



FEAT JOURNAL

FARM ENGINEERING AND AUTOMATION TECHNOLOGY JOURNAL

วารสารวิศวกรรมฟาร์มและเทคโนโลยีการควบคุมอัตโนมัติ

การกำจัดสาร Methylene Blue ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก
โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

Removal of Methylene Blue by Photocatalytic Process using TiO_2/PLA film

สุปรีดา หอมกลิ่น¹⁾ โกวิท สุวรรณหงษ์²⁾ และ ต๋อพงค์ กীরชชาติ¹⁾*

Supreeda Homklin¹⁾ Kowit Suwannahong²⁾ and Torpong Kreetachat¹⁾*

¹⁾ คณะพลังงานและสิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยพะเยา, พะเยา 56000, ประเทศไทย

²⁾ คณะสาธารณสุขศาสตร์, มหาวิทยาลัยเวสเทิร์น, กาญจนบุรี 71110, ประเทศไทย

¹⁾ School of Energy and Environment, University of Phayao, Phayao 56000, Thailand

²⁾ Faculty of Public Health, Western University, Kanchanaburi 71110, Thailand

Received: 10 พ.ย.61

Accepted: 21 ธ.ค.61

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปริมาณสัดส่วน Titanium dioxide (TiO_2) ในแผ่นฟิล์ม Poly (lactic acid) (PLA) ที่เหมาะสม และศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายของสาร Methylene blue (MB) ด้วยกระบวนการ Photocatalysis โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ที่มีความเข้มข้นของ TiO_2 เท่ากับ 1 (F1), 3 (F2) และ 5 (F3) % (w/w) ร่วมกับแสง UVC ผลการศึกษาพบว่า สามารถกำจัดสาร MB ได้ที่ 43, 50 และ 37% ภายในระยะเวลา 60 นาทีเมื่อใช้แผ่นฟิล์ม F1, F2 และ F3 ตามลำดับ เมื่อนำน้ำตัวอย่างจาก F1, F2 และ F3 ไปวัดค่า TOC พบว่าค่า TOC ลดลง 29, 35 และ 19% ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ว่ากระบวนการนี้สามารถย่อยสลายสาร MB ให้กลายเป็น CO_2 และ H_2O การย่อยสลายสาร MB เป็นไปตาม pseudo-first order โดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) เท่ากับ 8.9, 11.0 และ 8.0 (10^{-3} นาที⁻¹) ซึ่ง k มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของ TiO_2 เพิ่มขึ้นจนถึง 3% (w/w) (F2) และเมื่อมีปริมาณ TiO_2 ในแผ่นฟิล์มเพิ่มมากขึ้นค่า k กลับลดลง ดังนั้นแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ที่มีปริมาณ TiO_2 3% เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการใช้กำจัดสีย้อมในน้ำเสีย

คำสำคัญ : โฟโตคะตะไลซิส เมทิลลีนบลู สีย้อม ฟิล์ม PLA โททาเนียมไดออกไซด์

Abstracts

This research aimed to study the optimal amount of Titanium dioxide (TiO₂) in Poly(lactic acid) (PLA) film and to study the removal efficiency of methylene blue (MB) by photocatalytic process using TiO₂/PLA film. The TiO₂/PLA films containing TiO₂ about 1 (F1), 3 (F2) and 5 (F3) % (w/w) were operated coupling with UVC. The result showed that MB can be degraded about 43, 50 and 37% within 60 min of reaction time when using F1, F2 and F3, respectively. The TOC in the water samples from F1, F2 and F3 were reduced 29, 35 and 19%, respectively. This result indicated that MB can be mineralized to CO₂ and H₂O by using TiO₂/PLA in photocatalytic process. The degradation of MB was following the pseudo-first order kinetic. The degradation rate constants (k) were 8.9, 11.0 and 8.0 (10⁻³ min⁻¹) as using F1, F2 and F3, respectively. The k value increased when the amount of TiO₂ increased as 3% (w/w) and reduction of k value occurred when the weight of TiO₂ higher than 3% (w/w). Therefore, the optimal TiO₂ in TiO₂/PLA film that used to remove dye in wastewater was 3% (w/w).

Keywords : Photocatalysis: Methylene blue: Dye: PLA film: Titanium dioxide

*ติดต่อ: torpong.envi@gmail.com, 0836033371, 054466704

1. บทนำ

ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีการใช้สารเคมี ปริมาณมากทั้งสารกำจัดสิ่งสกปรก สารฟอกขาว และสีย้อม ซึ่งส่งผลให้น้ำเสียมีสารดังกล่าวปนเปื้อนปริมาณสูง โดยเฉพาะสีย้อมจะกำจัดได้ค่อนข้างยากทำให้สีตกค้างในน้ำที่ปริมาณมากในรูปของคอลลอยด์ เมื่อน้ำที่มีสีตกค้างถูกปล่อยลงแหล่งน้ำตามธรรมชาติจะทำให้บดบังแสงอาทิตย์ส่องลงสู่ใต้น้ำทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้ และทำให้ออกซิเจนในน้ำลดต่ำลง อีกทั้งสีในน้ำก็ยังเป็นที่น่ารังเกียจแก่ผู้พบเห็น นอกจากนี้ยังพบว่าสีย้อมบางชนิดย่อยสลายได้ยาก และสีย้อมบางตัวถูกย่อยสลายด้วย

กระบวนการทางชีวภาพกลายเป็นสารก่อมะเร็ง เช่น สีย้อม azo dye เป็นต้น

การบำบัดน้ำเสียที่มีสีย้อมปนเปื้อนมีทั้งกระบวนการทางชีวภาพ และกระบวนการทางเคมี-กายภาพ แต่กระบวนการทางชีวภาพพบว่ามีอัตราการบำบัดที่ช้า และก่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง ส่วนการบำบัดทางเคมี-กายภาพ เช่น การดูดซับ การตกตะกอนไฟฟ้า การกรองด้วยเยื่อ การใช้โอโซน เป็นต้น มีประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมสูง แต่มีการใช้สารเคมีปริมาณมาก และมีค่าใช้จ่ายสูง แต่อย่างไรก็ตามได้มีการประยุกต์ใช้กระบวนการ Photocatalysis โดยนำสารกึ่งตัวนำ เช่น TiO₂ มากระตุ้นด้วยพลังงานแสงทำให้เกิดสาร

ไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH) สามารถทำลายพันธะของสารปนเปื้อน งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การใช้ nano-TiO₂ ในรูปอนุภาคมีประสิทธิภาพในการบำบัดสีได้ดี แต่ต้องมีกระบวนการในการดึงอนุภาคดังกล่าวออกหลังบำบัดเสร็จซึ่งทำได้ยาก และทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมากส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายเพิ่มมากขึ้น จึงได้มีการพัฒนาโดยนำ nano-TiO₂ ตรึงลงบนวัสดุยึดเกาะ เช่น แก้ว เหล็ก และปิโตรเลียม โพลีเมอร์ เป็นต้น แต่วัสดุดังกล่าวเมื่อใช้งานเสร็จก็อาจถูกทิ้ง ทำให้เพิ่มปริมาณขยะ แต่อย่างไรก็ตามได้มีงานวิจัยที่นำ nano-TiO₂ ผสมกับ Polylactic acid (PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติมาขึ้นรูปเป็นแผ่น nano-TiO₂ (10% w/w)/PLA ใช้บำบัดสาร Dichloromethane ในอากาศ ซึ่งบำบัดได้ 63.4% [1] แต่งานวิจัยที่นำวัสดุดังกล่าวมาใช้ในการบำบัดสารปนเปื้อนในน้ำเสียยังมีอยู่จำกัด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการประยุกต์ใช้ nano-TiO₂/PLA ในการบำบัดสีย้อม Methylene blue (MB) ในน้ำเสีย รวมทั้งศึกษาปริมาณสัดส่วนของ TiO₂ ที่เหมาะสมในแผ่นฟิล์ม PLA ที่ให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อม MT ได้มากที่สุด

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

2.1 สารเคมี

สาร MB ความบริสุทธิ์ > 82% (ยี่ห้อ sigma-aldrich) นำมาเตรียมในน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้นเริ่มต้น 0.2 mg/L หรือเทียบเท่ากับ 400 ADMI

2.2 ถึงปฏิกิริยา

ถึงปฏิกิริยาเป็นถึงแก้วขนาด 2 ลิตร ตั้งอยู่บนเครื่องกวนผสม ภายในบรรจุหลอด UVC ใส่ไว้ภายในหลอดควอทซ์ (ความเข้มแสงประมาณ 1.927 mW/cm²) ถึงปฏิกิริยาหุ้มด้วยแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์รอบถึงเพื่อ

ป้องกันการสัมผัสแสงที่เป็นอันตราย และเพิ่มการสะท้อนของแสง UVC

2.3 การทดลอง

การทดลองแบ่งออก 2 ชุด ได้แก่ ชุดควบคุมซึ่งมีการให้แสง UVC เพียงอย่างเดียว (photolysis) และชุดทดลองโดยมีการใส่แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA ถูกเตรียมขึ้นมาจากส่วนผสมระหว่างเม็ด PLA, Bacterial cellulose (BC) และ TiO₂ แล้วนำมาขึ้นรูปด้วย Blow film machine (Lab Tech รุ่น LE20-30/C & LF-250) และตัดให้มีขนาด 5 x 15 cm จำนวน 3 แผ่น โดยแผ่น F1, F2 และ F3 มีสัดส่วน TiO₂ อยู่ 1, 3 และ 5% (w/w) ตามลำดับ

น้ำตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาเป็นน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร MB อยู่ที่ 0.2 mg/L (400 ADMI) ปริมาณน้ำตัวอย่าง 1.5 ลิตร ระหว่างทำการทดลองจะทำการเก็บตัวอย่างทุก 5 นาที จำนวน 2 ชั่วโมง แล้วนำไปวัดความเข้มข้นของสีที่เหลืออยู่ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer และวิเคราะห์ค่า TOC ด้วยเครื่อง TOC analyzer

2.4 การวิเคราะห์สี MB ในหน่วย ADMI

นำน้ำตัวอย่างมาวัด % Transmission ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, Genesys 10s, USA) ที่ความยาวคลื่น 590 540 และ 438 nm ตามลำดับ จากนั้นนำมาคำนวณค่า ADMI ตามวิธี Method 110.1 Colorimetric, ADMI

2.5 การวิเคราะห์ค่า TOC

น้ำตัวอย่างถูกกรองด้วยกระดาษกรอง GF/C ขนาดรูพรุน 0.45 μm ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TOC analyzer (Shimadzu, TOC-L, Japan)

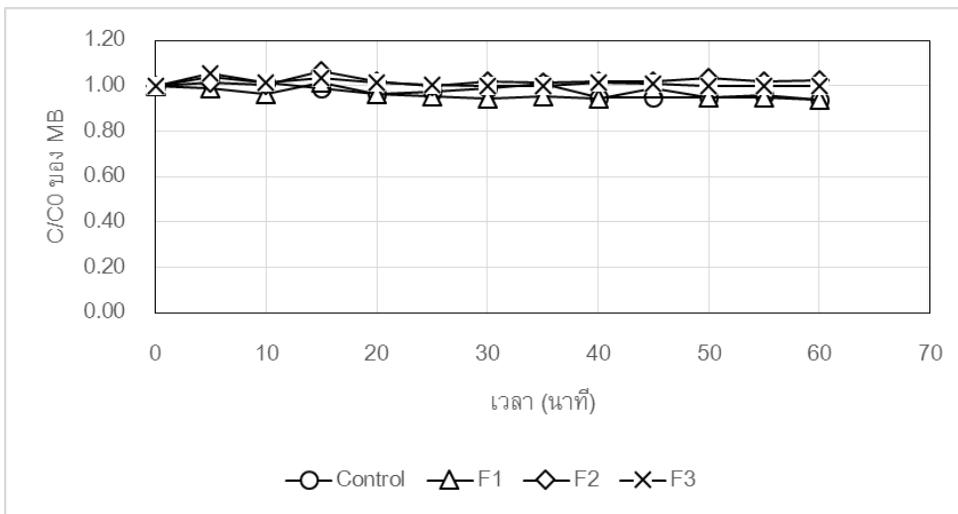
โดยตั้งอุณหภูมิเครื่องที่ 680 °C ปริมาณน้ำตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ 30 mL

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

3.1. การดูดซับของสาร MB บนแผ่นฟิล์ม

ในการทดลองนี้ได้ทำแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ใส่ไว้ในถังปฏิกิริยาที่มีสารละลาย MB ความเข้มข้น 400 ADMI ในสถานะที่ไม่มีแสง UVC เพื่อดูความสามารถในการดูดซับของสาร MB บนแผ่นฟิล์ม โดยใช้ระยะเวลาในการทดสอบ 60 นาที ผลการทดสอบ

พบว่า ความเข้มข้นของ สาร MB ลดลงและคงที่หลังจากที่ 30 เป็นต้นไป (รูปที่ 1) ซึ่งเป็นจุดที่สมดุลระหว่างการดูดซับและการคายของสาร MB โดยสาร MB ถูกดูดซับบนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ทั้ง 3 ชนิด (F1, F2 และ F3) เพียง 6 - 8% เท่านั้น ดังนั้นในการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดสาร MB ด้วยกระบวนการ Photocatalysis โดยใช้แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA จะต้องแช่แผ่นฟิล์มทิ้งไว้ในน้ำตัวอย่างเป็นระยะเวลา 30 นาทีก่อนทำการเปิดแสง UVC



รูปที่ 1 การดูดซับของสาร MB บนแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

3.2 ประสิทธิภาพการบำบัดสาร MB

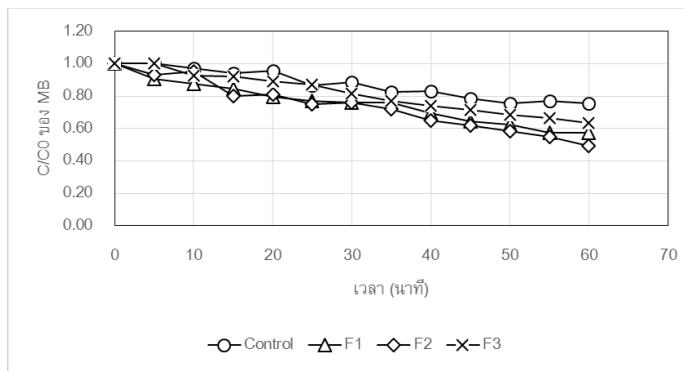
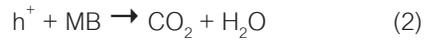
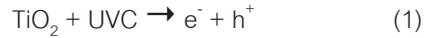
ในการทดลองนี้ประกอบด้วย 2 ชุดทดลอง ได้แก่ ชุดควบคุมซึ่งมีการให้แสง UVC เพียงอย่างเดียว (photolysis) และชุดทดลองซึ่งมีแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA พร้อมทั้งเปิดแสง UVC (photocatalysis) ผลการทดลองพบว่าในกระบวนการ Photolysis สาร MB ลดอย่างต่อเนื่อง และมีประสิทธิภาพในการกำจัดสาร MB อยู่ที่ 34% ภายในระยะเวลา 60 นาที ในขณะที่ชุดทดลองสามารถกำจัดสาร MB

ได้ที่ 43, 50 และ 37% เมื่อใส่แผ่นฟิล์ม F1, F2 และ F3 ตามลำดับ (ดังรูปที่ 2)

การใส่แผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA ร่วมกับการให้แสง UVC ในการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสาร MB ได้ดีกว่ากระบวนการ Photolysis เพียงอย่างเดียวเนื่องจากสาร MB ถูกกำจัดจากสองกลไก คือการย่อยสลายเมื่อได้รับแสง UVC โดยตรง [2] และเมื่อ TiO_2 ได้รับพลังงานแสงที่มากกว่าพลังงาน Band-gap ทำให้อิเล็กตรอนที่ Valence band (VB) ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไป

อยู่ที่ Conduction band (CB) ทำให้ VB เกิด hole ประจุบวก (h^+) (Eq. 1) ซึ่งสามารถออกซิไดซ์สาร MB ได้โดยตรง (Eq. 2) หรือออกซิไดซ์น้ำให้ผลิต OH (Eq. 3) ในขณะที่อิเล็กตรอนใน CB ทำหน้าที่รีดิวซ์ ออกซิเจนที่เกาะติดผิวของ TiO_2 ให้เป็น O_2^- (Eq. 4) [3] สารอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น (OH , O_2^-) และ h^+ ก็จะไปทำปฏิกิริยากับสาร MB ทำให้สาร MB เกิดการย่อยสลายเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กลง เช่น อนุพันธ์

ของ Peroxy และ Hydroxylate [4] หรือย่อยสลายอย่างสมบูรณ์กลายเป็น CO_2 และ H_2O

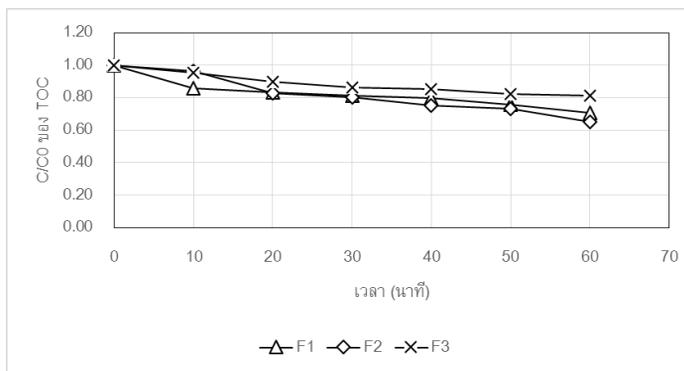


รูปที่ 2 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพกำจัด MB ด้วยกระบวนการ Photocatalysis ด้วยแผ่นฟิล์ม TiO_2/PLA

3.3. ประสิทธิภาพการบำบัด TOC

การตรวจวัด TOC ในน้ำตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์การย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ของสาร MB ผลการทดลองพบว่าค่า TOC ลดลงอย่างต่อเนื่องใน

ทุกฟิล์ม (F1-F3) ภายในระยะเวลา 60 นาที (ดังรูปที่ 2) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสาร MB ถูกย่อยสลายกลายเป็น CO_2 และ H_2O อยู่ที่ 29, 35 และ 19% เมื่อใช้ฟิล์มมี TiO_2 ผสมอยู่ 1, 3 และ 5% (w/w) ตามลำดับ



รูปที่ 3 ประสิทธิภาพการกำจัด TOC ด้วยแผ่นฟิล์มที่มีสัดส่วน TiO_2 ต่างกัน

3.4 จลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสาร MB ด้วยกระบวนการ Photocatalysis

ในการคำนวณจลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสาร MB ด้วยกระบวนการ Photocatalysis โดยใช้ฟิล์ม TiO₂/PLA ร่วมกับแสง UVC จะใช้สมการ Eq. 5 [5]

$$\ln C_0/C = kt \quad (5)$$

เมื่อ C₀ และ C เป็นความเข้มข้นของสาร MB ที่เริ่มต้น และที่เวลาใดๆ ตามลำดับ และค่า k เป็นค่าคงที่อัตราการย่อยสลายสาร MB ซึ่งจากผลการทดลอง (รูปที่ 2) การย่อยสลายสาร MB ด้วย TiO₂/PLA ร่วมกับแสง UVC เป็นไปตาม pseudo-first order จากตาราง 1 ค่า k จะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของ TiO₂ เพิ่มขึ้น จนถึง 3% (w/w) (F2) เนื่องจากมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยากับ TiO₂ เพิ่มมากขึ้น และเมื่อมีปริมาณ TiO₂ ในแผ่นฟิล์มเพิ่มมากขึ้นค่า k กลับลดลง เนื่องจากแผ่นฟิล์มมีความหนาเพียง 50 ไมโครเมตร ทำให้มีพื้นที่จำกัดถึงแม้จะเพิ่มปริมาณ TiO₂ ให้มากขึ้น [6] ดังนั้นแผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA ที่มีปริมาณ TiO₂ 3%(w/w) เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียได้

ตารางที่ 1 จลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสาร MB

ตัวอย่าง	F1	F2	F3
ประสิทธิภาพการบำบัด (%)	43	50	37
ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k), (10 ⁻³ นาที ⁻¹)	8.9	11.0	8.0
R ²	0.9754	0.9728	0.9880

4. สรุปผลการทดลอง

สาร MB สามารถย่อยสลายได้ด้วยการใช้แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA ร่วมกับแสง UVC โดยสัดส่วนที่เหมาะสมของ TiO₂ ในแผ่นฟิล์มอยู่ที่ 3% (w/w) (แผ่นฟิล์ม F2) ซึ่งสามารถกำจัดสาร MB ได้ 50% ภายในระยะเวลา 60 นาที และย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ได้ 35% โดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 11.0 x 10⁻³ นาที⁻¹ ซึ่งสามารถนำแผ่นฟิล์ม F2 มาใช้ในการบำบัดสีย้อมที่ตกค้างได้ แต่อย่างไรก็ตามต้องมีการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมในน้ำเสียเพิ่มเติม

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคณะพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยพะเยา ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ทำวิจัย และเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ต่างๆ และขอขอบพระคุณ ผศ. ดร.โกวิท สุวรรณหงส์ ที่ให้ความอนุเคราะห์แผ่นฟิล์ม TiO₂/PLA มาใช้ในการทดสอบในงานวิจัยนี้

6. บรรณานุกรม

- [1] Tharasawatpipat C, Suwannahong K, Kruenate J, Kreetachat T. Removal of VOCs by photocatalytic oxidation using nano-TiO₂/PLA biocomposite. *Journal of Environmental Biology*. 2015; 36(3): 617-21.
- [2] Chen L, Zheng K, Liu Y. Geopolymer-supported photocatalytic TiO₂ film: Preparation and characterization. *Construction and Building Materials*. 2017; 151: 63-73.
- [3] Ahmed S, Rasul MG, Martens WN, Brown R, Hashib MA. Heterogeneous

- photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. 2010; 261: 3-18.
- [4] Sadeghzadeh-Attar A. (2018). Efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye by SnO₂ nanotubes synthesized at different calcination temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018; 183: 16-24.
- [5] Demirci S, Dikici T, Yurddaskal M, Gultekin S, Toparli M, Celik E. Synthesis and characterization of Ag doped TiO₂ heterojunction films and their photocatalytic performances. *Applied Surface Science*. 2016; 390: 591-601.
- [6] Hakki HK, Allahyari S, Rahemi N, Tasbihi M. The role of thermal annealing in controlling morphology, crystal structure and adherence of dip coated TiO₂ film on glass and its photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018; 85: 24-32.