

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสลายสีย้อมผสมชนิดแอซิด โดยปฏิกิริยาการโฟโตไลซิส

Kinetic Study of Mixed Dye Removal by Photocatalytic Reaction

วิมลพร เอี่ยมอมรพันธ์ (Wimonmporn Jamamornphan)* สุธาสินี เนรมิตดกพงศ์ (Sutasinee Nerramittagapong)**

กัลยกร ขวัญมา (Kulyakorn Khuanmar)*** ขนิษฐา คำวิไลยศักดิ์ (Khanita Kamwilaisak)****

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายสีย้อมแอซิดผสม 3 สี (สีเหลือง สีแดง สีน้ำเงิน) ด้วยปฏิกิริยาโฟโตไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้แสงยูวี โดย การทดลองที่ภาวะความเข้มข้นของสีย้อมในอัตราส่วนเท่ากัน (1:1:1) ระหว่างความเข้มข้น 25-100 mg/L ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 1.5 g/L ที่ เวลา 0-180 นาที โดยวัดปริมาณสีย้อมผสมด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น สามารถย่อยสลายสีได้เพิ่มขึ้น โดยที่เวลา 180 นาที เป็นเวลาที่สามารถสลายสีย้อมได้ดีที่สุด และเมื่อความเข้มข้นของสีผสมเพิ่มขึ้น จะมีผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีลดลง เนื่องจากความเข้มข้นของสีที่เพิ่มขึ้น เป็นอุปสรรคต่อการส่องผ่านของแสงยูวีและมีปริมาณโมเลกุลของสีเพิ่มมากขึ้น โดยสีที่ให้ค่าร้อยละการสลายสีจากมากไปน้อยคือสีน้ำเงิน สีแดง และสีเหลือง ตามลำดับ และพบว่าปฏิกิริยาการสลายสีย้อมผสมเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ตามโมเดลของแลงก์เมียร์

ABSTRACT

This research work is to study the kinetic degradation photoreaction of synthesis mixed acid dyes (yellow, red and blue). Titanium dioxide (Degussa 25) was used as photocatalyst. The operating conditions were dye concentrations of 25-100 mg/L (1:1:1 ratio of red: yellow: blue), catalyst loading of 1.5 g / L with reaction time 0-180 min. The dye concentration was monitored by UV-Vis spectrophotometry. The result was found that the dye removal was increased with increasing reaction time. The maximum dye removal was 99% at 180 min. Furthermore, the efficiency of dye reduction was decreased when the mixed dye concentration was increased. This is because the high dye intensity could be obstacle on light illumination to catalytic surface and also increase amount of dye molecules. The order decreasing of mixed dye was blue, red, yellow, respectively. The Langmuir kinetic reaction was used to explain the reaction with 1st law reaction.

คำสำคัญ: โฟโตไลซิส สีย้อม จลนพลศาสตร์

Key Words: Photoreaction, Dye, Kinetic

* นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

*** อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**** อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

น้ำทิ้งจากสีย้อมผ้าเป็นอุปสรรคและปัญหาในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากสีย้อมเป็นสารอินทรีย์ที่โครงสร้างที่ซับซ้อนและมีขนาดโมเลกุลใหญ่ อีกทั้งมีสีเข้มแม้จะมีปริมาณสีปนเปื้อนเพียงเล็กน้อยก็สามารถที่จะแสดงสีออกมาได้อย่างชัดเจน ซึ่งทำให้ทัศนียภาพของแหล่งน้ำเสื่อมโทรม ไม่สวยงาม อีกทั้งทำให้เกิดการขาดขวางของแสง ทำให้พืชและจุลินทรีย์ที่ดี□องการแสงแดดในการสังเคราะห์□แสงไม่□สามารถสังเคราะห์□แสงได้ จึงทำให้กระบวนการบำบัดทางชีววิทยาทำได้ยาก ด้วยเหตุนี้เราจึงต้องการทำลายสีของน้ำทิ้งก่อนที่จะปล่อยลงสู่ธรรมชาติ หรือปล่อยสู่ระบบระบายน้ำ ซึ่งวิธีการทำลายสีย้อมผ้ามีอยู่หลายวิธี ดังนี้ การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical Coagulation) กระบวนการบำบัดทางชีววิทยา (Bajpai, 1994) การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Gao and Yap et al., 2001) (Shawwa and Smith et al., 2001)การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Kreetachat and Damrongsri et al., 2007) โดยแต่ละวิธีมีข้อ□อดีและข้อ□อเสียแตกต่างกัน ขึ้นอยู่□กับชนิด และคุณลักษณะของสีย้อมนั้น ๆ และวิธีการทำลายสีย้อมผ้าอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ คือ กระบวนการย่อยสลายสีย้อมผ้าด้วยแสงโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์(TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (photocatalyst) ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการใช้แสงเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเลต (แสงยูวี) ฉายลงไปยังสารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตไลซิสที่สามารถใช้กำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศที่สัมผัสกับพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ได้ (Boroski and Rodrigues et al., 2008) จากวิธีการดังกล่าวจะพบว่าเป็นวิธีที่ง่ายดำเนินการได้ที่อุณหภูมิห้อง ไม่เกิดขยะในการบำบัดเนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อีกทั้งระบบนี้ใช้เวลาในการทำลายสีสั้นกว่าการใช้กระบวนการทางชีวภาพดังนั้นในงานวิจัยนี้เป็นการ

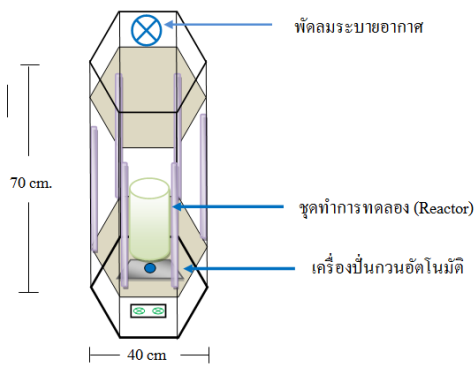
ใช้สารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้ในการสลายสีย้อม

ในระบบการบำบัดน้ำทิ้งจากระบวนการฟอกย้อมพบว่าสีย้อมในระบบจะอยู่ในรูปแบบของสีผสม ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงทำสร้างแบบจำลองของสีย้อมผสมชนิดแอซิดจำนวน 3 สี คือ สีเหลืองเบอร์ 62 น้ำเงินเบอร์ 32 และสีแดงเบอร์ 2 ของบริษัท พิวเคียม สีน จำกัด มาทำการสลายโดยกระบวนการโฟโตไลซิสโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (Desgussa P25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อศึกษา ร้อยละการสลายสีย้อมผสมภาวะการแข่งขันการเข้าทำปฏิกิริยาและจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของสีย้อมผสมที่อัตราส่วนเท่ากัน คือ 25-125 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 1.5 กรัมต่อลิตร

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

วิธีการทดลองการสลายสีย้อมผสม

การเตรียมสารละลายสีย้อมผสมจำนวน 3 สี ในอัตราส่วนที่เท่ากัน โดยใช้ความเข้มข้น 25, 50, 75, 100, 125 มิลลิกรัมต่อลิตร ใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 1000 มิลลิลิตร เติมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ 1.5 กรัม ทำการทดลองภายในตู้ที่ปรับแสงติดตั้งหลอดยูวีเอ 8 วัตต์ จำนวน 6 หลอด ความเข้มแสงยูวีเอเฉลี่ย 0.35 mw/cm^2 ตามรูปที่ 1 ทำการทดลองเป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ได้มาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer รุ่น 8453 Agilent ที่ความยาวคลื่น 396 (สีเหลือง), 526 (สีแดง), 638 (สีน้ำเงิน) นาโนเมตร เพื่อทดสอบการลดลงของสีย้อม



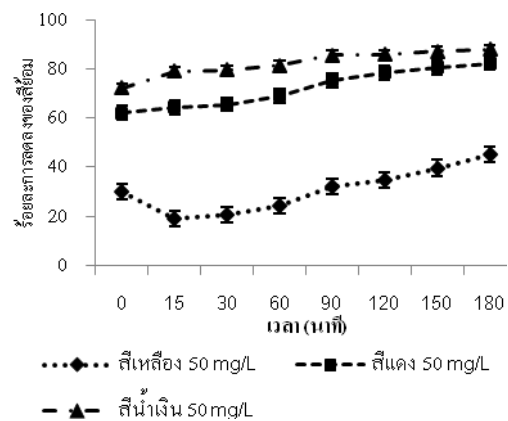
รูปที่ 1 แบบจำลองตู้ควบคุมแสงยูวี

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

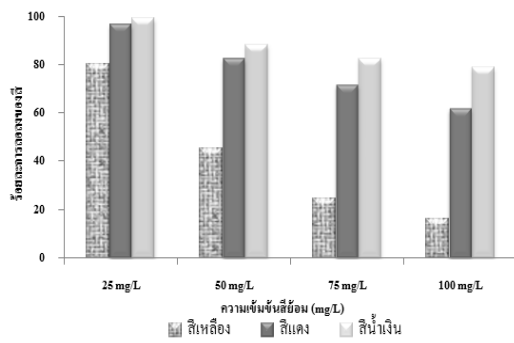
ผลร้อยละการสลายสีของผสมที่ความเข้มข้นต่างๆ ในภาวะสับสน

จากการศึกษาผลการสลายสีของผสมที่ความเข้มข้น 25-125 mg/L ที่เวลา 180 นาที เป็นเวลาที่ให้ค่าร้อยละการลดลงของสีที่มากที่สุด ตามรูปที่ 2 เนื่องจากเมื่อใช้เวลาในการย่อยสลายสีของผ้าเพิ่มมากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีของผ้าก็มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2 จะเห็นว่า ที่ความเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร มีเปอร์เซ็นต์การลดลงของสีมากกว่าร้อยละ 90 ภายในเวลาไม่ถึง 180 นาที สำหรับสีแดง และสีน้ำเงิน ส่วนที่ความเข้มข้น 50, 75, 100 และ 125 มิลลิกรัมต่อลิตร มีร้อยละการสลายสีของผสมลดลงตามลำดับ เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงสีของผสมจะมีสีเข้มขึ้นทำให้แสงยูวีส่องกระทบผิวไททาเนียมไดออกไซด์ได้น้อยลง ทำให้อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานกระตุ้นน้อยลง มีผลทำให้ปริมาณของอนุภาคไฮดรอกซิลมีปริมาณน้อยลง จึงทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีมีค่าน้อยลงเมื่อความเข้มข้นของสีเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย Vinod K. และ Ahed Zyoud (Gupta and Jain et al., 2011) (Zyoud and Zaatar et al., 2011) ดังนั้น จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นต่ำสามารถให้ค่าการสลายสีของผ้าได้ดีกว่าที่ความเข้มข้นสูง และในการปฏิกิริยาย่อยสลายสีของผ้าโดยอนุภาคไฮดรอกซิลเข้ามาทำปฏิกิริยาการสลายของสีของผ้า ซึ่งสามารถสังเกตได้จากการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ค่า λ_{max} ของสี

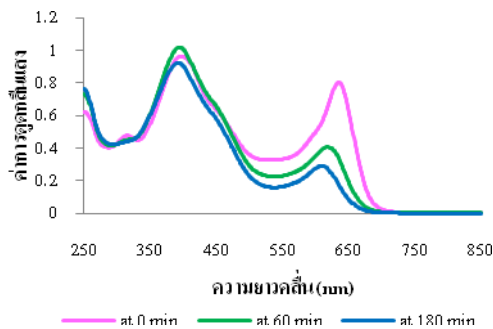
ย่อมมีการเปลี่ยนแปลงโดยมีค่า λ_{max} มีแนวโน้มลดลงตามรูปที่ 4 เนื่องจากอนุภาคไฮดรอกซิลเข้าทำปฏิกิริยากับกลุ่มธาตุที่ไม่ดูดกลืนแสงที่เกาะอยู่บนโครโมฟอร์ของโครงสร้างสีของผ้า หรือมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างโมเลกุล มีผลทำให้ค่าความคลื่อนในการดูดกลืนแสงลดลงจากเดิม โดยจะสังเกตได้ว่า ค่าการดูดกลืนแสงที่ค่า 630 nm ของสีน้ำเงิน ลดลงเป็นที่ 600 nm ซึ่งพบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ahsan (Ahsan Habib and Ismail et al., 2011) ที่พบว่า การสลายสี Brilliant Golden Yellow ที่ทำให้ความยาวคลื่นในการวัด (λ_{max}) ลดลงจาก 224 nm เป็น 212 nm เนื่องจากเกิดการสลายตัวของวงเบนซีนในโครงสร้าง



รูปที่ 2 ร้อยละการลดลงของสีของผสมที่ความเข้มข้น 50 mg/L ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 1.5 กรัม



รูปที่ 3 ร้อยละการลดลงของสีย้อมผสมที่เวลา 180 นาที ความเข้มข้น 25-125 mg/L ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 1.5 กรัม

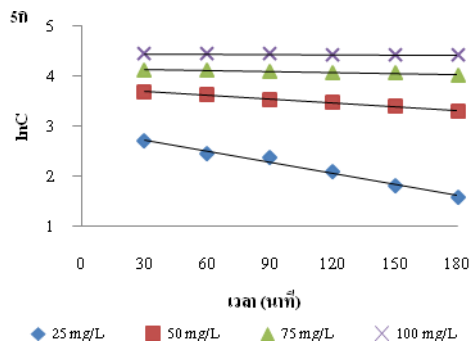


รูปที่ 4 การเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นเมื่อทำการสลายสีย้อมผสมที่ความเข้มข้น 50 mg/L

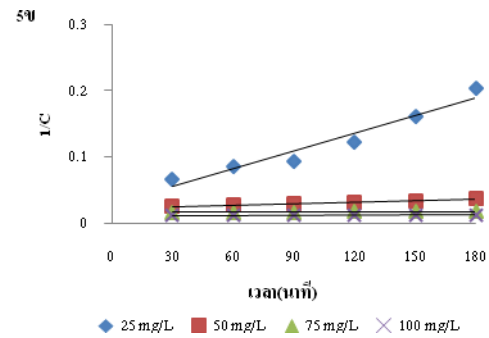
ผลการศึกษาลงพลศาสตร์ของสีย้อมผสม

นำค่าความเข้มข้นการสลายสีย้อมผสมความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่เวลา 0-180 นาที มาเขียนความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 1 คือ $\ln C$ กับ เวลา เปรียบเทียบกับความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 คือ

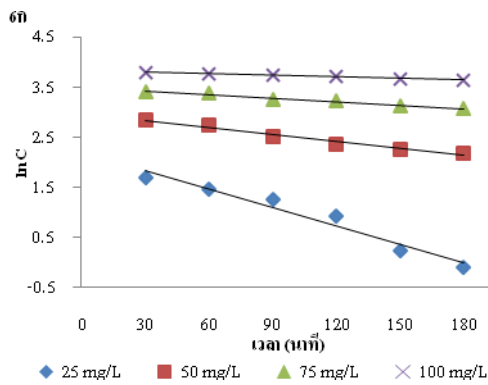
1/C กับ เวลา ตามรูปที่ 5-7 พบว่าค่าความเป็นเส้นตรงโดยรวมของความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 1 มีค่ามากกว่าปฏิกิริยาอันดับที่ 2 ซึ่งสามารถอธิบายได้จากกลไกการสลายสีย้อม เนื่องจากในภาวะที่เป็นสีย้อมผสมปฏิกิริยาการสลายสีย้อมนั้นไม่ได้มีการเลือกในการเข้าทำปฏิกิริยาสีใดสีหนึ่งแต่เข้าทำปฏิกิริยาทุกสีพร้อมกัน เปรียบเสมือนว่าความเข้มข้นในการทดลองมีค่ามากขึ้นว่าเป็นจากเดิมที่ความเข้มข้น 25 mg/L เมื่อรวมทั้ง 3 สีก็จะมีค่าความเข้มข้นของสีย้อมถึง 75 mg/L ซึ่งกลไกการสลายเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 คือเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมสูงขึ้นทำให้อัตราการสลายของสีย้อมลดลง เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงทำให้สีของสารละลายสีย้อมมีเข้มข้น ส่งผลให้แสงยูวีส่องกระทบที่พื้นผิวไททาเนียมไดออกไซด์ลดลง ดังได้อธิบายในหัวข้อที่ผ่านมา อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง สามารถสังเกตได้จากค่าครึ่งชีวิตการสลายดังตารางที่ 1-3 ที่พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 25 mg/L เป็น 50 mg/L ค่าครึ่งชีวิตการสลายตัวของสีย้อมทั้ง 3 สี มีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าอัตราส่วนการเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากสีของสารละลายสีย้อมที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลวิจัยของ K. Soutasa (Soutsas and Karayannis et al., 2010) ซึ่งพบว่าที่ความเข้มข้นของสีย้อมมากขึ้นทำให้การสลายตัวของสีย้อมลดลง



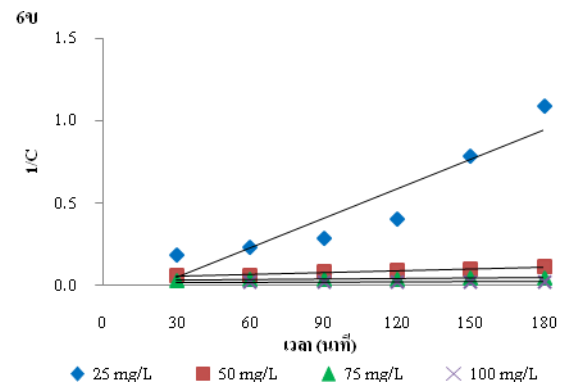
รูปที่ 5ก ปฏิริยาอันดับที่ 1 ของการสลายสีเหลืองที่ภาวะสัพสม ความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่ความเวลา 30-180 นาที



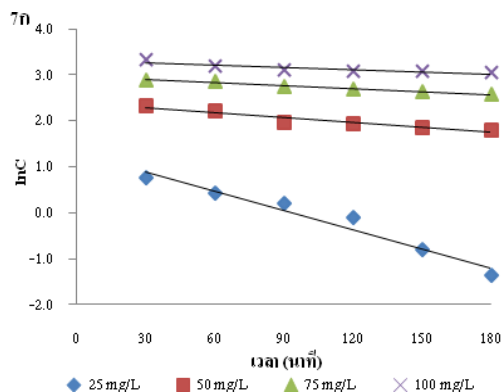
รูปที่ 5ข ปฏิริยาอันดับที่ 2 ของการสลายสีเหลืองที่ภาวะสัพสม ความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่ความเวลา 30-180 นาที



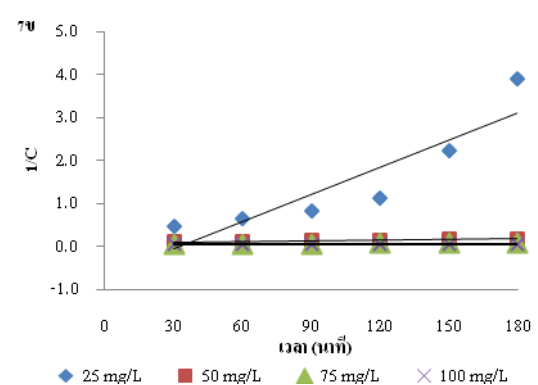
รูปที่ 6ก ปฏิริยาอันดับที่ 1 ของการสลายสีแดงที่ภาวะสัพสม ความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่ความเวลา 30-180 นาที



รูปที่ 6ข ปฏิริยาอันดับที่ 2 ของการสลายสีแดงที่ภาวะสัพสม ความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่ความเวลา 30-180 นาที



รูปที่ 7ก ปฏิริยาอันดับที่ 1 ของการสลายสีแดงที่ภาวะสัพสม ความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่ความเวลา 30-180 นาที



รูปที่ 7ข ปฏิริยาอันดับที่ 2 ของการสลายสีแดงที่ภาวะสัพสม ความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่ความเวลา 30-180 นาที

ตารางที่ 1 ค่าคงทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายสีในภาวะสีผสม ความเข้มข้น 25-100 mg/L ที่เวลา 30-180 นาที ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 1.5 g/L

ชนิดสีย้อม	ความเข้มข้น (mg/L)	สมการ	R ²	k	t _{1/2}
สีเหลือง	25	y=-0.0074x+2.9517	0.984	0.0074	94.1
	50	y=-0.0025x+3.7652	0.988	0.0025	278.4
	75	y=-0.0007x+4.1586	0.985	0.0007	994.3
	100	y=-0.0002x+4.4621	0.727	0.0002	3480.0
สีแดง	25	y=-0.0123x+2.2028	0.961	0.0123	56.6
	50	y=-0.0047x+2.9741	0.978	0.0047	148.1
	75	y=-0.0024x+3.5023	0.990	0.0024	290.0
	100	y=-0.001x+3.8261	0.992	0.001	696.0
สีน้ำเงิน	25	y=-0.0139x+1.314	0.960	0.0139	50.1
	50	y=-0.0036x+2.4004	0.935	0.0036	193.3
	75	y=-0.0022x+2.9639	0.988	0.0022	316.4
	100	y=-0.0017x+3.3254	0.822	0.0017	409.4

สรุปผลการวิจัย

ในการทดลองสลายสีย้อมผ้าผสม(สีเหลือง สีแดง สีน้ำเงิน) โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ 1.5 g/L ร่วมกับแสงยูวี เวลา 0-180 นาที พบว่าที่เวลา 180 นาที ให้ร้อยละการลดลงของสีย้อมมากที่สุด โดยสีที่ให้ร้อยละการลดลงจากมากไปน้อย สีน้ำเงิน สีแดง และสีเหลือง ตามลำดับ และพบว่ากลไกในการสลายสีย้อมผสมเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับที่ 1

ข้อเสนอแนะ

ควรทำการศึกษาการลดลงของค่าสีไอดีของการทดลองเพื่อเป็นการศึกษาการสลายตัวของสารอินทรีย์

กิตติกรรมประกาศ

ศูนย์การจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

- Ahsan Habib, Md Ismail, Iqbal Mohammad Ibrahim Mahmood and Abu Jafar Rafique Ullah, Md. 2011. Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow in TiO₂ and ZnO suspensions. Journal of Saudi Chemical Society.
- Bajpai, P. and P. K. Bajpai. 1994. Biological colour removal of pulp and paper mill wastewaters. Journal of Biotechnology. 33(3): 211-220.
- Boroski, M. and A. C. Rodrigues. 2008. The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. Journal of Hazardous Materials. 160(1): 135-141.

- Gao, Bifen., Yap, Pow Seng., Lim Tuti Mariana., and Lim Teik-Thye. 2011. Adsorption-photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO₂: Effect of activated carbon support and aqueous anions. *Chemical Engineering Journal* 171(3): 1098-1107.
- Gupta, Vinod K., Jain, Rajeev., Nayak, Arunima., Agarwal, Shilpi., and Shrivastava, Meenakshi. 2011. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering C*. 31(5): 1062-1067.
- Kreetachat, T., and M. Damrongsri. 2007. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 142(1-2): 250-257.
- Shawwa, A. R., and D. W. Smith., 2001. Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke. *Water Research* 35(3): 745-749.
- Soutsas, K., Karayannis, V., Poullos, I., Riga, A., Ntampegliotis, K., Spiliotis, X., Papapolymerou, G. 2010. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination* 250(1): 345-350.
- Zyoud, Ahed., Zaatar, Nida., Saadeddin, Iyad., Helal, Muath H., Campet, Guy., Hakim, Moulki., Park, DaeHoon and Hilal, Hikmat S. 2011. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. *Solid State Sciences* 13(6): 1268-1275.