

ผลของสารลดแรงตึงผิวต่อการย่อยสลายสีย้อมในน้ำโดยใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ร่วมกับแสงยูวี

Effect of Surfactants on UV-Activated Degradation of Dyes in Water Using Zinc Oxide Nanoparticles

อภิญา คำบุษย์¹⁾ ดวงกมล คำนวนิชกุล²⁾ และ ภาณุ คำนวนิชกุล*²⁾

Apinya Khambute and Panu Danwanichakul*

1)สาขาเทคโนโลยีการจัดการพลังงานและสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี 12121

2) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี 12121

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมด้วย ZnO โดยศึกษาผลของชนิดสารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด ได้แก่ Sodium dodecyl sulfate (SDS) (ประจุลบ) Triton X-100 (ไม่มีประจุ) และ Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (ประจุบวก) ต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายสีย้อม โดยเลือกใช้สีย้อม 3 ประเภท ได้แก่ สีย้อม Acid dye ซึ่งมีประจุลบ (TS/Acid Fast Red N3B; Acid Red 131) สีย้อม Basic dye ซึ่งมีประจุบวก (200% Cationic Red GTL; Basic Red 18) และสีย้อม Disperse dye ซึ่งไม่มีประจุ (LONSPERSE Red 5 BL 100%; Disperse Red 167) โดยใช้ ZnO ความเข้มข้น 0.1 กรัมต่อมิลลิตรในสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้น 10 ppm เติมสารลดแรงตึงผิว 3 ชนิดที่ความเข้มข้น 50 ppm, 0.9 เท่าของ CMC และ 1.5 เท่าของ CMC และทดสอบการย่อยสลายภายใต้แสงยูวีเอที่ความยาวคลื่น 365 nm ขนาด 10 Watt เป็นเวลา 2.50 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบปริมาณสีย้อมที่เหลืออยู่โดยใช้เครื่อง Spectrophotometer จากการทดลองพบว่าการเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ซึ่งไม่มีประจุทั้ง 3 ความเข้มข้น จะเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมทั้ง 3 ชนิด เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่เติมสารลดแรงตึงผิวเลย ส่วนการเติม SDS และ CTAB ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบและบวกตามลำดับนั้น ทั้ง 3 ความเข้มข้นทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม Acid dye และ Basic dye ลดลง ส่วน Disperse dye เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวทั้ง 3 ชนิด ทั้ง 3 ความเข้มข้น พบว่ามีประสิทธิภาพของการย่อยสลายดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่เติมสารลดแรงตึงผิวเลย

คำสำคัญ : การย่อยสลายโดยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สีย้อม สารลดแรงตึงผิว ซิงค์ออกไซด์ ความเข้มข้น ไมเซลส์วิกฤต

Abstract

In this work, the effect of surfactants which are sodium dodecyl sulfate (SDS) (anionic surfactant), Triton X-100 (nonionic surfactant) and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (cationic surfactant) on photocatalytic degradation of dyes by ZnO was investigated. An Acid dye which is an anionic dye (TS/Acid

Fast Red N3B; Acid Red 131), a basic dye which is a cationic dye (200% Cationic Red GTL; Basic Red 18) and a disperse dye which is a nonionic dye (LONSPERSE Red 5 BL 100%; Disperse Red 167) were used as model dyes in the test of degradation efficiencies. 0.1 g/ml ZnO was added into dye solution with dye concentration of 10 ppm and the loading of surfactant in the dye solution was adjusted to be 50 ppm, 0.9 times CMC and 1.5 times CMC. The experiment was done under 10 Watt power of 365 nm UV-A lamp for 2.5 hours. The remaining concentration of dyes in solution was determined by Spectrophotometer. It was verified that adding Triton-X 100 (nonionic surfactant) at all concentrations yielded much higher photodegradation efficiencies for all dyes compared with those without surfactant while adding SDS (anionic surfactant) and CTAB (cationic surfactant) at all three concentrations lowered the degradation efficiencies for both acid dye and basic dye compared with those without surfactant. In contrast, when adding all types of surfactants at all three concentrations in disperse dye solution, photodegradation efficiencies were much boosted compared with those without surfactant.

Keywords : Photodegradation: Photocatalyst: Dye: Surfactant: Zinc Oxide: Critical micelle concentration (CMC)

1. บทนำ

ปัจจุบันทั่วโลกให้ความสำคัญกับการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อแก้วิกฤติความต้องการพลังงานและการปรับปรุงสิ่งแวดล้อมและสุขภาพความเป็นอยู่ของมนุษย์ ซึ่งมีผลกระทบเป็นอย่างมากต่อเศรษฐกิจและการแข่งขันของประเทศ ปัญหาสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะมลพิษทางน้ำที่เกิดจากการเจริญเติบโตทางอุตสาหกรรมที่ความรุนแรงมากขึ้น โดยเฉพาะอุตสาหกรรมสิ่งทอซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่มีการขยายตัวสูง ทำให้เกิดการพัฒนาระบบการผลิตและการแข่งขันที่สูงขึ้นเพื่อเพิ่มปริมาณสินค้าและผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย

อุตสาหกรรมฟอกย้อมเป็นอุตสาหกรรมประเภทที่มีการใช้น้ำและสารเคมีจำนวนมาก น้ำเสียที่ปล่อยออกมามีสมบัติต่างๆ ได้แก่ สี ค่าบีโอดี ค่าซีโอดี ความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณสารแขวนลอย อุณหภูมิ และอื่นๆ และด้วยบางเทคนิคมีการใช้สารลดแรงตึงผิวร่วมด้วยเพื่อช่วยให้การย้อมติดสีกับผิวของเส้นใยสังเคราะห์เกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้น ปัจจัยเหล่านี้ส่งผลต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ทำลายทัศนียภาพและทำให้น้ำเน่าเหม็น สารส่วนใหญ่ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมนั้นมาจากกระบวนการย้อมสี (dyeing) และการตกแต่งสำเร็จ (finishing) สีย้อมที่ใช้

ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีหลายชนิด เช่น สีรีแอกทีฟ (reactive dyes) สีเอซิด (acid dyes) สีเบสิก (basic dyes), สีไดเรกต์ (direct dyes) สีเว็ต (vat dyes) และ สีดีสเพอร์ส (disperse dyes) เป็นต้น

แต่ละปีทั่วโลกมีการใช้สีย้อมมากถึง 0.7 ล้านตัน โดย 10-15% จะปนเปื้อนในน้ำเสีย [1] เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสีย้อมจากน้ำเสียในอุตสาหกรรมฟอกย้อมมีหลายวิธี ได้แก่ วิธีทางกายภาพ เคมีและชีวภาพ เช่น การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ [2] การกรองด้วยเยื่อแผ่น [3] การสร้างตะกอนและการรวมตะกอนด้วยพอลิเมอร์ (coagulation-flocculation) [4] การรวมตะกอนด้วยไฟฟ้า (electrocoagulation) [5] การย่อยสลายสีด้วยไฟฟ้าร่วมกับการเติมโอโซน (ozone-electrolysis) [6] นอกจากนี้การใช้ออกซิเดชันของซิงค์ออกไซด์เพื่อย่อยสลายด้วยกระบวนการ photooxidation ยังเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้ถูกนำมาศึกษาเพื่อใช้ย่อยสลายสีย้อม [7] เนื่องจากอนุภาคนาโนมีพื้นที่ผิวสัมผัสต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรสูง จึงส่งผลให้สามารถเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสีย้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพ

กระบวนการ photooxidation เป็นปฏิกิริยาการย่อยสลายที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมด้วยแสง กล่าวคือ เป็นกระบวนการดูดซับโฟตอนที่มีความยาวมากกว่าความแตกต่างของระดับพลังงานของแถบพลังงาน (Band

gap) ของสารกึ่งตัวนำ จึงกระตุ้นให้อิเล็กตรอนของแถบวาเลนซ์ (valance band) กระโดดไปยังแถบตัวนำ (conduction band) ทำให้อิเล็กตรอนเป็นอิสระพร้อมกันเกิดเป็นโฮล (hole) ขึ้น โฮลซึ่งเป็นบวกและอิเล็กตรอนซึ่งเป็นลบจะกลับมารวมตัวกันและปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาทำให้อะตอมข้างเคียงหรืออะตอมที่เข้ามาใกล้สารกึ่งตัวนำทำปฏิกิริยากัน [8] สารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสง ได้แก่ ZnO หรือ TiO₂ และเมื่อสารกึ่งตัวนำทำปฏิกิริยากับอะตอมของสีย้อมจะทำให้สีย้อมเปลี่ยนองค์ประกอบเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นพิษรุนแรง เช่น CO₂, HCl และ น้ำ อย่างไรก็ตามในโรงงานอุตสาหกรรมข้อเสียจำเป็นต้องใช้ผงซักฟอกหรือสารลดแรงตึงผิวเพื่อทำความสะอาดอุปกรณ์หรือภาชนะที่ใช้ในการย้อมสี จึงเป็นเรื่องน่าสนใจที่จะศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวเมื่อปะปนไปกับสีย้อมต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม และในงานวิจัยของ Oliveira และคณะ (2011) พบว่าการใช้ TiO₂ ย่อยสลายสีย้อม rhodamine B เมื่อมีการเติมสารลดแรงตึงผิว sodium dodecyl sulfate (SDS) นั้น SDS จะช่วยส่งผลต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม rhodamine B [7] ในปีต่อมา Madeco และคณะ (2012) พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ SDS ให้สูงกว่าค่า CMC ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลาย rhodamine B ด้วย TiO₂ ลดลงเทียบกับการไม่เติมสาร SDS [9]

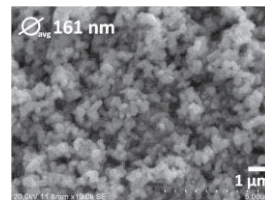
งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวที่ความเข้มข้นต่างๆ ต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมด้วย ZnO โดยเลือกสารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด ได้แก่ Sodium dodecyl sulphate หรือ SDS, Triton X- และ Cetyltrimethyl ammonium bromide หรือ CTAB ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เป็นตัวแทนสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ ที่ไม่มีประจุ และที่มีประจุบวก ตามลำดับ โดยศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม 3 ประเภท ได้แก่ 200% Cationic Red

GTL, TS/Acid Fast Red N3B และ LONSPERSE Red 5 BL 100% ซึ่งยังไม่มีผู้ใดศึกษาระบบดังกล่าวมาก่อน

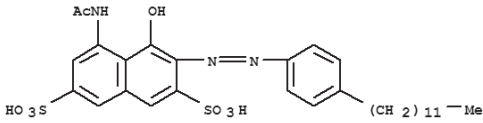
2. วิธีการการวิจัย

2.1. สารเคมี

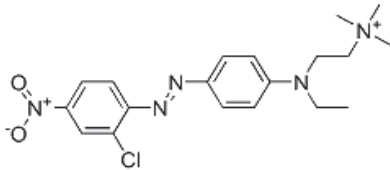
ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ชนิด white seal ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 161 nm ได้รับความอนุเคราะห์จาก Loxley Public Co., Ltd. ดังแสดงในรูปที่ 1 สีย้อม acid dye ซึ่งมีประจุลบ (TS/Acid Fast Red N3B; Acid Red 131) สีย้อม basic dye ซึ่งมีประจุบวก (200% Cationic Red GTL; Basic Red 18) และสีย้อม disperse dye ซึ่งไม่มีประจุ (LONSPERSE Red 5 BL 100%; Disperse Red 167) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท แชนตันเคมีเคิล จำกัด โครงสร้างของสีย้อม acid dye, basic dye และ disperse dye ที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 2-4 ตามลำดับ สารลดแรงตึงผิวชนิด ไทรทัน เอ็กซ์ 100 (Triton X-100) (C₁₄H₂₂O(C₂H₄O)_n) จากบริษัท Panreac Quimica S.A.U. ซึ่งมีค่า CMC เท่ากับ 120 ppm, สารลดแรงตึงผิวชนิด sodium dodecyl sulfate (SDS) (CH₃(CH₂)₁₁SO₄⁻Na⁺) จากบริษัท Ajax Finechem Pty Ltd. ซึ่งมีค่า CMC เท่ากับ 1,728 ppm และสารลดแรงตึงผิวชนิด Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (C₁₆H₃₃N(CH₃)₃⁺Br⁻) จากบริษัท Fluka Analytical ซึ่งมีค่า CMC เท่ากับ 328 ppm ถูกใช้เพื่อศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมในงานวิจัยนี้ โดยโครงสร้างทางเคมีของ Triton X-100, SDS และ CTAB แสดงดังรูปที่ 5-7 ตามลำดับ



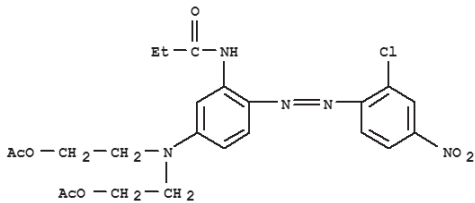
รูปที่ 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



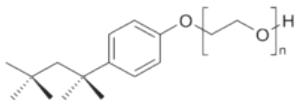
รูปที่ 2 โครงสร้างของ Acid red 131



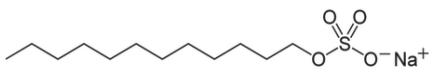
รูปที่ 3 โครงสร้างของ Basic red 18



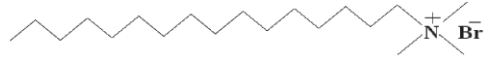
รูปที่ 4 โครงสร้างของ Disperse red 167



รูปที่ 5 โครงสร้างของ Triton X-100



รูปที่ 6 โครงสร้างของ SDS



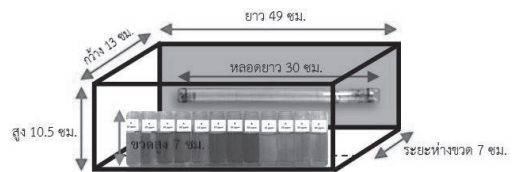
รูปที่ 7 โครงสร้างของ CTAB

2.2. การเตรียมสารละลายสีย้อม acid dye , basic dye และ disperse dye

เตรียมสารละลายสีย้อมทั้งสามชนิดให้มีความเข้มข้นของสีย้อมเท่ากับ 10 ppm และเตรียมสารลดแรงตึงผิว SDS, Triton X-100 และ CTAB ให้มีความเข้มข้น 3 ค่า ได้แก่ 50 ppm, 0.9 เท่าของ CMC และ 1.5 เท่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิด

2.3 ทดสอบสมบัติทางโฟโตแคทาไลติก

ทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีย้อมโดยใช้หลอดยูวีเอที่ความยาวคลื่น 365 nm ขนาด 10 Watt โดยนำผง ZnO ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.01 กรัมใส่ในสารละลายสีย้อม 10 มิลลิลิตร (ความเข้มข้น ZnO เท่ากับ 0.1 กรัมต่อมิลลิลิตร) ผสมให้เข้ากันด้วยเครื่อง vortex mixer จน ZnO กระจายตัว และนำเข้า UV-Box ที่มีขนาดกว้าง 13 cm ยาว 49 cm สูง 10.5 cm และมีฝาเปิด-ปิด ดังรูปที่ 8 เป็นเวลา 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ชั่วโมง จากนั้นเก็บตัวอย่างจากแต่ละช่วงเวลา มาเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง ที่ความเร็ว 3000 rpm เป็นเวลา 1 นาทีเพื่อให้ ZnO ตกตะกอน จากนั้นเก็บตัวอย่างมาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง spectrophotometer UNICO รุ่น UV-1200 ที่ความยาวคลื่น 560, 490 และ 465 นาโนเมตรสำหรับ acid dye (Acid Red 131), basic dye (Basic Red 18), และ disperse dye (Disperse Red 167) ตามลำดับ



รูปที่ 8 UV-Box ที่ใช้ในการทดลอง

จากนั้นคำนวณประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมจากสมการที่ (1)

$$\%Degrada\text{tion} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 และ C_t คือ ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น (ppm) และความเข้มข้นสีย้อม ณ เวลาใดๆ (ppm) ตามลำดับ

และเมื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายสีย้อม โดยเปรียบเทียบผลการทดลองกับกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate law) อันดับหนึ่งและอันดับสอง ซึ่งแสดงดังสมการที่ 2 และ 3 ตามลำดับจะสามารถคำนวณค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ได้

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} - k_2 t \quad (3)$$

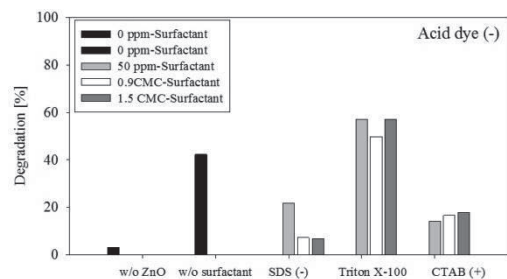
เมื่อ k_1 และ k_2 คือ ค่าคงที่อัตรา (rate constant) ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งและสองตามลำดับ

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

ผลการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา k_1 และ k_2 ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งและสอง ดังแสดงในตารางที่ 1 เมื่อพิจารณาค่า R^2 จากตารางพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมมีความสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งยกเว้นตัวอย่าง A-SDS 50 ppm, A-TX 50ppm, A-TX 1.5C, B-CTAB 0.9C, B-SDS 0.9C, B-SDS 1.5C, D-CTAB 1.5C, D-TX 50 ppm, D-TX 0.9C และ D-TX 1.5C มีความสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสอง เมื่อพิจารณาจากค่า R^2 ที่มีค่าใกล้เคียง 1 มากกว่า และเมื่อพิจารณาเฉพาะค่า k_1 พบว่าค่า k_1 ของการย่อยสลายสีย้อมในสภาวะ

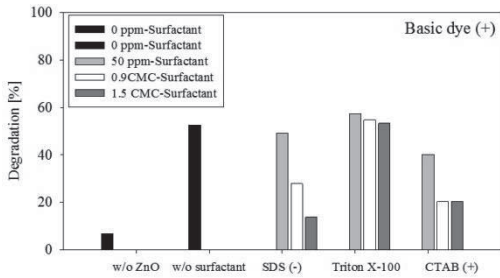
ที่ไม่มีสารลดแรงตึงผิวของสีย้อม basic dye มีค่ามากที่สุด รองลงมาคือ acid dye และ disperse dye ตามลำดับ การที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาหรืออัตราการย่อยสลายสีย้อม disperse dye ช้าสุด น่าจะเนื่องมาจากสีย้อม disperse dye กระจายตัวในน้ำได้ไม่ดีนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ซึ่งไม่มีประจุ จะทำให้อัตราการย่อยสลายเร็วกว่ากรณีที่ไม่เติมในสารละลายสีย้อมทั้ง 3 ชนิด ส่วนการเติมสารลดแรงตึงผิว SDS ที่มีประจุลบหรือ CTAB ที่มีประจุบวกนั้น จะทำให้อัตราการย่อยสลายต่ำลงในสารละลาย acid dye และ basic dye เมื่อเทียบกับการไม่เติม และการเติมสารลดแรงตึงผิวทั้ง 3 ชนิดในสารละลาย disperse dye ทำให้อัตราการย่อยสลายสูงกว่าการไม่เติมสารลดแรงตึงผิว

ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมที่มีการผสมสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุต่างกัน ที่เวลาการย่อยสลาย 2.50 ชั่วโมงของสีย้อม acid dye, basic dye และ disperse dye แสดงดังรูปที่ 9-11 ตามลำดับ

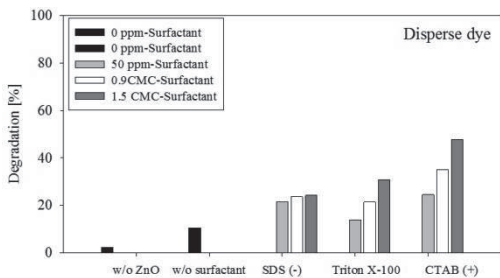


รูปที่ 9 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม acid dye เมื่อเติมและไม่เติมสารลดแรงตึงผิวโดยใช้ ZnO ภายใต้ UV-A เป็นเวลา 2.50 ชั่วโมง

ในรูปดังกล่าว w/o ZnO แทนตัวอย่างสีย้อมที่ถูกย่อยสลายด้วยแสงยูวีแต่ไม่ได้ใช้ ZnO ร่วมด้วย ในขณะที่ w/o surfactant แทนตัวอย่างที่ใช้ ZnO ร่วมกับ UV โดยไม่มีการเติมสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 10 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม basic dye เมื่อเติมและไม่เติมสารลดแรงตึงผิวโดยใช้ ZnO ภายใต้ UV-A เป็นเวลา 2.50 ชั่วโมง

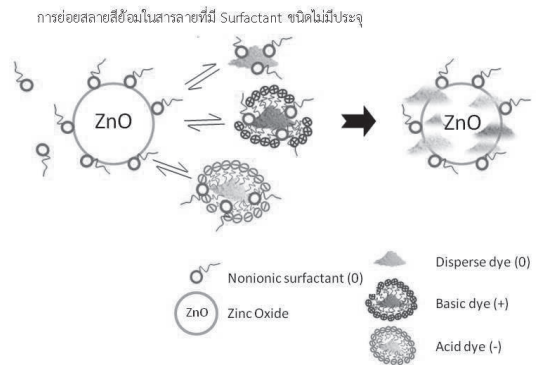


รูปที่ 11 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม disperse dye เมื่อเติมและไม่เติมสารลดแรงตึงผิวโดยใช้ ZnO ภายใต้ UV-A เป็นเวลา 2.50 ชั่วโมง

ผลการทดลองแสดงให้เห็นชัดเจนว่า ZnO ช่วยให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีโดย UV ดีขึ้นอย่างมาก เนื่องจาก ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ photocatalytic oxidation ดังคำอธิบายข้างต้น และพบว่าสี basic dye ถูกย่อยสลายได้ดีที่สุด ตามด้วย acid dye และ disperse dye นอกจากนี้ยังพบว่าประเภทของสารลดแรงตึงผิวส่งผลต่อประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมที่มีประจุต่างกัน โดยการเติม Triton X-100 ซึ่งไม่มีประจุทั้ง 3 ความเข้มข้น จะเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมทั้ง 3 ชนิด เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิวเลย ซึ่งอาจอธิบายได้จากแบบจำลองกลไกการย่อยสลายสีย้อมด้วยอนุภาค

ZnO ในสภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุตั้งรูปที่ 12

ดังแสดงในรูปที่ 12 สำหรับการย่อยสลายสีย้อม acid dye, basic dye และ disperse dye ด้วยอนุภาค ZnO ในสภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุนั้น อาจเป็นไปได้ว่าสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุสามารถแทรกผ่านสีย้อมทั้ง 3 ชนิดได้ง่ายเนื่องจากไม่มีแรงดึงดูดหรือแรงผลักรากจากประจุมากระทำ จึงช่วยให้สีกระจายในน้ำได้ดีขึ้น ทำให้ ZnO ดูดซับสีย้อมได้ดีขึ้นก่อนที่จะถูกย่อยสลายโดยไฮดรอกซิลเรดิคัลที่อยู่ในน้ำสามารถแทรกเข้าหาอนุภาคสีย้อมได้ง่ายขึ้น

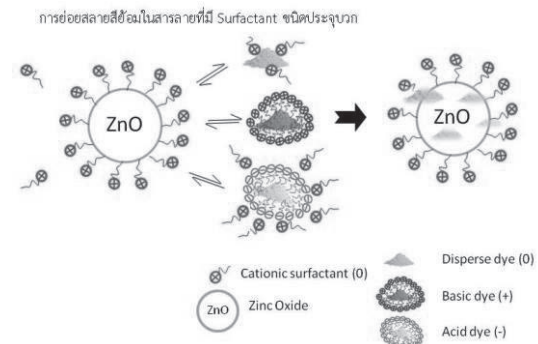


รูปที่ 12 ภาพจำลองกลไกของการย่อยสลายสีย้อมด้วยอนุภาค ZnO ในสภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ

ส่วนกรณีการเติม CTAB และ SDS ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและลบตามลำดับนั้น ทั้ง 3 ความเข้มข้นทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม acid dye และ basic dye ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิวเลย ซึ่งอาจอธิบายได้จากแบบจำลองกลไกการย่อยสลายสีย้อมด้วยอนุภาค ZnO ในสภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและลบตั้งรูปที่ 13 และ 14 ตามลำดับ

รูปที่ 13 แสดงการย่อยสลายสีย้อม acid dye, basic dye และ disperse dye ด้วยอนุภาค ZnO ในสภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก อาจอธิบายได้ว่าใน

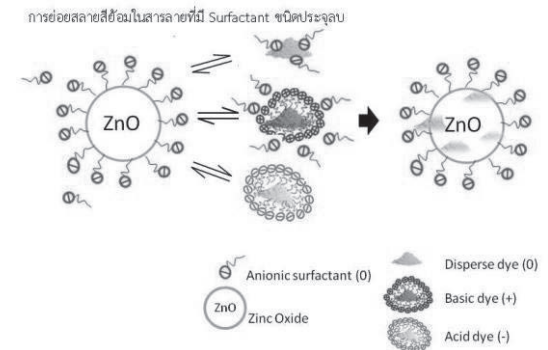
กรณีสีข้อม acid dye ซึ่งมีประจุลบ ประจุลบของสีข้อม จะดึงดูดให้สารลดแรงตึงผิวซึ่งมีประจุบวกเข้ามาใกล้ และห้อมล้อม โมเลกุลของสีข้อมไว้ ประกอบกับสารลดแรงตึงผิวประจุบวกได้ไปห้อมล้อมอนุภาค ZnO เช่นเดียวกัน จึงทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุบวกที่ห้อมล้อมสีข้อมและอนุภาค ZnO ดังกล่าว และส่งผลให้อนุภาค ZnO และไฮดรอกซิลเรดิคัลที่อยู่ในน้ำ เข้าถึงอนุภาคสีข้อมได้ยากขึ้น ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีจึงลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวกลับเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสีได้เล็กน้อยซึ่งอาจจะเป็นเพราะประสิทธิภาพการลดแรงตึงผิวทำให้ ZnO สัมผัสกับน้ำได้ดียิ่งขึ้น ส่วนในกรณีสีข้อม basic dye ซึ่งมีประจุบวก ประจุบวกของสีข้อมจะผลักระลดแรงตึงผิวประจุบวกที่ห้อมล้อมอนุภาค ZnO ไว้ ส่งผลให้อนุภาค ZnO เข้าใกล้สีข้อมได้ยากขึ้น ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีจึงลดลง ผลดังกล่าวชัดเจนยิ่งขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 13 ภาพจำลองกลไกของการย่อยสลายสีข้อมด้วยอนุภาค ZnO ในสถานะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก

รูปที่ 14 แสดงการย่อยสลายสีข้อม acid dye, basic dye และ disperse dye ด้วยอนุภาค ZnO ในสถานะที่มีสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบนั้น อาจอธิบายได้ว่าในกรณีสีข้อม acid dye ซึ่งมีประจุลบ ประจุลบของสีข้อม

จะผลักระลดแรงตึงผิวประจุลบที่ห้อมล้อมอนุภาค ZnO ไว้ ส่งผลให้อนุภาค ZnO เข้าใกล้สีข้อมได้ยากขึ้น ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีจึงลดลง ในกรณีสีข้อม Basic dye ซึ่งมีประจุบวก ประจุบวกของสีข้อมจะดึงดูดให้สารลดแรงตึงผิวซึ่งมีประจุลบเข้ามาใกล้และห้อมล้อม โมเลกุลของสีข้อมไว้ ประกอบกับสารลดแรงตึงผิวประจุลบได้ไปห้อมล้อมอนุภาค ZnO ไว้ ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุลบดังกล่าว ส่งผลให้อนุภาค ZnO และไฮดรอกซิลเรดิคัลที่อยู่ในน้ำ เข้าถึงอนุภาคสีข้อมได้ยากขึ้น ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีจึงลดลง ในกรณีนี้พบว่า การเพิ่มความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวส่งผลให้ผลกระทบบของกลไกที่นำเสนอทั้งของสีประจุลบและประจุบวกเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 14 ภาพจำลองกลไกของการย่อยสลายสีข้อมด้วยอนุภาค ZnO ในสถานะที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ

ส่วนในกรณีของ disperse dye เมื่อมีการเติมสารลดแรงตึงผิวทั้ง 3 ชนิด พบว่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายดีขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ น่าจะเป็นเพราะสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ มีประจุบวก และประจุลบ ล้วนช่วยทำให้โมเลกุลของ disperse dye แยกออกจากกันจึงกระจายตัวในน้ำได้ดีขึ้น ทำให้อนุภาค ZnO รวมถึงน้ำที่มีไฮดรอกซิลเรดิคัล เข้าถึง โมเลกุลสี ได้ง่ายขึ้น ประสิทธิภาพการย่อยสลายจึงเพิ่มขึ้น ดังแสดงในแบบจำลองรูปที่ 9 – 12 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ค่า k_1 และ k_2 ที่ได้จากการเทียบผลการทดลองกับกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate Law) อันดับหนึ่งและอันดับสอง

สารละลาย	first-order kinetics		second-order kinetics	
	k_1 (hr ⁻¹)	R ²	k_2 (L mg ⁻¹ hr ⁻¹)	R ²
A (acid dye)	0.2226	0.985	0.0288	0.977
A-CTAB 50ppm	0.0632	0.936	0.0074	0.929
A-CTAB 0.9C	0.0731	0.983	0.0062	0.979
A-CTAB 1.5C	0.0750	0.981	0.0085	0.973
A-SDS 50ppm	0.0974	0.983	0.0120	0.990
A-SDS 0.9C	0.0405	0.946	0.0004	0.945
A-SDS 1.5C	0.0255	0.958	0.0027	0.955
A-TX 50ppm	0.3209	0.976	0.0537	0.994
A-TX 0.9C	0.2766	0.942	0.0461	0.938
A-TX 1.5C	0.3159	0.974	0.0426	0.984
B (Basic Dye)	0.3094	0.983	0.0470	0.956
B-CTAB 50ppm	0.2123	0.983	0.0252	0.965
B-CTAB 0.9C	0.0900	0.989	0.0102	0.991
B-CTAB 1.5C	0.0918	0.993	0.0098	0.989
B-SDS 50ppm	0.2673	0.954	0.0273	0.935
B-SDS 0.9C	0.1669	0.908	0.0237	0.970
B-SDS 1.5C	0.0602	0.953	0.0055	0.957
B-TX 50ppm	0.3482	0.972	0.0497	0.929
B-TX 0.9C	0.3024	0.984	0.0464	0.944
B-TX 1.5C	0.3305	0.981	0.0493	0.979
D (Disperse Dye)	0.0441	0.928	0.0050	0.923
D-CTAB 50ppm	0.0998	0.943	0.0100	0.939
D-CTAB 0.9C	0.1837	0.935	0.0236	0.938
D-CTAB 1.5C	0.2652	0.960	0.0389	0.987
D-SDS 50ppm	0.0552	0.957	0.0056	0.952
D-SDS 0.9C	0.1143	0.940	0.0133	0.928
D-SDS 1.5C	0.0589	0.965	0.0064	0.959
D-TX 50ppm	0.0637	0.951	0.0070	0.955
D-TX 0.9C	0.1191	0.928	0.0132	0.939
D-TX 1.5C	0.1590	0.938	0.0229	0.950

4. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองพบว่าในสภาวะที่ไม่มีสารลดแรงดึงผิวสี basic dye ถูกย่อยสลายได้ดีที่สุด รองลงมาคือ acid dye และ disperse dye ตามลำดับ และพบว่าประเภทของสารลดแรงดึงผิวส่งผลต่อประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมที่มีประจุต่างกัน ในการศึกษาพบว่าการเติมสารลดแรงดึงผิว Triton X-100 ซึ่งไม่มีประจุ ทั้ง 3 ความเข้มข้น จะเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีย้อมทั้ง 3 ชนิด เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่มีสารลดแรงดึงผิว ส่วนการเติม CTAB และ SDS ซึ่งเป็นสารลดแรงดึงผิวที่มีประจุบวกและลบตามลำดับนั้น ทั้ง 3 ความเข้มข้นทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม acid dye และ basic dye ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่มีสารลดแรงดึงผิว ส่วนในกรณีของ disperse dye เมื่ออยู่ร่วมกับสารลดแรงดึงผิวทั้ง 3 ชนิด ทั้ง 3 ความเข้มข้น พบว่ามีประสิทธิภาพของการย่อยสลายดีขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมมีความสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งยกวัน Acid dye-TX-100, Disperse dye-SDS และ Basic dye มีความสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับสอง และพบว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อม มีความสอดคล้องกับผลของประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายสีย้อม

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้ทำการวิจัยขอขอบคุณบริษัท Loxley Public Co., Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์ห้องภาคซิงค์ออกไซด์ และบริษัท แชนสันเคมีเคิล จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ สีย้อม TS/Acid Fast Red N3B (Acid dye; AR131), สีย้อม 200% Cationic Red GTL (Basic dye, BR18), สีย้อม LONSPERSE Red 5 BL 100% (Disperse dye; DR167)

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Singh P, Mondal K, Sharma A, Reusable electrospun mesoporous ZnO nanofiber mats for photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon dyes, *J Colloid Interf Sci*, 2013; 394: 208–215.
- [2] Fernandez ME, Nunell GV, Bonelli PR, Cukierman AL, Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes, *Ind Crop Prod*, 2014; 62: 437–445.
- [3] Chidambaram T, Oren Y, Noel M, Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater, *Chem Eng J*, 2015; 262: 156–168.
- [4] Yeap KL, Teng TT, Poh BT, Morad N, Lee KE, Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic–organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal, *Chem Eng J*, 2014; 243: 305–314.
- [5] Eyvaz M, Kirlaroglu M, Aktas TS, Yuksel E, The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions, *Chem Eng J*, 2009; 153 (1–3): 16–22.
- [6] Parsa JB, Golmirzaei M, Abbasi M, Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process, *J Ind Eng Chem*, 2014; 20: 689–694.
- [7] Oliveira EGL, Rodrigues JJ, de Oliveira HP, Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersions in aqueous solution, *Chem Eng J.*, 2011; 172: 96–101.

- [8] Tuprakay Seree, Basic of Photocatalysis, <http://www.eng.ru.ac.th/envi/aj/EVE410/photocatalytic.pdf>, access on February 20, 2015 (in Thai)
- [9] Macedo ER, Boni LD, Misoguti L, Mendonca CR, de Oliverira HP, Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: A photophysical approach, *Colloid Surface A*, 2012; 392: 76-82.