกษาการกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีนจากสารละลายด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์กระบวนการดังกล่าวเป็นหนึ่งในเทคโนโลยีขั้นสูงมาประยุกต์ใช้ในงานด้านวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยมุ่งเน้นไปที่การกำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีน การศึกษานี้ได้นำไททาเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์พื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสโดยได้ดำเนินการศึกษาดังนี้

3.1 แผนผังการวิจัย



หมายเหตุ: MMt คือ แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ และกำหนดให้ TTM คือ TiO_2-TMAB50% -MMt และ TCM คือ TiO_2- CTAB50%-MMt

ภาพที่ 3.1 แผนผังการวิจัย

3.2 เครื่องมือและสารเคมี

3.2.1 เครื่องมือ

3.2.1.1 ตู้อบ (Hot air oven) ยี่ห้อ Binder รุ่น TS800, Termaks, Norway

3.2.1.2 เครื่องวัดความเข้มของแสง ยี่ห้อ UCITEC รุ่น RX-003

3.2.1.3 เครื่องวัด pH ยี่ห้อ EUTECH

3.2.1.4 เครื่องชั่งละเอียด 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler-Toledo รุ่น PB1502-S

3.2.1.5 บิวเรต

3.2.1.6 แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)

3.2.1.7 เตาเผา (Muffle Furnace) ยี่ห้อ HYSC รุ่น MF-SERIES)

3.2.1.8 ไมโครปิเปตต์ (Micropette)

3.2.1.9 บีกเกอร์

3.2.1.10 ขวดปรับปริมาตร

3.2.1.11 ปิเปตต์ (Pipette)

3.2.1.12 เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic Stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น RCT basic

3.2.1.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ยี่ห้อ LEO / 1450 บริษัท CARL ZEISS CO LTD

3.2.1.14 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและคุณสมบัติของรูพรุน (Automatic Surface Analyzer) รุ่น ASI-C-8 ยี่ห้อ Quantacชั่วโมงome Instrument

3.2.1.15 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ ยี่ห้อ X' Pert Phillips รุ่น X' Pert 2000

3.2.1.16 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโทมิเตอร์ (FTIR) ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific/Nicolet 6700

3.2.1.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ยี่ห้อ FEI / TECNAI G2 20

3.2.1.18 เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometry) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น lambda 25

3.2.1.19 เครื่องลิควิดโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (LCMS) ยี่ห้อ LC: Waters/MS: Micromass รุ่น: LC: Alliance 2690/MS: LCT

3.2.1.20 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (XRF) ยี่ห้อ HORIBA รุ่น MESA-500 W

3.2.1.21 เครื่องเทอร์โมกราวิเมทริกอะนาลิซิส (TGA) ยี่ห้อ RIGAKU รุ่น Thermoplus

3.2.1.22 หลอดไฟ UVC No. G15T18 Brand TOKIVA

3.2.1.23 เครื่องเขย่าสาร incubator shaker รุ่น SI-series

3.2.2 สารเคมี

3.2.2.1 น้ำกลั่น (Distilled water)

3.2.2.2 ไททาเนียมบิวท็อกไซด์ ($Ti(O\ Bu)_4$) บริษัท Sigma Aldrich

3.2.2.3 กรดไนตริก (HNO_3) บริษัท Loba Chemie PVT. Ltd

3.2.2.4 เอทานอลบริสุทธิ์ 99.9% (Anhydrous Ethanol) บริษัท Shanghai Ruizheng Chemical Technology Co., Ltd.

3.2.2.6 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริษัท Ajax Fine chem Pty Ltd

3.2.2.7 โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) บริษัท Ajax Fine chem Pty Ltd

3.2.2.8 ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol) บริษัท B&J Brand™, Honeywell Burdick & Jackson

3.2.2.9 อะเซตติลอะซิโตน (Acetyl acetone) บริษัท Carlo Erba France

3.2.2.10 ไดทาโนลามีน (Diethanolamine: DEA) (99%) บริษัท Sigma Aldrich

3.2.2.11 เตตระเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (Tetramethylammonium bromide) ความบริสุทธิ์มากกว่า 98% บริษัท Sigma Aldrich

3.2.2.12 ซิทิลไตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide) ความบริสุทธิ์มากกว่า 96% บริษัท Fluka Chemika

3.2.2.13 โพแทสเซียมซัลเฟต (Potassium sulfate) บริษัท Ajax Fine chem Pty Ltd

3.2.2.14 คอปเปอร์ซัลเฟต (Copper sulfate) บริษัท Ajax Fine chem Pty Ltd

3.2.2.15 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc Sulfuric acid) บริษัท Merck

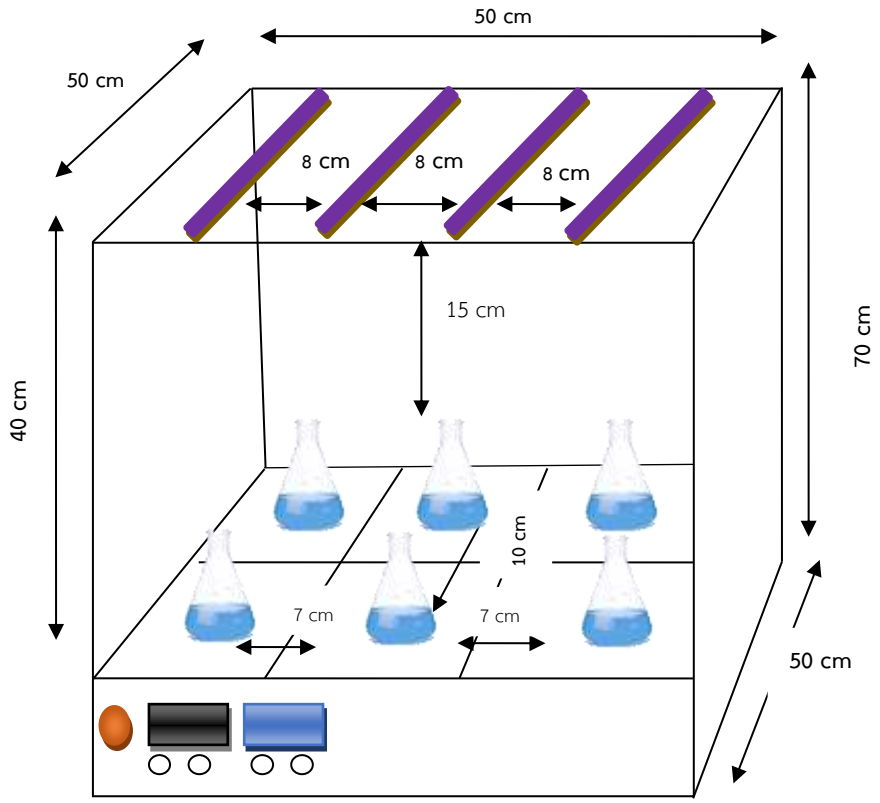
3.2.2.16 ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) บริษัท Merck

3.2.2.17 สีย้อมมาลาไคท์กรีน ออกซาเลต คลิสตัล (Malachite green oxalate crystal: MG) บริษัท DC Fine Chemicals

3.2.2.18 แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ บริษัท ไทยนิปปอนเคมีภัณฑ์อุตสาหกรรม จำกัด

3.3 ห้องฉายแสง UV

ห้องจำลองในการดูดซับและฉายรังสียูวี มีส่วนประกอบดังนี้ เครื่องเขย่าแนวราบที่ควบคุมอุณหภูมิที่มีขนาด 50 x 50 x 70 เซนติเมตร ติดตั้งหลอด UVC ไว้ที่ผนังด้านบนจำนวน 4 หลอด มีระยะห่างกัน 8 เซนติเมตร ด้านล่างสูงจากพื้น 15 เซนติเมตร มีช่องสำหรับใส่ขวดรูปชมพู่ 6 ขวด วางห่างกัน 10 เซนติเมตร ดังภาพที่ 3.2 ในห้องจำลองขวดรูปชมพู่ทั้ง 6 ขวด จะมีความเข้มแสงของรังสี UVC ตกกระทบเท่ากันความเข้มแสงของรัศมี 3 ระดับ ได้แก่ 1.376, 2.064 และ 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร



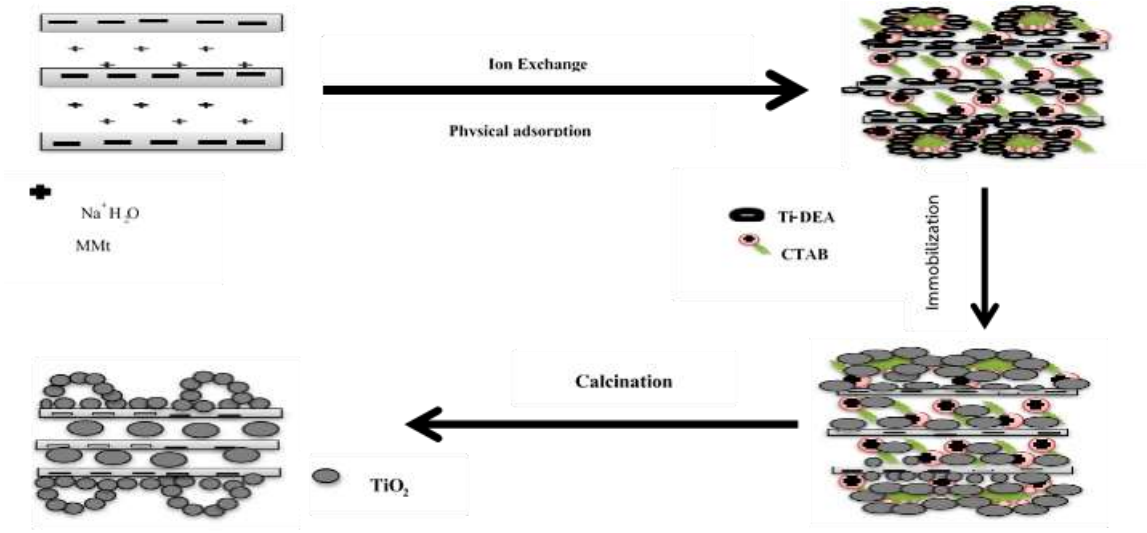
ภาพที่ 3.2 ลักษณะการวางชิ้นงานในเครื่องเขย่า

3.4 การเตรียม TiO_2/MMt

3.4.1 การเตรียมสารแขวนลอย DEA - Ti - สารลดแรงตึงผิว และการตรึงสารแขวนลอย DEA - Ti - สารลดแรงตึงผิว บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนท์ (Montmorillonite, MMt)

3.4.1.1 นำสารละลายไททาเนียมบิวท็อกไซด์ ($Ti(O\ Bu)_4$) ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เติมไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol) ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เติมลงในน้ำกลั่นปริมาตร 30 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์และเติมกรดไนตริก (HNO_3) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร และ อะเซตติลอะซิโตน (Acetyl acetone) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร กวนผสมด้วยเครื่องกวนสาร Magnetic Stirrer ความเร็ว 600 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นเติม ไดทาโนลามีน (Diethanolamine : DEA) (99%) เข้มข้น ปริมาตร 5 มิลลิลิตร แล้วนำไปกวนผสมด้วยเครื่อง Magnetic Stirrer ความเร็ว 600 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้องได้สารแขวนลอย DEA - Ti การเตรียมสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกได้แก่ Tetramethylammonium bromide (TMAB) และ Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) เติมสารลดแรงตึงผิว TMAB50% ได้ลงในน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร และเติมสารแขวนลอย DEA – Ti จำนวน 1 กรัม กวนผสมด้วยเครื่อง Magnetic Stirrer ความเร็ว 600 รอบ/นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สารแขวนลอย DEA-Ti –TMAB50% เปลี่ยนสารลดแรงตึงผิวเป็น Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB50%) จะได้สารแขวนลอย DEA - Ti– CTAB50%

3.4.1.2 หลังจากนั้นทำการตรึงสารแขวนลอย DEA - Ti - สารลดแรงตึงผิว บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMt) โดยนำแร่ดิน MMt มาล้างด้วยแอนไฮดรัสเอทานอลทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเติมแร่ดิน MMt จำนวน 1 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร กวนผสมด้วยเครื่อง Magnetic Stirrer ความเร็ว 600 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หยดสารแขวนลอย DEA - Ti–TMAB50% บนแร่ดิน MMt ทีละหยดที่ 70 องศาเซลเซียส แล้วกวนผสมด้วยเครื่อง Magnetic Stirrer ความเร็ว 600 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำไปปั่นเหวี่ยงความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที แสดงดังตารางที่ 3.1 นำส่วนที่เป็นตะกอนมาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และแบ่งส่วนหนึ่งเก็บไว้และอีกส่วนนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยกำหนดให้: TTM คือ Ti-TMAB50%-MMt เปลี่ยนสารแขวนลอยเป็นสารแขวนลอย DEA–TiO_2–CTAB โดยกำหนดให้: TCM คือ Ti-CTAB50%-MMt ดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 กระบวนการตรึงไททาเนียมไดออกไซด์บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์

3.4.2 การทดสอบความเสถียรของ TiO_2/MMt

3.4.2.1 วิเคราะห์หาความเข้มข้นของ TiO_2 หลังการตรึงบนแร่ดิน MMt (TTM และ TCM) ชั่งตัวอย่าง 0.5 กรัม ใน Macro-Kjeldahl ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมโพแทสเซียมซัลเฟต (Potassium sulfate) จำนวน 3.5 กรัม และ คอปเปอร์ซัลเฟต (Copper sulfate) จำนวน 0.4 กรัม ในแต่ละหลอด และเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc Sulfuric acid) ปริมาตร 13 มิลลิลิตร ลงในแต่ละหลอดและย่อยตัวอย่างที่ 420 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ระบายความร้อนอย่างน้อยของ 30 นาที หลังจากนั้นเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) 30 (%V/V) จำนวน 10 มิลลิลิตร ในแต่ละหลอด และระบายความร้อนเป็นเวลา 30 นาที แล้วเติมน้ำกลั่นจำนวน 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นกรองผ่านกระดาษกรอง Whatman No. 541 เพื่อขจัดตะกอนและวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 410 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometric โดยเพิ่ม TiO_2 จำนวน 0, 2, 4, 6, 8 และ10 มิลลิกรัม และสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) นำไปวัดค่า Absorbance ที่ wavelength 410 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometric โดยใช้กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) 10 (%V/V) เป็น blank นำค่า Absorbance ที่อ่านได้มา plot กราฟกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน TiO_2 ของ Standard จะได้ Calibration Curve

3.4.2.2 เติมตัวเร่งปฏิกิริยา TTM จำนวน 0.1 กรัม ลงในน้ำกลั่น จำนวน 100 มิลลิลิตร ปรับค่าพีเอชช่วง 2-10 (โดยใช้กรดไนตริก (HNO_3) และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งมีความเข้มข้นเท่ากับ 1 โมลาร์) แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบ 600 รอบ/นาที ณ อุณหภูมิห้องจนครบ 24 ชั่วโมง นำไปปั่นเหวี่ยงความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาทีนำส่วนที่เป็นสารละลายมาวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ TiO_2 ด้วยวิธีของ W. D. Myers et al., (2004) (อธิบายวิธีการดังภาคผนวก ก) ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 410 นาโนเมตร

3.4.2.2 ทำการทดลองเหมือนกับหัวข้อ 3.4.3.2 แต่ทำการเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา TCM

3.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของ TiO_2/MMt

นำตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM และแร่ดิน MMt นำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย ด้วยเครื่อง Surface Area and Pore Size Analyzer วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกและขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (XRD) วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโทมิเตอร์ (FTIR) วิเคราะห์ตรวจสอบหาองค์ประกอบทางเคมีของสารต่าง ๆ ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (XRF) วิเคราะห์ความเสถียรเชิงความร้อนของวัสดุด้วย เครื่องเทอร์โมกราวิเมทริกอะนาลิซิส (TGA) วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและอธิบายโครงสร้างทางเคมีของสารด้วยเครื่องลิควิดโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (LCMS)

3.6 การวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของสีย้อม

การทำกราฟมาตรฐาน (Standard curve) ของสีย้อม เพื่อในการวัดความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม ซึ่งจะใช้หลักการดูดกลืนแสงโดยอาศัยกฎของเบียร์ (Beer's law) ที่กล่าวว่า "เมื่อแสงส่องผ่านสารละลายตัวกลางค่าความเข้มแสงจะลดลงเป็นปฏิภาคแบบชี้กำลัง (Exponential) กับการเพิ่มของความเข้มข้นของสารละลาย" ซึ่งจะวัดความเข้มข้นแสงส่องผ่านในรูปของค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Absorbance, Abs) โดยใช้เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Visible spectrophotometer) (จักรกฤษณ์ อัมพุช, 2548) ซึ่งมีวิธีการทดลองดังนี้

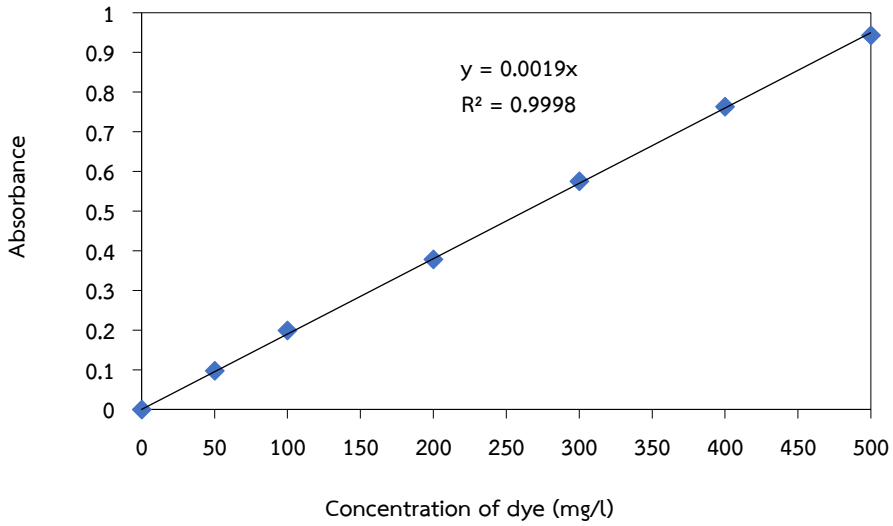
3.6.1 เตรียมสารละลายสีย้อมที่ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัม/ลิตร เพื่อใช้เป็นสารละลายมาตรฐานโดยการละลายผงสีย้อมจำนวน 0.1 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรให้มีปริมาตรเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

3.6.2 การทำเตรียมสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ (100, 200, 300, 400 และ 500 มิลลิกรัม/ลิตร) โดยใช้วิธีการเจือจางสารในข้อ 3.6.1 ซึ่งใช้หลักการดุลมวลสารตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 3.1 ต่อมาทำการสแกนหาค่าความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสดงสูงสุด (λ_{max}) ของสีย้อม

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \qquad (3.1)$$

เมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำสีย้อมมีค่าเท่ากับ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร
V_1 คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานสีย้อมที่ต้องใช้ (มิลลิลิตร)
C_2 คือ ความเข้มข้นน้ำสีย้อมที่ต้องการเตรียม (มิลลิกรัม/ลิตร)
V_2 คือ ปริมาตรของน้ำสีย้อมที่ต้องการเตรียม (มิลลิลิตร)

3.6.3 สร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสีย้อมผ้าโดยนำน้ำสีย้อมที่ทราบความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วมาวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) โดยใช้ค่าความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด (λ_{max}) ที่หาได้จากข้อ 3.6.2 แล้วนำข้อมูลไปสร้างกราฟมาตรฐานซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Abs) กับความเข้มข้นของสีย้อมดังแสดงในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 กราฟมาตรฐานของสีย้อมมาลาไคท์กรีนที่ λ_{max}= 611 นาโนเมตร

3.7 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

3.7.1 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับ

เตรียมสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 250 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และพีเอช 3.5±0.5 (pH ของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) แต่ละบีกเกอร์เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากข้อ 3.4 และแร่ดิน MMt จำนวน 0.1 กรัม แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที ในที่มืดระยะเวลาในการดูดซับที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างที่เวลา 24 ชั่วโมง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.7.2 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

3.7.2.1 ขั้นตอนแบบอนุกรม เตรียมสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอช 3.5±0.5 (พีเอชของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) แต่ละบีกเกอร์เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากข้อ 3.7.1 แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที ในที่มืดระยะเวลาในการดูดซับเป็นเวลา

24 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างน้ำทุก 1 ชั่วโมง จนกว่าจะเข้าสู่สมดุลในที่มืด แล้วเปิดแสง UVC ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และวัดความเข้มแสงด้วยเครื่องวัดความเข้มของแสง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาทีเพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.7.2.2 ขั้นตอนแบบขนาน ทำการทดลองกระบวนการดูดซับและกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสทำปฏิกิริยาพร้อมกัน เก็บตัวอย่างเหมือนข้อ 3.7.2.1

3.7.3 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

เตรียมสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอช 3.5±0.5 (พีเอชของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) แต่ละบีกเกอร์เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากข้อ 3.7.1 และ TiO_2 เกรดการค้า จำนวน 0.1 กรัม และไม่เติมของแข็งใด ๆ แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที ในที่มืดระยะเวลาในการดูดซับ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างน้ำทุก 1 ชั่วโมง จนกว่าจะเข้าสู่สมดุลในที่มืด แล้วเปิดแสง UVC ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และวัดความเข้มแสงด้วยเครื่องวัดความเข้มของแสง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.8 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

3.8.1 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

เตรียมสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอช 3.5±0.5 (pH ของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) แต่ละบีกเกอร์เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากข้อ 3.7.1 และการโหลดปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt ปริมาณ 0.3, 0.5 และ 1 กรัม (วิธีการเตรียมตามข้อ 3.4.1.1) จำนวน 0.1 กรัม และไม่เติมของแข็งใด ๆ แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที ในที่มืดระยะเวลาในการดูดซับ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างน้ำทุก 1 ชั่วโมง จนกว่าจะเข้าสู่สมดุลในที่มืด แล้วเปิดแสง UVC ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และวัดความเข้มแสงด้วยเครื่องวัดความเข้มของแสง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.8.2 การศึกษาอิทธิพลความเข้มของแสงต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากหัวข้อ 3.8.1 จำนวน 0.1 กรัม ใส่บีกเกอร์ที่มีสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอช 3.5±0.5 (พีเอชของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 นาที ปริมาณ 2.5 มิลลิลิตร แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างน้ำทุก 1 ชั่วโมง จนกว่าจะเข้าสู่สมดุลในที่มืด แล้วเปิดแสง UVC เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสที่ความเข้มแสง 1.273 - 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.8.3 การศึกษาอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากหัวข้อ 3.7.3 จำนวน 0.1 กรัม ใส่บีกเกอร์ที่มีสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอช 3.5±0.5 (พีเอชของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 นาที ปริมาณ 2.5 มิลลิลิตร แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างน้ำทุก 1 ชั่วโมง จนกว่าจะเข้าสู่สมดุลในที่มืด แล้วเปิดแสง UVC ที่ได้จากข้อ 3.8.2 เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างน้ำทุก 1 ชั่วโมง และวัดความเข้มแสงนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.8.4 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากหัวข้อ 3.8.1 จำนวน 0.1 กรัม ใส่บีกเกอร์ที่มีสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอช 3.5±0.5 (พีเอชของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 นาที ปริมาณ 2.5 มิลลิลิตร แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เก็บตัวอย่างน้ำเวลาที่ได้จากข้อ 3.8.3 แล้วเปิดแสง UVC ที่ได้จากข้อ 3.8.2 เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส ที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส และวัดความเข้มแสงนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน และนำไปศึกษาจลพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับต่อไป

3.8.5 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากหัวข้อ 3.8.1 จำนวน 0.1 กรัม ใส่บีกเกอร์ที่มีสารละลายสีย้อมความเข้มข้น 100-500 มิลลิกรัม/กรัม ตามลำดับ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอช 3.5±5 (พีเอชของน้ำสีสังเคราะห์เริ่มต้น) เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 นาที ปริมาณ 2.5 มิลลิลิตร แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เก็บตัวอย่างน้ำเวลาที่ได้จากข้อ 3.8.3 แล้วเปิดแสง UVC ที่ได้จากข้อ 3.8.2 เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส อุณหภูมิที่ได้จากข้อ 3.8.4 และวัดความเข้มแสง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.8.6 การศึกษาอิทธิพลค่าพีเอชต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

เติมตัว TiO_2/MMt ที่ได้จากข้อ 3.8.1 จำนวน 0.1 กรัม ใส่บีกเกอร์ที่มีสารละลายสีย้อมความเข้มข้นที่ได้จากข้อ 3.8.5 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับค่าพีเอชให้เท่ากับ 2-8 ตามลำดับ โดยใช้กรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 1 โมลาร์ เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 นาที ปริมาณ 2.5 มิลลิลิตร แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (Shaker Incubator) แนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เก็บตัวอย่างน้ำเวลาที่ได้จากข้อ 3.8.3 แล้วเปิดแสง UVC ที่ได้จากข้อ 3.8.2 เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส อุณหภูมิที่ได้จากข้อ 3.8.4 และวัดความเข้มแสง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน แล้วนำสารละลายส่วนที่ใสไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (Abs) ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) และเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน

3.9 การศึกษาการคายซับและการนำไปใช้ซ้ำ

การศึกษาการคายซับทำโดยเติม TiO_2/MMt ที่ได้หลังกระบวนการดูดซับและกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสที่เหมาะสมจากข้อ 3.8 จากนั้นวัดค่าพีเอชเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม นำไปวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อให้ทราบค่าความสามารถในการดูดกลืนแสงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น แล้วเติม TiO_2/MMt จำนวน 0.1 กรัม ลงในสารละลายสีย้อมในขวดรูปชมพู่ทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เพื่อให้เข้าสู่สมดุลและนำมาอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำ TiO_2/MMt จำนวน 0.1 กรัม ที่ดูดซับสีย้อมมาทำการผสมกับสารละลายน้ำกลั่น ปริมาตรละ 100 มิลลิลิตร ทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นำไปแยกออกโดยกรองผ่านกระดาษกรอง GF/C และนำสารละลายมาวัดค่าความสามารถในการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงและเปลี่ยนความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐาน จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณการคายซับ เปลี่ยนสารละลายจากน้ำกลั่นเป็น กรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ และอะซิโต

ไนไตรล์ 60 %V/V และเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาจาก TTM เป็น TCM นำข้อมูลที่ได้จากการคายซับไปทำการทดลองในการะบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสอีกครั้ง

3.10 การศึกษากลไกการย่อยสลายสีย้อม

เติม TiO_2/MMt ที่ได้จากหัวข้อ 3.8.1 จำนวน 0.1 กรัม ใส่บีกเกอร์ที่มีสารละลายสีย้อมความเข้มข้นที่ได้จากข้อ 3.8.5 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ปรับค่าพีเอชที่ได้จากข้อ 3.8.6 อุณหภูมิที่ได้จากข้อ 3.8.4 และระยะเวลาที่ได้จากข้อ 3.8.3 เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 นาที ปริมาณ 2.5 มิลลิลิตร แล้วนำมาเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เก็บตัวอย่างน้ำเวลาที่ได้จากข้อ 3.8.3 แล้วเปิดแสง UVC ที่ได้จากข้อ 3.8.2 เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีส และวัดความเข้มแสงด้วยเครื่องวัดความเข้มของแสงนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที และวัดความเข้มแสง นำไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบ/นาที เวลา 5 นาที เพื่อให้ TiO_2/MMt ตกตะกอน จากนั้นเก็บตัวอย่างของเหลวมาเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารด้วยเครื่องลิควิดโครมาโทกราฟีแมสสเปคโตรมิเตอร์ (LC-MS/MS)

3.11 การคำนวณ

3.11.1 การคำนวณเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อม (%Removal)

$$\%\text{Removal} = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100 \qquad (3.1)$$

โดยที่ C_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม (มิลลิกรัม/ลิตร)
C_t = ความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ ของสีย้อม (มิลลิกรัม/ลิตร)

3.11.2 การคำนวณเปอร์เซ็นต์การชะสีย้อม

$$\%\text{ การชะสีย้อม} = ((Q_i - Q_f)/Q_i) \times 100 \qquad (3.2)$$

โดยที่ Q_i = ปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับไว้บนตัวดูดซับก่อนการชะ (มิลลิกรัม/กรัม)
Q_f = ปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับไว้บนตัวดูดซับหลังการชะ (มิลลิกรัม/กรัม)

บทที่ 4
ผลการวิจัย

4.1 การศึกษาเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

ทำการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใส่ในน้ำกลั่น แล้วเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นวัดความเข้มข้นของ TiO_2 ในสารละลาย

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ค่าพีเอช 3.5±0.5

ชนิด	ความเข้มข้นของ TiO_2 ในสารละลาย (มิลลิกรัม/ลิตร)	เปอร์เซ็นต์การตรึง TiO_2
TTM1	0.00	100
TCM1	0.00	100

สูตรการคำนวณ % การตรึง $TiO_2 = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100$

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลว หลังการตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (MMt) ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยวิธีของ Myers W. D. et al., (2004) (อธิบายวิธีการในภาคผนวก ก) พบว่าความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวเท่ากับ 0 มิลลิกรัม/ลิตร เปอร์เซ็นต์การตรึง 100 เปอร์เซ็นต์ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า TTM และ TCM มีความเสถียรต่อการเขย่าในช่วง 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่มีค่าพีเอช 2 - 10

พีเอช	ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลว (มิลลิกรัม/ลิตร)			
	TTM		TCM	
	เริ่มต้น	หลังการเขย่า	เริ่มต้น	หลังการเขย่า
2	0	0	0	0
6	0	0	0	0
10	0	0	0	0

ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM แสดงดังตารางที่ 4.2 โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใส่ในสารละลายที่มีค่าพีเอช 2, 6 และ 10 แล้วเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการวัดความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวด้วยวิธีของ Myers W. D. et al., (2004) พบว่า ความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวเท่ากับ 0 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งไม่มีการชะละลายของ TiO_2 ออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ที่ทุกค่าพีเอช ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรต่อค่าพีเอชในช่วงพีเอช 2 – 10

4.2 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของแร่ดิน MMt และ TiO_2/MMt

4.2.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ย

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ[a] (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรของรูพรุน[b] (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย[c] (นาโนเมตร)
MMt	48.80	0.096	16.88
TTM	24.57	0.013	21.47
TCM	14.25	0.058	21.49

หมายเหตุ: [a] คำนวณจากสมการของ BET และ [b,c] คำนวณตามวิธีของ Barrett-Joyner-Hanlenda (BJH)

ผลการวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Automatic Surface Analyzer เพื่อศึกษาหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุนเฉลี่ย แสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าแร่ดิน MMt มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 48.80 ตารางเมตร/กรัม ปริมาตรของรูพรุน 0.096 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 16.88 นาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 24.57 ตารางเมตร/กรัม ปริมาตรของรูพรุน 0.013 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย 21.47 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา TCM พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ 14.25 ตารางเมตร/กรัม

ปริมาตรของรูพรุน 0.058 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย 21.49 นาโนเมตร ตามลำดับ

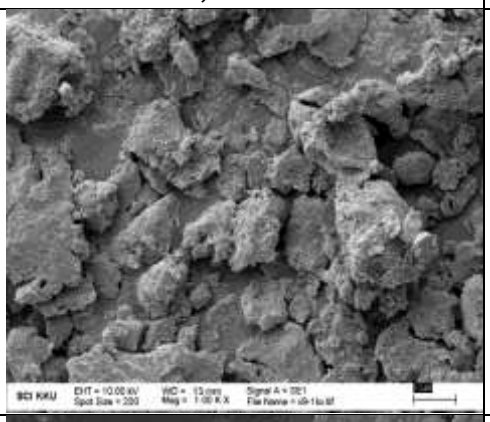
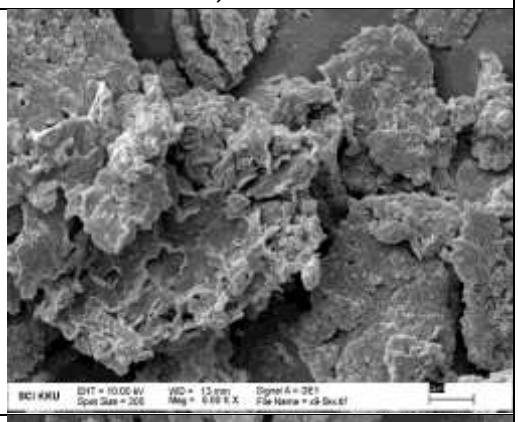
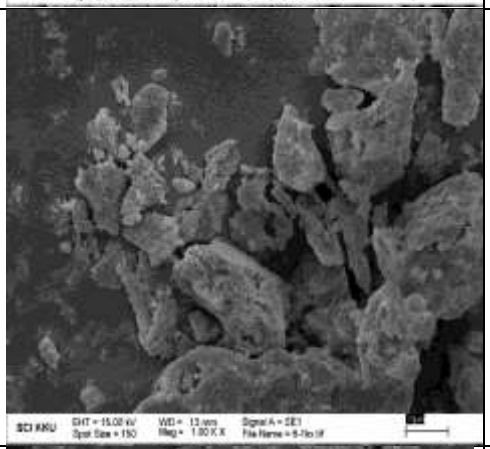
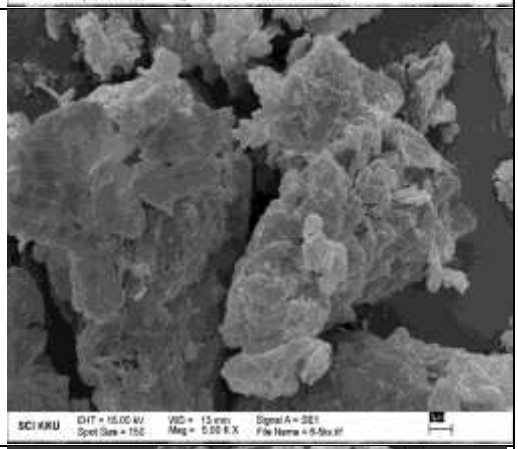
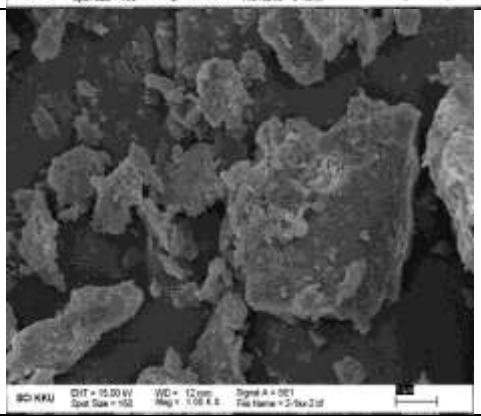
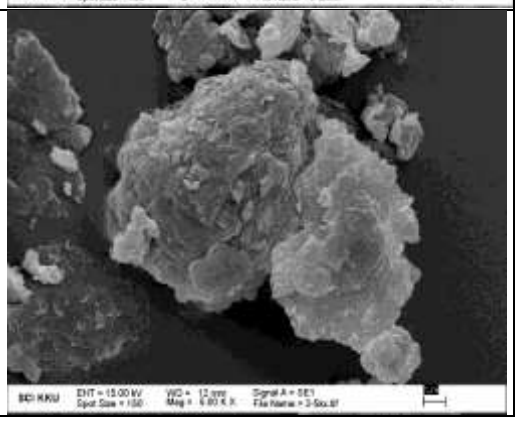
จากการเปรียบเทียบแร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ดิน MMt อาจเป็นเพราะหลังจากที่นำอนุภาค TiO_2 ที่ยึดติดที่ผิวภายนอกของแร่ดิน MMt อาจเข้าไปปิดกั้นรูพรุนขนาดเล็กไว้ ทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวจำเพาะภายในโครงสร้างของแร่ดิน MMt ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง นอกจากนี้ อาจมีสารลดแรงตึงผิวบางส่วนหลงเหลืออยู่บนพื้นผิวของแร่ดิน MMt และอาจเป็นสาเหตุให้เกิดการปิดกั้นรูพรุนขนาดเล็กด้วย

และเมื่อเปรียบเทียบปริมาตรรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM กับแร่ดิน MMt พบว่า มีปริมาณรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีค่าน้อยกว่า MMt อาจเป็นเพราะการเข้าไปปิดกั้นรูพรุนของอนุภาค TiO_2 หรือสารลดแรงตึงผิวที่หลงเหลืออยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลง

เมื่อเปรียบเทียบขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM กับแร่ดิน MMt พบว่า ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM มีค่าสูงกว่า การเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงอาจจะมีการตกค้างของสารลดแรงตึงผิวบางส่วนบนพื้นผิวของแร่ดิน MMt และเกิดการปิดกั้นรูพรุนขนาดเล็ก หลงเหลือไว้เพียงรูพรุนขนาดกลางและรูพรุนขนาดใหญ่ นอกจากนี้ การเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงอาจส่งผลให้เกิดการหลอมรวมของรูพรุนขนาดเล็กให้มีขนาดใหญ่ขึ้น (Bhattacharyya and Gupta, 2009) จึงทำให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มสูงขึ้น

4.2.2 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่าย Scanning Electron Microscope (SEM)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของแร่ดิน MMt และตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM จากภาพถ่ายด้วยเครื่อง SEM ดังภาพที่ 4.1 พบว่า พื้นที่ผิวแร่ดิน MMt มีลักษณะไม่เรียบเรียงเป็นชั้น ๆ ไม่เป็นระเบียบ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM ภาพที่ได้มีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยแสดงถึงพื้นผิวที่มีลักษณะเรียบ มีจำนวนรูพรุนขนาดเล็กน้อยกว่าพื้นผิวของแร่ดิน MMt ทั้งนี้เนื่องมาจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงอาจส่งผลให้เกิดการหลอมรวมของรูพรุนขนาดเล็กให้มีขนาดใหญ่ขึ้น และชั้นแกลลอรี่เกิดการหลอมรวมกันส่งผลทำให้ความขรุขระของพื้นผิวหายไป (Bhattacharyya and Gupta, 2009)

ชนิด	กำลังขยาย 10,000 เท่า	กำลังขยาย 50,000 เท่า
MMt		
TTM		
TCM		

ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายพื้นผิวของแร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ซ้าย) และ 50,000 เท่า (ขวา)

4.2.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer (XRF)

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer (XRF)

ชนิดของธาตุ	ตัวอย่าง ปริมาณธาตุ (ร้อยละโดยมวล)*		
	MMt*1	TTM	TCM
MgO	2.0	3.74	2.041
Al_2O_3	18	12.34	15.89
SiO_2	60	57.09	58.41
P_2O_5		0.91	0.27
SO_3		0.05	0.05
K_2O	0.5	0.37	0.32
CaO	2.1	2.15	2.27
TiO_2		6.61	6.24
MnO_2		0.18	0.20
Fe_2O_3	7	14.33	14.27
ZnO		0.00	0.02
Br_2O		2.22	0

หมายเหตุ: * 1. ปริมาณธาตุหาโดยวิธี Theoretical formulas, “fundamental parameter calculations” 2. ปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ได้คำนวณค่าให้อยู่ใน รูป Oxide ของธาตุนั้น ๆ
ที่มา: *1บริษัท ไทยนิปปอนเคมีภัณฑ์อุตสาหกรรม จำกัด (2544)

จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) ที่แสดงในตางรางที่ 4.4 พบว่าในแร่ดิน MMt มีองค์ประกอบเป็นอลูมิโนซิลิเกต โดยมีปริมาณซิลิกา (SiO_2) คิดเป็นร้อยละ 60 และอะลูมินา (Al_2O_3) คิดเป็นร้อยละ 18 ซึ่งข้อมูลนี้นำมาจาก บริษัท ไทยนิปปอนเคมีภัณฑ์อุตสาหกรรม จำกัด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีปริมาณซิลิกา (SiO_2) คิดเป็นร้อยละ 57.09 โดยน้ำหนัก และอะลูมินา (Al_2O_3) คิดเป็นร้อยละ 12.34 ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) คิดเป็นร้อยละ 6.61 ซึ่งเกิดจากการตรึงลงบนแร่ดิน MMt นอกจากนี้ยังพบสารอื่น ๆ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) คอปเปอร์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แต่มีปริมาณน้อยมาก

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา TCM พบว่ามีปริมาณซิลิกา (SiO_2) คิดเป็นร้อยละ 58.42 โดยน้ำหนัก อะลูมินา (Al_2O_3) คิดเป็นร้อยละ 15.89 ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) คิดเป็นร้อยละ 6.24

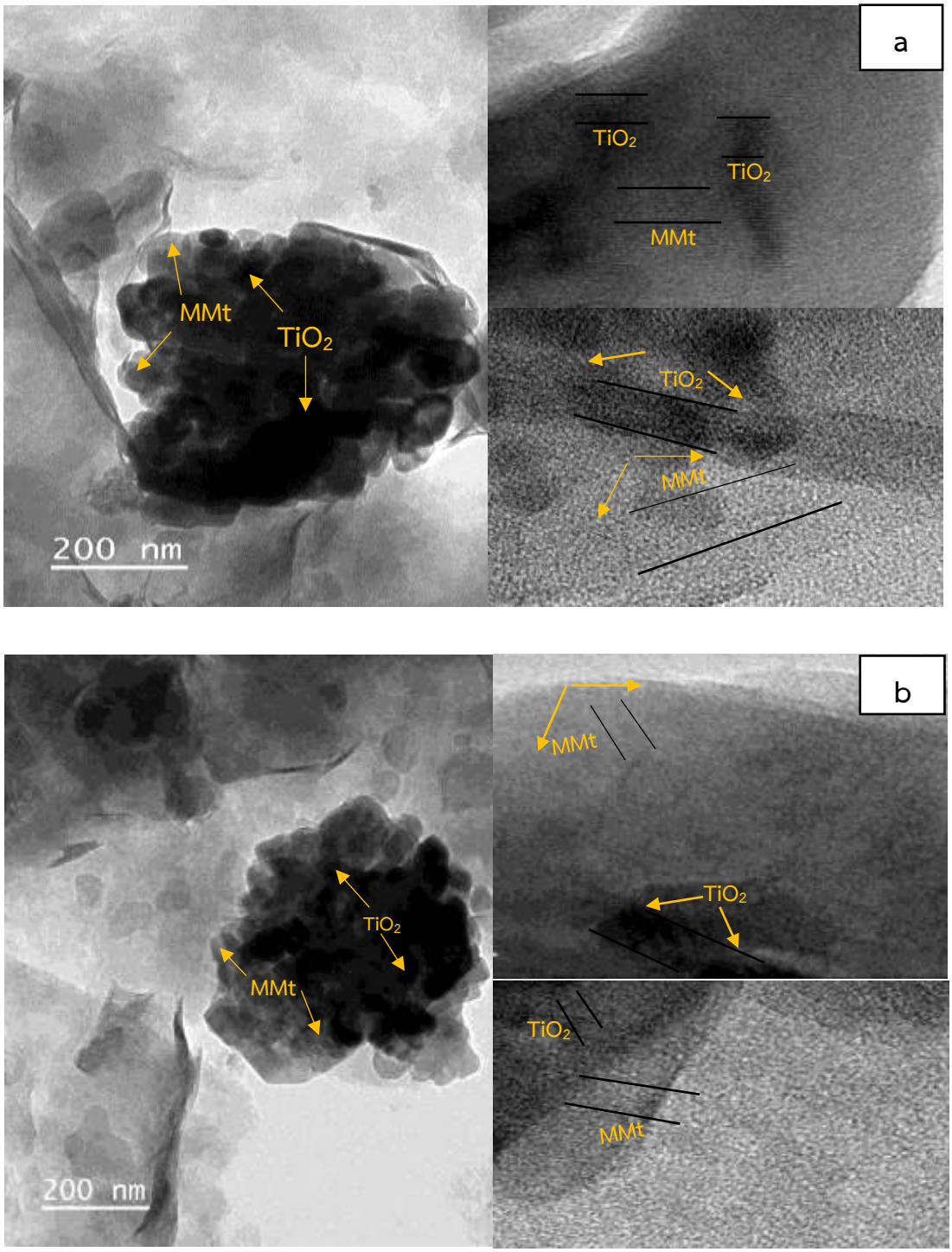
นอกจากนี้ยังพบสารอื่น ๆ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์ เฟอริกออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ แต่ก็พบจำนวนน้อยมาก

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณ TiO_2 ที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีปริมาณ TiO_2 มากกว่า อาจเป็นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีสายโซ่ของหมู่แอลคิลสั้น (TMAB) ส่งผลให้เกิดสารแขวนลอย DEA-Ti-TMAB มีขนาดโมเลกุลที่เล็ก เมื่อสารแขวนลอย DEA-Ti-TMAB ถ่ายโอนไปยังพื้นผิวของแร่ดิน MMt จึงทำให้เกิดการกระจายตัวของ DEA-Ti-TMAB บนพื้นผิวของแร่ดิน MMt ได้มากกว่า เมื่อทำการเผาจึงทำให้มีโมเลกุลของ TiO_2 ตรึงอยู่บนพื้นผิวของแร่ดิน MMt ในปริมาณที่สูงกว่า ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีสายโซ่ของหมู่แอลคิลยาว (CTAB) ส่งผลให้เกิดสารแขวนลอย DEA-Ti-CTAB ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า จึงทำให้มีปริมาณของ TiO_2 ตรึงใน TCM น้อยกว่า TTM

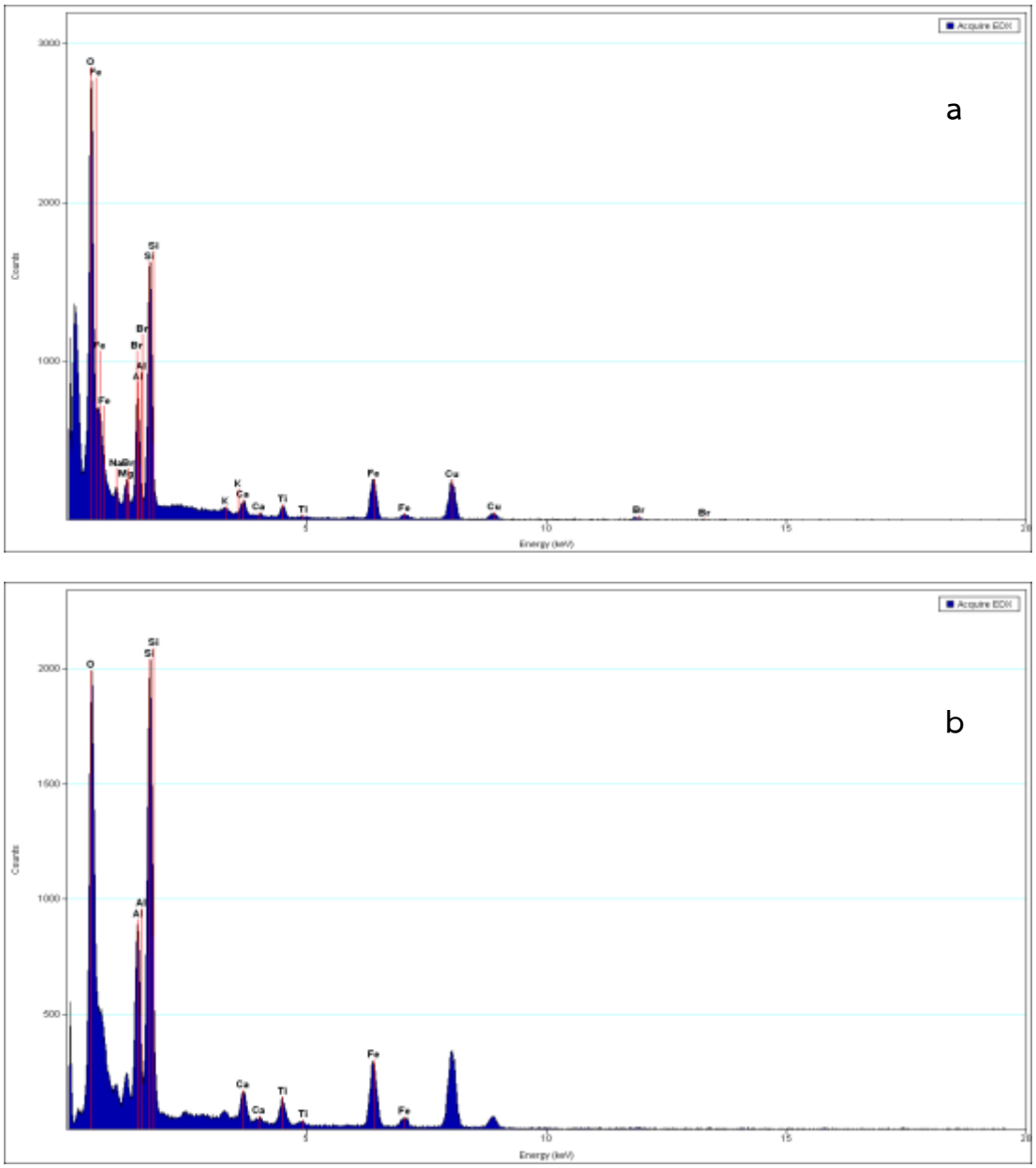
เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของ Ti เริ่มต้นและปริมาณ TiO_2 ที่ตรึงอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ปริมาณ TiO_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณน้อยกว่า Ti เริ่มต้น อาจเนื่องมาจากในขั้นตอนการเผา Ti ไม่ได้เกิดการออกซิไดซ์ไปเป็น TiO_2 ทั้งหมด หรือมี Ti บางส่วนไม่เกิดการออกซิไดซ์ไปเป็น TiO_2 จึงทำให้ TiO_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยา มีปริมาณน้อยกว่าปริมาณ Ti เริ่มต้น

4.2.4 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่าย Transmission electron microscope (TEM)

ผลการวิเคราะห์ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) ใช้กำลังขยาย 50000 เท่า มีขนาดอยู่ระหว่าง 200 และ10 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4.2a และ 4.2b เพื่อศึกษาการกระจายตัวและขนาดของอนุภาค พบว่า อนุภาคของ TiO_2 มีการกระจายตัวเฉพาะจุดบนพื้นผิวของแร่ดิน MMt ซึ่งอาจเกิดจากสัดส่วนของโมเลกุลของ DEA- Ti-TMAB และ DEA-Ti-CTAB ที่ใช้ในการตรึงต่อปริมาณของ MMt น้อย จึงไม่ได้เกิดการดูดซับทั่วทั้งพื้นผิวของแร่ดิน MMt เมื่อทำการเผา ณ อุณหภูมิสูงแล้ว จึงทำให้เกิดอนุภาค TiO_2 ตรึงอยู่บนพื้นผิวของแร่ดิน MMt เฉพาะบริเวณเล็ก ๆ เท่านั้น (Qing qing W. et al., 2013)



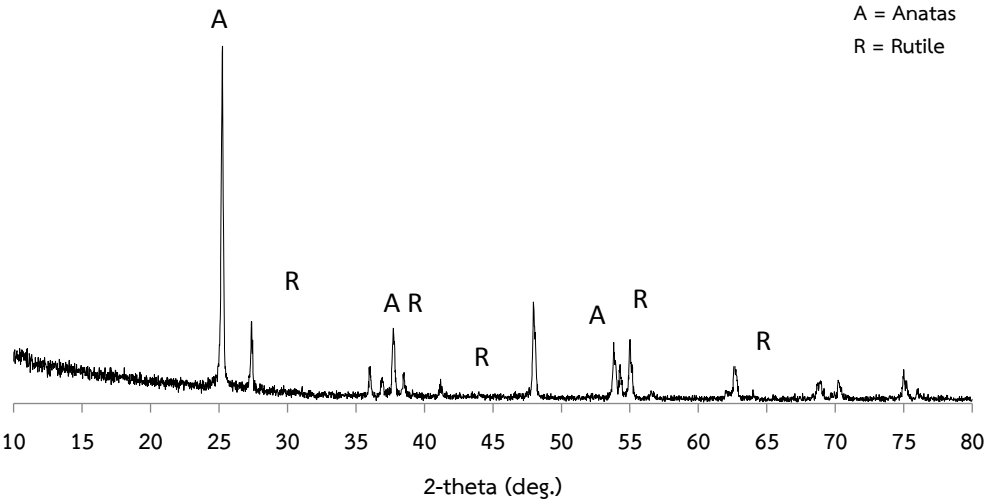
ภาพที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของ (a) TTM (b) TCM ใช้กำลังขยาย 50,000 เท่า มีขนาดอยู่ระหว่าง 200 และ 10 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.3 สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX) ของ (a) TTM และ (b) TCM

ผลการวิเคราะห์สเปคตรัมของการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX) ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM แสดงดังภาพที่ 4.3a และ 4.3b พบว่ามีจำนวนชนิดธาตุต่าง ๆ ที่พบในแร่ดิน MMt และ TiO_2 ที่ตรึงบนแร่ดิน MMt ซึ่งจะสัมพันธ์จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคจากการวิเคราะห์ TEM แสดงให้เห็นว่าเป็นโครงสร้างของ TiO_2 บนแร่ดิน MMt มีการกระจายตัวของธาตุไทเทเนียม (Ti) ธาตุออกซิเจน (O) ธาตุซิลิกอน (Si) ธาตุแคลเซียม (Ca) ธาตุเหล็ก (Fe) ธาตุอลูมินา (Al) ธาตุโซเดียม (Na) บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดซึ่งธาตุ Ti ที่พบทั้ง 2 พีคอาจจะเป็นโครงสร้างของรูปแบบของ TiO_2 และเป็นการยืนยันเพิ่มเติมว่ามี TiO_2 อยู่จริง

4.2.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X–Ray Diffractometer (XRD)

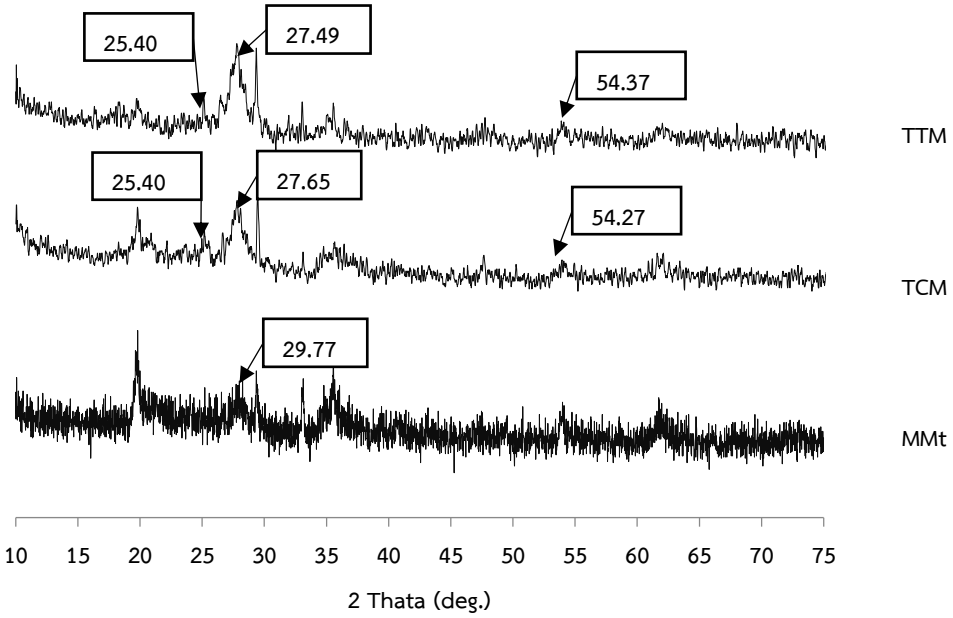


ภาพที่ 4.4 ผล XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เกรดการค้า

เมื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึกด้วย XRD โดยสแกนที่มุม 2θ ในช่วงระหว่าง 10-80 องศา ดังแสดงในภาพที่ 4.4 พบว่าโดยทั่วไป TiO_2 ปรากฏพีคที่บ่งบอกลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึก TiO_2 รูปแบบอะนาเทสที่ตำแหน่งมุม 2θ ในช่วง 25, 38, 47 และ 54 องศา และมีการปรากฏของพีคของ TiO_2 รูปแบบเฟสรูไทล์ที่ตำแหน่งมุม 2θ ในช่วง 27, 34, 36, 39, 42, 57 และ 63 องศา เมื่อเทียบกับฐานข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDs) Expert's High Score (Guohong W. et al. 2011) และเมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ XRD pattern ในภาพที่ 4.5 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าปรากฏพีคที่บ่งบอกลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึก TiO_2 รูปแบบอะนาเทสที่ตำแหน่งมุม 2θ ในช่วง 25.4 และ 54.27-54.37 องศา เมื่อเทียบกับฐานข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDs) Expert's High Score card no. 21-1272 (Anatase TiO_2) นอกจากนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Thamaphat et al. (2008) ซึ่งระบุในงานวิจัยว่า พีคที่ 25 องศา และ 54 องศา ชี้ให้เห็นถึงการปรากฏอยู่ของโครงสร้างอะนาเทสของ TiO_2

เมื่อพิจารณาระยะของช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ในภาพที่ 4.5 ค่าความเข้มของรังสี (Intensity) มีค่าสูงสุด เมื่อค่ามุม 2θ เท่ากับ 29.37 องศา สำหรับ MMt เมื่อค่ามุม 2θ เท่ากับ 27.49 องศา และ 27.65 องศา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ซึ่งค่ามุมเหล่านี้สามารถนำไปคำนวณหาค่า D-spacing ของระนาบ (004) ของแร่ดิน MMt โดยอาศัย Bragg'law ผลการคำนวณพบว่าค่า D-spacing ของ MMt มีค่าเท่ากับ 3.001 นาโนเมตร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีค่า D-spacing เท่ากับ 3.2 นาโนเมตรเท่ากัน การที่ค่า D-spacing ของแร่ดิน MMt มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อถูกตรึงด้วย Ti-DEA-TMAB และ Ti-DEA-TCAB อาจเนื่องมาจากแร่ดิน MMt สามารถขยายตัวได้เมื่อละลายอยู่ในน้ำ เมื่อทำการตรึงโมเลกุลของ Ti-DEA-TMAB และ Ti-DEA-CTAB จะเข้าไปแลกเปลี่ยนประจุบวกกับไอออนบวกที่อยู่ภายในช่องว่าง

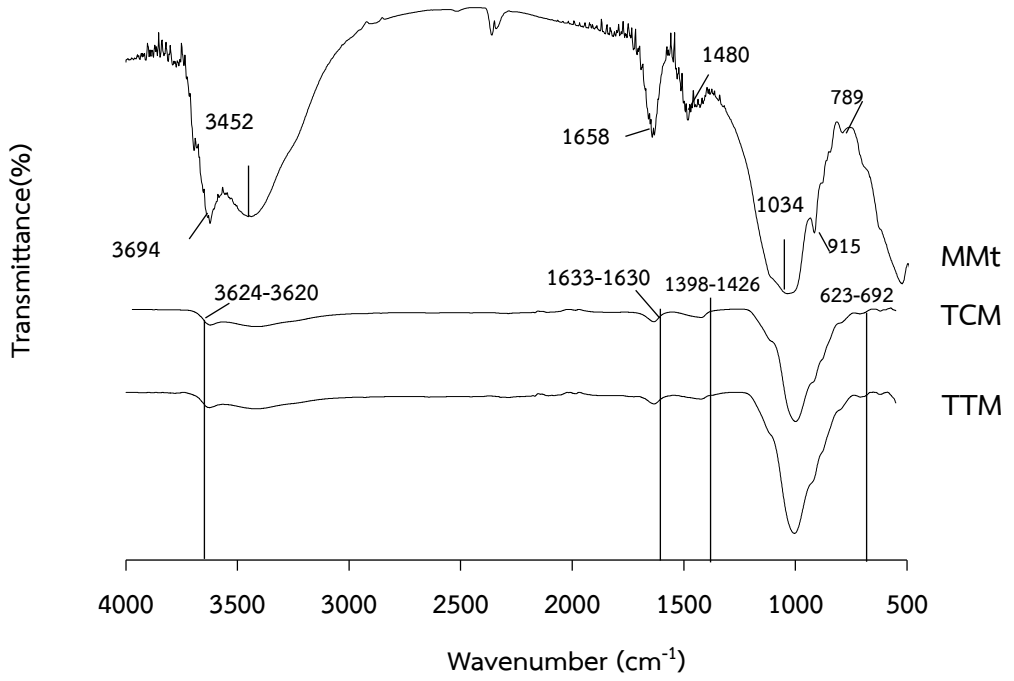
และจะถูกยึดติดไว้บริเวณนั้น เมื่อเกิดการแห้งตัวความสามารถในการหดตัวจะน้อยกว่าเดิมเนื่องจากโมเลกุลของ Ti-DEA-TMAB และ Ti-DEA-CTAB จะค้ำยันทำให้ระยะ D-spacing กว้างกว่าระยะเดิม (Ting Ting Zhang et al., 2013) เป็นการบ่งบอกว่าอนุภาค TiO_2 แทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของแร่ดิน MMt



ภาพที่ 4.5 ผล XRD ของแร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

4.2.6 วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) IR Spectra ของแร่ดิน MMt ที่พีค 3623 cm^{-1} - 3452 cm^{-1} แสดงให้เห็นหมู่ O-H stretching พีคที่ 3452 และ 1632 cm^{-1} เกิดการสั่นแบบยืดของ -OH พีคที่ 1658 และ 1480 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดตัวของ aromatic C = C ที่พีค 1034-915 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของ Si–O ที่พีค 789 cm^{-1} เกิดการสั่นแบบยืดของ Mg-Al-OH stretching (Alireza K. et al., 2017; Dongzhi H. et al., 2015) แสดงดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 FTIR spectra ของแร่ดิน MMt และ ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

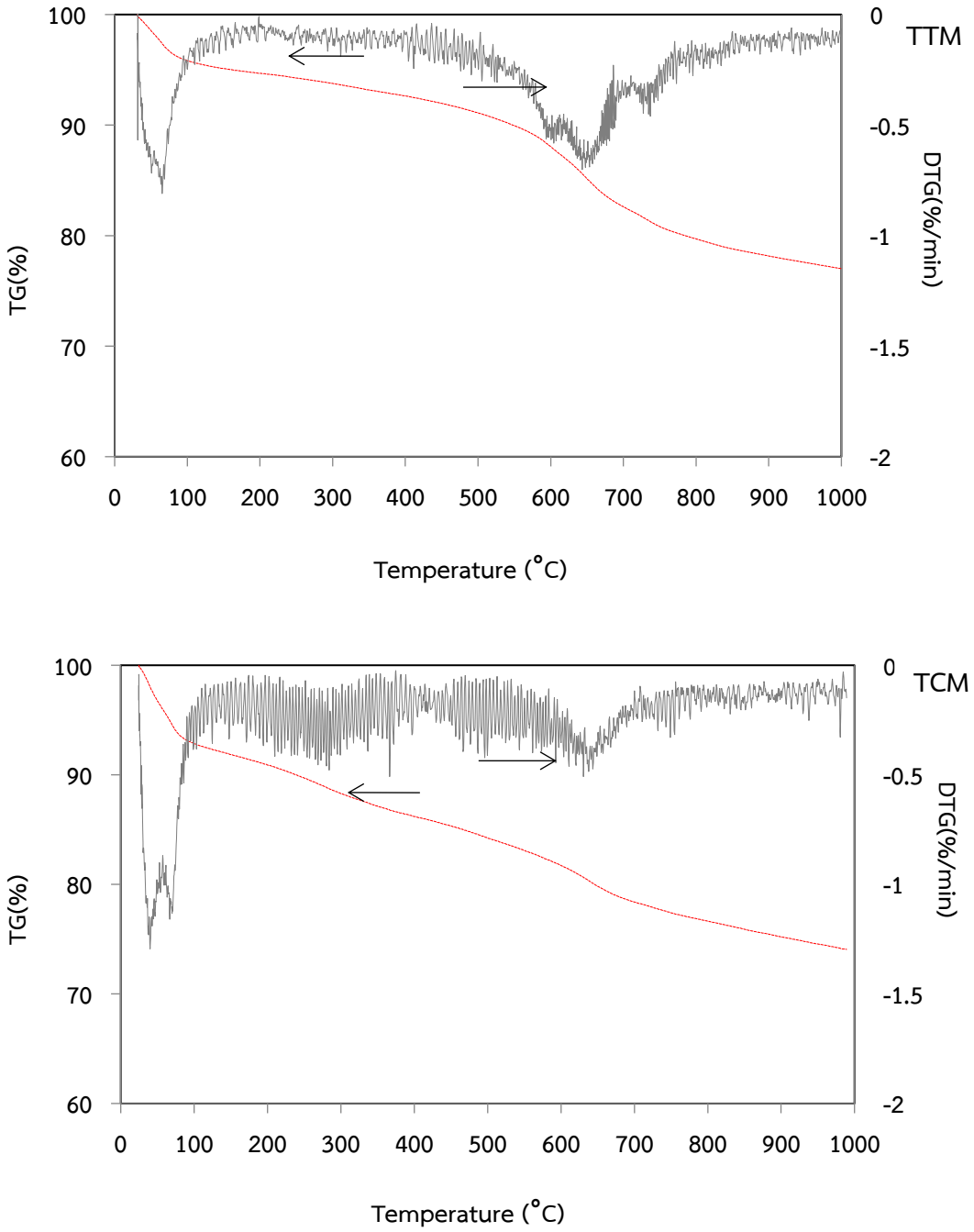
ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM ก่อนดูดซับและหลังดูดซับ

ชนิด	เลขคลื่น (cm^{-1})			เลขคลื่นจากข้อมูลอ้างอิง	ชนิดของการสั่น
	MMt	TTM	TCM		
ก่อนดูดซับ	3624	3625-3620	3625-3620	3625 -3422 (Hang Long et al., 2013)	OH stretching
	1632	1633	1630	1640-1630 (Senthilnathan and phillip., 2010)	O-H bending
	1480	1475-1449	1475-1449	1485-1445 (Steven Calder et al., 2011)	CH_2 bending
	-	1398-1426	1398-1426	1400-1500 (Gaoxing Su. et al., (2014)	C-H bending
	789	-	-	789-800 (Alireza K. et al., 2017)	Mg-Al-OH stretching
	-	621-693	621-693	649-485 (Guohong Wang et al., 2011; Azad Kumar and Gajanan Pande. 2017)	Ti-O stretching
หลังดูดซับ	3433	3425	3431	3450-3420 (Senthilnathan and phillip., 2010)	O-H stretching
	1644	1640	1638	1640-1630 (Jihane C. et al., 2012; Senthilnathan and phillip., 2010)	Alkenyl C=C stretching
	-	1426	1430	1400-1440 (Jiaqing et al., 2009)	N-H bending
	1046	1037	1042	1010-1080 (Amir Pourfarzad et al., 2015)	C-O bending carbonyl and carboxyl
	916	913	910	920- 909 (Charles Le L et al., 2015)	Si-O-H
	556-468	521-464	521-467	649-485 (Guohong Wang et al., 2011)	Ti-O stretching

จากการวิเคราะห์ FTIR สเปคตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM แสดงดังภาพที่ 4.6 แสดงพีคหลังเผา โดยความถี่และชนิดการสั่นของพันธะสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.5 พบว่าหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การปรากฏหมู่ฟังก์ชัน C-H bending ที่พีค 1398–1426 cm^{-1} น่าจะเกิดจากการมีสารลดแรงตึงผิวที่หลงเหลือบนตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการเผาไหม้ไม่หมดอ้างอิงจากงานวิจัยของ Gaoxing Su. et al. (2014) ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน C-H bending ที่พีค 1400–1500 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของสารลดแรงตรึงผิวชนิด CTAB และเกิดหมู่ฟังก์ชัน Ti-O stretching ที่พีค 621-693 cm^{-1} เป็นการยืนยันได้ว่าโมเลกุลของ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt ก่อนหน้านี้ได้มีการรายงานผลการวิจัยในลักษณะเดียวกัน นั่นคือ การตรึง TiO_2/MMt มีการปรากฏหมู่ฟังก์ชันของ TiO_2 อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เนื่องจากไม่ปรากฏหมู่นี้อยู่บนแร่ดิน MMt (Yuan L. et al., 2011)

จากการวิเคราะห์ FTIR สเปคตรัมของแร่ดิน MMt และตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM หลังดูดซับแสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่าแร่ดิน MMt หลังดูดซับ ไม่ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching ที่พีค 3624 cm^{-1} แต่ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน Alkenyl C=C stretching กลุ่ม Aromatic rings ของสีย้อม MG ที่พีค 1644 cm^{-1} และ $Si–O^{\delta-\cdots\delta+}$-$MG^{+}$ จากหมู่ฟังก์ชัน Si–O bond เกิดจากการรวมตัวกันของสีย้อม MG กับ SiO_2 ของแร่ดิน MMt ที่พีค 916 cm^{-1} สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jihane C. et al. (2012) หลังจากการดูดซับพบหมู่ฟังก์ชัน Alkenyl C=C stretching กลุ่ม Aromatic rings ของสีย้อม MG ที่พีค 1642 cm^{-1} เป็นการยืนยันว่าเกิดหมู่ฟังก์ชันของ MG (Qing qing Wang et al., 2012) และผลของ IR Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM หลังการดูดซับไม่ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching ที่พีค 3625 cm^{-1} แต่ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน Alkenyl C=C stretch กลุ่ม Aromatic rings ที่พีค 1640 cm^{-1} และ $Si–O^{\delta-\cdots\delta+}$-$MG^{+}$ จากหมู่ฟังก์ชัน Si–O bond เกิดจากการรวมตัวกันของสีย้อม MG กับ SiO_2 ของแร่ดิน MMt ที่พีค 913 cm^{-1} เพิ่มขึ้นมาซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่พบบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา TTM (Qing qing Wang et al., 2012) และ IR Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM หลังการดูดซับไม่ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching ที่พีค 3620 cm^{-1} แต่ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน Alkenyl C=C stretch กลุ่ม Aromatic rings ที่พีค 1638 cm^{-1} (Ashish S. et al., 2017; Qing qing Wang et al., 2012) เป็นการยืนยันว่าฟังก์ชันสีย้อม MG มีการปรากฏของโมเลกุลสีย้อมบนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM จริง

4.1.7 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA)



ภาพที่ 4.7 TGA curve ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ได้ผลวิเคราะห์ดังแสดงในภาพที่ 4.7 แสดงการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตตริก (TGA) กราฟ %TG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ซึ่งมีแร่ดิน MMt เป็นองค์ประกอบ ลักษณะเส้นกราฟลดลงอย่างเห็นได้ชัด 2 ช่วง โดยช่วงแรก (25-100 องศาเซลเซียส) ลักษณะกราฟจะลดลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเกิดการระเหยของน้ำภายในระยะระหว่างชั้น (Interlayer) และช่วงที่สอง (650-1000 องศาเซลเซียส) จะเป็นการสลายตัวของกลุ่มไฮดรอกซิล (hydroxyl group ; -OH) (Dehydroxylation) (Ruhua Z. et al., 2017)

ความแตกต่างของ %TG จะบ่งบอกถึงการสูญเสียมวล โดยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เกิดการสูญเสียมวลในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวของน้ำ และสารลดแรงตึงผิว (TTM, TCM) (Wang W. et al., 2017) ซึ่งในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส เส้นกราฟ %TG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ลดลงแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์อย่างสมบูรณ์โดยมีน้ำหนักประมาณ 4 และ 7 ร้อยละโดยมวล ตามลำดับ (Saja S. Al-Taweel and Haider R. Saud. 2016; Jun W. et al., 2008)

พีค %DTG ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่แสดงถึงการสูญเสียน้ำ ซึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM แต่พีคที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีขนาดใหญ่กว่าเชื่อว่าเป็นพีคที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงสภาพ (denaturation) ของแร่ดิน MMt ที่ถูกตรึง พีคที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่แสดงถึงการสูญเสียโครงสร้างและการสลายตัวของสารอินทรีย์ พีค %DTG ที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส เป็นการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารลดแรงตึงผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ซึ่งผลการวิเคราะห์สอดคล้องจากการวิเคราะห์ FTIR

4.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

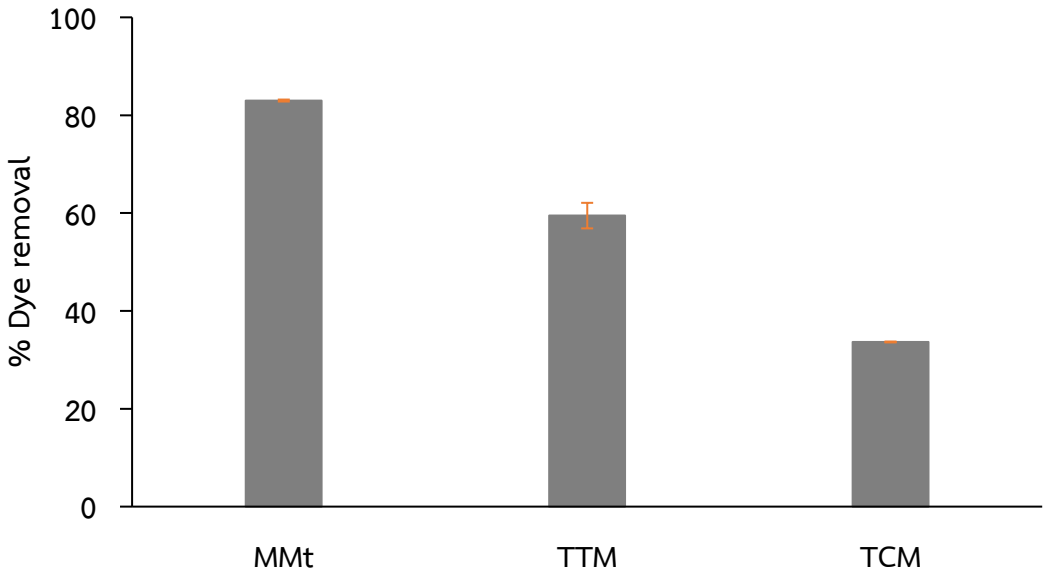
4.3.1 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับ

การกำจัดสีย้อมด้วยแร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM สามารถประเมินได้จากเปอร์เซ็นต์การกำจัด (Removal percentage) โดยทำการทดลองที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมเท่ากับ 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5±0.5 เขย่า 200 รอบ/นาที ระยะเวลาในการดูดซับ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวดูดซับ 3 ชนิด ได้แก่ แร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM สามารถแบ่งผลการทดลองออกเป็น 3 ประเด็นแสดงดังภาพที่ 4.8

ประเด็นแรก จากผลการทดลองประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ของแร่ดิน MMt สูงกว่า TiO_2/MMt เนื่องจากแร่ดิน MMt มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีรูพรุนขนาดกลาง และการแลกเปลี่ยนประจุกับ Na^+ ที่มีอยู่ในแร่ดิน MMt (Xiao Mi et al., 2019) จึงทำให้เมื่อเกิดการดูดซับพื้นผิวเริ่มต้นไม่มีสีย้อมยึดเกาะอยู่โมเลกุลของสีย้อมจึงสามารถเข้าไปยึดจับกับพื้นผิวของตัวดูดซับได้ง่ายและรวดเร็วตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมน้อยกว่าแร่ดิน MMt เนื่องจากตัวดูดซับที่ตรึงด้วย TiO_2 เป็นอนุภาคมีความชอบน้ำ (Hydrophilicity) ลดลงมีความสามารถในการดูดซับน้อย

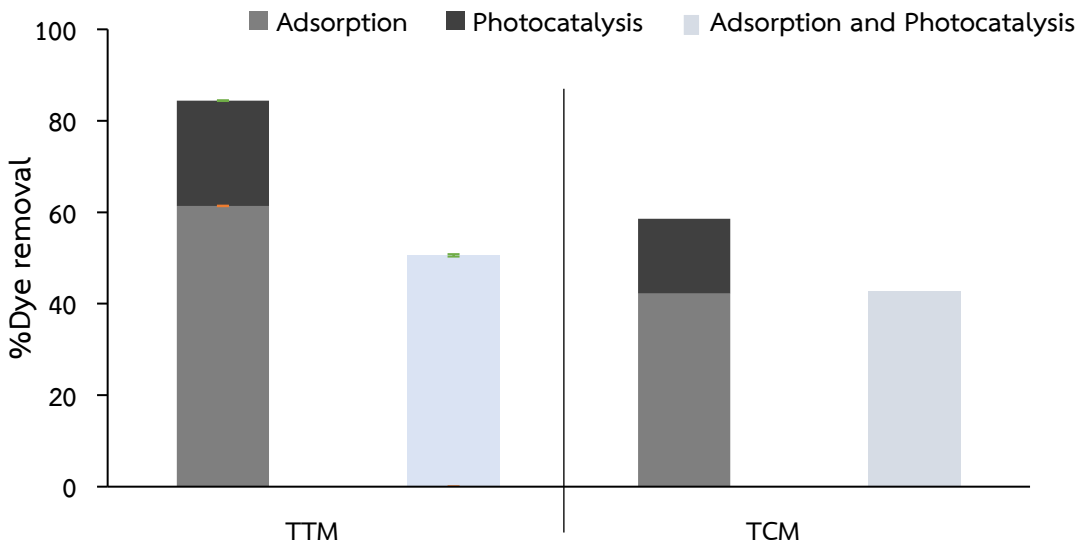
ประเด็นที่สอง เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM สูงกว่า TCM ซึ่ง TTM มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสูงกว่า TCM เนื่องจากในกระบวนการเตรียมสารแขวนลอย DEA-Ti-TMAB มีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่า DEA-Ti-CTAB

ประเด็นที่สาม การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ดิน MMt แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM จะถูกนำไปใช้ในการศึกษาการย่อยสลายด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสต่อไป กระบวนการดังกล่าวมีกลไกในการกำจัดสีย้อมแตกต่างกับกระบวนการดูดซับ โดยกระบวนโฟโตคะตะไลซีสเป็นการย่อยสลายสีย้อมให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ส่วนกระบวนการดูดซับเป็นการถ่ายโอนมวลสีย้อมจากวัฏภาคของเหลวไปตรึงไว้บนวัฏภาคของแข็งเท่านั้น และจำเป็นต้องหาวิธีในการย่อยสลายสีย้อมต่อไป



ภาพที่ 4.8 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม (%Dye removal) ด้วยแร่ดิน MMt และตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

4.3.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส



ภาพที่ 4.9 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม (%Dye removal) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

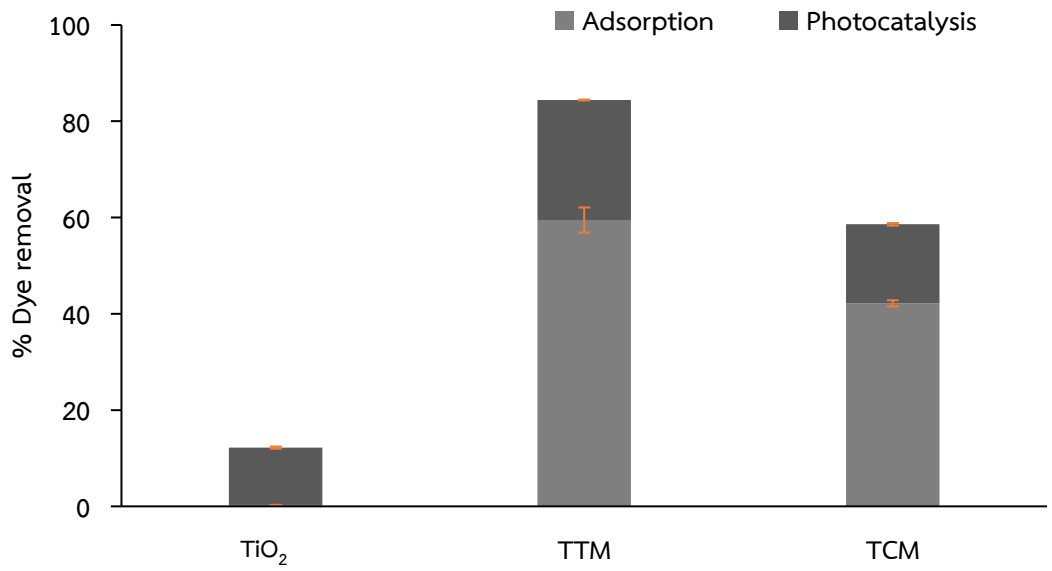
จากการศึกษากระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนโฟโตคะตะไลซีส ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่ ขั้นตอนแบบอนุกรม และขั้นตอนแบบขนาน แสดงดังภาพที่ 4.9 ผลการศึกษาขั้นตอนแบบอนุกรม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ในกระบวนการดูดซับมีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมในที่มืดเท่ากับ 61.38 และ 42.18 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ จากนั้นทำการฉายรังสียูวีซี พบว่าประสิทธิภาพของการกำจัดสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เพิ่มขึ้นเป็น 84.42 และ 58.59 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีค่าสูงกว่า TCM เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีอนุภาคของ TiO_2 ที่ตรึงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่สูงกว่า TCM จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสได้มากกว่า

ส่วนผลการศึกษาขั้นตอนแบบขนาน พบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของขั้นตอนแบบขนานมีค่าน้อยกว่าขั้นตอนแบบอนุกรม เนื่องจากขั้นตอนแบบอนุกรมโมเลกุลของสีย้อมถ่ายโอนไปดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนอิ่มตัวในที่มืด จากนั้นเมื่อทำการฉายรังสียูวีซี จึงทำให้โมเลกุลสัมผัสกับ active site ได้ทันที จึงเกิดปฏิกิริยาโตคะตะไลซิสสูงกว่าแต่กระบวนการแบบขนานโมเลกุลสีย้อมยังคงกระจายอยู่ในเฟสของเหลว เมื่อทำการฉายรังสียูวีซีโมเลกุลของสีย้อมอาจขัดขวางการส่องผ่านของรังสียูวีไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมน้อยกว่า

4.3.3 ผลการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

ผลศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เปรียบเทียบกับ TiO_2 เกรดทางการค้าเฟสอนาเทส (Anatase) 100 เปอร์เซ็นต์ ภายใต้แสงยูวีพบว่า TiO_2 เกรดทางการค้า ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ในกระบวนการดูดซับมีประสิทธิภาพเท่ากับ 0.29, 59.47 และ 42.17 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ทั้งนี้ TiO_2 มีค่าการดูดซับสีย้อม MG น้อย เนื่องจาก TiO_2 ไม่มีความสามารถในการดูดซับมาก แต่เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ที่เตรียมขึ้นมามีความสามารถดูดซับดีกว่า TiO_2

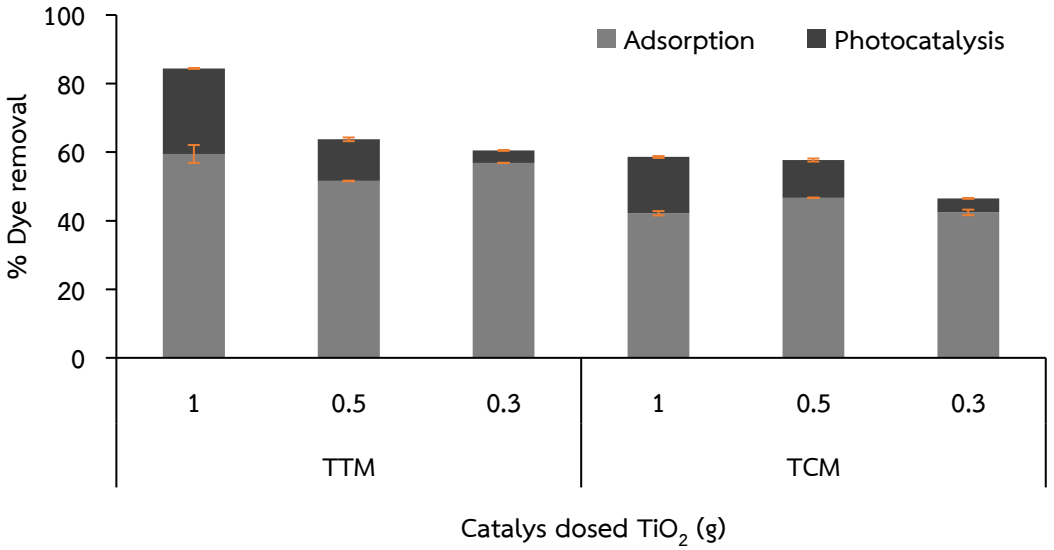
เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM, TCM และ TiO_2 เกรดการค้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM สามารถย่อยสลายสีย้อม MG เพิ่มขึ้นเท่ากับ 24.93 และ 16.41 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และผลของ TiO_2 เกรดการค้า พบว่าสามารถย่อยสลายสีย้อม MG เพิ่มขึ้นเท่ากับ 11.88 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับการดูดซับเพียงอย่างเดียวแต่เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เป็นเพราะมีความสามารถในการดูดซับที่ดีทำงานร่วมกับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสสูงกว่า TiO_2 เกรดการค้า และเมื่อเปิดแสงทำให้ TiO_2 ที่ทำการตรึงบนแร่ดิน MMt (TTM และ TCM) มีการกระจายตัวทำให้แสงส่องกระทบผิว TiO_2 ที่ทำการตรึงบนแร่ดิน MMt ทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสเกิดขึ้นซึ่ง TiO_2 เกรดการค้ามีลักษณะเป็นผงและเกิดการรวมกันเป็นก้อนในขณะเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง อ้างอิงจากงานวิจัยของ Yu J. et al. (2003) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารูปแบบผงซึ่งอนุภาคของตัวเร่งจะบดบังการเข้าถึงของพลังงานแสงที่จะทำปฏิกิริยาให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมาจึงทำให้การกระตุ้นโดยพลังงานแสงได้ไม่เต็มที่ และยากต่อการนำผงเพื่อกลับไปใช้ใหม่แสดงดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±.0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

4.4 ผลการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

4.4.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG



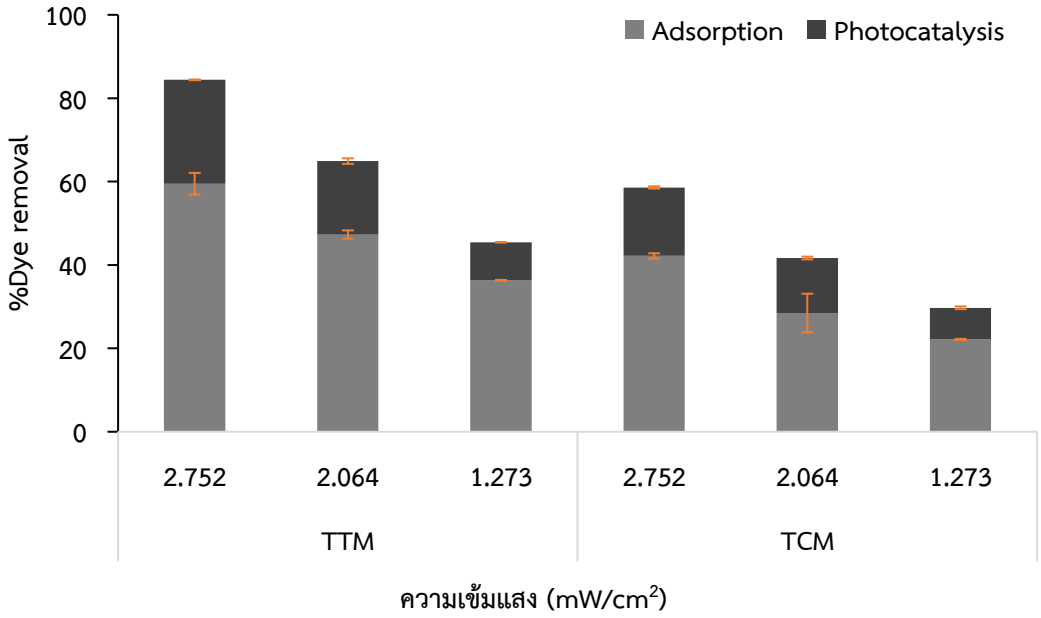
ภาพที่ 4.11 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±.0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt

ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG แสดงดังภาพที่ 4.11 ในช่วงปริมาณ TiO_2 จำนวน 0.3-1 กรัม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ในกระบวนการดูดซับมีประสิทธิภาพเท่ากับ 59.47, 51.59 และ 56.87 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ในกระบวนการดูดซับมีประสิทธิภาพเท่ากับ 442.17, 46.96 และ 42.43 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ยังหลงเหลือความเข้มข้นของสีย้อม MG หลังการดูดซับเพียงพอที่จะศึกษาการย่อยสลายสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

เปรียบเทียบกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเมื่อ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ในช่วง 0.3-1 กรัม พบว่าสามารถย่อยสลายสีย้อม MG เพิ่มขึ้นเท่ากับ 24.93, 12.15 และ 3.62 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ 16.41, 11.00 และ 4.07 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ตามลำดับ ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดที่ปริมาณ 1 กรัม สามารถย่อยสลายสีย้อม MG สูงกว่าการปริมาณ TiO_2 จำนวน 0.3 และ 0.5 กรัม ซึ่งประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt จะส่งผลให้เกิดการก่อตัวของไฮดรอกซิลและซูปเปอร์ออกไซด์ที่มากขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลาย (Abdellah M.H. et al., 2018) และสามารถแก้ไขปัญหาการรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงจากงานวิจัยของ

จุฑาภรณ์ ชนะถาวร และคณะ (2012) พบว่าประสิทธิภาพการลดสีที่โหลดปริมาณ TiO_2 จำนวน 0.5 กรัม/ลิตร มีค่าน้อยกว่า TiO_2 โหลดที่ 1.5 กรัม/ลิตร การโหลด TiO_2 ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการกำจัดสีลดลง ซึ่งเป็นการเพิ่มออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำไปสู่การเพิ่มจำนวนของอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical: •OH) ดังนั้นปริมาณ TiO_2 ที่ 1 กรัม คือทางเลือกให้เป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทดลองกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสในงานวิจัยนี้

4.4.2 ผลการศึกษาความเข้มแสงต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG



ภาพที่ 4.12 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสงแตกต่างกัน

ผลของความเข้มแสงยูวีซีต่อการย่อยสลายสีย้อม MG ผลของการฉายรังสีความเข้มในช่วง 1.273-2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร แสดงดังภาพที่ 4.12 ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีประสิทธิภาพในการดูดซับในที่มืดเท่ากับ 36.32, 47.30 และ 59.47 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM มีประสิทธิภาพในการดูดซับในที่มืดเท่ากับ 22.15, 28.47 และ 42.17 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ยังหลงเหลือความเข้มข้นของสีย้อม MG หลังการดูดซับเพียงพอที่จะศึกษาการย่อยสลายสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

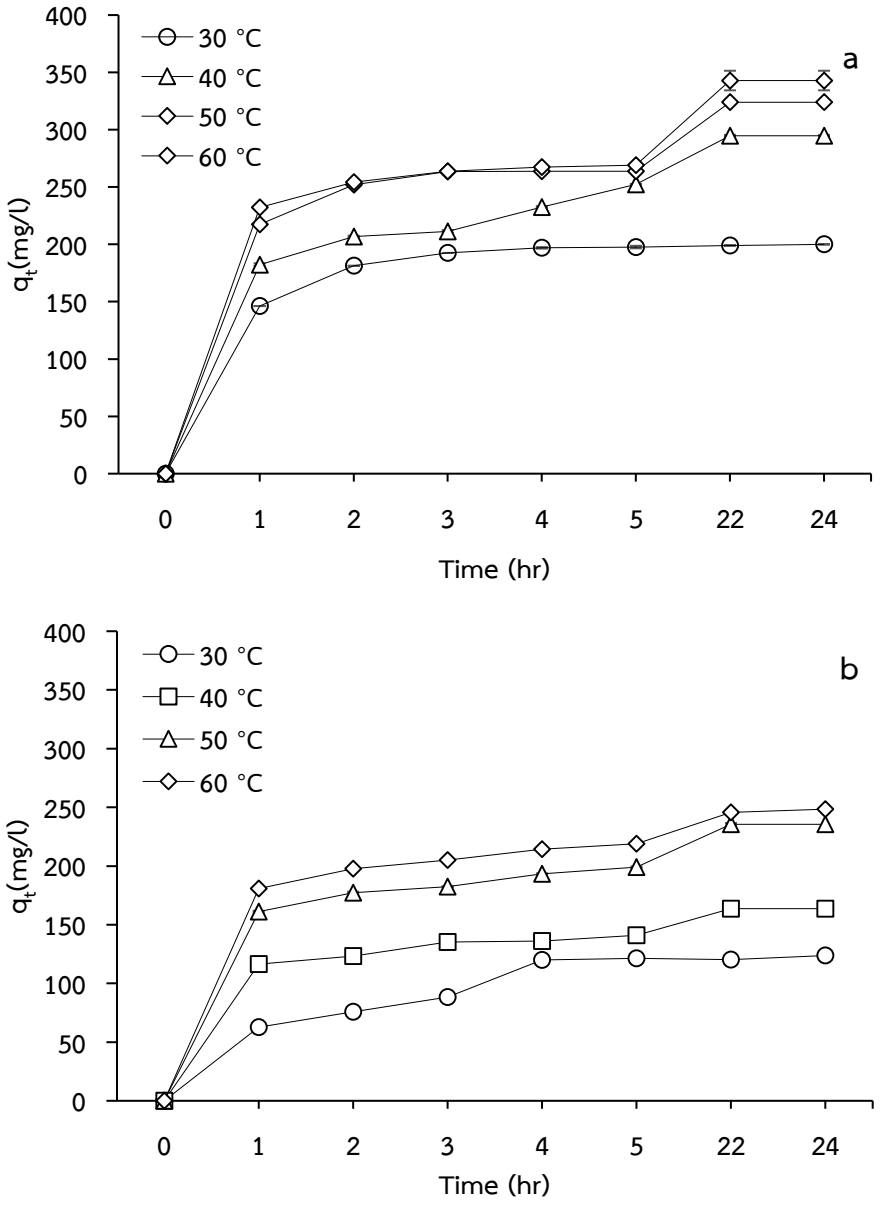
เปรียบเทียบกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสที่ความเข้มแสงในช่วง 1.273-2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM สามารถย่อยสลายสีย้อม MG เพิ่มขึ้นเท่ากับ 9.11, 17.60 และ 24.93 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM สามารถย่อยสลายสีย้อม MG เพิ่มขึ้นเท่ากับ 7.57, 13.20 และ 16.41 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ผลของความเข้มแสงพบว่าทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร สามารถย่อยสลายสีย้อม MG สูง

กว่าความเข้มแสง 1.273 และ 2.064 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร เนื่องจากที่ความเข้มแสงต่ำทำให้อิเล็กตรอนและโฮลจะเปิดรับแสงและจะแข่งขันกันทำให้เกิดการรวมตัวกันจึงทำให้ขัดขวางการเกิดอนุมูลอิสระที่ผิวของ TiO_2 ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลง (Yi-Hsuan Chiu et al., 2019) และเมื่อความเข้มแสงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้พลังงานในการกระตุ้น TiO_2 เพิ่มขึ้นทำให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลจำนวนมากส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระที่ผิวของ TiO_2 มากขึ้น ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมจึงเพิ่มสูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของจุฑาภรณ์ ชนะถาวร และคณะ (2012) พบว่าหลังจากได้รับแสงในเวลา 90 นาที ทำให้มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบี 42.10 และ 87.80 เปอร์เซ็นต์ เมื่อที่ความเข้มของหลอดไฟ 23 วัตต์/ตารางเมตร และ 114 วัตต์/ตารางเมตร ตามลำดับ และพบว่าความเข้มแสง 114 วัตต์/ตารางเมตร ให้ผลดีที่สุดในการลดสีย้อมโรดามีนบี ดังนั้นความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร คือทางเลือกให้เป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทดลองกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสในงานวิจัยนี้ (Ollis, D. F. et al., 1991)

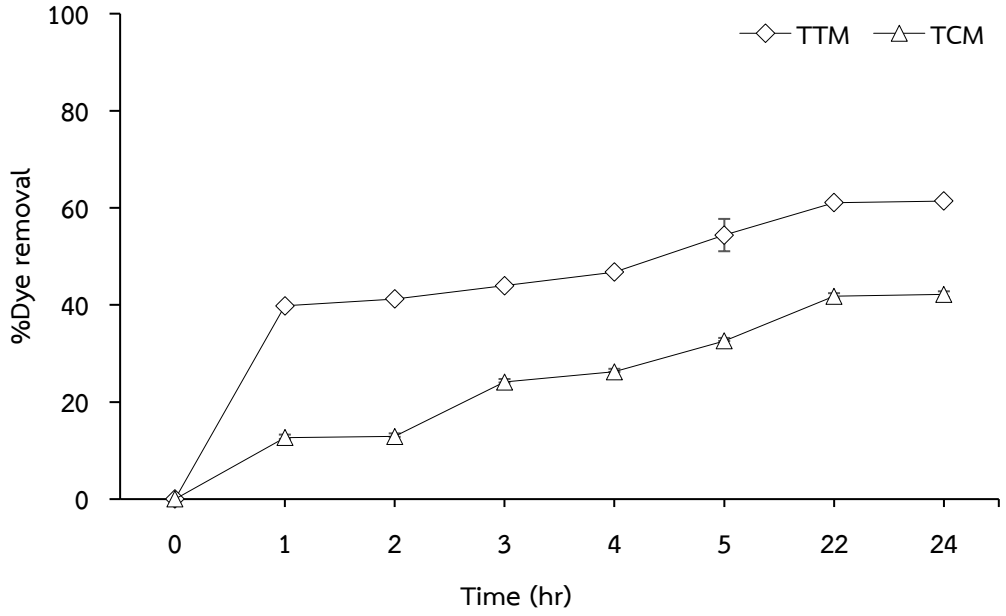
4.4.3 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์

4.4.3.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาสัมผัสต่อปริมาณการดูดซับ

ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาสัมผัสต่อปริมาณการดูดซับแสดงในภาพที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับเวลาสัมผัสพบว่าที่ทุกอุณหภูมิ ปริมาณการดูดซับสีย้อมเพิ่มขึ้นในช่วงแรกอย่างรวดเร็วเนื่องจากในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยายังมีพื้นที่ผิวว่างทำให้โมเลกุลของสีย้อมสามารถเข้าไปยึดเกาะได้ แต่เวลาผ่านไประยะหนึ่งปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นช้าลง เนื่องจากสีย้อมดูดซับที่พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ใกล้เต็มแล้วโมเลกุลสีย้อมจึงถ่ายโอนมวลเข้าไปภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีอัตราการดูดซับช้ากว่าอัตราการดูดซับที่พื้นผิวภายนอก และปริมาณการดูดซับเริ่มคงที่จะเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.14 ดังงานวิจัยของ Iqbal and Ashiq (2007) พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการดูดซับจะทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้น ในช่วงแรกการดูดซับเกิดเร็วมากเนื่องจาก Concentration gradient ในสารละลายสูงและที่ว่างบนผิวของตัวดูดซับยังคงมีมากทำให้ดูดซับสีย้อมได้มาก หลังจากนั้นการดูดซับจะลดลงจนเข้าสู่สภาวะสมดุล เพราะที่ว่างเหล่านั้นดูดซับสีย้อมไว้เต็มแล้ว (Yanan, D. et al., 2011; Fu, D.Z. et al., 2012; Ashish S.S et al., 2017)



ภาพที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับสีย้อมกับเวลาสัมผัสของน้ำสีสังเคราะห์ สีย้อม MG ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร และพีเอช 3.5 ±0.5

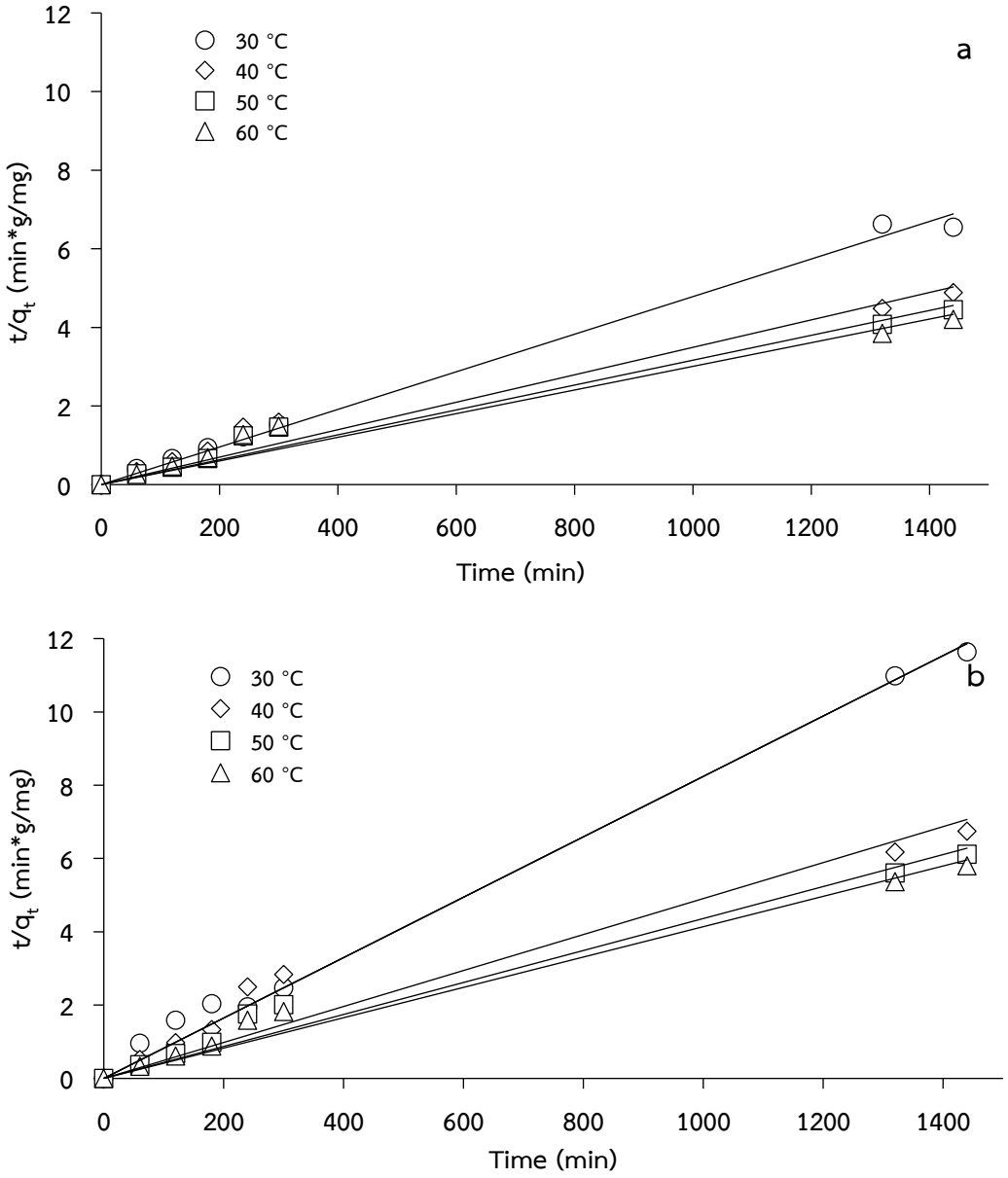


ภาพที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมกับเวลาสัมผัสของน้ำเสียสีย้อม MG ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5 ±0.5 ภายในสภาวะที่ไม่มีแสง

4.4.3.2 ผลการหาอันดับของปฏิกิริยาการดูดซับ

การศึกษาอันดับของปฏิกิริยาการดูดซับหากลไกของอัตราการดูดซับของสีย้อม MG โดยพิจารณาจากความสอดคล้องของข้อมูลการดูดซับกับแบบจำลองอัตราการดูดซับซึ่งแบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order model) (สมการ 2.14) จะบ่งบอกได้ว่าขั้นตอนการถ่ายโอนมวลของตัวดูดซับผ่านชั้นไหลรอบตัวดูดซับ (Boundary layer) เกิดขึ้นช้าที่สุด และแบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order model) (สมการ 2.16) จะบ่งบอกไว้ว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นได้ช้าที่สุด

เมื่อนำผลการทดลองมาพล็อตเชิงเส้นที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันดังภาพที่ 4.15 และพล็อตกับสมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม และสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ได้แสดงในตารางที่ 4.6 เมื่อพิจารณาจากค่า R^2 จะพบว่าอัตราการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM กับสมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียมมีค่า R^2 ต่ำกว่า 0.2361 และค่า q_e ที่คำนวณจากแบบจำลองไม่ใกล้เคียงกับค่า q_e ที่ได้จากการทดลองแต่อัตราการดูดซับมีความสอดคล้องกับสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียมโดยมีค่า R^2 ไม่น้อยกว่า 0.9987 และค่า q_e ที่คำนวณจากแบบจำลองใกล้เคียงกับค่า q_e ที่ได้จากการทดลองแสดงว่าอัตราการดูดซับของงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับสมการอัตราการดูดซับอันดับสองเทียมมากกว่าสมการอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม นอกจากนี้ตารางที่ 4.6 แสดงค่าคงที่อัตรา (k_2) ของการดูดซับสีย้อม MG ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มีค่ามากกว่าอุณหภูมิ 30, 40 และ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งงานวิจัยนี้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราการดูดซับที่เร็วกว่าโดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสองเทียมเท่ากับ 0.480 และ 0.149 กรัม/มิลลิกรัม*นาที



ภาพที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_t (min*g/mg) และt (min) แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) ของการดูดซับสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.6 พารามิเตอร์ของสมการอันดับหนึ่งเทียมและสมการอันดับสองเทียมของการดูดซับสีย้อม MG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

ชนิด	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		k_1 (1/นาที)	$q_{e,cal}$ (มิลลิกรัม/กรัม)	R^2	k_2 (กรัม/มิลลิกรัม X นาที)	$q_{e,cal}$ (มิลลิกรัม/กรัม)	R^2
TTM	30	0.0022	10.67	0.3043	0.248	212.77	0.9957
	40	0.0032	60.49	0.6971	0.058	303.03	0.9968
	50	0.0019	8.43	0.2361	0.078	333.33	0.9978
	60	0.0025	19.52	0.4865	0.480	357.14	0.9948
TCM	30	0.0026	24.35	0.4621	0.194	126.50	0.9973
	40	0.0011	168.19	0.916	0.039	227.27	0.9796
	50	0.0010	130.66	0.7515	0.087	243.90	0.9974
	60	0.0012	105.35	0.7406	0.149	250.00	0.9987

4.4.3.3 ผลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ

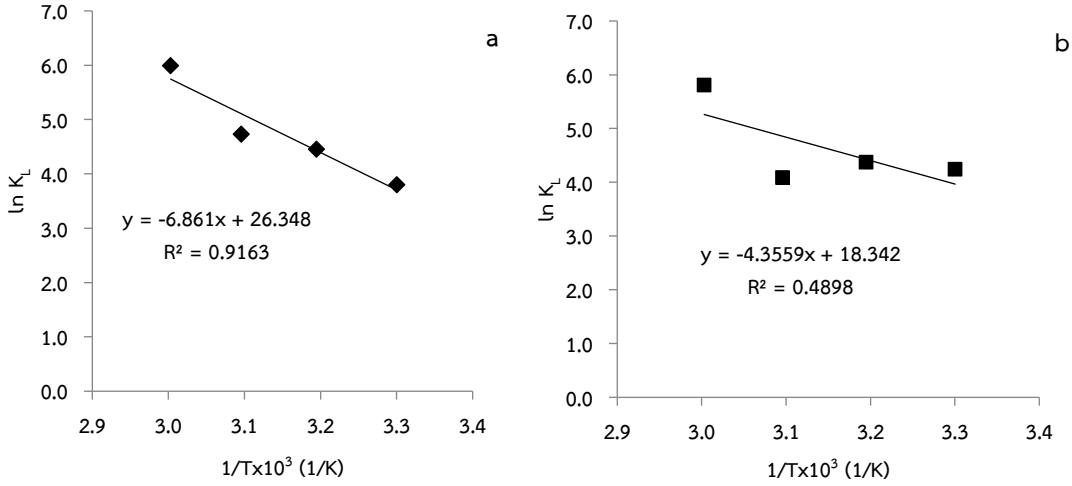
การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับโดยคำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ($\Delta_{ads}G^{\circ}$) จากสมการที่ 2.22 ในบทที่ 2 จากสมการการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน (Standard gibbs' free energy change equation) เพื่อศึกษาว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นสามารถเกิดขึ้นได้เองหรือไม่ และจะเกิดไปในทิศทางใด คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน ($\Delta_{ads}H^{\circ}$) จากสมการที่ 2.23 เพื่อหาปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้าออกจากระบบและคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมาตรฐาน ($\Delta_{ads}S^{\circ}$) ที่สมการ 2.23 (Gibbs-Helmholtz equation) เพื่อบ่งบอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบว่าเกิดไปในทิศทางใด

ตารางที่ 4.7 พลังงานอิสระมาตรฐานของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	TTM	TCM
	$\Delta_{ads}G^{\circ}$ (กิโลจูล/โมล)	$\Delta_{ads}G^{\circ}$ (กิโลจูล/โมล)
30	-9.58	-10.68
40	-11.60	-11.38
50	-12.71	-10.97
60	-16.59	-16.08

ในตารางที่ 4.7 พบว่า การดูดซับสีย้อม MG ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ในช่วงอุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส มีค่า $\Delta_{ads}G^{\circ}$ เป็นค่าลบทุกอุณหภูมิที่ทดสอบแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองในทิศทางไปข้างหน้า (Spontaneous) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่การดูดซับสีย้อม MG โดยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM (Zeinab M. et al., 2015) และการศึกษาการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ Calatropis gigantis bank carbon เป็นตัวดูดซับ (Baskaran P.K et al., 2011)

จากนั้นพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln K_L$ กับ 1/T สำหรับการดูดซับสีย้อม MG ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM แสดงดังภาพที่ 4.16 (R^2=0.9163, 0.4898) จากตารางที่ 4.8 พบว่าช่วงอุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส $\Delta_{ads}H^{\circ}$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีค่า $\Delta_{ads}H^{\circ}$ มีค่าเป็นบวก แสดงว่ากระบวนการดูดซับเป็นระบบดูดความร้อนและ $\Delta_{ads}S^{\circ}$ มีค่าเป็นบวก และมีค่าน้อยมากแสดงว่าหลังเสร็จสิ้นการดูดซับสีย้อมตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

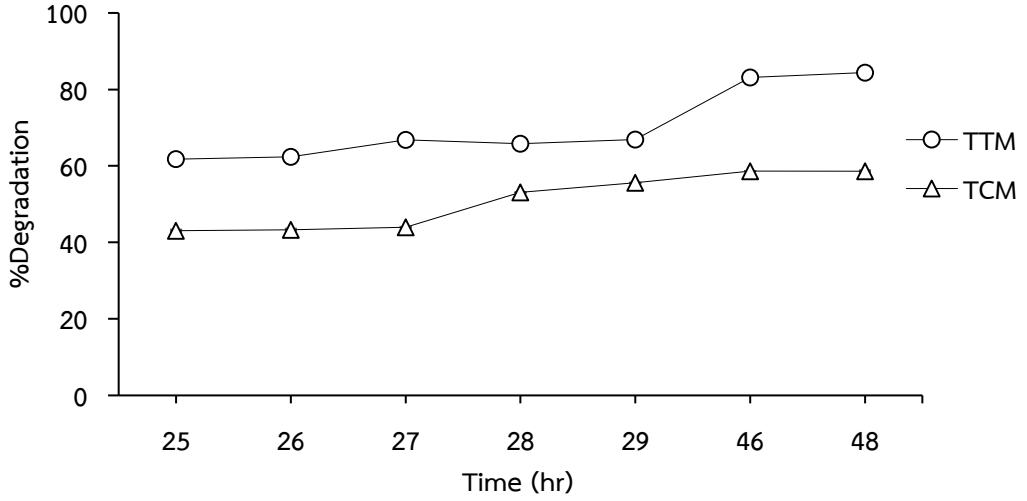


ภาพที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln K_L กับ 1/T การดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM

ตารางที่ 4.8 พารามิเตอร์ของเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	TTM		TCM	
	$\Delta_{ads}H^{\circ}$ (กิโลจูล/โมล)	$\Delta_{ads}S^{\circ}$ (จูล/โมล องศาเคลวิน)	$\Delta_{ads}H^{\circ}$ (กิโลจูล/โมล)	$\Delta_{ads}S^{\circ}$ (จูล/โมล องศาเคลวิน)
30-60	+57.35	+219.97	+36.21	+152.49

4.4.3.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาสัมผัสต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

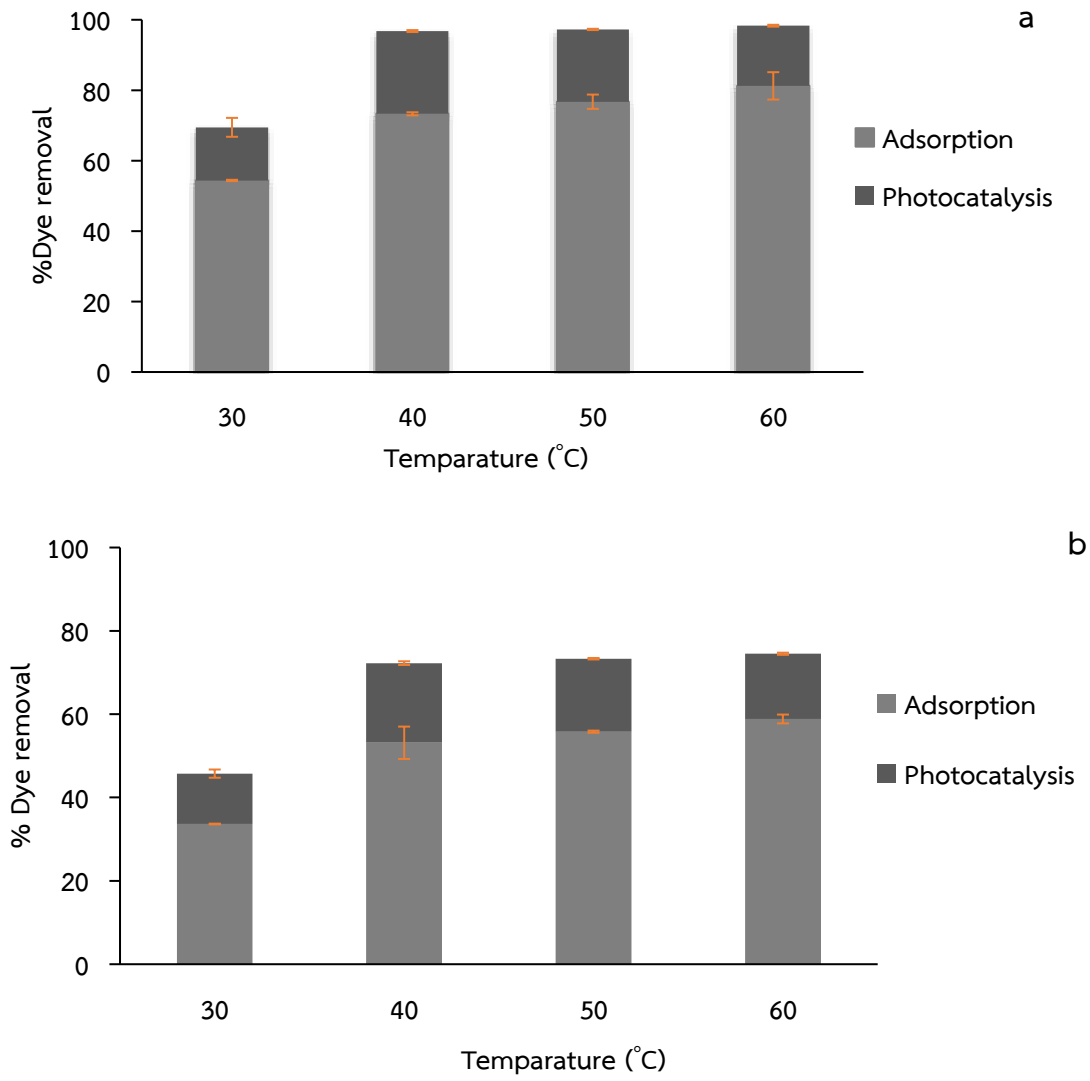


ภาพที่ 4.17 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของเวลาสัมผัสต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5 ±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

จากการศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ที่ได้รับแสงภายใต้แสง UVC ในช่วงเวลา 24 ชั่วโมง เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากเวลาเพิ่มขึ้นทำให้มีปริมาณของไฮดรอกซิลเรดิคอลเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (Oxidant) ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส และซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลแอนไอออน (Superoxide radical anions, O_2-) และเมื่อปริมาณของไฮดรอกซิลเรดิคอลเพิ่มขึ้น จึงเข้าทำปฏิกิริยากับกลุ่มธาตุที่เกาะอยู่บนโครโมฟอร์ของโครงสร้างสารละลายสีย้อม MG ได้มากขึ้นซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้ แสดงดังภาพที่ 4.17

4.4.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG

ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร แล้วนำไปฉายด้วยรังสียูวีซี (UVC) ที่มีความยาวคลื่นอยู่ที่ 254 นาโนเมตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.18



ภาพที่ 4.18 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร พีเอช 3.5±0.5 เวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

4.4.4.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการดูดซับ

จากการศึกษาอิทธิผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมภาพที่ 4.18 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซึ่งอาจเนื่องจากสมมติฐานคือ การดูดซับเป็นกระบวนการทางเคมี และการดูดซับเกิดปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้เปอร์เซ็นต์การดูดซับเพิ่มมากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการละลายของสีย้อม MG บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM โดยพบว่ามีประสิทธิภาพในการดูดซับในที่มืดเท่ากับ 54.39, 73.30, 76.75 และ 81.23 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ 33.59, 53.14, 55.80 และ 58.85 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับสีย้อม MG เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากโมเลกุลสีย้อมมีพลังงานจลน์เพิ่มสูงขึ้นและแพร่เข้าไปภายในรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ตรงตำแหน่งที่ว่างได้เร็วขึ้นนอกจากนั้นรูพรุนภายในตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีการขยายขนาดใหญ่ขึ้นเป็นผลทำให้การเพิ่มอุณหภูมิสีย้อมมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น

ซึ่งปริมาณการดูดซับกับเวลาสัมผัสพบว่าที่ทุกอุณหภูมิ ปริมาณการดูดซับสีย้อมเพิ่มขึ้น ในช่วงแรกอย่างรวดเร็ว เนื่องจากในช่วงแรกตัวดูดซับยังมีพื้นที่ผิวว่างทำให้โมเลกุลของสีย้อมสามารถเข้าไปยึดเกาะได้แต่เวลาผ่านไประยะหนึ่ง ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นช้าลง เนื่องจากสีย้อมดูดซับที่พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ใกล้เต็มแล้วโมเลกุลสีย้อมจึงถ่ายโอนมวลเข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับซึ่งมีอัตราการดูดซับช้ากว่าอัตราการดูดซับที่พื้นผิวภายนอก และปริมาณการดูดซับเริ่มคงที่จะเข้าสู่สมดุลภายในเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง

การศึกษาอิทธิผลของอุณหภูมิต่ออัตราการดูดซับพบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการดูดซับมีค่าแตกต่างกันที่อุณหภูมิของทั้งสองตัวดูดซับโดยจากการศึกษาครั้งนี้พบว่าตัวดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ที่อุณหภูมิ 30–60 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซึ่งอาจเนื่องจากสมมติฐานคือ การดูดซับเป็นกระบวนการทางเคมีและการดูดซับเกิดปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ความสามารถการดูดซับเพิ่มมากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการละลายของสีย้อม MG บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM อาจสูงขึ้นด้วย ซึ่งการดูดซับสีย้อมที่อุณหภูมิสูงสุดคือ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของอุณหภูมิต่อปริมาณการดูดซับ จากงานวิจัยอื่นที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการดูดซับสีย้อม MG ด้วยวัสดุนาโนคอมพอสิตและดินเหนียว (Venkateswarana V. et al., 2013) พบว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการดูดซับ ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยนี้

4.4.4.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

การศึกษากระบวนการโฟโตคะตะไลซีสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ดังภาพที่ 4.18 ซึ่งจากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส UVC ไม่มีผลต่อการสูงขึ้นของอุณหภูมิ จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสีย้อม MG เพิ่มขึ้นเท่ากับ 15.08, 23.49, 20.15 และ 17.08 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ 12.09, 19.11, 17.51 และ 15.64 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ตามลำดับ ซึ่งอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาการย่อยสลายแต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้จะพบว่ามีอัตราการย่อยสลายลดลงเนื่องจากแหล่งกำเนิดแสงก่อให้เกิดความร้อนภายในระบบเพิ่มมาก

ขึ้นซึ่งจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในการย่อยสลายได้น้อย (Loghman K. et al., 2011) เนื่องจากโดยทั่วไปในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสไม่ต้องการให้เดินระบบที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำจนเกินไป

4.4.4.3 พารามิเตอร์ของพลังงานกระตุ้น

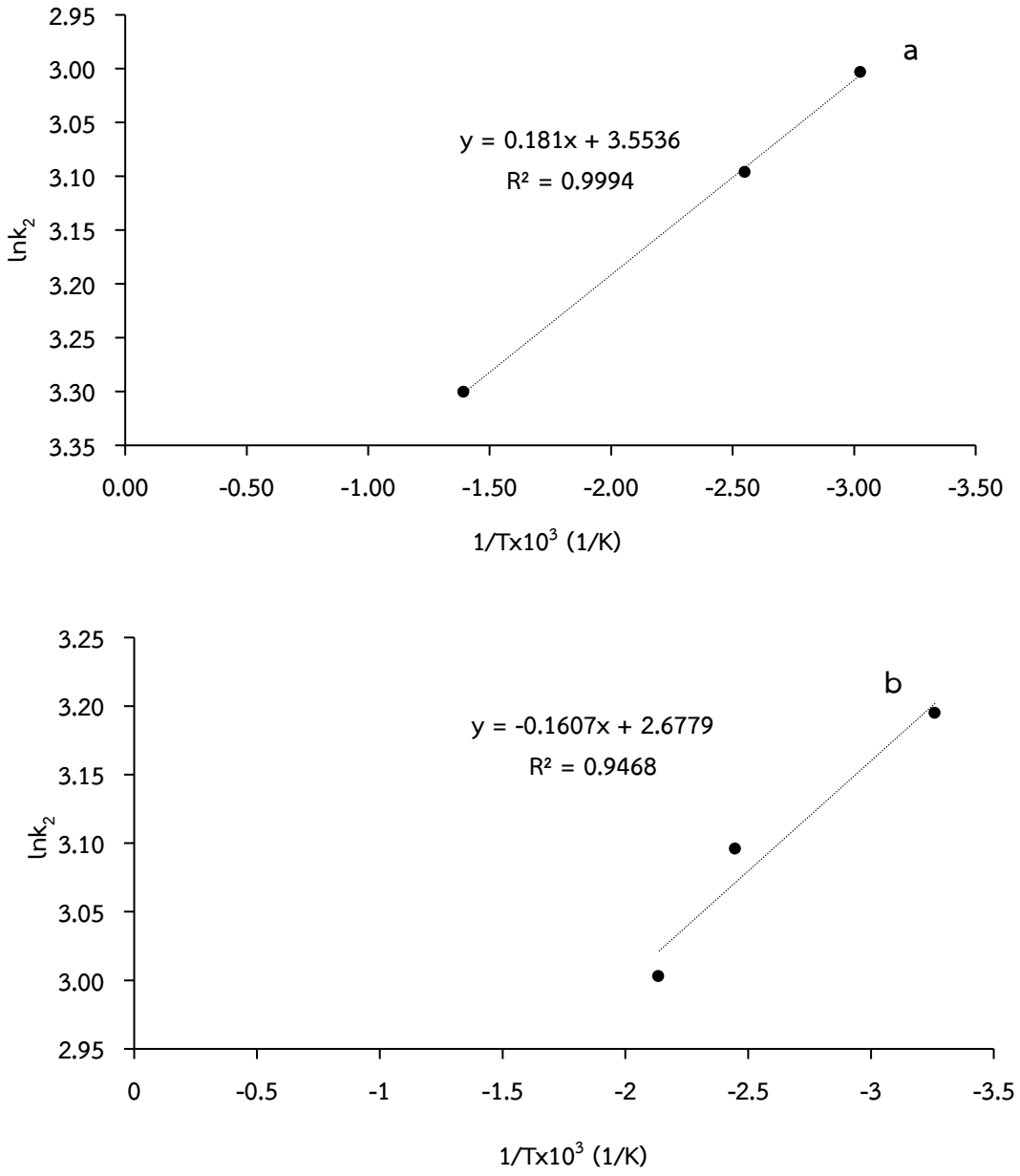
การศึกษาพารามิเตอร์ของพลังงานกระตุ้น (E_a) สามารถหาได้โดยการนำผลการทดลองไปพล็อตกับสมการ (Arrhenius) (Almeida et al., 2009) พลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) เป็นพลังงานต่ำที่สุดที่โมเลกุลของสารตั้งต้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ค่าพลังงานต่ำแสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดได้ง่ายพลังงานกระตุ้นสูงแสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดได้ยากซึ่งพลังงานกระตุ้นจะไม่เกี่ยวกับการดูดหรือคายความร้อนของปฏิกิริยาถ้าค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าอยู่ในช่วง 5-40 กิโลจูล/โมล แสดงว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ และถ้าค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าอยู่ในช่วง 40-800 กิโลจูล/โมล แสดงว่าเป็นการดูดซับทางเคมี (Mahir A. et al., 2008)

ตารางที่ 4.9 การศึกษาพารามิเตอร์ของพลังงานกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

สีย้อม	ชนิด	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	E_a กิโลจูล/โมล	R^2	อ้างอิง
MG	TTM	40-60	+1.5	0.9994	งานวิจัยนี้
	TCM	40-60	-1.34	0.9468	
	Alumina	25-40	+20.80	-	Aazza M.et al. (2017)
	AC Coconut fiber	30-50	3.80	0.999	Ikhazuangbe, P.M.O et al., (2017)

ค่าพารามิเตอร์ของพลังงานกระตุ้นแสดงไว้ในตารางที่ 4.9 พบว่า พลังงานกระตุ้นของการดูดซับสีย้อม MG ที่อุณหภูมิ 40-60 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เท่ากับ +1.50 กิโลจูล/โมล ตามลำดับ กระบวนการดูดซับของสีย้อม MG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM มีค่าน้อยกว่า 42 กิโลจูล/โมล ผลการวิจัยนี้เป็นผลการดูดซับทางกายภาพที่อุณหภูมิ 40-60 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เท่ากับ -1.34 กิโลจูล/โมล ผลการวิจัยนี้เป็นผลการดูดซับทางกายภาพ ค่าพลังงานที่ติดลบเนื่องมาจากอัตราการดูดซับลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 40-60 องศาเซลเซียส ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ชี้ให้เห็นพลังงานที่ต้องใช้เพื่อเอาชนะพลังงานกระตุ้น (E_a) มีค่าน้อยมาก เนื่องจากอุณหภูมิจะทำให้โอกาสในการชนกันของสีย้อมและ Active side ลดลง ค่าพลังงานกระตุ้นต่ำ (E_a<42 กิโลจูล/โมล) แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับอาจเกี่ยวข้องกับกระบวนการ Diffusion จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาหาค่าพลังงานกระตุ้นของสีย้อม MG ด้วยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ เช่น การใช้ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวในการดูดซับสีย้อม MG พบว่าค่าของพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 3.80 กิโลจูล/โมล เป็นกระบวนการดูดซับทางกายภาพ (Ikhazuangbe, P.M.O

et al., 2017) และลักษณะของกราฟจากสมการ Arrhenius แสดงไว้ภาพที่ 4.19 หาได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟระหว่าง $\ln K_2$ กับ 1/T

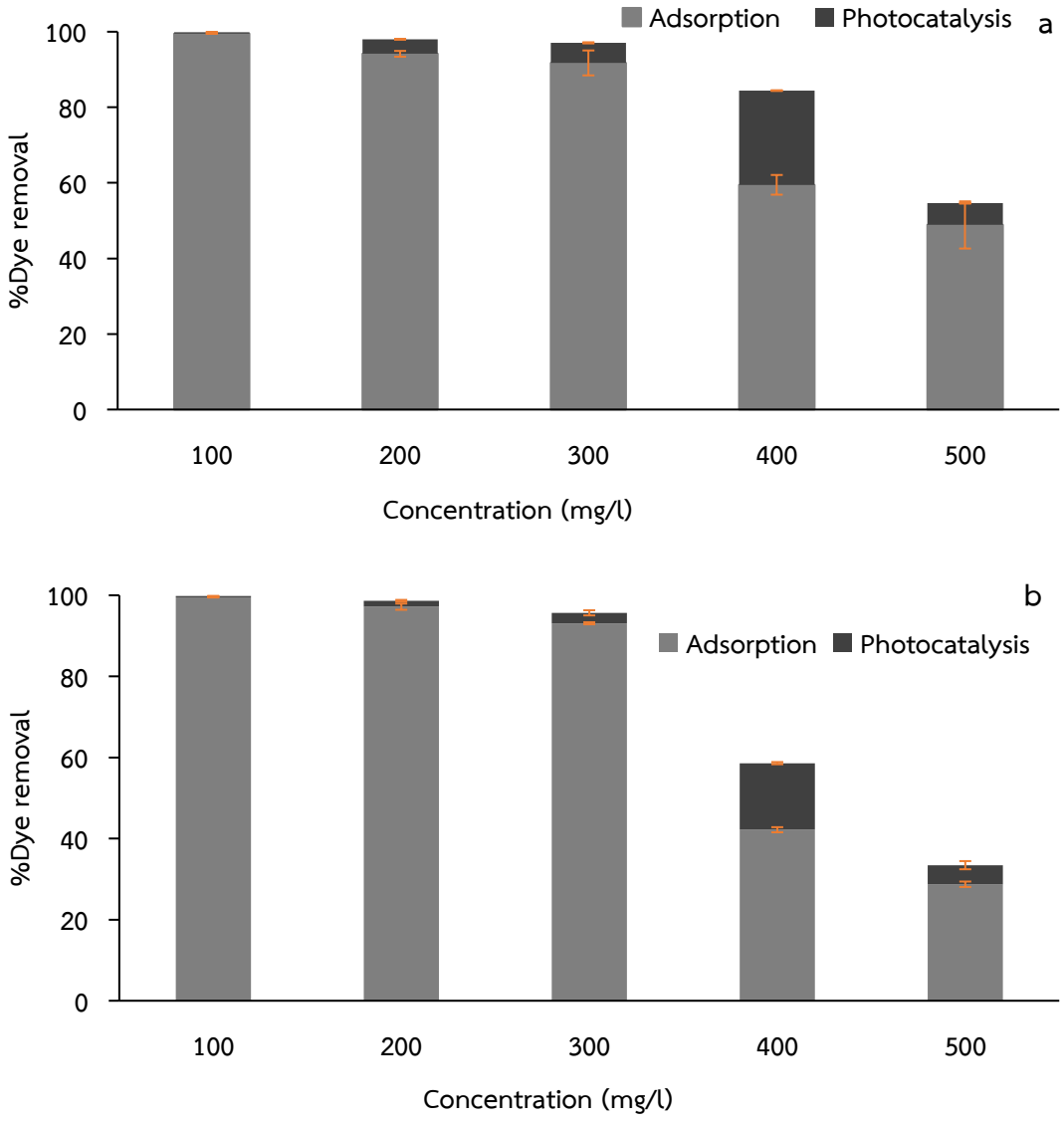


ภาพที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln K_2$ กับ 1/T การดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM

4.4.5 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม MG

4.4.5.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่อการดูดซับ

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



ภาพที่ 4.20 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน พีเอช 3.5±0.5 ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM

ประสิทธิภาพกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้นได้ผลการศึกษาดังภาพที่ 4.20 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมไม่เปลี่ยนแปลงในช่วงความเข้มข้นของสีย้อมเท่ากับ 100–300 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งชี้ให้เห็นว่าสีย้อมมีความเข้มข้นน้อยเกินไปเมื่อเทียบกับบริเวณเร่ง (Active site) ของตัวดูดซับจึงเกิดการดูดซับสีย้อมบนตัวดูดซับได้ทั้งหมด แต่เมื่อความเข้มข้นสีย้อมเพิ่มขึ้นเป็น 400 และ 500 มิลลิกรัม/ลิตร ประสิทธิภาพการกำจัดมีค่าลดลงโดยพบว่ามีการดูดซับในที่มืดของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM เท่ากับ 59.47 และ 48.46 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM เท่ากับ 42.17 และ 28.72 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ยังหลงเหลือความเข้มข้นของสีย้อม MG หลังการดูดซับ เพียงพอที่จะศึกษาการย่อยสลายสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moussvi และ khosravi (2011) ซึ่งอธิบายว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมในช่วงความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมสูงมีค่าลดลง เนื่องจากสัดส่วนของปริมาณสีย้อมต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับเพิ่มขึ้นจึงทำให้โมเลกุลสีย้อมไม่สามารถดูดซับบนตัวดูดซับได้ทั้งหมด และเหลือสีย้อมบางส่วนในสารละลาย ดังนั้นเปอร์เซ็นต์การกำจัดจึงมีแนวโน้มลดต่ำลง

4.4.5.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

เนื่องจากที่ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 100-300 มิลลิกรัม/ลิตร มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมได้ดีมาก จึงไม่เหลือความเข้มข้นสีย้อมที่จะศึกษาการย่อยสลายสีย้อม MG ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ในขณะที่ความเข้มข้น 400-500 มิลลิกรัม/ลิตร ยังหลงเหลือความเข้มข้นของสีย้อม MG หลังการดูดซับเพียงพอที่จะศึกษาการย่อยสลายสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ซึ่งสามารถย่อยสลายสีย้อมเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM เท่ากับ 25.00 และ 5.70 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM เท่ากับ 17.00 และ 4.71 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงสีย้อมมีสีเข้มขึ้นทำให้แสงส่องกระทบผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยลงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ได้รับพลังงานกระตุ้นน้อยลง มีผลทำให้ปริมาณของอนุมูลอิสระ (Free radical) น้อยลงจึงทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมมีค่าน้อยลงเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเพิ่มขึ้น (Gupta, V. et al., 2011; Zyoud, A. et al., 2011) แต่เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ที่ความเข้มข้น 400 และ 500 มิลลิกรัม/ลิตร ที่ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถย่อยสลายได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นเพราะตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีโดยปลดปล่อยประจุลบ (-) ออกมา ซึ่งประจุลบจะไปจับกับออกซิเจน (O_2) ในอากาศกลายเป็นซุปเปอร์ออกไซด์ (Super Oxide: O_2^-) ส่วนประจุบวก (+) ที่เหลืออยู่ก็จะไปดึงเอาประจุลบของน้ำ (H_2O) ในอากาศเพื่อให้ตัวเองกลับมาสมดุลเมื่อความเข้มข้นของสีย้อม MG เพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลของสีย้อมมีจำนวนมากขึ้นสำหรับการกระตุ้นและการถ่ายโอนพลังงาน อิเล็กตรอนต่อเนื่องและทำให้อัตราการย่อยสลายของสีย้อมเพิ่มขึ้น และอัตราการย่อยสลายลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมเนื่องจากสีย้อมอาจเริ่มทำหน้าที่เป็นตัวกรองภายในและจะทำให้ความเข้มแสงไม่เพียงพอที่จะเข้าถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงส่งผลให้เกิดการย่อยสลายลดลง (Kavita, A. et al., 2014)

4.4.5.2 ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) เป็นสมการที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุลกับความเข้มข้นของสีย้อมที่สภาวะสมดุล สมการที่นิยมใช้คือ ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) ซึ่งการดูดซับเป็นแบบพื้นผิวชั้นเดียวไม่มีการซ้อนทับกัน (Monolayer adsorbed model) พื้นที่ว่างบนผิวของของตัวดูดซับจับกับโมเลกุลได้เพียง 1 โมเลกุล (Indra, D. et al., 2005) และอีกแบบหนึ่งคือ ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดิช (Freundlich adsorption isotherm) ซึ่งอธิบายกระบวนการดูดซับแบบพื้นผิวหลายชั้น (Heterogeneous surface) เมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มขึ้น การดูดซับจะเพิ่มขึ้นแบบไม่จำกัด (Voudrias E. et al., 2001)

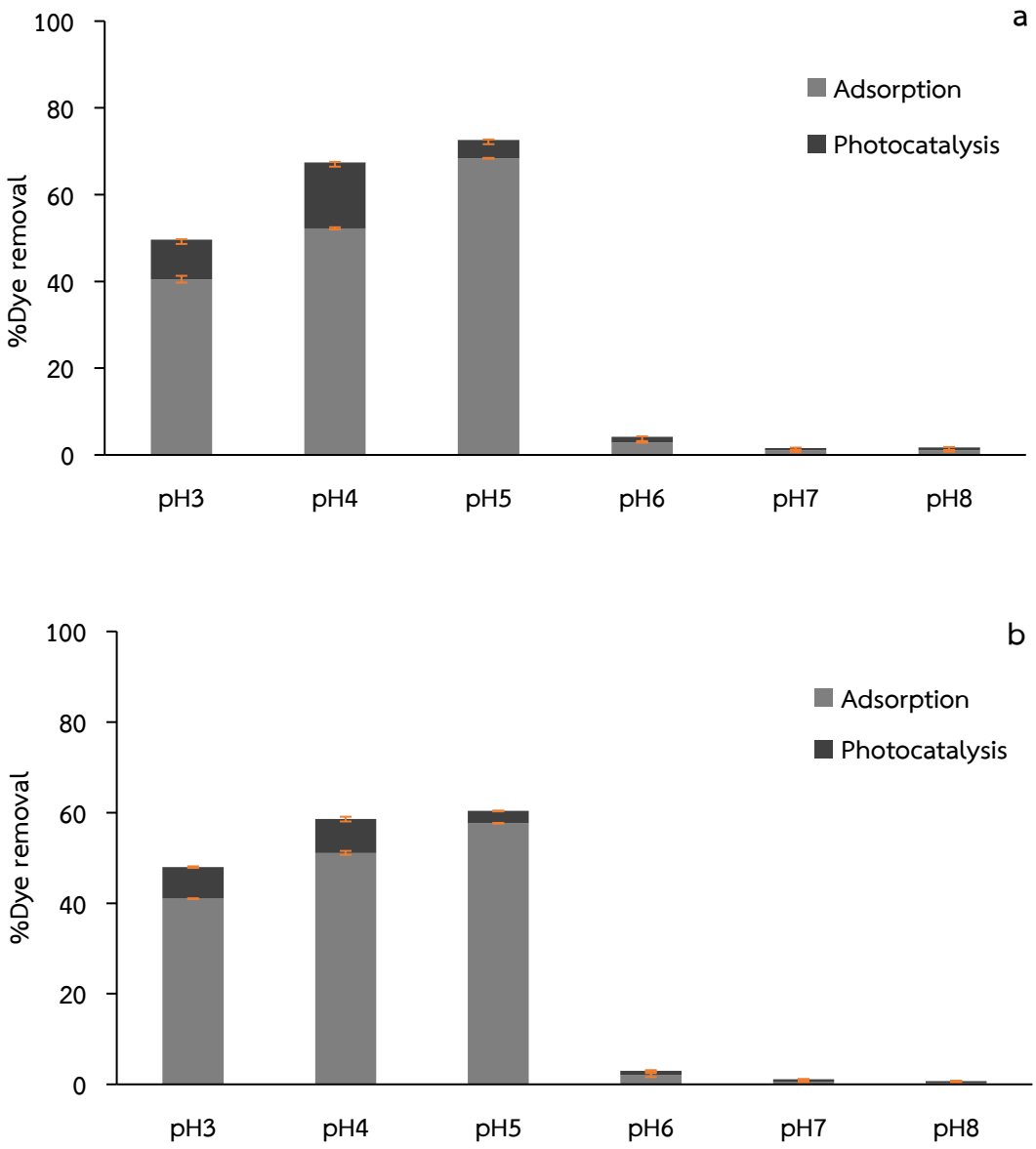
ตารางที่ 4.10 พารามิเตอร์ของไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ และแบบฟรุนดิช

ชนิด	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์			ไอโซเทอมแบบฟรุนดิช		
		q_m (มิลลิกรัม/กรัม)	K_L (มิลลิกรัม/กรัม)	R^2	K_F (ลิตร/กรัม)	n	R^2
TTM	30	227.27	44.84	0.9931	105.00	6.78	0.9134
	40	312.50	86.21	0.9990	122.21	5.52	0.9020
	50	322.58	113.64	0.9951	184.29	9.82	0.8917
	60	370.37	400.00	0.9993	176.97	7.35	0.6314
TCM	30	135.14	69.44	0.9937	93.58	14.53	0.8473
	40	232.56	79.37	0.9972	113.66	7.04	0.7610
	50	238.10	59.52	0.9975	153.00	12.45	0.9292
	60	243.90	333.33	0.9985	191.82	21.46	0.1262

ค่า R^2 และค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ได้จากการนำผลการทดลองการดูดซับมาพล็อตกับสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์และฟรุนดิช แสดงไว้ในตารางที่ 4.10 ความสอดคล้องของข้อมูลการทดลองกับสมการดูดซับแบบแลงเมียร์พิจารณาจากค่า R^2 พบว่าผลการทดลองมีความสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่าไอโซเทอมแบบฟรุนดิช แสดงว่าพื้นผิวตัวดูดซับมีลักษณะเป็น Homogeneous และมีตำแหน่งการดูดซับที่แน่นอนโดยกระบวนการดูดซับจะเกิดบนพื้นผิวตัวดูดซับเพียงชั้นเดียว

4.4.6 อิทธิพลของค่าพีเอชเริ่มต้นของสารละลาย

4.4.6.1 อิทธิพลของค่าพีเอชต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม



ภาพที่ 4.21 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ที่พีเอชแตกต่างกัน

การศึกษาอิทธิพลค่าพีเอชต่อกระบวนการดูดซับสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นจากพีเอช 3 - 5 เปอร์เซ็นต์ การดูดซับสูงสุดเกิดขึ้นที่พีเอช 5 แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มค่าพีเอช จะทำให้ปริมาณของโปรตรอน (H^+) ในสารละลายลดลง จึงทำให้มีโปรตรอนซึ่งจะแข่งขันกับสีประจุบวก MG ในการครอบครอง Active site น้อยลง จึงทำให้ MG ครอบครอง Active site ได้มากขึ้น เมื่อค่าพีเอชสูงกว่า 5 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ ศรีภัทรา โสภาสิน (2556) พบว่าที่ค่าพีเอชสูงกว่า 5 สีย้อม MG เกิดการแตกตัว (Dissociation) กลายเป็น Zwitterion ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีทั้งประจุและประจุลบจึงทำให้เกิดการรวมตัวกันเองของโมเลกุลสีย้อมกลายเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น และมีประจุสุทธิเป็นศูนย์จึงทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลง และลดลงอย่างมากเมื่อค่าพีเอชอยู่ในช่วง 6 - 8 ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ซึ่งจะเข้าไปยึดเหนี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันที่มีประจุบวกของสีย้อม MG ทำให้สีย้อมเป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ (Neutral solute) จึงไม่สามารถเข้าไปครอบครอง Active site ที่มีประจุได้ลักษณะเช่นนี้ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมลดลงและมีค่าเป็น 0 เปอร์เซ็นต์ ที่ค่าพีเอช 8 และผลการศึกษากระบวนการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าที่พีเอช 3, 4 และ 5 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีประสิทธิภาพในการดูดซับในที่มืดเท่ากับ 40.50, 52.21 และ 68.37 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา TCM มีประสิทธิภาพในการดูดซับในที่มืดเท่ากับ 40.99, 51.10 และ 57.64 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.21

4.4.6.2 อิทธิพลของค่าพีเอช ต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

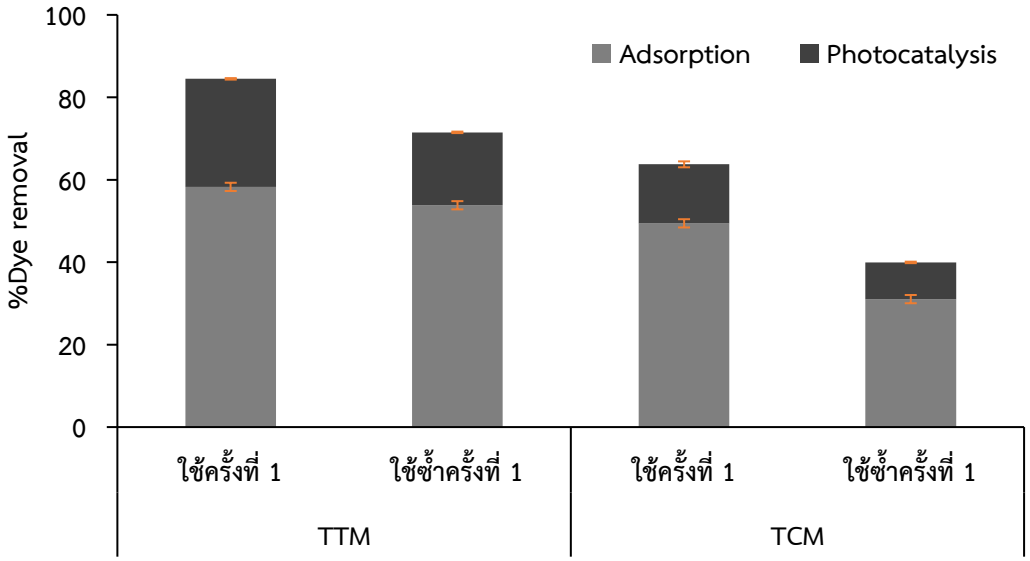
การศึกษากระบวนการโฟโตคะตะไลซีสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ด้วยความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ฉายด้วยรังสียูวีซีที่มีความยาวคลื่นอยู่ที่ 254 นาโนเมตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าที่พีเอช 3, 4 และ 5 ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM สามารถย่อยสลายได้เพิ่มขึ้น 9.12, 15.22 และ 4.25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ TCM สามารถย่อยสลายได้ 6.96, 7.45 และ 2.27 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งพีเอชที่เหมาะสมในการทดลองคือพีเอช 4 ซึ่งอธิบายได้บนพื้นฐานที่ว่าเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้นมีความน่าจะเป็นมากขึ้นสำหรับการเกิดไฮดอกซิลเรดิคอล ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนไอออน (H^+) และโฮล (h^+) ในแถบวาเลนซ์แบนของเซมิคอนดักเตอร์ด้วยการก่อตัวอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นอัตราการสลายตัวของสีย้อมจะเพิ่มขึ้น แต่เมื่อสูงกว่าพีเอช 5 พบว่าอัตราการสลายสีย้อม MG ลดลงอาจเป็นเพราะสีย้อมไม่ได้อยู่ในรูปแบบประจุบวกเปลี่ยนเป็นรูปแบบที่เป็นกลางซึ่งไม่สนใจต่อเซมิคอนดักเตอร์ประจุลบเนื่องจากมีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนและเกิดแรงผลักระหว่างสีย้อมและเซมิคอนดักเตอร์ประจุลบจะเพิ่มขึ้นเป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงอ้างอิงจากงานวิจัยของ Kavita A. et al. (2014) แสดงดังภาพที่ 4.21

4.5 การศึกษาการคายซับและการนำมาใช้ซ้ำ

ตารางที่ 4.11 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการคายซับสีย้อม MG ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM

ชนิดสารละลาย	TTM (เปอร์เซ็นต์)	TCM (เปอร์เซ็นต์)
น้ำกลั่น	8.08	4.07
กรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์	37.34	27.98
โซเดียมไฮดรอกไซต์ 0.1 โมลาร์	34.79	24.61
อะซิโตไนไตรล์ 60 (%V/V)	60.43	55.53

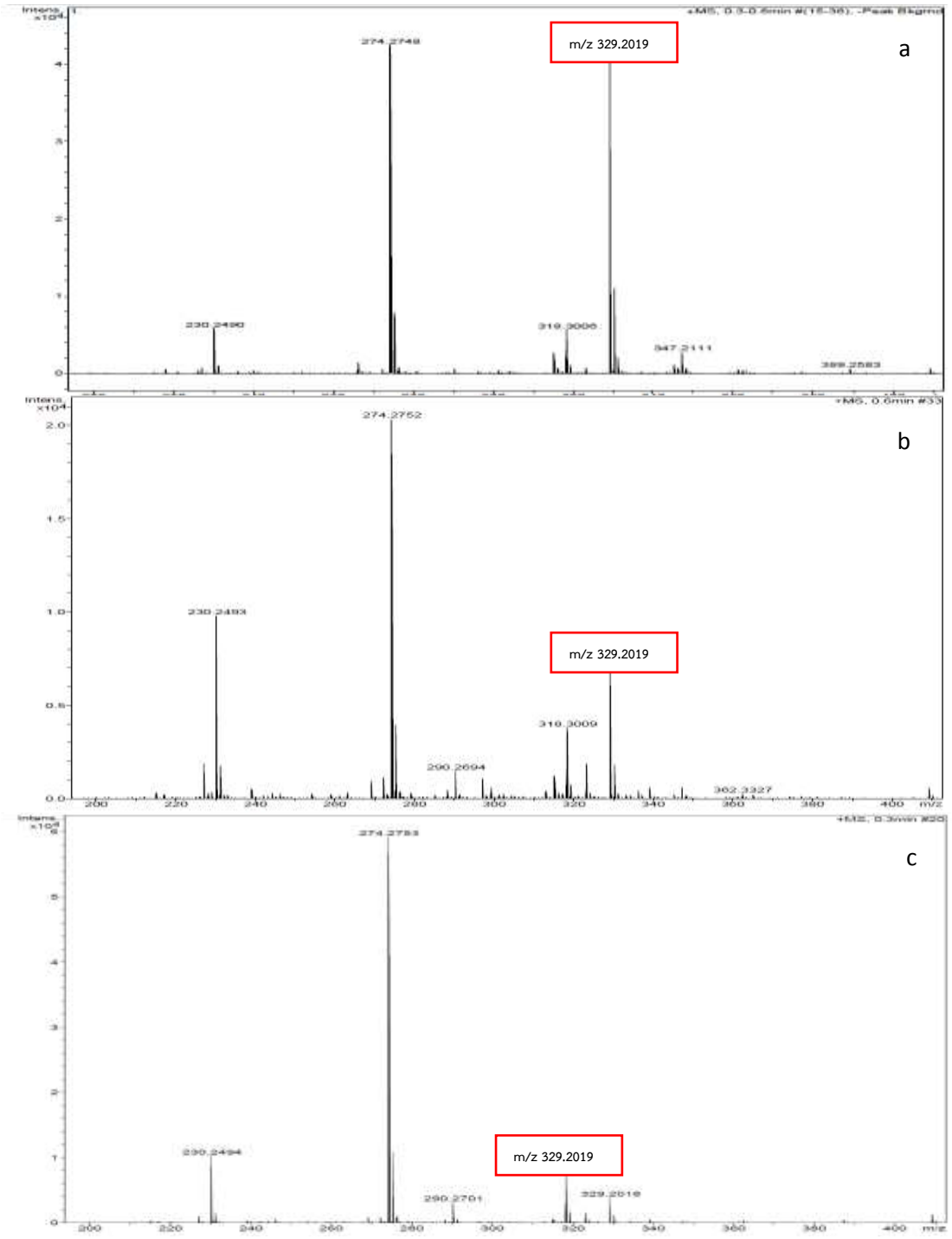
พฤติกรรมการคายซับของสีย้อม MG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.11 พบว่า น้ำกลั่น กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซต์เกิดการคายซับได้น้อย แต่เมื่อใช้อะซิโตไนไตรล์ทำให้เกิดการคายซับเพิ่มขึ้นเป็น 60.43 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ 55.53 เปอร์เซ็นต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM จากการทดลองข้างต้นพบว่าเมื่อใช้น้ำ เบส และกรด เป็นตัวทำละลาย ซึ่งตัวทำละลายเหล่านี้ไม่สามารถทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับได้แต่สารละลายอะซิโตไนไตรล์ สามารถทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ เนื่องจากอะซิโตไนไตร์ล (CH_3CN) เป็นตัวทำละลายมีขั้วสูง และสามารถเข้าไปดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกันกับสีย้อม MG ดังนั้นจึงนำตัวเร่งที่คายซับด้วยใช้อะซิโตไนไตรล์ไปทำการทดลองซ้ำในกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสต่อไป



ภาพที่ 4.22 ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ในการใช้ซ้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TTM และ (b) TCM ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อม 400 มิลลิกรัม/ลิตร เวลา 24 ชั่วโมง อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้แสง UVC ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร

การนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ได้โดยนำไปทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสในการฉายรังสี 24 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม 400 มิลลิกรัม/ลิตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสเมื่อเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ในการใช้ซ้ำครั้งที่ 1 มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยการดูดซับเหลือ 53.81 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 4.45 เปอร์เซ็นต์) และประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสเหลือ 71.50 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 12.97 เปอร์เซ็นต์) และตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ในการใช้ซ้ำครั้งที่ 1 มีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมด้วยการดูดซับเหลือ 31.40 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 18.38 เปอร์เซ็นต์) และประสิทธิภาพการกำจัดด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสเหลือ 39.94 เปอร์เซ็นต์ (ลดลง 23.73 เปอร์เซ็นต์) ดังภาพที่ 4.22 ซึ่งการนำตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM กลับมาใช้ซ้ำแล้วมีประสิทธิภาพการกำจัดด้วยการดูดซับร่วมกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสลดลง ดังนั้นอะซิโตไนไตร์ลจึงสามารถชะละลายสีย้อม MG ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM บางส่วนให้หลุดออกมาได้จึงทำให้การนำกลับมาใช้ซ้ำครั้งที่ 2 ได้

4.6 การศึกษากลไกการย่อยสลายโครงสร้างทางเคมีของสีย้อม MG



ภาพที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์ LC- MS (a) สีย้อม MG ก่อนบำบัด (b) สีย้อม MG ที่ผ่านกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM (c) สีย้อม MG ที่ผ่านกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM

การวิเคราะห์ด้วย LC-MS (Thermo LCQ Advantages QuestLCQ Duo) ใช้คอลัมน์ Beta Basic-C18 HPLC (150 มิลลิเมตร × 2.1 มิลลิเมตร i.d, 5 ไมโครเมตร) เกรเดียนต์โมบายเฟส คือ อะซิโตนไนไตรล์/ น้ำ (50 : 50 โดยปริมาตร) ปริมาตร 10 ไมโครลิตร LCMS เป็นเทคนิคที่ควบคู่กันระหว่างการแยกสารด้วยลิควิดโคร มาโทกราฟี (LC) โดยใช้หลักการแยกตามคุณสมบัติทางเคมีของสารแต่ละชนิด จากนั้นนำมาแสดงผลของโครงสร้างที่อยู่ในตัวอย่างในรูปของพีค (Peak) ของมวลสารนั้น ๆ แสดงถึงความเข้มข้นที่ลดลง และเปลี่ยนเป็นสารชนิดอื่น ๆ แสดงได้ดังภาพที่ 4.23a สีย้อมก่อนกำจัดและหลังกำจัดดังภาพที่ 4.23 (b,c) พบว่า m/z=329 มวลของสารตั้งต้นมีความเข้มข้นของสารลดลงแสดงดังค่า Intensity (Kalithasan N. et al., 2011) ซึ่งในงานวิจัยนี้แสดงดังภาพที่ 4.23b และ c โครงสร้างสีย้อมหลังการบำบัดบ่งชี้ว่ากระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม MG มากขึ้นจากผลการทดลองนั้นจะสามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยาการย่อยสีย้อม MG สามารถแบ่งได้เป็น 3 ส่วนโดยกระบวนการแรก และ สองเป็นการย่อยสลายสีย้อม MG ให้เป็นสารอย่างอื่น และในกระบวนการที่สามเป็นการเปลี่ยนรูปไปเป็นลูโคมาลาไคท์กรีนจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายซึ่งแสดงในตารางที่ 4.13 โดยเปรียบเทียบมวลโมเลกุลของสารมาตรฐานกับโมเลกุลของสีย้อมที่จากการวิเคราะห์ LC-MS แล้วนำมาแสดงเส้นทางการย่อยสลายดังภาพที่ 4.24, 4.25, 4.26

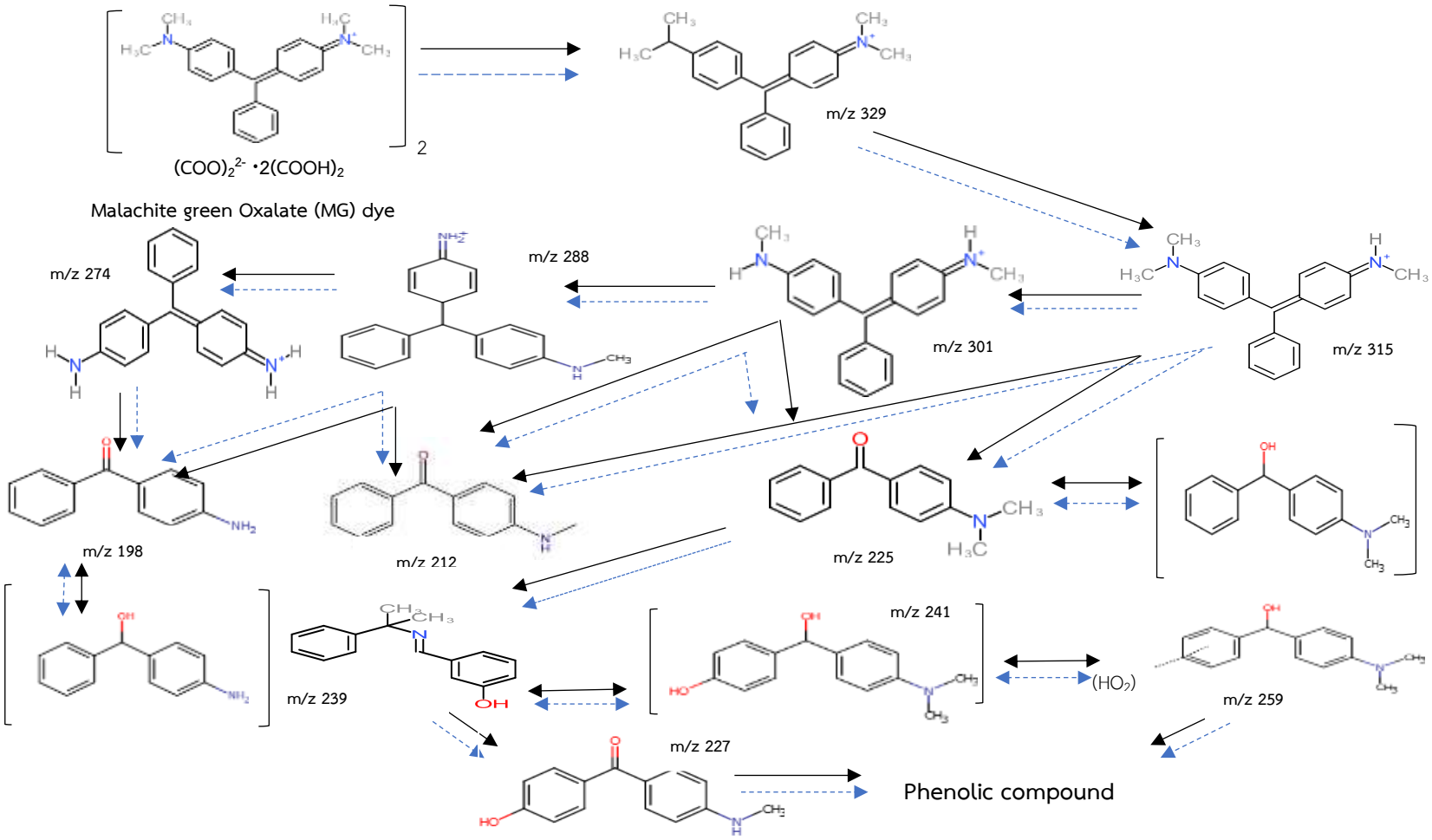
ตารางที่ 4.12 การเปรียบเทียบมวลโมเลกุลของสารมาตรฐานกับโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นระหว่างการสลายสีย้อมวิเคราะห์ด้วยเครื่อง LC-MS

สารประกอบ	มวลโมเลกุล (Mw)	สูตร (Formula)	Experimental mass (m/z) TTM	Experimental mass (m/z) TCM	Calculated mass (m/z)	ppm Error TTM	ppm Error TCM	โครงสร้าง (Tentative structure)
1	329	$C_{23}H_{25}N_2$	329.2018	329.2018	329.2017	3.038E-07	3.038E-07	MG
2	315	$C_{22}H_{23}N_2$	315.1832	315.1806	315.1855	-7.297E-06	-1.555E-05	MG-CH_2
3	301	$C_{21}H_{21}\ N_2$	301.1620	301.1518	301.1699	-2.623E-05	-6.010E-05	MG-2(CH_2)
4	301	$C_{21}H_{21}N_2$	302.2592	302.2756	301.1699	3.617E-03	3.671E-03	MG-2(CH_2)
5	287	$C_{20}H_{19}N$	288.2553	288.2553	287.1542	3.835E-03	3.835E-03	MG-3(CH_2)
6	273	$C_{19}H_{17}N_2$	274.2752	274.2753	273.1386	4.161E-03	4.162E-03	MG-4(CH_2)
7	258	$C_{15}H_{18}NO_3$	259.0649	259.0654	260.1281	-4.087E-03	-4.085E-03	MG−4CH_2 −NH
8	331	$C_{22}H_{23}N_2O$	331.2039	331.2090	331.1806	7.035E-05	8.575E-05	MGCH_2+OH
9	347	$C_{22}H_{23}N_2O_2$	347.2108	347.2129	347.1754	1.020E-04	1.080E-04	MGCH_2+2OH
10	317	$C_{21}H_{21}N_2O$	318.3009	318.3009	317.1648	3.582E-03	3.582E-03	MG-2(CH_2)+OH
11	361	$C_{23}H_{25}N_2O_2$	362.3287	362.3282	361.1910	3.150E-03	3.148E-03	MG+2OH
12	347	$C_{22}H_{23}N_2O_2$	347.2073	347.2129	347.1754	9.188E-05	1.080E-04	MG-CH_2+2OH
13	363	$C_{22}H_{23}N_2O_3$	362.3287	362.3282	363.1703	-2.317E-03	-2.319E-03	MG-CH_2+3OH
14	317	$C_{22}H_{25}N_2$	317.1595	316.1814	317.2012	-1.315E-04	-3.215E-03	MG + OH−2CH2
15	320	$C_{20}H_{18}NO_3$	319.3065	319.3065	320.1281	-2.566E-03	-2.566E-03	MG-N-3(CH_2)+3OH
16	306	$C_{19}H_{16}NO_3$	306.2609	306.2609	306.1124	4.851E-04	4.851E-04	MG-N-4(CH_2)+3OH
17	330	$C_{23}H_{27}N_2$	330.2061	330.2061	331.2168	-3.051E-03	-3.051E-03	LMG
18	316	$C_{22}H_{25}N_2$	316.1870	316.1870	317.2012	-3.197E-03	-3.197E-03	LMG-CH_2

ตารางที่ 4.12 การเปรียบเทียบมวลโมเลกุลของสารมาตรฐานกับโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นระหว่างการสลายสีย้อมวิเคราะห์ด้วยเครื่อง LC-MS (ต่อ)

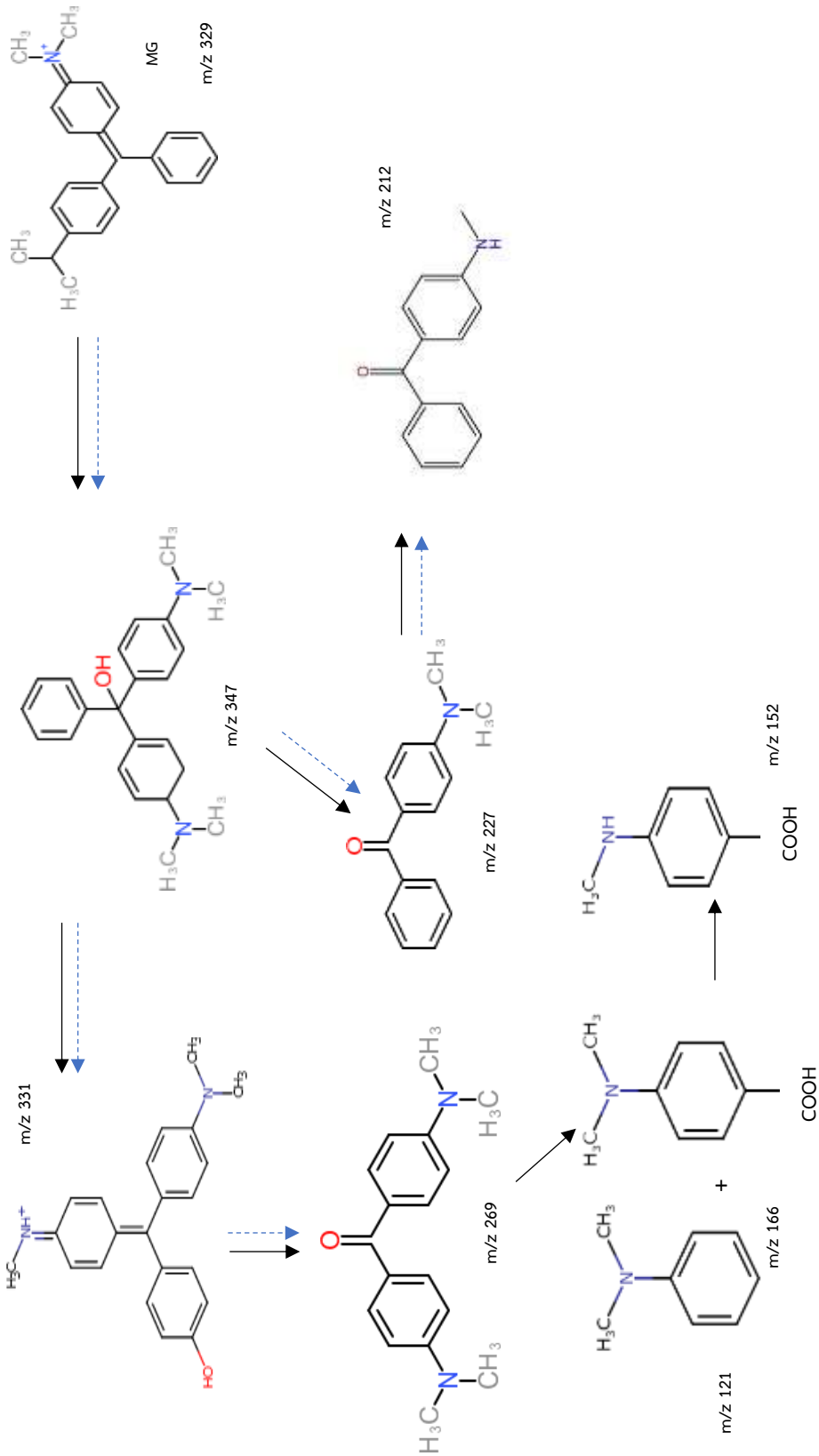
สารประกอบ	มวลโมเลกุล (Mw)	สูตร (Formula)	Experimental mass (m/z) TTM	Experimental mass (m/z) TCM	Calculated mass (m/z)	ppm Error TTM	ppm Error TCM	โครงสร้าง (Tentative structure)
19	362	$C_{23}H_{27}N_2O_2$	362.3327	362.3294	363.2067	-2.406E-03	-2.415E-03	LMG+2OH
20	225	$C_{15}H_{16}NO$	225.1037	225.1047	226.1226	-4.506E-03	-4.502E-03	BPD-4-dimethy lamino benzophenone
21	227	$C_{14}H_{14}NO_2$	227.1049	227.1051	228.1019	-4.371E-03	-4.370E-03	BPD-CH_2+OH
22	239	$C_{15}H_{14}NO_2$	239.0861	239.0915	240.1019	-4.231E-03	-4.208E-03	BPD-2H+O
23	259	$C_{15}H_{18}NO_3$	259.0654	259.0649	260.1281	-4.085E-03	-4.087E-03	DPMD+2OH
24	212	$C_{14}H_{13}NO$	212.1064	213.0861	212.1070	-2.829E-06	4.616E-03	4-Methylamino) benzophenone
25	121	$C_8H_{11}N$	121.0433	211.0944	121.1800	-1.128E-03	7.420E-01	N, N-dimethylaniline
26	269	$[(CH_3)2NC_6H_4]2CO$	269.1357	269.1345	269.1033	1.204E-04	1.159E-04	carbonyl of Michler's ketone
27	197	$C_{13}H_{12}NO$	198.0837	198.0835	198.0918	-4.089E-05	-4.190E-05	BPD-2(CH_2)
28	241	$C_{15}H_{16}NO_2$	242.1114	242.1065	242.1175	-2.519E-05	-4.543E-05	BPD+OH
29	166	$C_8H_9NO_2$	167.1036	-	166.1236	0.98	-	4-methylamino benzoic acid
30	152	$C_{12}H_8$	152.9561	-	152.0700	0.8861	-	4-MBAc

ที่มา: Chen C.C. et al. (2007); Leonidas P. et al., (2008); Li Y. et al. (2015); Yongming Ju et al. (2008)



ภาพที่ 4.24 เส้นทางการย่อยสลายสีย้อม MG กลุ่มที่ 1 ที่เชื่อมต่อด้วยลูกศร ⟶ = TTM และ ⇢ = TCM

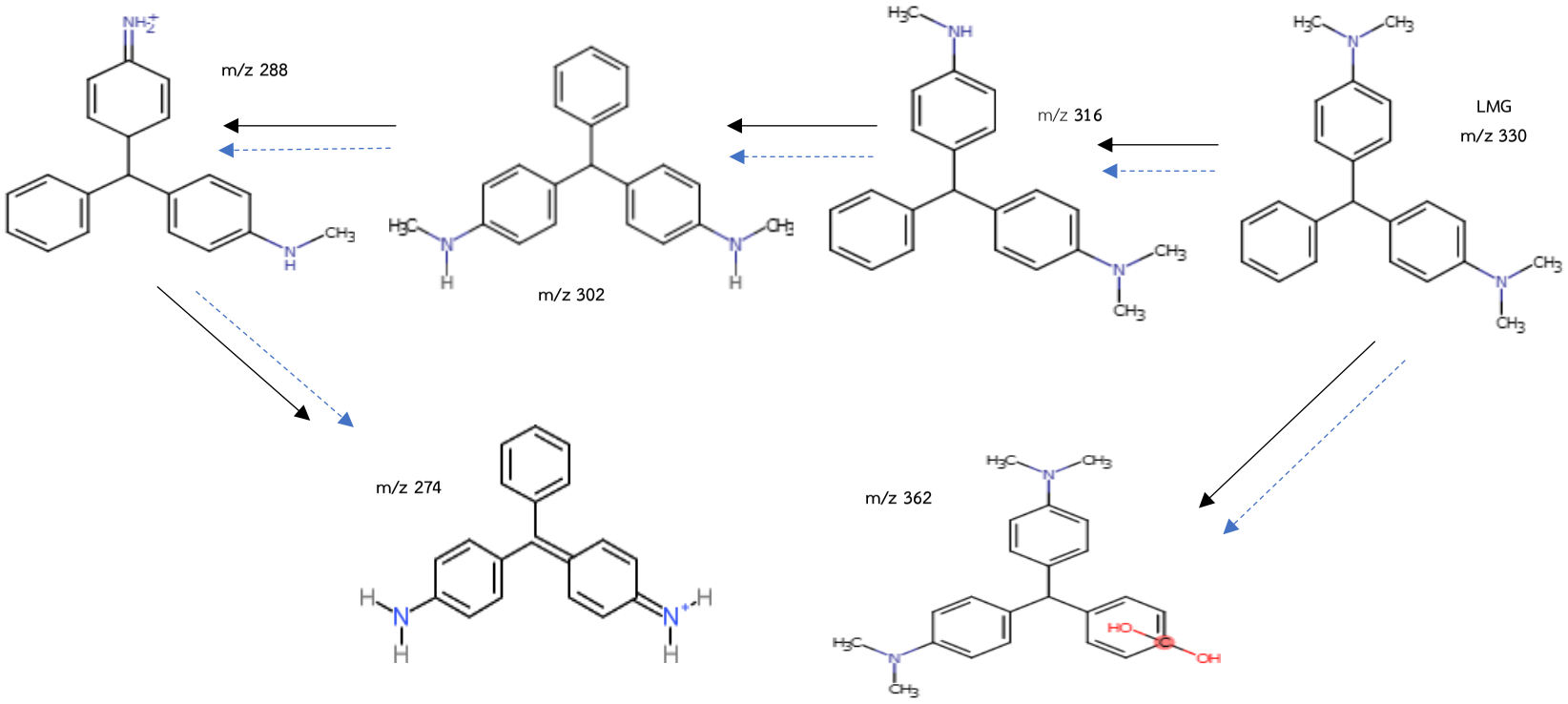
จากภาพที่ 4.24 แสดงเส้นทางโครงสร้างการสลายสีย้อม MG ในกลุ่มที่ 1 วิเคราะห์ด้วย LCMS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM แสดงดังเส้นทึบ ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM แสดงดังเส้นประ ซึ่งทั้งสองชนิดได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าแถบช่องว่างพลังงานอิเล็คตรอนใน TiO_2 จะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนส์ไปยัง แถบคอนดักชัน ทำให้เกิดเป็นโฮลขึ้นที่แถบวาเลนส์ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งส่งผลให้เกิดการดึงอิเล็กตรอนจากออกซิเจนในสารละลายสีย้อม MG และเกิดการแตกตัวของน้ำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคอลไปดึงหมู่เมทิล (CH_3) ของสีย้อม MG มวลสารตั้งต้น m/z =329 ไฮดรอกซิวเรดิคอลที่ถูกสร้างขึ้นระหว่างปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซีสนั้นจะสร้างสารใหม่ซึ่งปรากฏในพีค m/z =315 แตกตัวเป็นมวล m/z = 301, 288 และ 274 และเกิดไฮดรอกซิลเรดิคอลเพิ่มเติมที่ m/z = 225, 212 และ198 (Gokulakrishnan S. et al., 2013) และเกิดปฏิกิริยาครั้งที่ 2 การดึงหมู่เมทิลของ MG ทำให้สารละลายสีย้อมเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ BPD_2H+O (m/z =239) และ $BPDCH_2+OH$ (m/z = 227) (แสดงดังตารางที่ 4.12) ทำให้เกิดการสลายตัวของโครงสร้างสีย้อมเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง (Kalithasan N. et al., 2011) ซึ่งทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการบำบัดมีลักษณะที่ได้ผลิตภัณฑ์เหมือนกันคือ Phenolic compound ซึ่งสารประกอบฟีนอล (Phenolic compounds) หรือสารประกอบฟีนอล เป็นสารที่พบตามธรรมชาติในพืชหลายชนิดและสารประกอบฟีนอล มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเป็นวงแหวนที่เป็นอนุพันธ์ของวงแหวนเบนซินมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group) สารประกอบฟีนอลพื้นฐานคือ สารฟีนอล (Phenol) ในโมเลกุลประกอบด้วยวงแหวนเบนซิน 1 วง



ภาพที่ 4.25 เส้นทางการย่อยสลายสีย้อม MG ของกลุ่มที่ 2 ที่เชื่อมต่อด้วยลูกศร

จากภาพที่ 4.25 แสดงเส้นทางโครงสร้างการสลายสีย้อม MG ในกลุ่มที่ 2 พบมวลสารตั้งต้น m/z = 329 สามารถออกซิเดชั่นการดึงหมู่เมทิลของสีย้อม MG ทำให้สารละลายสีย้อมเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ MG-CH_2+2OH (m/z =347) โซฟีนอล (Benzophenone: BP) (สารประกอบ ตารางที่ 4.12) (Hisaindee, S.et al., 2013; Muhammad A. R. et al., 2010) โดยเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ BPD-CH_2+OH (m/z =227) และออกซิเดชั่นทำให้สารละลายสีย้อมเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ 4-Methylamino Benzophenone (m/z = 212) และ m/z = 347, 331 และ 269 (Carbonyl of Michler's ketone) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา TTM สามารถได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายกลายเป็น N, N-dimethylaniline, 4-methylaminobenzoic acid และ 4-MBAc (m/z =121,166, 152) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen et al. (2010) ได้เสนอว่า Michler's ketone สามารถย่อยสลายเป็น N-dimethylaniline และ 4-Dimethylaminobenzoic acid ได้ซึ่งจะทำการแยกกลุ่มเมทิล หนึ่งกลุ่มให้เป็นสารประกอบ 4-MBAc แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ได้ผลิตภัณฑ์ตัวสุดท้ายแค่กลุ่ม Carbonyl of Michler's ketone ซึ่งทำให้เกิดโครงสร้างสีย้อมเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง

จากภาพที่ 4.26 แสดงเส้นทางโครงสร้างการสลายสีย้อม MG ในกลุ่มที่ 3 สีย้อม MG เปลี่ยนแปลงเป็นลียูโคมาลาไคท์กรีน (leuco malachite green: LMG) (สารประกอบตารางที่ 4.12) m/z =330 (LMG) ถูกไฮดรอกซีเลตในรูปแบบคาร์บินอล (Jie Y. et al., 2015; Fischer AR. et al., 2011) เกิดไฮดรอกซีเลต (Hydroxylated) หรืออัลดีไฮด์ (Aldehydes) ซึ่งถูกสลายเปลี่ยนแปลงไปในรูปของ N, N-dimethylamino phenyl ซึ่งสีย้อมเกิดโครงสร้างใหม่ m/z = 362 (LMG+2OH), m/z=316 (LMG-CH_2), m/z =302 (MG-2(CH_2)) เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปในรูป MG-3(CH_2) และ MG-4(CH_2) (m/z =288, 274) ซึ่งเป็นการลดโมเลกุลให้มีขนาดเล็กและวงแหวนของเบนซีนมีความเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาออกซิเดชันและการแตกพันธะของ C-C อีกครั้งการทำลายพันธะ C-C ส่งผลให้เกิด 3-dimethylamino-phenol และBenzaldehyde จนได้ผลิตภัณฑ์ตัวสุดท้ายคือ N, N-dimethylaniline ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Khadega A. et al. (2017) พบว่าการย่อยสลายสีย้อม MG ถูกไฮดรอกซีเลตในรูปแบบคาร์บินอลและถูกสลายที่พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับวงแหวน N, N-dimethylamino phenyl โครงสร้างสีย้อมจะมีขนาดโมเลกุลเล็กลง



ภาพที่ 4.26 เส้นทางการย่อยสลายสีย้อม LMG ของกลุ่มที่ 3 ที่เชื่อมต่อด้วยลูกศร ——→ = TTM และ ⋯⋯→ = TCM

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 การศึกษาเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าความเข้มข้นของ TiO_2 ในเฟสของเหลวเท่ากับ 0 มิลลิกรัม/ลิตร เปอร์เซ็นต์การตรึง 100 เปอร์เซ็นต์ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีความเสถียรต่อการเขย่าในช่วง 24 ชั่วโมง และตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรต่อค่าพีเอช ในช่วงพีเอช 2 – 10

5.1.2 การศึกษาทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ดิน MMt เมื่อเปรียบเทียบปริมาตรรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM กับแร่ดิน MMt พบว่ามีปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีค่าน้อยกว่าแร่ดิน MMt และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และTCM มีค่าสูงกว่า

5.1.3 การวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าพื้นที่ผิวแร่ดิน MMt มีลักษณะไม่เรียบ เรียงเป็นชั้น ๆ ไม่เป็นระเบียบ เมื่อนำมาตรึงด้วย DEA-Ti –TMAB และ DEA-Ti –CTAB บนผิวแร่ดิน MMt พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีลักษณะพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เรียบขึ้น

5.1.4 การวิเคราะห์ด้วย XRF พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ที่ทำการตรึงบนแร่ดิน MMt แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM จะมีปริมาณน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM

5.1.5 การวิเคราะห์ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าอนุภาคของ TiO_2 มีการกระจายตัวเฉพาะจุดบนพื้นผิวของแร่ดิน MMt

5.1.6 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยใช้สเปกตรัมของ EDX แสดงให้เห็นว่าเป็นโครงสร้างของ TiO_2 บนแร่ดิน MMt มีการกระจายตัวของธาตุไทเทเนียม (Ti)

5.1.7 การวิเคราะห์ XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ มีโครงสร้างของ TiO_2 เป็นผลึกและเป็นรูปแบบอะนาเทส เมื่อพิจารณาระยะของช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดิน MMt ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM พบว่าค่า D-spacing ของแร่ดิน MMt มีค่าเท่ากับ 3.0 นาโนเมตร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM มีค่า D-spacing เท่ากับ 3.2 นาโนเมตรเท่ากัน

5.1.8 จากการวิเคราะห์ FT-IR ปรากฏ หมู่ฟังก์ชัน Ti-O stretching ที่พีค 621-693 cm^{-1} เป็นการยืนยันได้ว่าโมเลกุลของ TiO_2 ตรึงบนแร่ดิน MMt

5.1.9 การวิเคราะห์ %TG ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM ซึ่งมีแร่ดิน MMt เป็นองค์ประกอบ ลักษณะเส้นกราฟลดลงอย่างเห็นได้ชัด 2 ช่วง โดยช่วงแรก (25-100 องศาเซลเซียส) และช่วงที่สอง (650-1000 องศาเซลเซียส) พีค %DTG ที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส เป็นการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารลดแรงตึงผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCMซึ่งผลการวิเคราะห์สอดคล้องจากการวิเคราะห์ FTIR

5.1.10 การศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับ ประเด็นแรกคือการทดลองประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ของแร่ดิน MMt สูงกว่า TiO_2/MMt ประเด็นที่สองตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีเปอร์เซ็นต์การกำจัดสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG ด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสพบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของขั้นตอนแบบขนานมีค่าน้อยกว่าขั้นตอนแบบอนุกรม TiO_2 เกรดทางการค้ามีประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม MG น้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM

5.1.11 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อม MG พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM มีปริมาณการดูดซับสีย้อม MG มากกว่า TCM ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมที่เกิดขึ้นสูงสุดที่ค่าพีเอชเท่ากับ 5 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ไอโซเทอมการดูดซับมีความสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์ ผลการทดลองเชิงจลนพลศาสตร์สอดคล้องกับสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม ผลการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน อัตราการดูดซับของสีย้อมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก และเข้าสู่สมดุลการดูดซับภายในเวลา 24 ชั่วโมง

5.1.12 การศึกษาการกำจัดสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสพบว่า TTM และ TCM สามารถย่อยสลายสีย้อมได้มากกว่า TiO_2 เกรดทางการค้า การย่อยสลายสีย้อม MGเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 ที่ปริมาณ 1 กรัม พีเอชเท่ากับ 4 อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร และการฉายรังสียูวีซีให้ตัวดูดซับที่อิ่มตัวด้วยสีย้อมแล้ว ที่ความเข้มแสง 2.752 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้น 23.49 และ 19.11 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อเทียบกับการดูดซับอย่างเดียว จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TTM และ TCM สามารถใช้เป็นตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพในการกำจัดสี MG จากน้ำเสีย จากการศึกษาโครงสร้างสีย้อมหลังการกำจัดวิเคราะห์โดย LCMS บ่งชี้ว่ากระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม MG โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชั่นและรีดักชั่นกับสีย้อมที่อยู่ในน้ำทำให้สีย้อมมีขนาดโมเลกุลเล็กลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษาการเพิ่มปริมาณของ TiO_2 /สารลดแรงตึงผิว/ชั้นดินให้เหมาะสม เพิ่มเติมเพื่อใช้กำจัดสีย้อมมาลาไคท์กรีนในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

5.2.2 ทำการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้กับการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียจริงจากโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงอย่างมีประสิทธิภาพช่วยแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อม

5.2.3 นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปศึกษากระบวนการดูดซับและกระบวนการโฟโตคะตะไลซีสด้วยสีย้อมชนิดอื่น

5.2.4 ทำการศึกษาชนิดของแสงเช่น UVA UVB และแสงจากดวงอาทิตย์ และความเข้มแสงที่เหมาะสมเพิ่มเติมเพื่อใช้กำจัดสีย้อมในกระบวนการโฟโตคะตะไลซีส

5.2.5 ควรศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพิ่มเติม

เอกสารอ้างอิง

เอกสารอ้างอิง

กิตตินันท์ คงสืบชาติ. **ดินเผาดูดซับจากดินเหนียวและขี้เลื่อยเพื่อการดูดซับแคดเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์.** วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.

เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์. **การบำบัดน้ำเสีย.** กรุงเทพฯ: หจก.สยามสเตชั่นเนอรี่ ซัพพลายส์, 2542.

_____. **ของเสียอันตราย.** กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยรังสิต, 2546.

กรมโรงงานอุตสาหกรรม. **การกำหนดชนิดและขนาดของโรงงาน กำหนดวิธีการควบคุมการปล่อยของเสีย มลพิษหรือสิ่งใด ๆ ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม กำหนดคุณสมบัติของผู้ควบคุมดูแลผู้ปฏิบัติงานประจำ และหลักเกณฑ์การขึ้นทะเบียนผู้ควบคุมดูแลสำหรับระบบป้องกันสิ่งแวดล้อมเป็นพิษ (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2554 ลงวันที่ 31 ม.ค. 2555**. http://www.diw.go.th/hawk/content. 5 ตุลาคม, 2560

จักรพันธ์ ถาวรธิรา และจันทนีย์ นพรัตน์อาภากุล. “กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด”, **Electron microscope.** http://science.buu.ac.th/part/ mc/uploads/ home/ EM.pdf. 5 ตุลาคม, 2560.

จีระศักดิ์ ศรีโกศล และวัชรินกร เมฆลา. “การสังเคราะห์วัสดุนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล”, **วารสารบัณฑิตวิทยาลัย พิชญทรรศน์**. 9(1): 105-113; มกราคม- มิถุนายน, 2557.

จีรวรรณ พิจารย์ และคณะ. “Decolorization of Mixed Dyes (Methylene Blue and Methyl Orange) in Aqueous Solution by Photo-Fenton Process”, **วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา**. 20(1): 174-185; มกราคม-มิถุนายน, 2558.

จักรกฤษณ์ อัมพุช. **การกำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าในระดับอุตสาหกรรมครัวเรือนโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์.** วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, 2548.

จักรกฤษณ์ อัมพุช และรัตนวรรณ เกียรติโกมล. “การกำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าในระดับอุตสาหกรรมครัวเรือนโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ในระบบถังกวน”, **วิศวกรรมสารฉบับวิจัยและพัฒนา**. 17(3): 40-47; กรกฎาคม-ตุลาคม, 2549.

ชลดา ธีรการุณวงศ์. “วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์: การสังเคราะห์โครงสร้างและการประยุกต์ใช้”, **วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี**. 14(1): 44-53; มกราคม – มีนาคม, 2555.

เทพฤทธิ ปิติฤทธิ์. **การกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟในสารละลายสีย้อมโดยการดูดซับด้วยซิลิกาอลูมินาที่ใช้แล้ว**. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2544.

ณัฐญา คุ้มทรัพย์ และคณะ. “การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์”, **วารสารวิทยาศาสตร์**. 44(1): 164-174; ตุลาคม-ธันวาคม, 2559.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

นัดดา เวชชากุล. “การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์”, **วารสารเทคโนโลยี**. 2012(38): 53-55; กุมภาพันธ์-มีนาคม, 2556.

ปิ่นสยาม ภูมิพาณิชย์. **การบำบัดสีย้อมรีแอคทีฟด้วยวิธีการตกตะตอนทางไฟฟ้าเคมี.** วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต: มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2546.

รัตนวรรณ เกียรติโกมล. การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียโดยใช้ Montmorillonite Clay กรุงเทพฯ: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย, 2544.

วีระชัย แสงฉาย. “สมบัติโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็กเคลือบบนใยแก้ว”, **วารสารวิชาการคณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรม**. 9(1): 87-99; มกราคม– มิถุนายน, 2559.

วรรณวิภา ผลาหาญ. **การกำจัดสีย้อมรีแอกทีฟจากน้ำทิ้งโรงงานฟอกย้อมโดยใช้เศษผลเหล็ก.** กรุงเทพฯ: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2547.

วรรษวรรณ เที่ยงวรรณกานต์. **การกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟโดยการใช้กระบวนการรวมตะกอนด้วยไฟฟ้าและการตกตะกอนทางเคมี.** วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.

ลิลี่ โกศัยยานนท์. **คู่มือวิชาการสิ่งทอ**. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2541.

ศิโรรัตน์ ศรีเกษเพชร์. **การดูดซับสารละลายโลหะหนักด้วยดินเหนียวและดินเหนียวปรับปรุง.** วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

ศรีภัทรา โสภาสิน. **การกำจัดสีย้อมโรห์ดามินบีโดยใช้เปลือกส้มโอดัดแปร.** วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต: มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี, 2556.

ศันศนีย์ รักไทยเจริญชีพ. “การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-ray Diffraction”, **วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ**. 194: 34-35; มกราคม, 2557.

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. “เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer”, **มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต.** https://sites.google.com/site/. 5 ตุลาคม, 2560.

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี. “เครื่อง Liquid Chromatograph Mass Spectrometer (LCMS)”, **Liquid Chromatography - Earth Labs**. http://cste.sut.ac.th/cste/index.php. 5 ตุลาคม, 2560.

สกล ศิริรัตน์. **การกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟและสีย้อมเบสิคจากสารละลายโดยใช้ ถ่านกัมมันต์ชนิดเกล็ดเคลือบด้วยไคโตซาน**. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2546.

สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ”, **วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ.** 60(189): 22-24; มีนาคม, 2555.

สัมพันธ์ วงศ์นาวา. **เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรเมตรีแบบกระจายพลังงาน.** กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

อภิญญา คำบุศย์ และคณะ. “ผลของสารลดแรงตึงผิวต่อการย่อยสลายสีย้อมในน้ำโดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ร่วมกับแสงยูวี”, **วิศวกรรมสารธรรมศาสตร์.** 3(1): 15-24; มกราคม-มิถุนายน, 2558.

Aazza, M. and et al. “Kinetic and thermodynamic studies of malachite green adsorption on alumina”, **Journal of Materials and Environmental Sciences**. 8(8): 2694-2703; March, 2017.

Abdellah, M.H. and et al. “Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO_2/UV system enhanced by air sparging”, **Alexandria Engineering Journal.** 57: 3727–3735; November, 2018.

Abdessalem, O. and et al. “Industrial application of photocatalysts prepared by hydrothermal and sol–gel methods”, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 21: 356-362; January, 2015.

Adrian, B.P. and et al. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2017.

Agatino, D. P. et al. “Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermo hydrolysis of $TiCl_4$ in aqueous chloride solutions”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.** 317(1–3): 366-376; March, 2008.

Aghareed, M. Tayeb and Dina S. Hussein. “Synthesis of TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity for methylene blue American”, **Journal of Nanomaterials**. 3(2): 57-63; September, 2015.

Akira, F. and et al. “Titanium dioxide photocatalysis”, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 1: 1–21; March, 2000.

Alireza, K. and et al. “Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO_2/ Montmorillonite nanocomposite”, **Ultrasonic Sonochemistry**. 22: 404–411; January, 2015.

_____. “Efficient one-pot synthesis of 3,4-dihydropyridines-2(1H)- ones catalyzed by a new heterogeneous catalyst based on Co functionalized Na^+-montmorillonite”, **RSC Advances RSC Adv**. 7: 17732–17740; March, 2017.

Almeida, CA. and et al. “Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay”, **Journal of Colloid and Interface Science**. 332(1): 46-53; April, 2009.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Amir, P. and et al. "Serish inulin and wheat biopolymers interactions in model systems as a basis for understanding the impact of inulin on bread properties: a FTIR investigation", **Journal of Food Sci Technol.** 52(12): 7964–7973; December, 2015.

APHA, AWWA, and WEF. **Standard method for the examination of the water and Wastewater**. Washington D. C: American Public Health As sociation, 2005.

Arthi, G. and et al. "Solvothermal growth of diethylamine capped TiO_2 Nanoparticles and functional properties", **Journal Mater Sci: Mater Electron**. 26(4): 2380–2383; April, 2015.

Ashish, S. S. and et al. "Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent", **Arabian Journal of Chemistry.** 10(2): 3229-3238; May, 2017.

Aydin, H. and et al. "Optimization of the adsorption of a textile dye onto nanoclay using a central composite design", **Turkish Journal of Chemistry**. 39: 734–749; April, 2015.

Azad Kumar and Gajanan Pandey. "Synthesis of la:co:TiO_2 nanocomposite and photocatalytic degradation of tartaric acid in water at various parameters", **Journal of Nano Research and Applications**. 5(4): 40-48; August, 2017.

Baskaran, P.K and et al. "Adsorption of malachite green dye by acid activated carbon -kinetic thermodynamic and equilibrium studies", **E-Journal of Chemistry**. 8(1): 9-8; January, 2011.

Baskaralingam, P. et al. "Adsorption of acid dye onto organobentonite", **Journal of Hazardous Materials**. 128(2-3): 138-44; February, 2006

Bhattacharyya, K.G. and Gupta. "Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution", **Applied Clay Science**. 46(2): 216-221; October, 2009.

Bhattacharyya, K.G. and Sharma, A. "Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: A case study with aqueous congo red solutions", **Journal of Environmental Management**. 71: 217-229; March, 2004.

Bickerstaff, G.F. **Immobilization of enzymes and cells**. Totowa NJ: Humana Press, 1997.

Brian, L.D. "Sources and measurement of ultraviolet radiation", **Methods**. 28(1): 4-13; September, 2002.

Bouberka, Z. et al. "Sorption study of an acid dye from an aqueous solution using modified clays", **Journal of Hazardous Materials**. 119(1-3): 117-24; April, 2005.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Charles, Le L. and et al. "Complex IR spectra of OH- groups in silicate glasses: implications for the use of the 4500 cm^{-1} IR peak as a marker of OH- groups concentration", **American Mineralogist.** 100(4): 945-950; April, 2015.

Chih-Hao S. and et al. "Highly Active and thermo-stable anatase TiO_2 photocatalysts synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.** 59: 229–236; August, 2015.

Chen, C. and et al. "UV light induced photodegradation of malachite green on TiO_2 nanoparticles", **Journal of Hazardous Materials**. 141(3): 520–528; March, 2007.

_____. "Photocatalytic degradation of C.I. acid orange 52 in the presence of Zn-doped TiO_2 prepared by a stearic acid gel method", **Dyes and Pigments**. 77: 204–209; December, 2008.

Chen, C.H. and et al. "Partial degradation of mechanisms of malachite green and methyl violet B by shewanella decolorizations NTOU1 under anaerobic conditions", **Journal of Hazardous Materials**. 177(1-3): 281-289; May, 2010.

Djellabi, R. and et al. "Photoactive TiO_2–montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 295: 57–63; September, 2014.

Dongzhi, H. and et al. "Preparation and characterization of novel drug-inserted-montmorillonite chitosan", **Carriers for Ocular Drug Delivery Advances in Nanoparticles.** 4: 70-84; August, 2015.

Egerton, T. and et al. PA. "Photo electrocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions by iron doped TiO_2", **Physical chemistry chemical Physics**. 8(3): 398–406; October, 2006.

Fatimah, I. and et al. "Composites of TiO_2-aluminum pillared montmorillonite: synthesis, characterization and photocatalytic degradation", **Applied Clay Science**. 50(4): 588–593; December, 2010.

Fu, D.Z. and et al. "Removal of organic materials from TNT red water by bamboo charcoal adsorption", **Chemical Engineering Journal**. 193: 39-49; June, 2012.

Gaoxing, Su. and et al. "Fabrication of gold nanorods with tunable longitudinal surface plasmon resonance peaks by reductive dopamine", **Langmuir**. 31: 817–823; December, 2014.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Geochemical Instrumentation and Analysis. "X-ray Powder Diffraction (XRD)", **Science education research center.** https://serc.carleton.edu/207663. Apri 5, 2019.

Grandcolas, M. Ye J. "Preparation of fine, uniform nitrogen and sulfur–modified TiO_2 nanoparticles from titania nanotubes", **Science and Technology of Advanced Materials**. 11(5): 1–6; November, 2010.

Gupta, A. and et al. "Detection of bacterial cells and antibodies using surface micromachined thin silicon cantilever resonators", **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**. 22(6): 2785–2791; October, 2004.

Gupta, V. and et al. "Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface", **Materials Science and Engineering C**. 31(5): 1062-1067; July, 2011.

Hajira Tahir and et al. "Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent", **African Journal of Biotechnology**. 9(48): 8206-8214; November, 2010.

Hiral Soni and Nirmal Kumar J.I. "UV light induced photocatalytic degradation of malachite green on TiO_2 nanoparticles", **International Journal of Recent Research and Review**. 3: 10-15; September, 2014.

Hisaindee S. and et al. "Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms", **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. 49: 31–44; September, 2013.

Ho, Y. S. and McKay, G. "Pseudo-second order model for sorption processes", **Process Biochemistry**. 34(1): 451–465; August, 1998.

Hang, L. and et al. "Evaluation of Cs^+ removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite", **Chemical Engineering Journal**. 225(1): 237-244; June, 2013.

Hsuan-Hsuan Chen. and et al. "A facile approach for achieving an effective dual sorption ability of Si/SH/S grafted sodium montmorillonite", **RSC Advances**. 5(71): 57792-57803; June, 2015.

Huang, P. and et al. "Determining the mechanism and efficiency of industrial dye adsorption through facile structural control of organo-montmorillonite adsorbents", **ACS Appl Mater Interfaces.** 9(31): 26383-26391; August, 2017.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Hwang, S.H. and et al. "SnO_2 nanoparticle embedded TiO_2 nanofibers – Highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B", **Catalysis Communications**. 2(11): 1037-1041; June, 2011.

Hwang, KJ. and et al. "Preparation of nano porous TiO_2 electrodes using different mesostructured silica templates and improvement of the photovoltaic properties of DSSCs", **New Journal of Chemistry.** 36(36): 2094-2100; October, 2012.

Ibrahim, A. Amara and et al. "Photocatalytic degradation of malachite green dye under UV light irradiation using calcium-doped ceria nanoparticles", **Asian Journal of Nanoscience and Materials**. 2019: 1-14; September, 2019.

Ikhazuangbe, P.M.O and et al. "Adsorption of malachite green oxalate dye onto activated carbon from coconut fiber", **International Refereed Journal of Scientific Research in Engineering (IRJSRE)**. 2(4): 07-12; May, 2017.

_____. "Isothermal, kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of erythrosine dye onto activated carbon from Periwinkle Shell", **International Journal of Advanced Engineering Management and Science**. 3(10): 0977-0984; October, 2017.

Iqbal, M.J. and Ashiq M.N. "Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal", **Journal of Hazardous Materials**. 139(1): 57-66; January, 2007.

Industries Served. "Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)", **Science and Technology Facilities Council.** https://www.mooreanalytical.com/infrared-spectroscopy-ftir. December 6, 2018.

Indra, D. and et al. "Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 264(1–3): 17-28; August, 2005.

Introduction to Nanotechnology. "Transmission electron microscope (TEM)", **Hitachi**. http://almonz.blogspot.com/2009/12/aem.html. December 6, 2018.

Ivan Bezares and et al. "A simple aqueous electrochemical method to synthesize TiO_2 nanoparticles", **Physical Chemistry Chemical Physics**. 43: 28411-29396; November, 2015.

Jihane, C. et al. "Removal of triphenylmethane dyes by bacterial consortium", **The Scientific World Journal**. 2012: 1-9; May, 2012.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Jeff Cruzan. “Chemical Kinetic”, **Xaktly.com**. http://xaktly.com/chemicalkinetics.html. September 5, 2019.

Johann W. Ritter. “Ultraviolet Radiation: UV”, **The Ozone Hole.** http://www.theozonehole.com/uvrays.htm. August 10, 2018.

Jun, W. and et al. “Preparation of Fe-doped mixed crystal TiO_2 catalyst and investigation of its sonocatalytic activity during degradation of azo fuchsine under ultrasonic irradiation”, **Journal of Colloid and Interface Science**. 320(1): 202-209; April, 2008.

Kalithasan, N. and et al. “Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO_2 coated quartz tube for degradation of dyes”, **Chemical Engineering Journal.** 178: 40–49; October, 2011.

Kavita, A. and et al. “Use of lead chromate for photocatalytic degradation of methylene blue”, **Journal of current chemical & Pharmaceutical Science.** 4(2): 79-86; January, 2014.

Kefi, B.B. and et al. “TiO_2 nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples”, **Journal of Environmental Sciences**. 23(5): 860–867; May, 2011.

Klein R. **Principles and practice of structural equation modeling**. New York: The Guilford Press A Division of Guilford Publications, 2011.

Kline R. B**. Methodology in the Social Sciences**. New York: Guilford Press, 2011.

Kong, H. and et al. “Photocatalytic antibacterial capabilities of TiO_2-biocidal polymer nanocomposites synthesized by a surface–initiated photopolymerization”, **Environmental Science & Technology**. 44(14): 5672-5676; June, 2010.

Lee, DH. and et al. “Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil”, **Environ Int**. 27(8): 681-688; March, 2002.

Lee, S.Y. and Kim S.J. “Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite”, **Applied Clay Science**. 22(2002): 55-63; June, 2002.

Ling, l.Y. and et al. “TiO_2/MMt nanocomposite for removal of organic pollutant”, **Applied Clay Science**. 53(2): 272-278; August, 2011.

Loghman, K. and et al. “Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the anophotocatalyst”, **Journal of Saudi Chemical Society**. (2014)18: 581-588; December, 2011.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Lu, C. and Chen Z. "High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin Nano porous rutile TiO_2 film on anodic aluminum oxide", **Sensors and Actuators B: Chemical.** 140(1): 109-115; June, 2009.

Mahltig, B. and Textor, T. **Nanosols and Textiles.** Singapore: World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd, 2008.

Meltem, A. and Sener, S. "TiO_2-activated carbon photocatalysts: preparation, characterization and photocatalytic activities", **Chemical Engineering Journal**. 180: 354-363; January, 2012.

Meng, F. and et al. "Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants", **Applied Clay Science**. 132–133: 694–701; November, 2016.

Mittal, A. and et al. "Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials", **Journal of Colloid and Interface Science.** 343(2): 463–473; March, 2010.

Mohan, C. V. and et al. "Usefulness of dead shrimp specimens in studying the epidemiology of white spot syndrome virus (WSSV) and chronic bacterial infection", **Diseases of aquatic organisms Dis Aquat Org**. 50: 1–8; June, 2002.

Muhammad T. "Synergistic effect in MMT-dispersed Au/TiO_2 monolithic nanocatalyst for plasmon-absorption and metallic inter band transitions dynamic CO_2 photo-reduction to CO", **Applied Catalysis B: Environmental.** 219: 329-343; December, 2017.

Moussavi, G. and Mahmoudi, M. "Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles", **Journal of Hazardous Materials.** 168(2–3): 806-812; September, 2009.

Moussavi, G. and Khosravi, R. "The removal of cationic dyes from aqueous Solutions by Adsorption onto Pistachio Hull Waste", **Chemical Engineering Research and Design**. 89(10): 2182-2189; October, 2011.

Mostafa, M. and et al. "Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria", **International Biodeterioration & Biodegradation**. 63(2009): 699–704; May, 2009.

Myers, W. D. and et al. "Technical Note: A procedure for the preparation and Quantitative analysis of samples for titanium dioxide", **Department of Animal Science**. 82(1): 179-183; January, 2004.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Omid, B. and Majid, A. "Photocatalytic degradation of malachite green in aqueous solution using TiO_2 nanocatalyst", **Journal of Biodiversity and Environmental Sciences**. 5(4): 301-310; October, 2014.

Ollis, D. F. and et al. "Destruction of water contaminants", **Environmental Science and Technology**. 25(9): 1523-1529; September, 1991.

Otsukarci, B. and Kalpakli, Y. "Effect of Dye Type on Montmorillonite-Supported Pr-Doped TiO_2 Composite Photocatalsyt", **Acta Physica Polonica Series**. 129: 198-201; July, 2016.

Ozcan, A.S. and et al. "Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite", **Journal of Colloid and Interface Science.** 280(1): 44–54; December, 2004**.**

Peerakiatkhajohn, P. and et al. "photocatalytic Ag/TiO_2 thin film on polyvinyl chloride for gaseous BTEX treatment", **Material Science Forum**. 712: 133-145; February, 2012.

Pei Wen L. and et al. "Photodegradation of malachite green by immobilization of titanium dioxide on glass plates", **Asian Journal of Chemistry**. 25(2): 755-758; February, 2013.

Ponchami, S. and et al. "Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism", **Desalination and Water Treatment**. (57)18: 8372-8388; March, 2015.

Qing qing Wang and et al. "Removal of a cationic dye by adsorption /photodegradation using electrospun PAN/O-MMT composite nanofibrous membranes coated with TiO_2", **International Journal of Photoenergy**. 2012: 1-8; February, 2012.

_____. "Activity of laccase immobilized on TiO_2-Montmorillonite complexes", **International Journal of Molecular Sciences**. 14: 12520-12532; June, 2013.

Raykov, T., and Marcoulides, G. A. **A first course in structural equation modeling.** Mahwah: Lawrence Erlbaum Associates Publishers, 2006.

Rengaraj, S. and et al. "Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resin: 1200H, 1500H and IRN97H", **Journal of Hazardous Materials**. 102(2-3): 257-275; August, 2003.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Rohini Singh and Suman Dutta. "A review on H_2 production through photocatalytic reactions using TiO_2/ TiO_2-assisted catalysts", **Fuel**. 220: 607-620; May, 2018.

Rossmann. **Principles of chemical kinetics**. Dubuque, IA: Academic Press, 1997.

Ruhua, Z. and et al. "Double dimensionally ordered nanostructures: toward a multifunctional reinforcing nanohybrid for epoxy resin†", **RSC Adv.** 7: 1177-1190; January, 2017.

Rouquerol F. and et al. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and application.** London: Academic Press, 1999.

Saja S. Al-Taweel and Haider R. Saud. "New route for synthesis of pure anatase TiO_2 nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method", **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.** 8(2): 620-626; January, 2016

Steven Calder and et al. "Photo-assisted hydrolyzation of silicon nanoparticles: dependence of particle Size on grafting chemistry", **Chem. Mater**. 23: 2917–2921; May, 2011.

Sigma-aldrich. **"**Cetyltrimethylammonium Bromide", **Merck**. http//www.sigmaaldrich.com. November 25, 2017.

_____. "Tetramethylammonium bromide", **Merck.** http//www.sigmaaldrich.com. November 25, 2017.

Semra, K. and et al. "Investigation of the orientation of CTA^+ Ions in the Interlayer of CTAB pillared montmorillonite", **Journal of Chemistry**. 2013(10): 1-10; August, 2012.

Senthil Nathan and Philip. "Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N doped TiO_2", **Chemical Engineering Journal**. 161: 83–92; July, 2010.

Setiabudi, H.D., R. and et al. "Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.** 63: 363-370; April, 2016.

Shimadzu. "X-ray Fluorescence", **Bara Scientific Co.** https://www.barascientific.com/products/XRF/XRF-1800.php. November 25, 2017.

Sungmin Chin and et al. "Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO_2 nanoparticles prepared by a thermal decomposition process", **Powder Technology.** 201(2): 171-176; July, 2010.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Sunitha, M. et al. "Visible light photocatalytic degradation of methylene blue and malachite green dyes with $CuWO_4$-GO nano composite", **Modern Research in Catalysis**. 07(02): 17-34; January, 2018.

Syntech. "Thermogravimetric Analysis (TGA)", **Innovation CO. LTD.** http://www.bestsci.com/images/catalog_images/51724559_tgadsc1_brosch. November 25, 2017.

Tarek, S. and et al. "Enhancement of TiO_2 behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO_2/AC under visible irradiation and sunlight radiation", **Separation and Purification Technology**. 98: 270-279; September, 2012.

Ting ting Z. and et al. "Immobilization of self-assembled pre-dispersed nano-TiO_2 onto montmorillonite and its photocatalytic activity", **Journal of environmental Sciences**. 32: 108-117; April, 2015.

Ting ting S. and et al. "A TiO_2 modified abiotic–biotic process for the degradation of the azo dye methyl orange", **RSC Advances**. 5(72): 58704-58712; June, 2015.

Thamaphat, K.and et al. "Phase characterization of TiO_2 powder by XRD and TEM", **Kasetart. J. (Nat. Sci.)**. 42: 357-361; January, 2008.

Theresa, E. and et al. "Effect of exchanged surfactant action on the structure of kaolintic", **Clay.J. Mater. Sci**. 2015: 1-205; April, 2015.

Unuabonah, E.I. and et al. "Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay", **Journal of Hazardous Materials**. 144(1–2): 386-395; June, 2007.

Umar, M. and Aziz, H.A. "Photocatalytic degradation of organic pollutants in water", **Additional information is available at the end of the chapter.** 195-208; January, 2013.

Voudrias, E and et al. "Sorption-desorption isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with difference sorbent materials", **Global Nest: the International Journal**. 4: 75-83; December, 2001.

Venkateswarana, V. and et al. "Removal of malachite green by stishovite-TiO_2 nanocomposite and stishovite clay- a comparative study", **Chem Sci Trans**. 2(3): 771-780; November, 2012.

Wilfried, W. and et al. "Electronic properties of nano–porous TiO_2 and ZnO thin films comparison of simulations and experiments", **Journal of Ceramic Processing Research.** 5(4): 343-354; April, 2004.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

Yanan, D., and et al. "Ultra filtration enhanced with activated carbon adsorption for efficient dye removal from aqueous solution", **Chinese Journal of Chemical Engineering**. 19(5): 863-869; October, 2011.

Yasmina, M. and et al. "Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2", **Energy Proceeded**. 1(50): 559-566; June, 2014.

Yi-Hsuan Chiu and et al. "Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts", **Catalysts.** 9(430): 1-32; May, 2019.

Yuan, L. and et al. "TiO_2/montmorillonite nanocomposite for removal of organic Pollutant", **Applied Clay Science**. 53(2): 272-278; August, 2011.

Yu J. G and et al. "The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by liquid phase deposition", **Journal of Physical Chemistry**. 107: 13871-13879; October, 2003.

Yongming Ju and et al. "TiO_2 pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation", **Chemical Engineering Journal**. 191: 66-74; May, 2012.

Young, L. "Powder X-ray diffraction and its application to biotherapeutic formulation development", **American pharmaceutical review.** https://www.americanpharmaceuticalreview.com. January 1, 2018.

Xiaojun, S. and et al. "Preparation and characterization of Ce/N-Co doped TiO_2 particles for production of H_2 by photocatalytic splitting water under visible light", **Catalysis Letters.** 135(3): 219-225; April, 2010.

Xiao, Mi. and et al. "Adsorption of an anionic azo dye using moringa oleifera seed protein-montmorillonite composite", **Hindawi Journal of Chemistry**. 2019: 1-8; June, 2019.

Zeinab, M. and et al. "TiO_2 nanoparticles for removal of malachite green dye from waste water", **Advances in Chemical Engineering and Science**. 5: 373-388; July, 2015.

Zyoud, A. and et al. "Alternative natural dyes in water purification: anthocyanin as TiO_2- sensitizer in methyl orange photodegradation", **Solid State Sciences**. 13(6): 1268-1275; June, 2011.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ในการวิเคราะห์รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้คือ

1. เครื่อง X–Ray Diffractometer (XRD) โดยในงานวิจัยนี้จะวัดองศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (2θ) จาก 20 – 70 องศา โดยเพิ่มองศาขึ้นครั้งละ 0.03 องศา ที่แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ (kV) และกระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ (mA) (Murray J. Height. Et al., 2006) เทคนิคนี้มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะสามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความเป็นผลึก (Crystallinity) หรือเป็นอสัณฐาน (Amorphous) ที่สำคัญคือสามารถบอกชนิดของสารประกอบทีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จากการวิเคราะห์หาโครงสร้างของคะตะลิสต์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค XRD เมื่อพิจารณาความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคหลักของกราฟซึ่งสามารถคำนวณขนาดของผลึกได้จากสมการ Scherrer

$$L = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} cos\ \theta} \quad (1)$$

โดยที่ L คือ ขนาดของผลึก

K คือ ค่าคงที่ (0.94)

λ คือ ความยาวคลื่นของ X-rays (Cu Kα = 0.15406 nm)

β_{hkl} คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีกหลัก (Full width at half-maximum, FWHM)

θ คือ มุมตกกระทบของ X-rays กับระนาบ

2. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) เพื่อศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า โดยดำเนินการที่แรงดันไฟฟ้ากิโลโวลต์ (kV) และศึกษารูปร่างของอนุภาค ขนาดอนุภาค รวมถึงวัดการกระจายตัวของอนุภาคและร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยสเปกโทรเมตรีรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy dispersivex-ray spectrometry, EDS)

3. วัดปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน ด้วยเครื่อง N_2 Adsorption–Desorption โดยใช้เทคนิคของ Brunauer–Emmett–Teller (BET) เป็นเทคนิคเพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวเฉลี่ย ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุนและค่าการดูดซับ/คายซับ

4. การศึกษาหมู่ฟังก์ชันอลบนพื้นที่ผิว วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันอล (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Perkin Elmer spectrum 100)

5. ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

2. วิเคราะห์การตรวจวัดปริมาณแสงและค่า Intensity

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer เพื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณโดย ความยาวคลื่นของแสงที่ถูกดูดกลืนจะสามารถใช้ในการ Identify ชนิดของสารในขณะที่ปริมาณการดูดกลืนแสง จะใช้ในการบอกปริมาณของสารที่นำมาวิเคราะห์การหาปริมาณของสารจะอาศัย Beer's law

$$A = \varepsilon bc \qquad (2)$$

A = ค่าการดูดกลืนแสง

ε = Molar absorptivity ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

b = Path length

c = ความเข้มข้นของสารที่นำมาวิเคราะห์ ($mol.L^{-1}$)

3. การวิเคราะห์สารประกอบที่ผสมอยู่ในตัวอย่าง

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Liquid Chromatograph Mass Spectrometer (LCMS) นำตัวอย่างที่ผ่านการกรอง ไปวิเคราะห์หาปริมาณสีย้อมที่เหลืออยู่ด้วยเครื่อง Liquid Chromatograph Mass Spectrometer (LCMS) ใช้ในการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและอธิบายโครงสร้างทางเคมี (Structure Elucidation) ของสารได้และสามารถวิเคราะห์สารหลายชนิด หามวลโมเลกุลของโปรตีน และนอกจากนี้ยังสามารถตรวจวัดมวลแบบ High Resolution ได้ด้วย

4. การวัดสีในหน่วยเอดีเอ็มไอ (ADMI)

เนื่องจากการวัดค่าสีในหน่วย ADMI มีการตรวจวัดค่าสีในทุก ๆ หน่วยสี ดังนั้นจึงมีความสลับซับซ้อนกว่าการวัดค่าสีในหน่วย Platinum-Cobalt การวัดค่าสีในหน่วย ADMI มีการพัฒนามาจากหลักการวัดค่าสีแบบ Tristumulus filter method โดยจะมีการตรวจวัดค่าแสงส่องผ่าน (transmittance) ที่ 3 ความยาวคลื่นตามหลักการของ Tristimulus filter method เพื่อให้ได้ค่า Tristimulus value (X, Y และ Z) ตามสมการที่ 3 เมื่อT_1, T_2 และ T_3 คือค่าการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่นที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

จากนั้นแปลงค่า Tristimulus value ที่ได้ให้กลายเป็นค่าสีชนิดตัวเลขเดี่ยวโดยใช้ Adam Nickerson Chromatic Value Formula ดังสมการที่ 4 ได้เป็นค่า Intermediate value (DE) ซึ่งจะถูกนำไปคำนวณค่า Calibration factor (F) ดังสมการที่ 5 และนำค่าที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณค่าสีในหน่วย ADMI ตามสมการที่ 6

$$X = (T_3 \times 0.1899) + (T_1 \times 0.791) \qquad (3)$$

$$Y = (T_2)$$

$$Z = (T_3 \times 1.1835)$$

$$DE = \{(0.23 \quad V_y)2 + [\ (V_x - V_y)]2 + [0.4 \quad (V_y - V_z)]2\}^{1/2} \qquad (4)$$

where $V_y = V_{ys} - V_{yc}$

$$(V_x - V_y) = (V_{xs} - V_{ys}) - (V_{xc} - V_{yc})$$

$(V_y\text{-}V_z)$ = $(V_{ys}\text{-}V_{zs}) - (V_{yc}\text{-}V_{zc})$

s = Sample (น้ำตัวอย่าง)

c = Blank (distilled water)

F_n = $(APHA)_n(b)/(DE)_n$ (5)

ADMI = (F)(DE)/b (6)

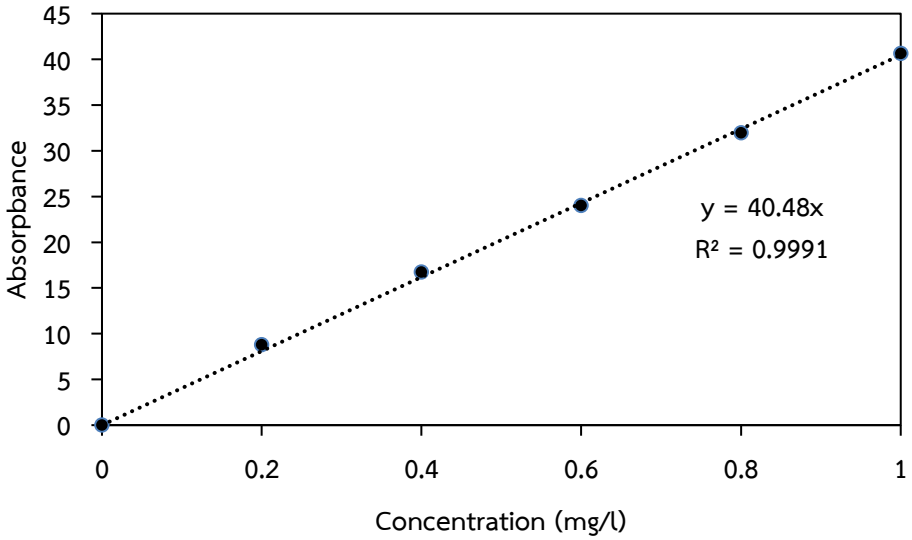
จะเห็นได้ว่าตัวเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ในการวัดค่าสี ถูกกำหนดให้มีการใช้สารมาตรฐาน Platinum-Cobalt ในการตรวจสอบความแม่นยำของตัวเครื่องได้ เนื่องจากในการคำนวณค่าสีในหน่วย ADMI จะมีการนำค่าสีในหน่วย Platinum-Cobalt หรือที่บางครั้งเรียกว่า APHA มาใช้ในการคำนวณ ดังที่เห็นในสมการที่ 5 นอกจากนี้ค่าสีในหน่วย ADMI จะขึ้นอยู่กับระยะทางเดินแสงหรือ Light path (b) ดังสมการที่ 6 ดังนั้นจึงมีข้อกำหนดในการตรวจวัดที่ว่า หากค่าสีในน้ำตัวอย่างอยู่ในช่วงที่ต่ำกว่า 250 ADMI ให้ใช้ Sample cell ที่มีทางเดินแสงขนาด 5 เซนติเมตร หากค่าสีในน้ำตัวอย่างอยู่ในช่วงที่สูงกว่า 250 ADMI ให้ใช้ Sample cell ที่มีทางเดินแสงขนาด 1 เซนติเมตร

การเตรียมสารละลาย

การเตรียมสารละลายสีมาตรฐานละลาย 1.246 กรัม ของ K_2PtCl_6 และ 1.00 กรัม $CoCl_2.6H_2O$ ในน้ำกลั่นและเติม 100 มิลลิลิตร ของกรดไฮโดรคลอริกเขมขนแลวปรับปริมาตรเปน 1000 มิลลิลิตร ดวยน้ำกลั่น สารละลายนี้จะมีคาสีเทากับ 500 หนวยสี เราสามารถที่จะเตรียมสารละลายสีมาตรฐานที่มีคาสีตาง ๆ กันโดยการเจือจางจากสารละลายที่ 500 หนวยสีขางตน เชน ถาตองการเตรียมสารละลายที่มีสีเทากับ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 และ 70 ไดโดยการปเปต 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0 และ 7.0 มิลลิลิตร ของสารละลายสีมาตรฐาน 500 หนวยสีลง ในขวดปริมาตรแลวเจือจางดวยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเทากับ 500 มิลลิลิตร วิเคราะห์ด้วยวิธีทางสเปคโตรโมโตเมตริก สีของตัวอยางน้ำที่ผานการกรองการมองเห็นตัวอยาง เฉดสีตาง ๆ เชน สีแดง เขียว เหลือง แสดงในเทอมของ Dominant Wavelength ขนาดของความสวางในเทอมของ Luminance และความอิ่มตัว เชน ความชีด ความเขม เปนตน ในเทอมของ Purity คาตาง ๆ เหลานี้สามารถที่จะหาไดโดยการใชเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร

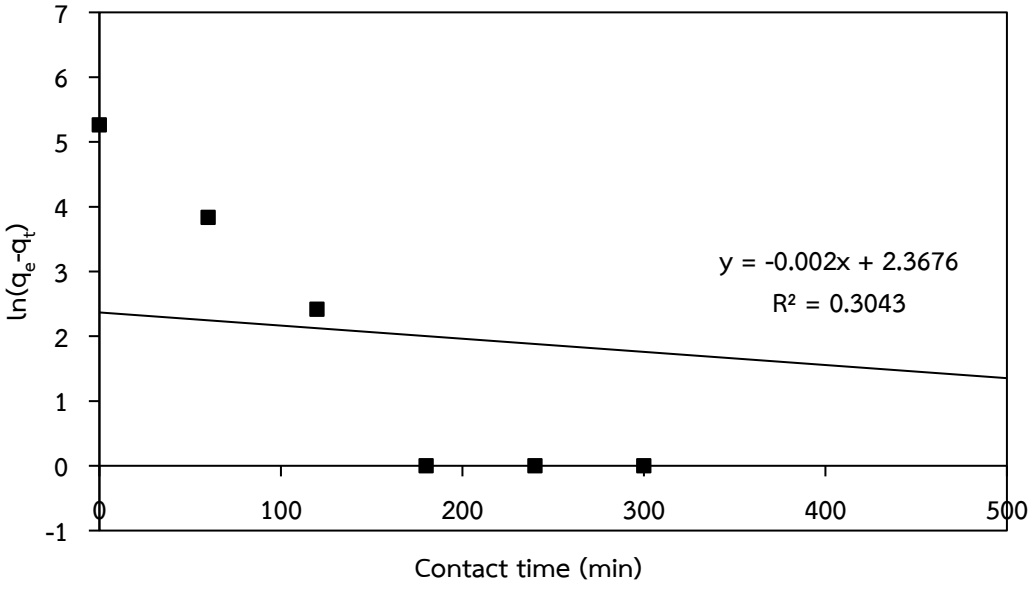
5. การวิเคราะห์หาปริมาณ TiO_2

ชั่งตัวอย่าง 0.5 กรัม ใน macro-Kjeldahl ขนาด 250 มิลลิลิตร เติม K_2SO_4 จำนวน 3.5 กรัม และ $CuSO_4$ จำนวน 0.4 กรัม ในแต่ละหลอด และเติม H_2SO_4 เข้มข้น 13 มิลลิลิตร ลงในแต่ละหลอดและย่อยตัวอย่างที่ 420 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ระบายความร้อนอย่างน้อยของ 30 นาที หลังจากนั้นเติม H_2O_2 30% จำนวน 10 มิลลิลิตร ในแต่ละหลอดและระบายความร้อนเป็นเวลา 30 นาที แล้วเติมน้ำกลั่นจำนวน 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้น กรองผ่านกระดาษกรอง Whatman No. 541 เพื่อขจัดตะกอนและวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 410 นาโนเมตร ด้วยเครื่องวัดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์โดยเพิ่ม TiO_2 จำนวน 0, 2, 4, 6, 8 และ 10 มิลลิกรัม และสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) นำไปวัดค่า absorbance ที่ wavelength 410 นาโนเมตรด้วยเครื่อง UV-vis spectrophoto metric โดยใช้ 10% H_2SO_4 เป็น blank นำค่า absorbance ที่อ่านได้มา plot curve กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Ti ของ Standard จะได้ Calibration Curve

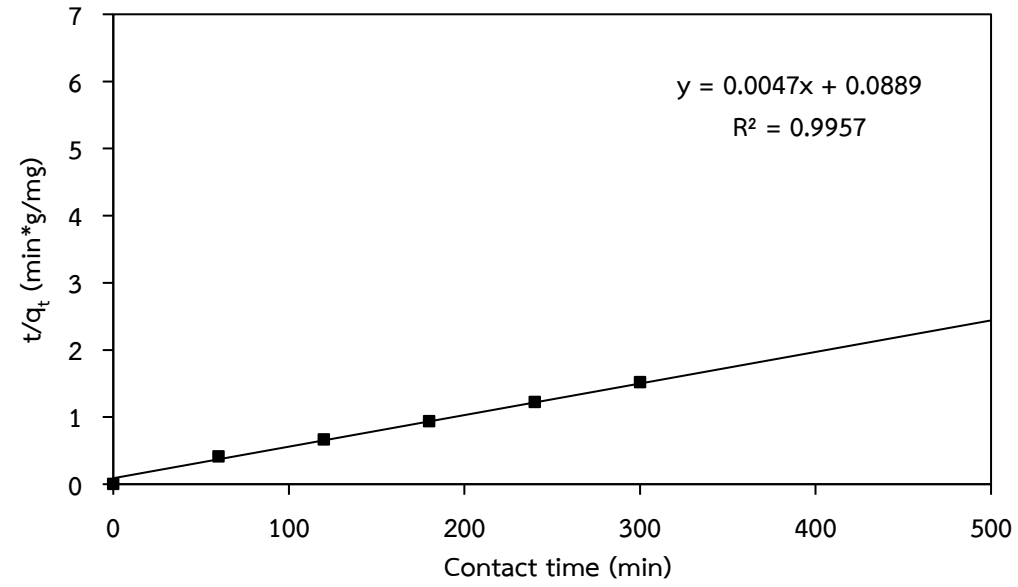


ภาพที่ ก.1 Calibration Curve ของสารละลายมาตรฐาน Ti

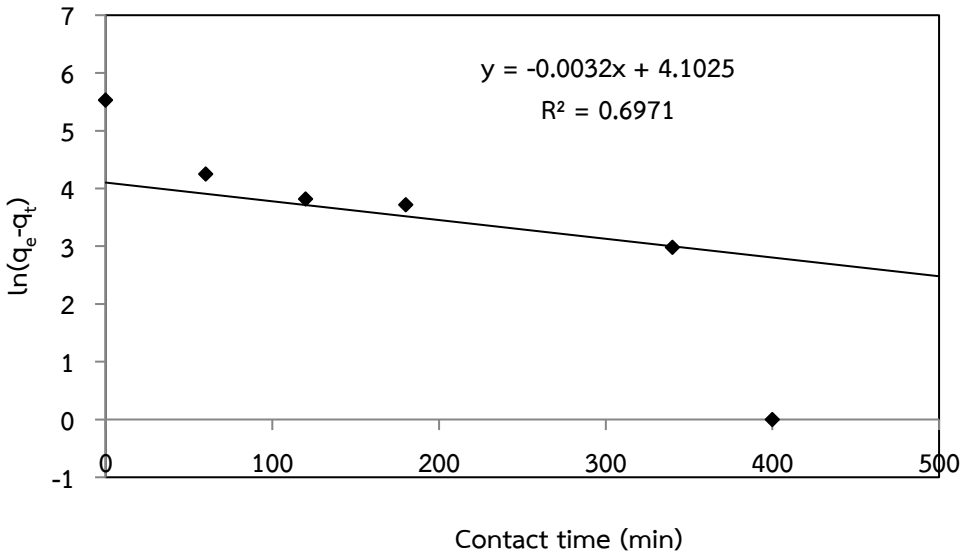
ภาคผนวก ข
ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ



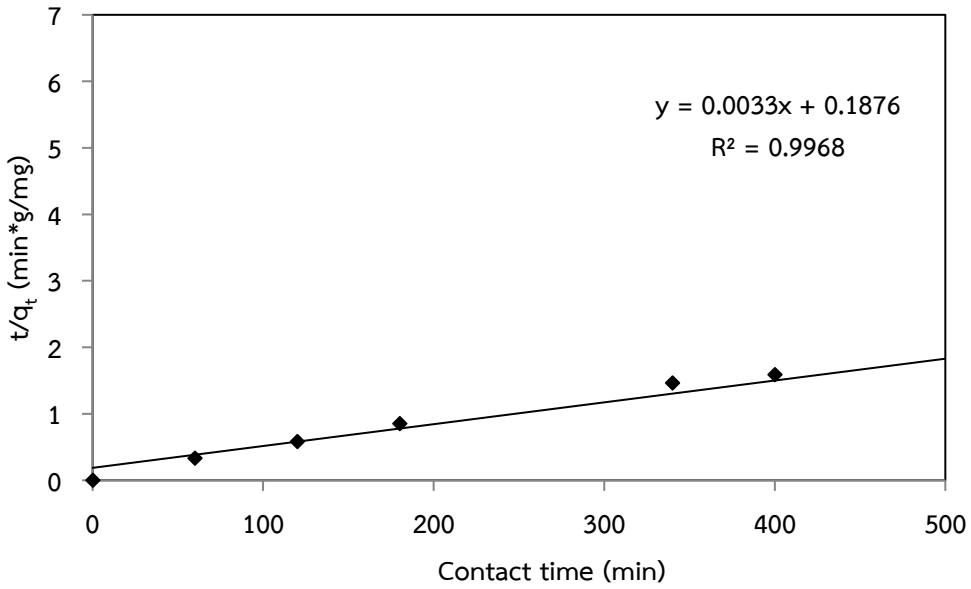
ภาพที่ ข.1 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



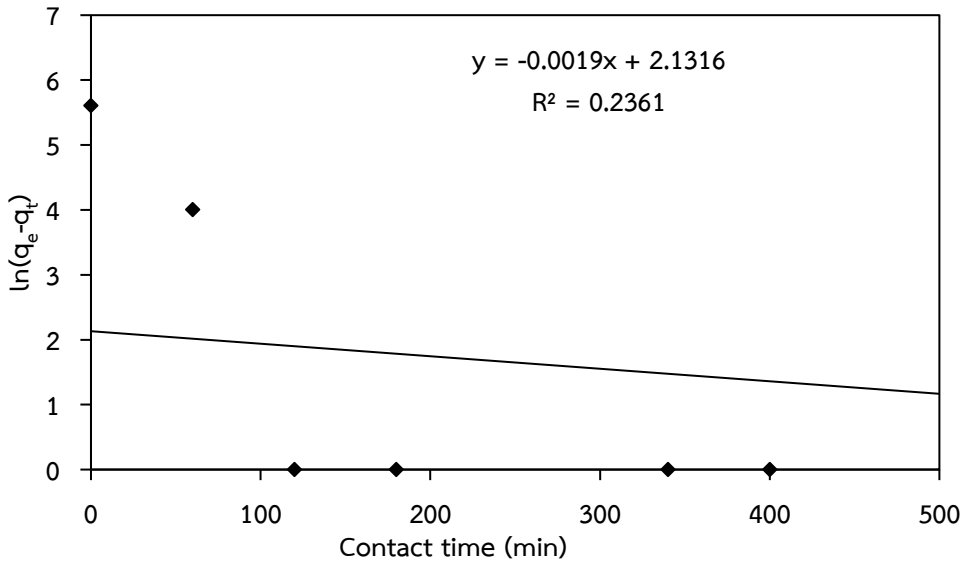
ภาพที่ ข.2 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



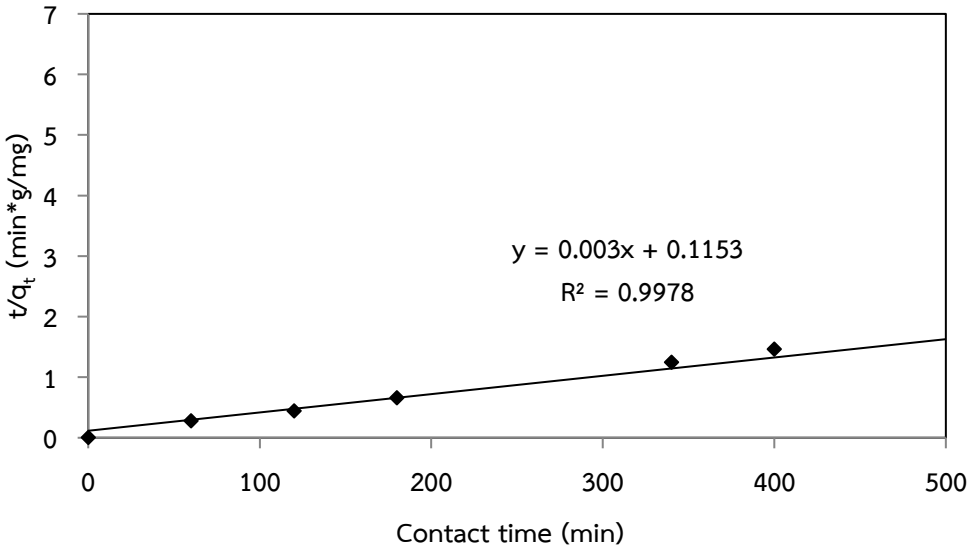
ภาพที่ ข.3 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



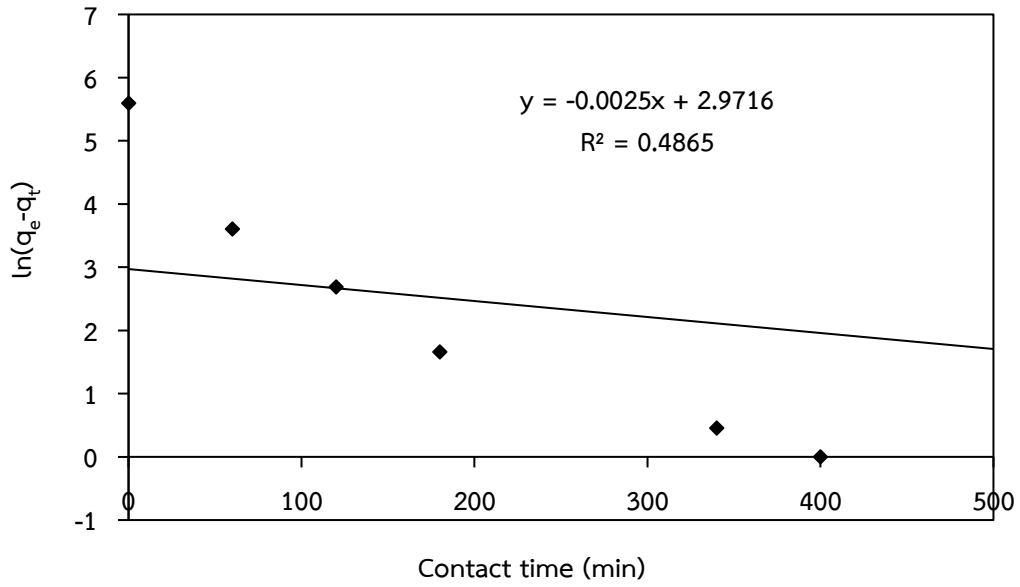
ภาพที่ ข.4 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



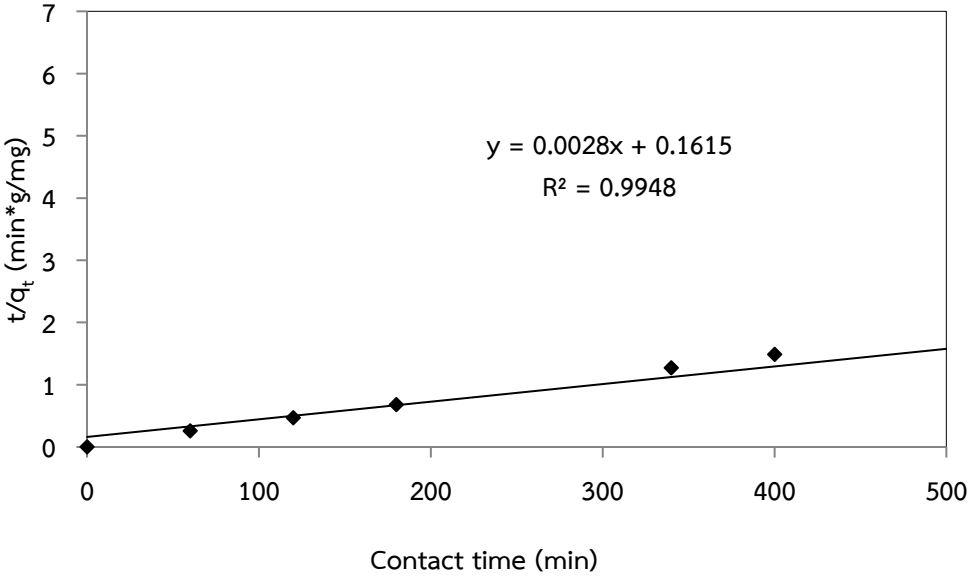
ภาพที่ ข.5 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



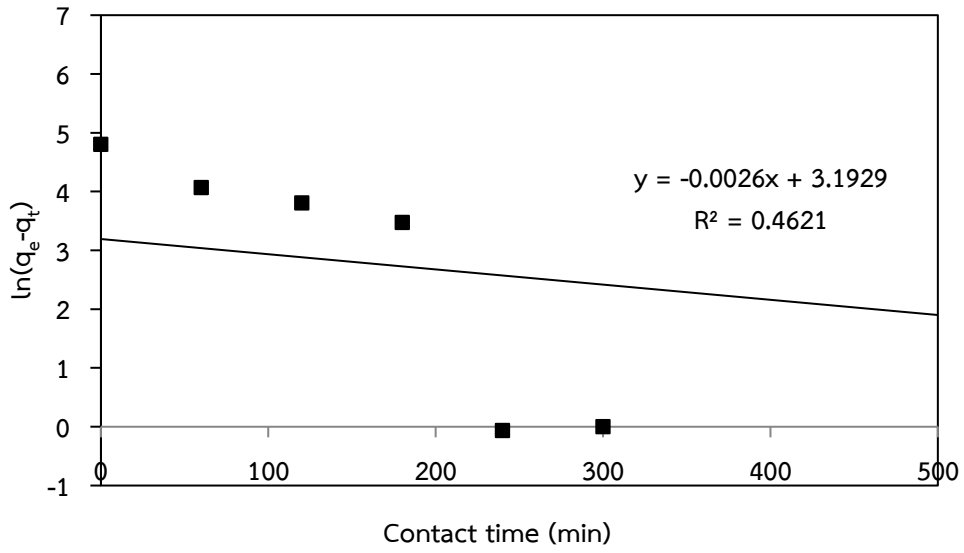
ภาพที่ ข.6 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



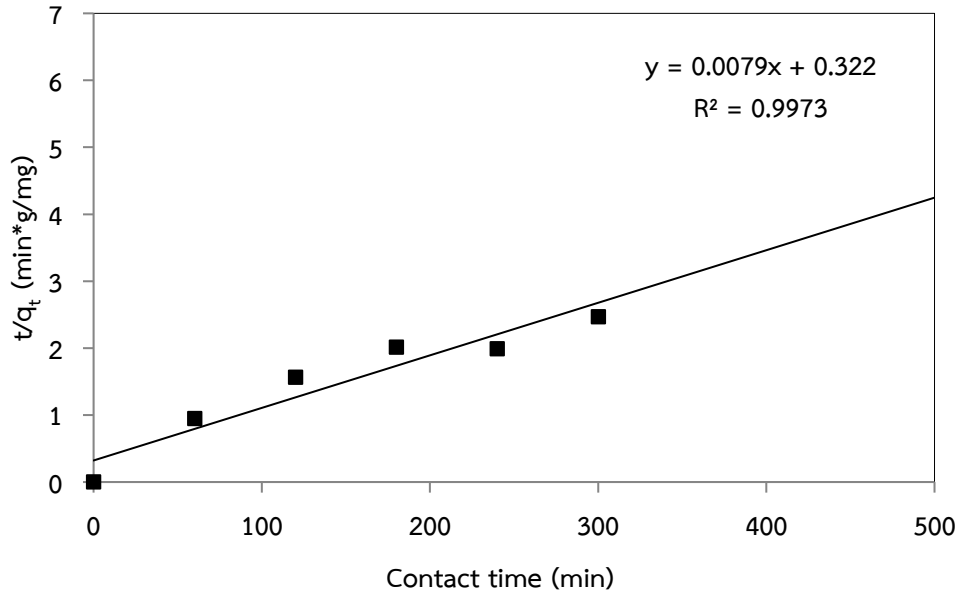
ภาพที่ ข.7 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



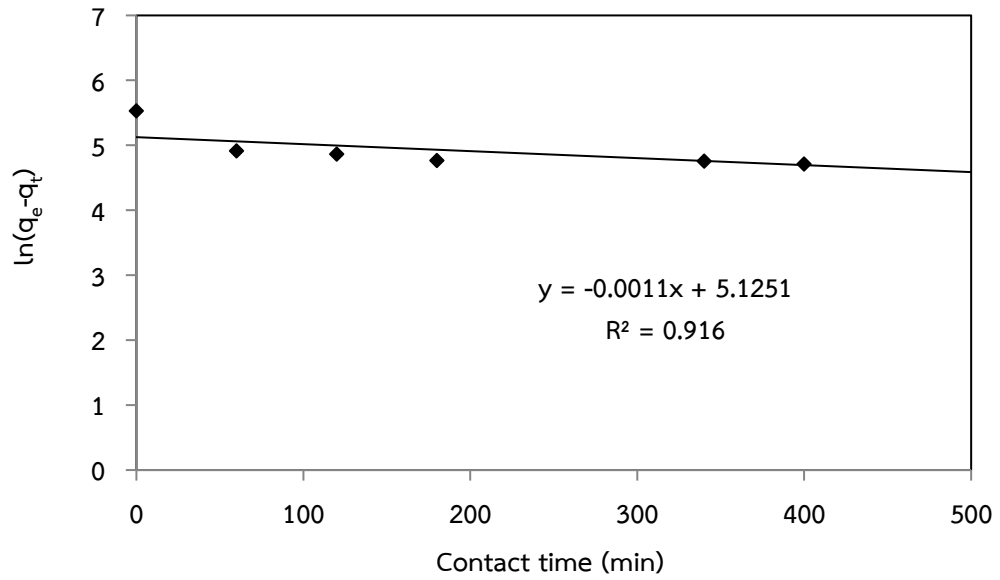
ภาพที่ ข.8 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



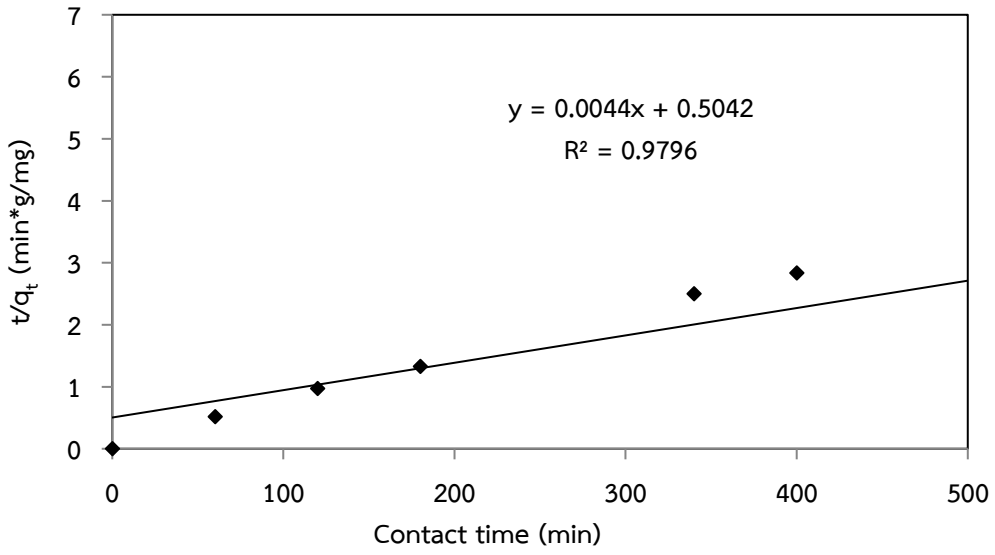
ภาพที่ ข.9 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



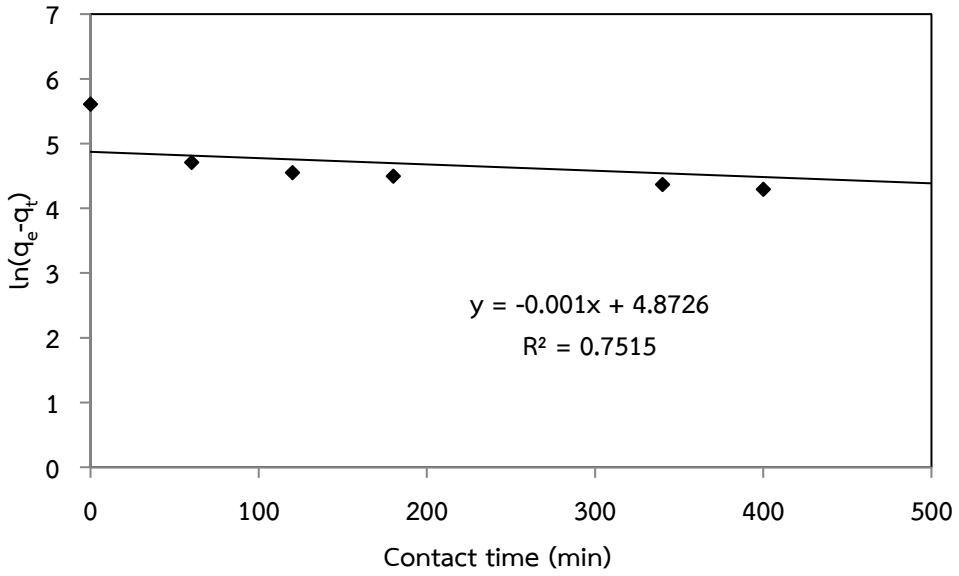
ภาพที่ ข.10 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



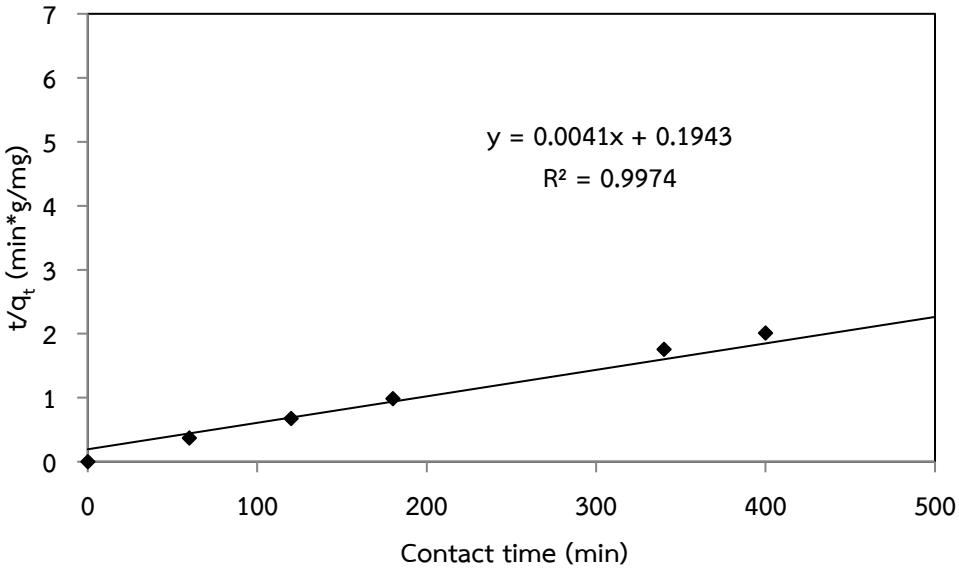
ภาพที่ ข.11 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



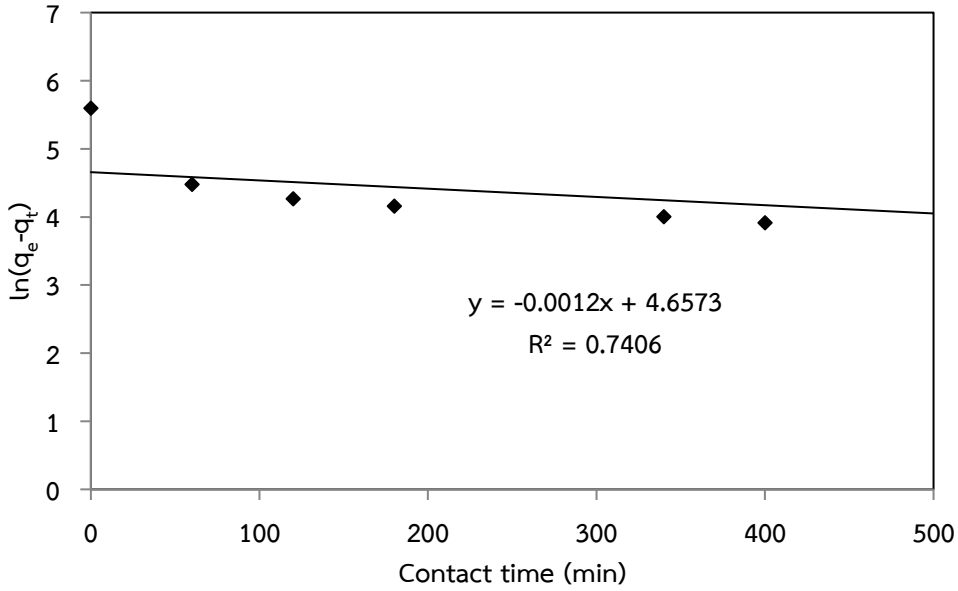
ภาพที่ ข.12 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



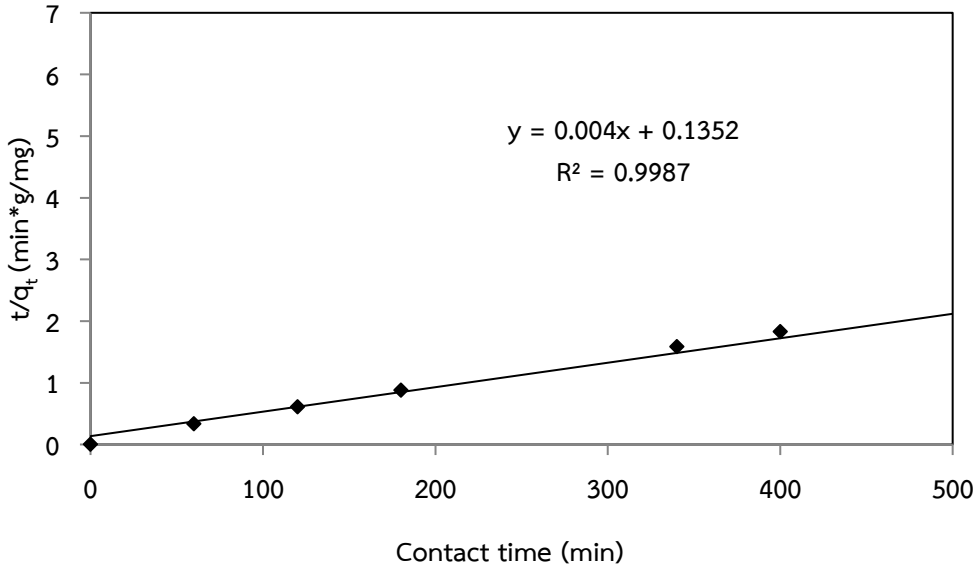
ภาพที่ ข.13 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



ภาพที่ ข.14 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5

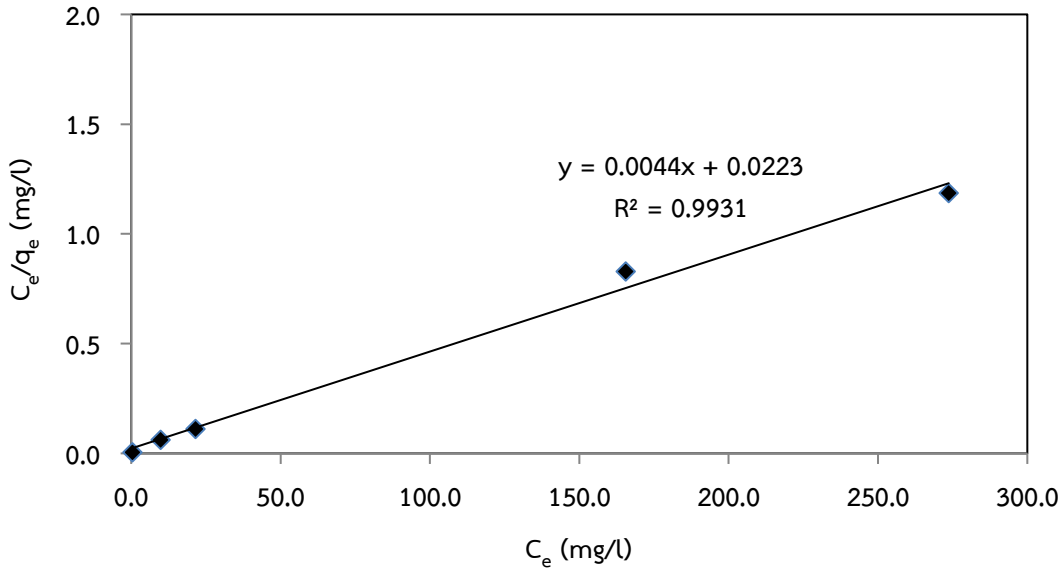


ภาพที่ ข.15 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5

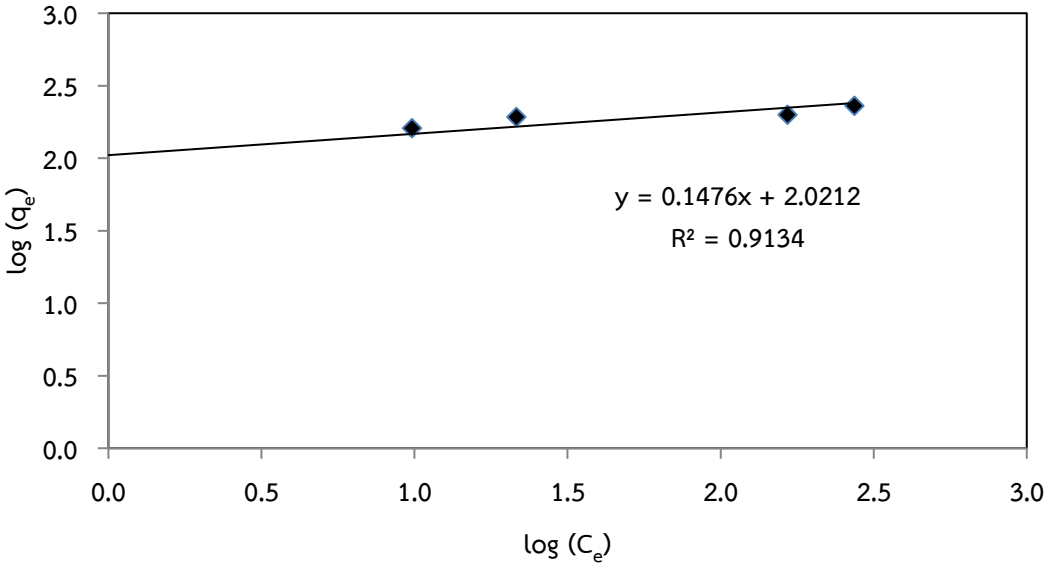


ภาพที่ ข.16 แบบจำลองอัตราการดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ของการดูดซับสีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น 400 มิลลิกรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5

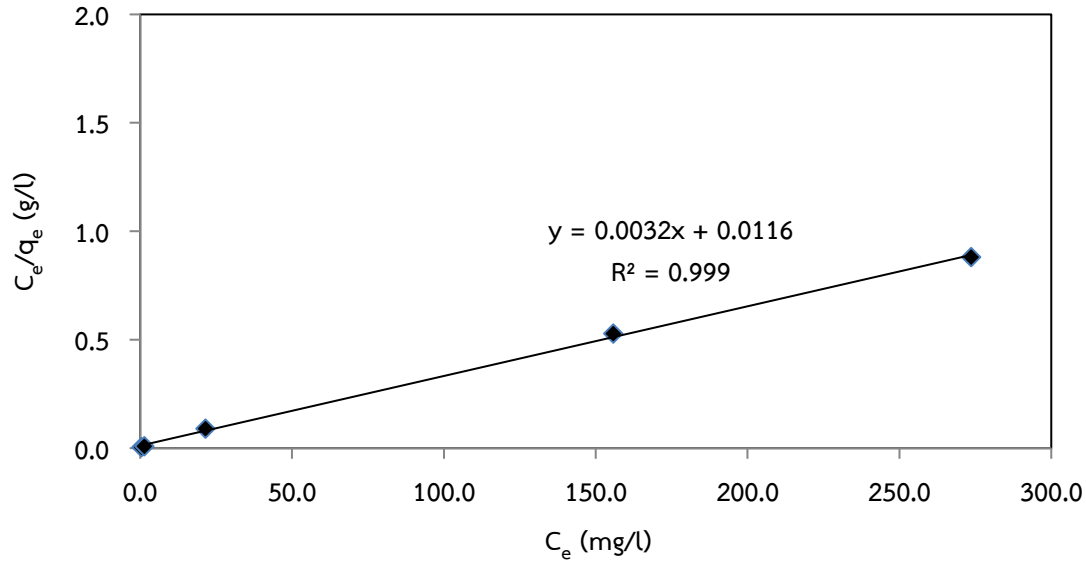
ภาคผนวก ค
ผลการศึกษาสมดุลการดูดซับ



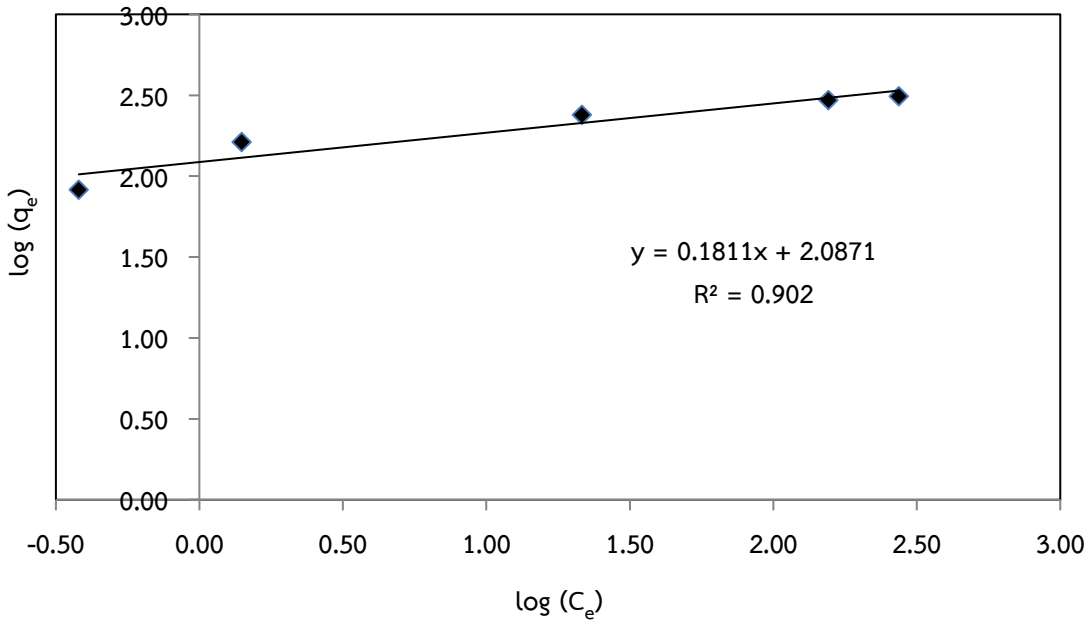
ภาพที่ ค.1 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



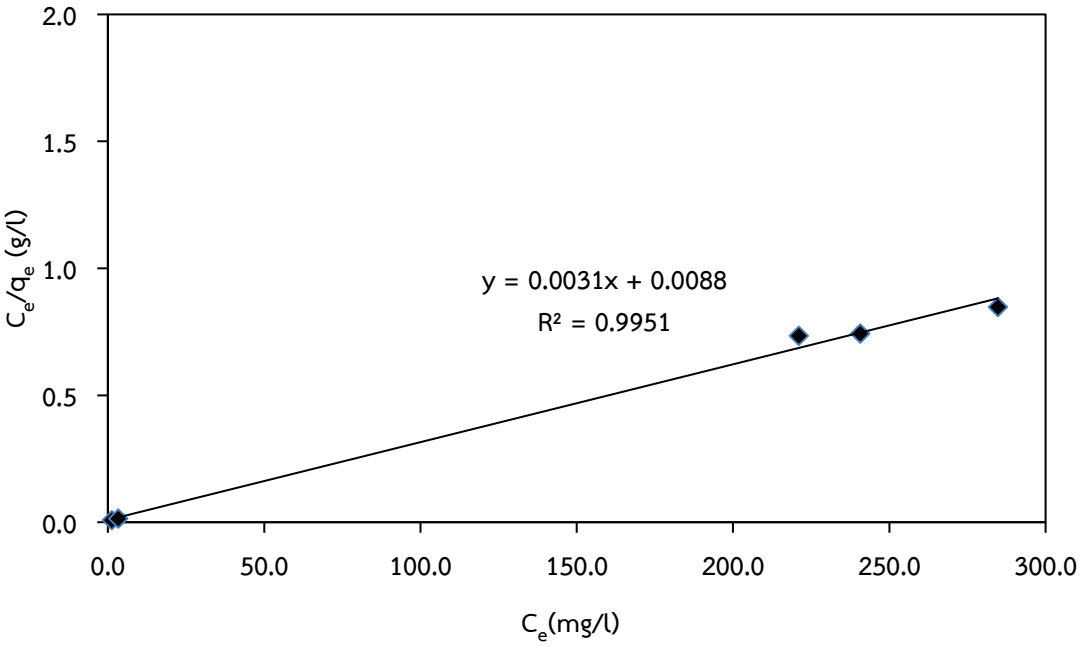
ภาพที่ ค.2 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



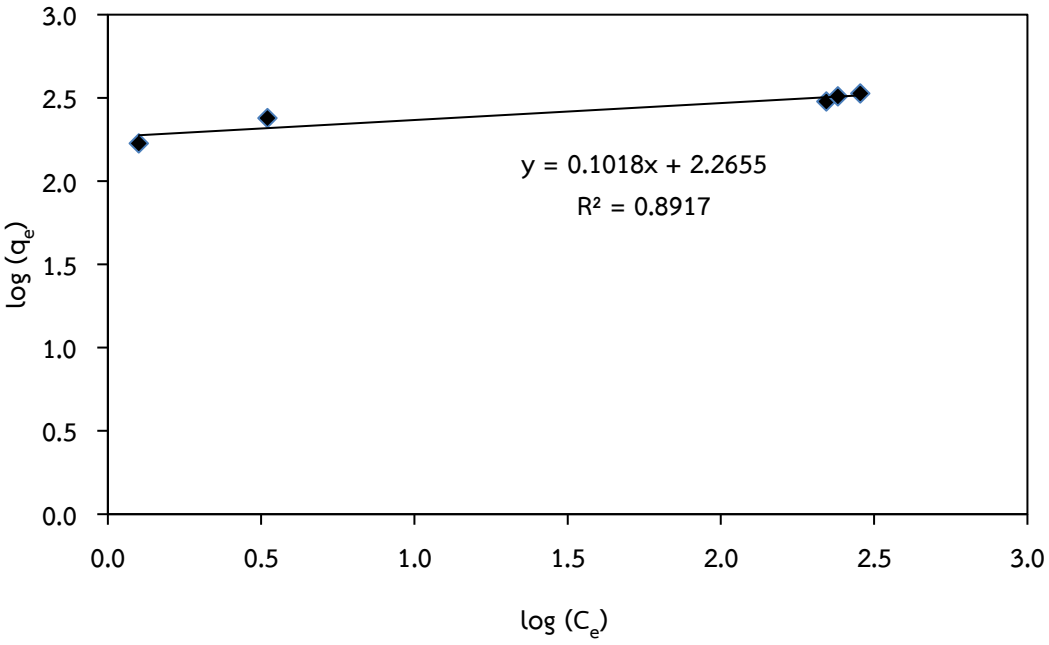
ภาพที่ ค.3 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



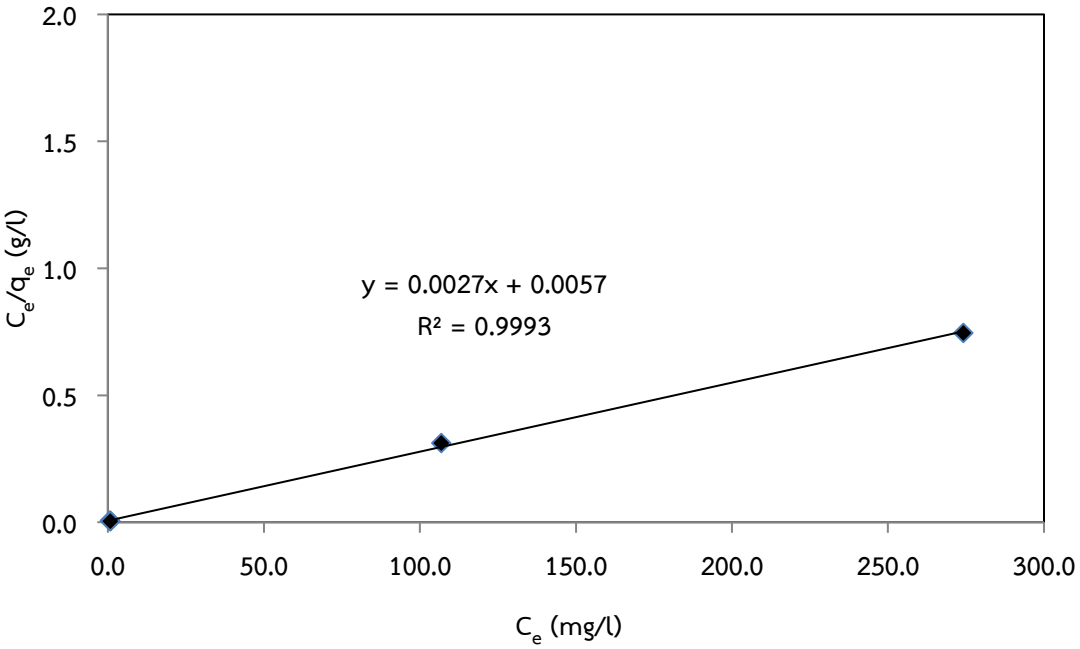
ภาพที่ ค.4 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



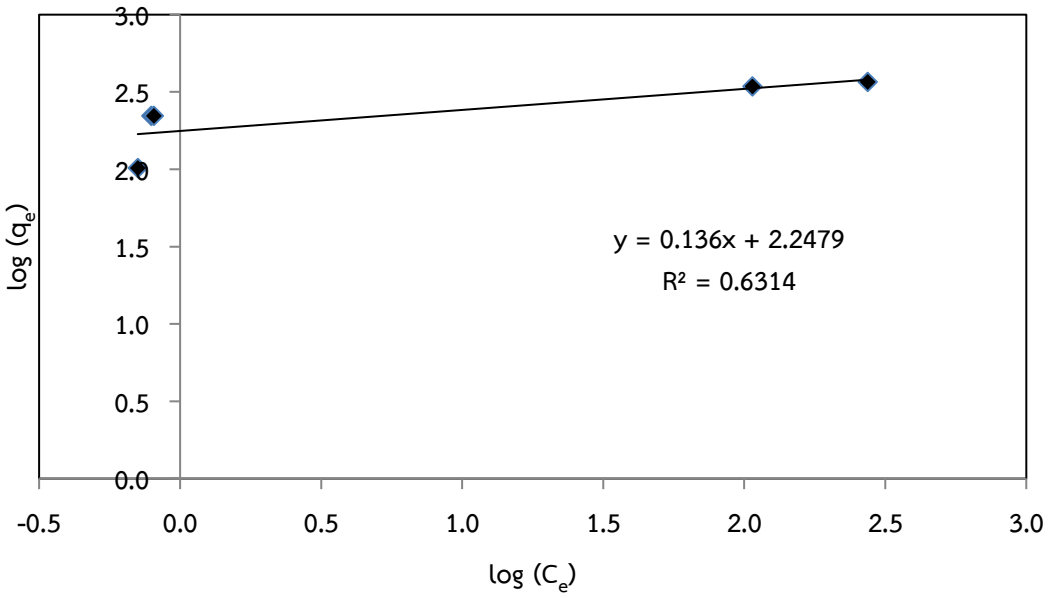
ภาพที่ ค.5 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



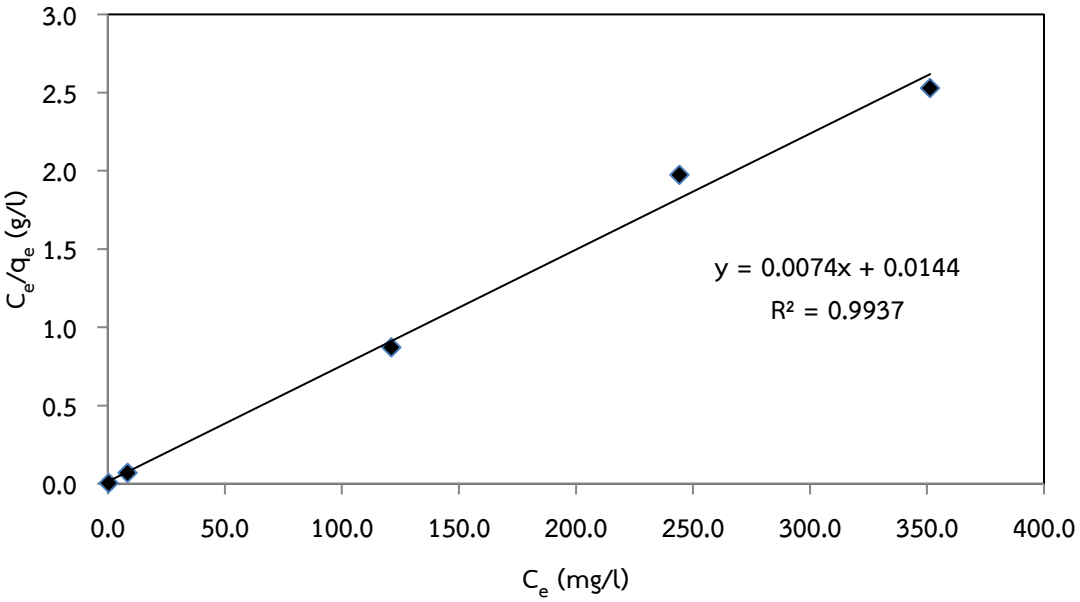
ภาพที่ ค.6 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



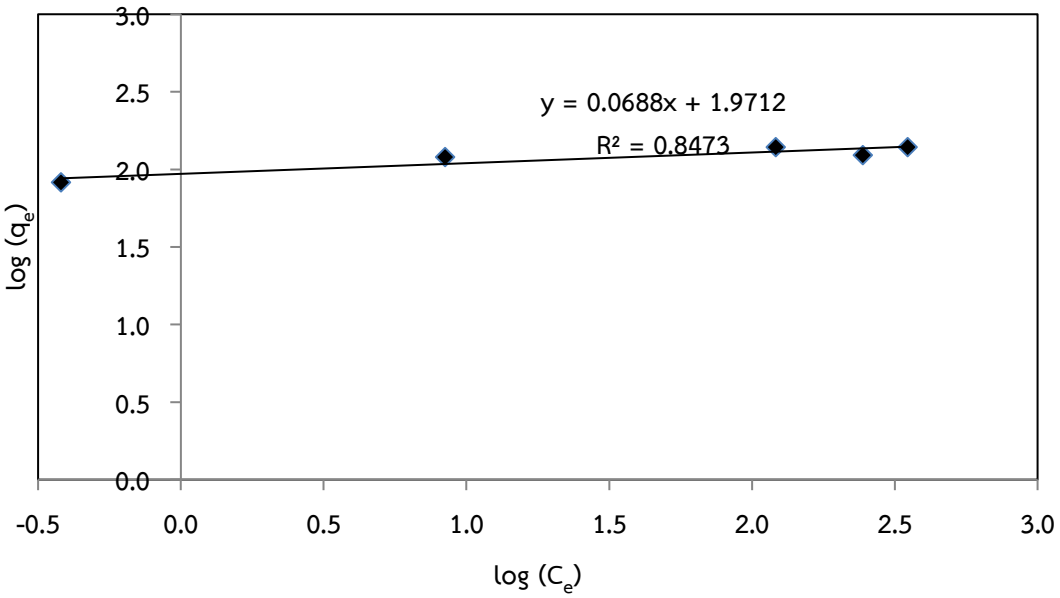
ภาพที่ ค.7 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



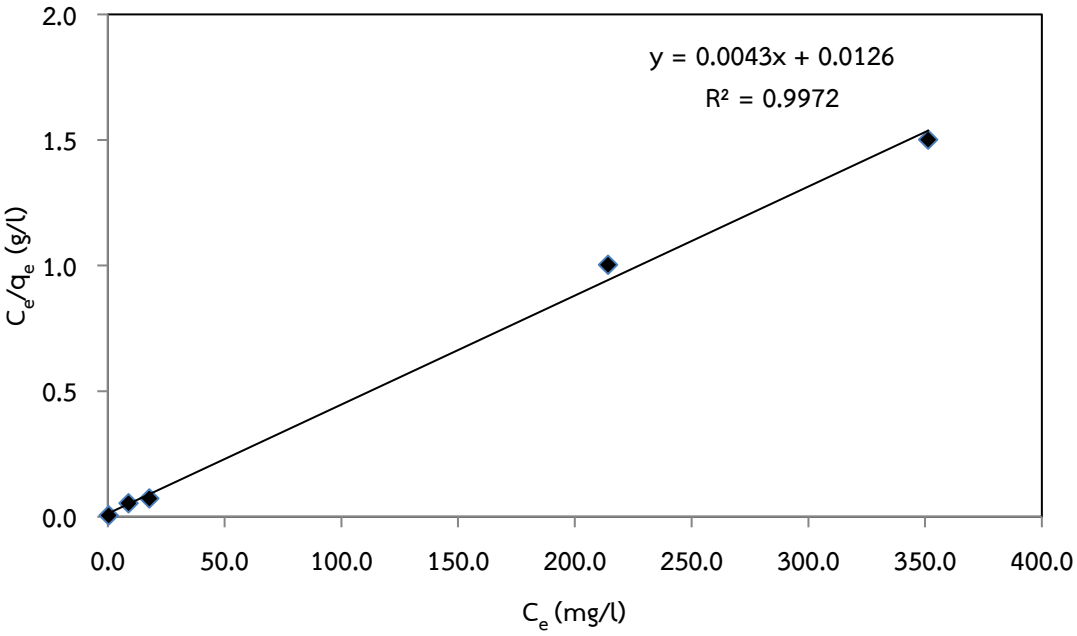
ภาพที่ ค.8 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TTM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



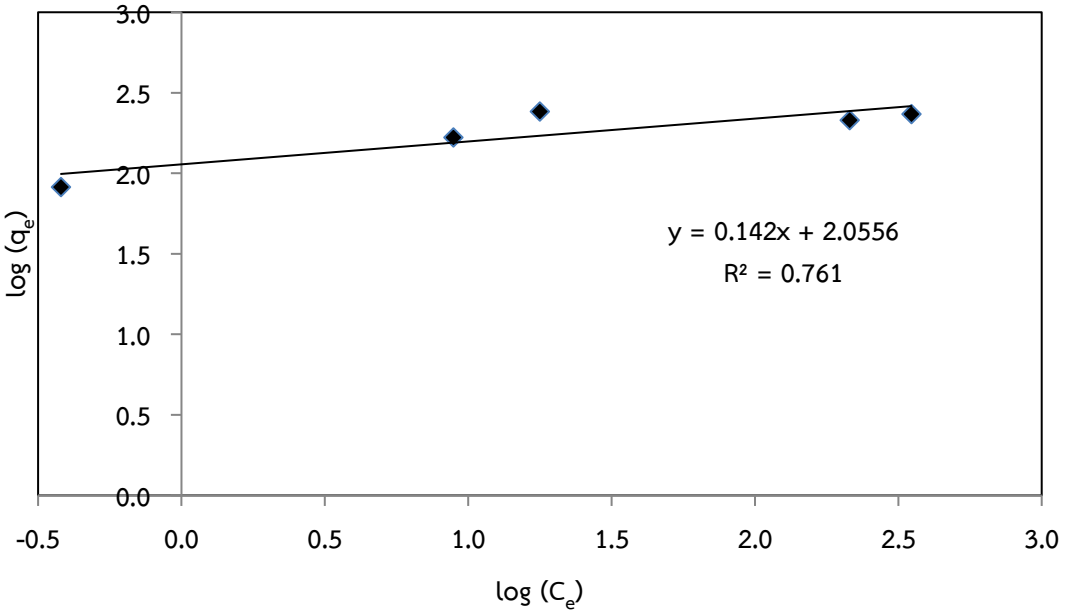
ภาพที่ ค.9 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



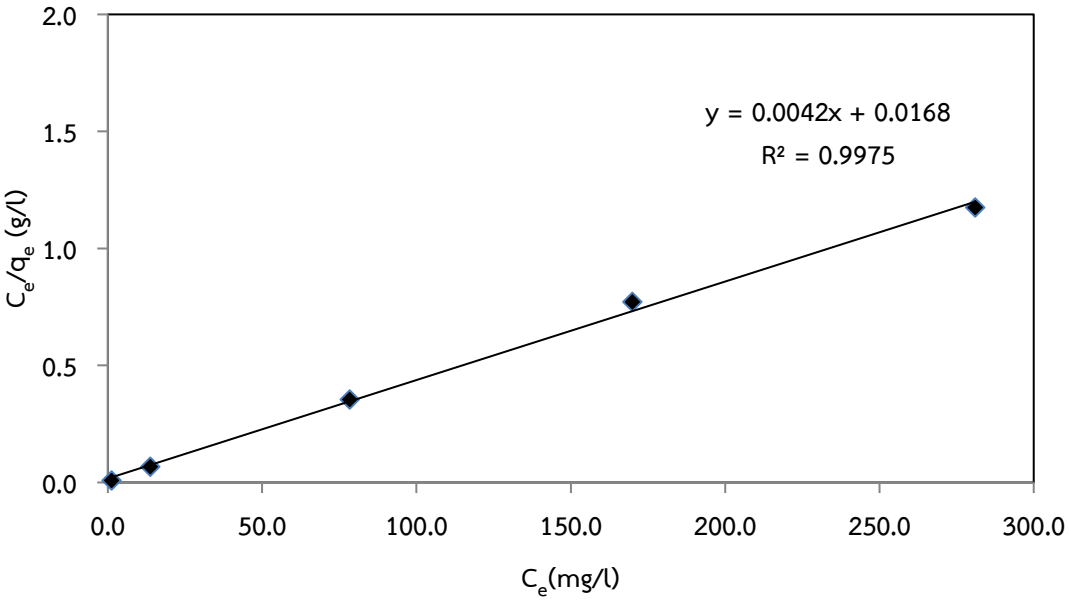
ภาพที่ ค.10 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



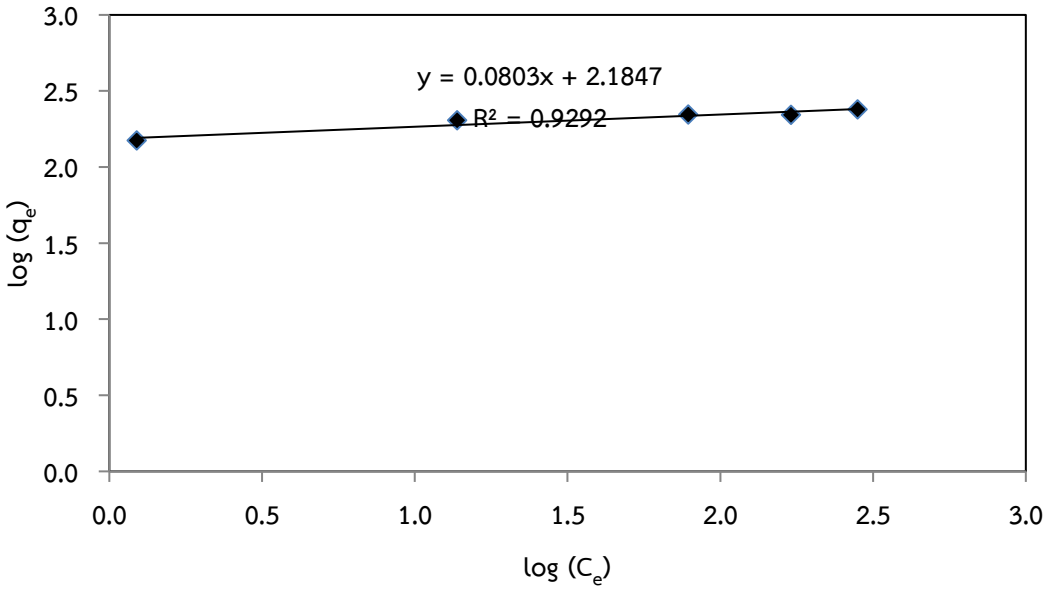
ภาพที่ ค.11 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



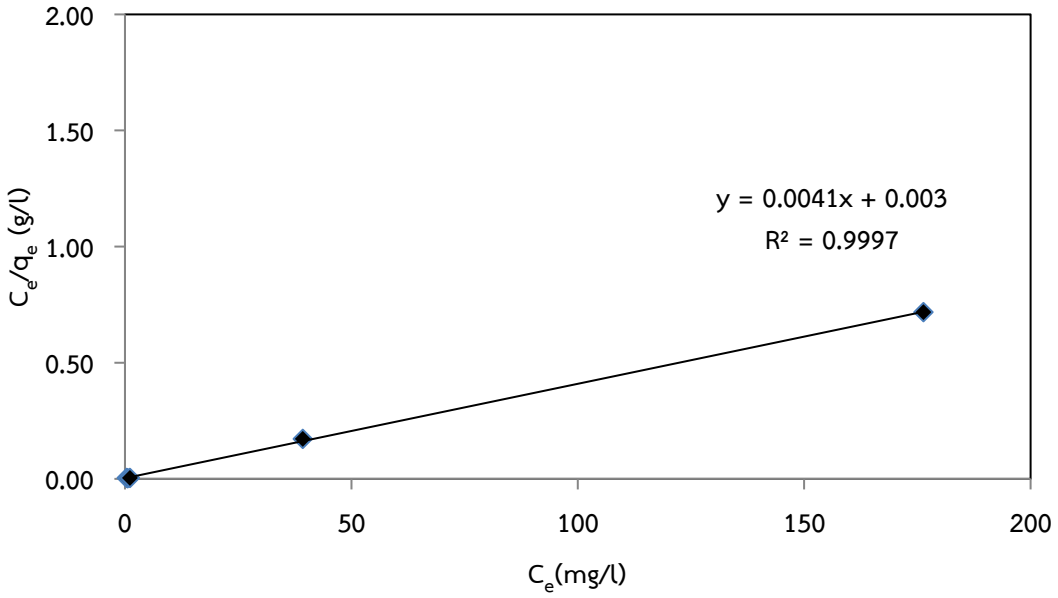
ภาพที่ ค.12 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



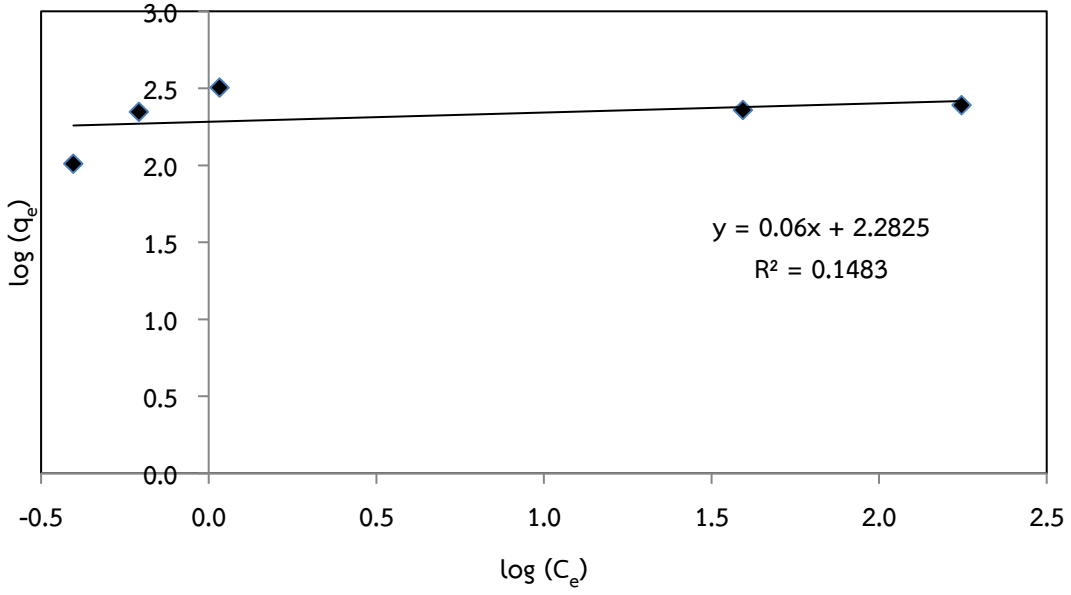
ภาพที่ ค.13 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5



ภาพที่ ค.14 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5

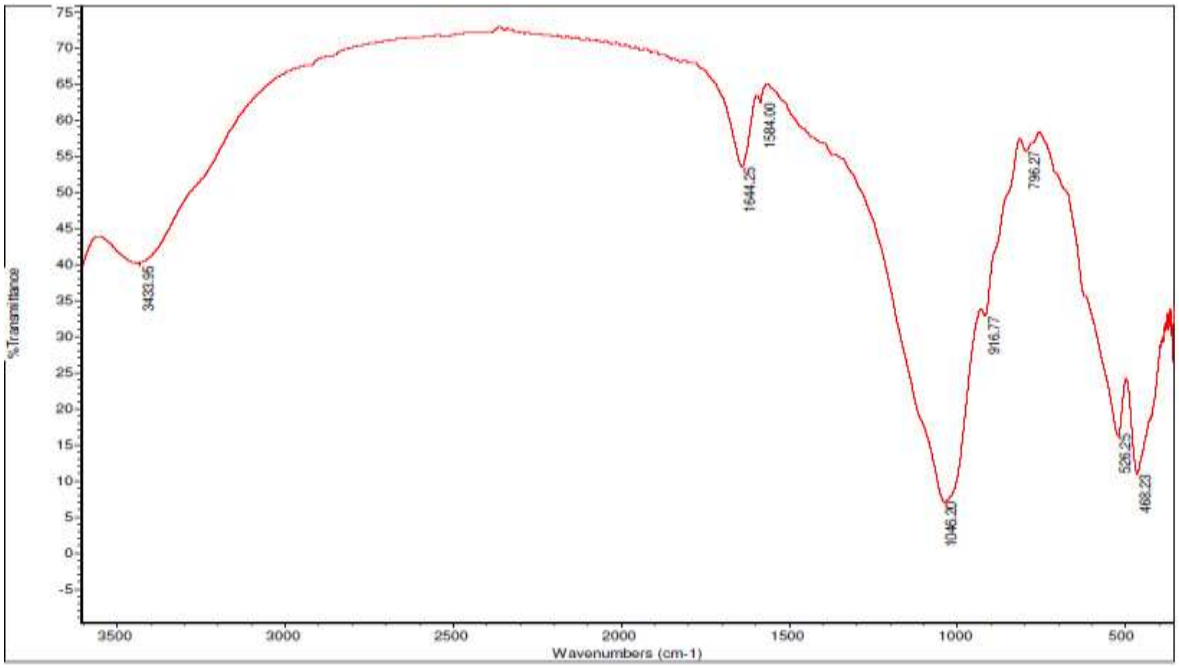


ภาพที่ ค.15 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์จากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5

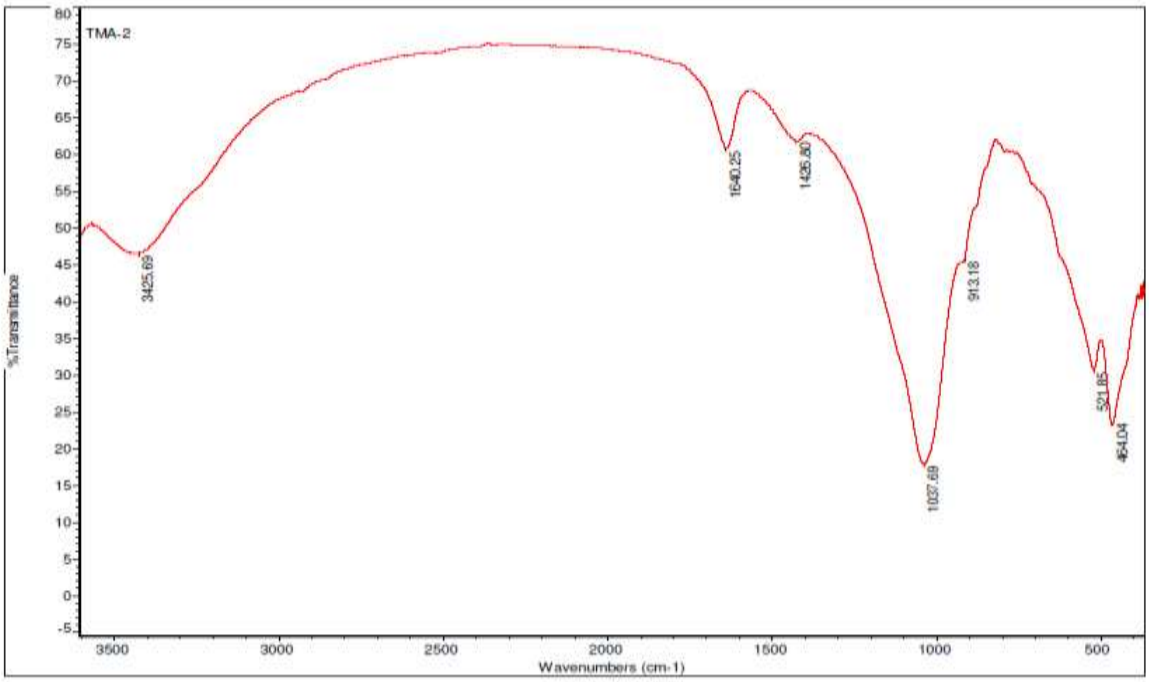


ภาพที่ ค.16 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชจากน้ำสีสังเคราะห์สีย้อม MG โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TCM ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พีเอช 3.5±0.5

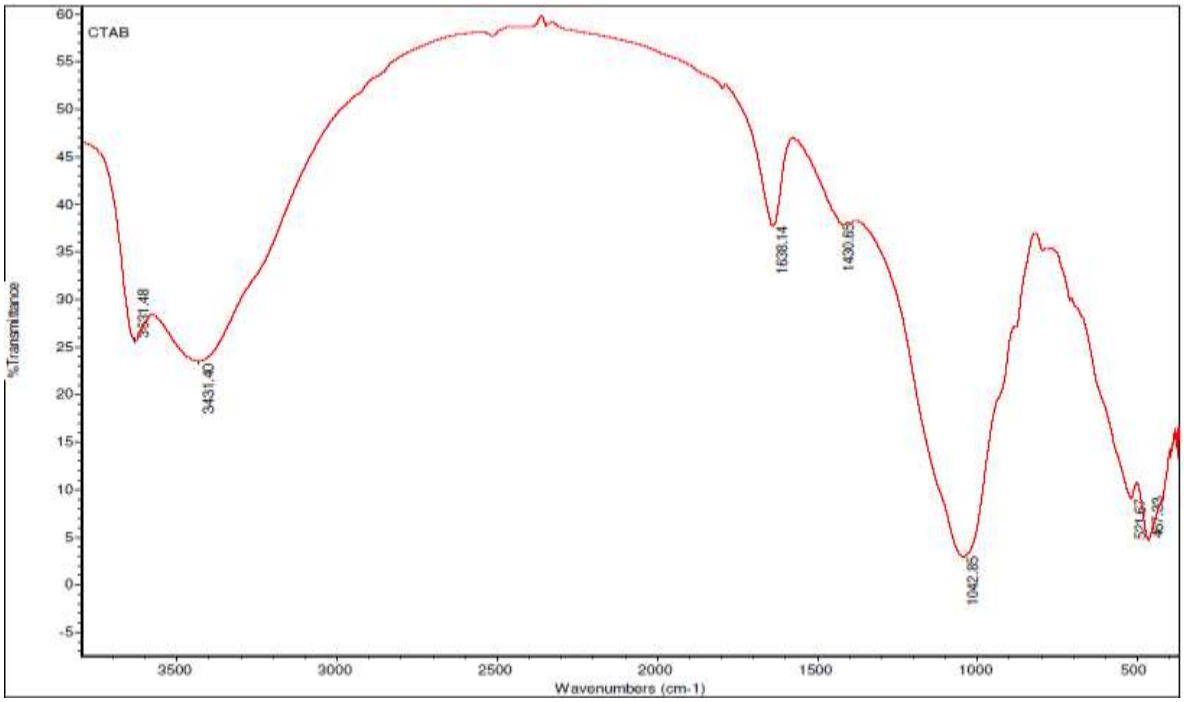
ภาคผนวก ง
การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน



ภาพที่ ง.1 สเปกตรัม FTIR ของแร่ดิน MMt หลังดูดซับสีย้อม MG



ภาพที่ ง.2 สเปกตรัม FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา TTM หลังดูดซับสีย้อม MG



ภาพที่ ง.3 สเปกตรัม FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา TCM หลังดูดซับสีย้อม MG

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ	นางสาว จุรีพร วงศ์จันดา
เดือนปีเกิด	วันที่ 28 พฤษภาคม พ.ศ. 2528
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2547 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนร่องคำ จังหวัดกาฬสินธุ์ พ.ศ. 2550 ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ) สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยมหาสารคาม พ.ศ. 2553 ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม) สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
นำเสนอผลงาน ในประชุมวิชาการ	จุรีพร วงศ์จันดา และจักกฤษณ์ อัมพุช. “การดูดซับสีย้อมมาลาไคท์กรีนด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์” การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28
ผลงานตีพิมพ์	จุรีพร วงศ์จันดา และจักกฤษณ์ อัมพุช. “การดูดซับและกระบวนการโฟโตแคตะไลซิสของไทเทเนียมไดออกไซด์ตรึงบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์สำหรับการกำจัดสีมาลาไคท์กรีน” วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีที่ 26 เล่มที่ 3 กันยายน -ธันวาคม 2562