ผลของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในฟิล์มไคโตซานเพื่อการกำจัดสีย้อม

นางสาวปาริชาต นรนาถตระกูล

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF TITANIUM DIOXIDE PARTICLE IN CHITOSAN FILM FOR DYE REMOVAL

Miss Parichat Norranattrakul

A thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Environmental Science

(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในฟิล์มไคโตซานเพื่อการกำจัดสีย้อม
โดย	นางสาวปาริชาต นรนาถตระกูล
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ดร. รุ่งกานต์ นุ้ยสินธุ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. กฤษณา ศิรเลิศมุกุล

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไว้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ม.ร.ว. กัลยา ติงศภัทิย์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชาญวิทย์ โฆษิตานนท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร. รุ่งกานต์ นุ้ยสินธุ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร. กฤษณา ศิรเลิศมุกุล)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. รัฐ พิชญางกูร)

..... กรรมการ
(ดร. วิยงค์ กังวานศุภมงคล)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปาริชาต นรนาถตระกูล : ผลของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในฟิล์มไคโตซานเพื่อการกำจัดสีย้อม (EFFECTS OF TITANIUM DIOXIDE PARTICLE IN CHITOSAN FILM FOR DYE REMOVAL) อ. ที่ปรึกษา: อ. ดร. รุ่งกานต์ นุ้ยสินธุ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ดร. กฤษณา ศิรเลิศมุกุล, 127 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการใช้ฟิล์มไคโตซานพอลิเมอร์เพื่อใช้รองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ฟิล์มผสมไคโตซานและไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จะนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อม เตรียมฟิล์มประกอบไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการขึ้นรูปสารละลาย ประกอบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์ สารลดแรงตึงผิว อาร์ควอท ที 50 เอชเอฟพี และสารละลายกรดอะซิติกร้อยละ 1 สำหรับละลายไคโตซาน เตรียมสารละลายไคโตซาน 1 กรัมในกรดอะซิติก 100 มิลลิลิตรและตามด้วยการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ เทของผสมสารละลายลงในแม่พิมพ์อะคริลิก ทิ้งให้แห้งในอากาศ การศึกษาสัณฐานภายนอกของฟิล์มพบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายอยู่บนพื้นผิวของฟิล์ม ใช้สารเชื่อมขวางสามชนิด ได้แก่ กลูตารัลดีไฮด์ กรดซิตริก และกรดอิทาโคนิก ศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นสารเชื่อมขวาง พบว่าฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ ที่เวลาในการเชื่อมขวาง 5 นาที จะมีความเค้น ณ ภาระสูงสุดประมาณ 150.4 เมกกะปาสคาล จากรูปแบบของเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของฟิล์มแห้ง พบว่าองศาของบริเวณผลึกของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย การเลื่อนของรูปแบบดิฟแฟรกโตแกรม อาจเกิดจากการจัดเรียงสายโซ่ไคโตซานหลังจากการเกิดพันธะโคเวเลนซ์ระหว่างไคโตซานและสารเชื่อมขวาง ฟิล์มประกอบไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เชื่อมขวางที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ 1% โดยน้ำหนักมีค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดสูงที่สุด ขณะที่ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์สูงขึ้นจะทำให้ค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดมีค่าน้อย เนื่องจากการรวมกลุ่มของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ฟิล์มที่ผ่านการกำจัดสีแล้วมีความเค้น ณ ภาระสูงสุดต่ำกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มก่อนใช้ ได้ใช้สีย้อมชนิดรีแอกทีฟ 3 ชนิด ได้แก่ สีแดง 120 สีเหลือง 17 และสีน้ำเงิน 220 เป็นตัวแทนของสีที่ปนเปื้อน ฟิล์มที่มีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 1% โดยน้ำหนักของไคโตซานมีความเหมาะสมในการกำจัดสีย้อมในสภาวะที่มืดและแสงยูวี ฟิล์มประกอบไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เชื่อมขวางมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมดีกว่าฟิล์มที่เชื่อมขวาง การกำจัดสีย้อมทั้ง 3 ชนิดในที่มีแสงยูวีจะมีประสิทธิภาพสูงกว่าในที่มืด ทุกความเข้มข้นเริ่มต้นในช่วง 10 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละการเกิดการดูดซับต่อการเกิดโฟโตแคทาลิซิสโดยเฉลี่ยของสีแดง 120 สีเหลือง 17 และสีน้ำเงิน 220 คือ 70.7:29.3 78.5:21.5 และ 92.2:7.8 ตามลำดับ เมื่อใช้แบบจำลองแลงเมียร์วิเคราะห์ผลการทดลองในที่มืด พบว่าคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดสำหรับสีแดง 120 สีเหลือง 17 และสีน้ำเงิน 220 ได้เท่ากับ 46.82 427.1 และ 229.1 มิลลิกรัมสีย้อมต่อกรัมของฟิล์มไคโตซาน - ไทเทเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ การวิเคราะห์ผลการลดสีด้วยแบบจำลองแลงเมียร์-ฮินเชลวูดในที่มีแสงยูวี สามารถทำนายประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมได้ต่ำกว่าผลการทดลอง บ่งชี้ว่ากลไกโฟโตแคทาลิซิสเกิดขึ้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์และในสารละลาย นอกจากนี้กลไกการดูดซับสีย้อมบนผิวของฟิล์มก็มีส่วนทำให้แบบจำลองดังกล่าวทำนายได้ต่ำกว่าผลการทดลอง ค่าพีเอชที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมสีแดง 120 และสีเหลือง 17 เมื่อเรียงจากสูงไปต่ำคือ 9 7 และ 4 ขณะที่สีน้ำเงิน 220 มีลำดับพีเอช คือ 7 4 และ 9

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....

ปีการศึกษา 2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4889104220: MAJOR INTER – DEPARTMENT OF ENVIRONMENT SCIENCE

KEY WORD: CHITOSAN/ TITANIUM DIOXIDE/ DYE/ CROSSLINK/ ADSORPTION/ PHOTOCATALYSIS

PARICHAT NORRANATTRAKUL: EFFECTS OF TITANIUM DIOXIDE PARTICLE IN CHITOSAN FILM FOR DYE REMOVAL. THESIS ADVISOR: ROONGKAN NUISIN, Ph.D. THESIS CO - ADVISOR: KRISANA SIRALERTMUKUL, Ph.D. 127 pp.

This research was investigated using the chitosan film as a polymer matrix for titanium dioxide dispersion. The obtained chitosan-TiO_2 composite film was utilized for treatment of dye contaminated wastewater. Chitosan–titanium dioxide composite film was prepared by solution casting, which included chitosan, TiO_2, Arquad T-50 HFP as surfactant, and 1% acetic acid solution for dissolving chitosan. The solution of 1.0 g chitosan in 100 ml acetic acid was prepared, and TiO_2 was subsequently added. The mixture was then casted onto an acrylic mold and allowed to air-dry. The external morphology of the composite film revealed that TiO_2 was homogeneously dispersed in the film. The three types of crosslinking agent, namely glutaraldehyde, citric acid, and itaconic acid, were also studied. The effects of type and concentration of crosslinking agent was investigated and showed that chitosan film crosslinked with 1.12 mM citric acid for 5 min gave the highest tensile strength at 150.4 MPa, approximately. X-ray diffractogram patterns of the dried film revealed that the theta of crystalline region of chitosan was slightly changed. The shifting in chitosan diffractogram peak could be caused by the change of its chain orientation after the covalent bonding interaction between chitosan and crosslinking agent. The non-crosslinked chitosan-TiO_2 composite film showed the highest tensile stress at maximum load with TiO_2 content of 1 wt%. The high content of TiO_2 resulted in the poor tensile stress at maximum load due to an aggregation of TiO_2-nanoparticles. The spent film for dye removal had a lower tensile stress at maximum load compared to that of the original film. Three reactive dyes, RR 120, RY 17, and RB 220, were used as representative contaminants. The optimal TiO_2 loaded in chitosan films was 1 wt% of chitosan for dye removal in both UV and dark conditions. The non-crosslinked chitosan-TiO_2 composite film showed the higher efficiency in dye removal than those of the crosslinked film. Dye removal under UV light source had the higher efficiency than through the dark for all initial dyes concentrations in the range of 10 to 100 mg/L. The average percent ratio of sorption to photocatalysis of RR 120, RY 17, and RB 220 were 70.7:29.3, 78.5:21.5, and 92.2:7.8, respectively. The Langmuir isotherm was used for data analysis in the dark condition showed that a calculated maximum sorption capacity (q_m) of RR 120, R 17, and RB 220 were 46.8, 427.1, and 229.1 mg-dye/g-chitosan-TiO_2 film, respectively. The analysis of dye removal in the UV condition by Langmuir-Hinshelwood model showed that the dye removal efficiency was less than the experimental results. This indicated that photocatalysis process occurred on the TiO_2 surface and in the solution. In addition, the sorption mechanism of dye on film surface resulted in the under estimated of the model. The optimal pH in dye removal for RR 120 and RY 17 were prioritized from high to low as 9 > 7 > 4, while the RB 220 was ordered 7 > 4 > 9.

Filed of study Environmental Science..... Student's signature.....

Academic year .....2006..... Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความเรียบร้อยเป็นอย่างดี เนื่องด้วยความช่วยเหลือของ อาจารย์ ดร. รุ่งกานต์ นุ้ยสินธุ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร. กฤษณา ศิรเลิศมุกุล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนข้อคิดเห็นต่าง ๆ รวมถึงการตรวจแก้วิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชาญวิทย์ โฆษิตานนท์ ประธานกรรมการ อาจารย์ ดร. รัฐ พิชญางกูร และ ดร. วิยงค์ กังวานศุภมงคล ในการให้ข้อเสนอแนะและสละเวลามาเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอขอบคุณ ดร. รณบรรจบ อภิรติกุล ที่ได้ให้คำแนะนำและคำปรึกษาเสมือนหนึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา พร้อมทั้งให้ความช่วยเหลือในด้านข้อมูลในการทำวิจัย ข้อคิดเห็นต่าง ๆ และกำลังใจที่มอบให้อย่างต่อเนื่องเสมอมา ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ๆ น้องๆ ชาวสหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม และเพื่อน ๆ ที่หลักสูตรสหสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (นานาชาติ) ซึ่งได้แก่ คุณปัทมา ภักษาหาร (นก) และ คุณลดาพร ขุณิกากรณ์ (แคท) ที่ให้กำลังใจและความช่วยเหลือด้านข้อมูลวิจัย

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และพี่ ๆ ที่ห้องปฏิบัติการ ในการอำนวยความสะดวกด้านสถานที่และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้ อาทิเช่น คุณณัฐาภรณ์ สุวรรณโณ (พี่เจี๊ยบ) คุณขนิษฐา หนูมั่น (พี่ต้อ) คุณศรีไฉล ขุนทน (พี่ไหล) เป็นต้น ขอขอบคุณ บริษัท ไดสตาร์ไทย จำกัด และ บริษัท ตั้ง ไท่ ฮั่ว เฮง จำกัด (ประเทศไทย) ที่ให้ความอนุเคราะห์สีย้อมผ้าสำหรับการทำวิจัยนี้ และขอขอบคุณ บริษัท เดอะซันเคมิคอล จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ไทเทเนียม-ไดออกไซด์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์ จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปีงบประมาณ 2550 และการสนับสนุนอุปกรณ์การทดลองจากสหสาขาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จึงใคร่ขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

ที่สำคัญที่สุด ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อไพบูลย์ และคุณแม่จิรามาศ นรนาถตระกูล ที่ให้การสนับสนุนการศึกษาเป็นอย่างดีมาโดยตลอด และเป็นกำลังใจให้เสมอมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ
กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ
สารบัญ ..... ช
สารบัญตาราง ..... ญ
สารบัญรูป ..... ฏ
ตัวย่อ ..... ฐ

บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1
1.2 วัตถุประสงค์ 3
1.3 ขอบเขตการศึกษา 3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4

บทที่ 2 ทฤษฎีและสำรวจเอกสาร 5
2.1 ไคโตซาน (Chitosan) 5
2.1.1 ลักษณะทั่วไปของไคตินและไคโตซาน 5
2.1.2 กระบวนการเตรียมไคโตซาน 6
2.1.3 สมบัติของไคโตซาน 8
2.2 พอลิแซ็กคาไรด์ที่มีการเชื่อมขวาง 11
2.2.1 สมบัติของพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง 12
2.2.2 สารเชื่อมขวาง 13
2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ 16
2.3.1 ลักษณะทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์ 16
2.3.2 กลไกการเป็นโฟโตแคทาลิสต์ 18
2.3.3 กลไกการกำจัดสีย้อมโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ 20
2.3.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อมของไทเทเนียมไดออกไซด์ 24

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน้า

2.4 ทฤษฎีการดูดซับ (Adsorption Theory) 27
2.4.1 วิธีใช้กระบวนการดูดซับในการกำจัดน้ำเสีย 27
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ 27
2.4.3 ไอโซเทอมของการดูดซับ 28
2.4.4 การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยกระบวนการดูดซับทางชีวภาพโดยใช้ไคโตซาน 32
2.5 สีย้อม 33
2.5.1 การเกิดสีของสีย้อม 33
2.5.2 การจำแนกสีย้อม 35
2.5.3 สีย้อมรีแอกทีฟที่ใช้ในงานวิจัย 41
2.5.4 ผลกระทบของน้ำเสียสีย้อมต่อสิ่งแวดล้อม 44
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 45

บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีทดลอง 49
3.1 สารเคมี 49
3.2 อุปกรณ์ 51
3.3 วิธีการดำเนินการศึกษา 52
3.3.1 การเตรียมฟิล์มไคโตซาน 52
3.3.2 การเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเชื่อมขวาง 52
3.3.3 การเตรียมฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ 53
3.3.4 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นสีย้อม 55
3.3.5 การศึกษาผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในที่มืดและที่มีแสงยูวี 55
3.3.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสีย้อมต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในที่มืดและที่มีแสงยูวี 56
3.3.7 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในที่มืดและที่มีแสงยูวี 56
3.3.8 การศึกษาสมบัติของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ 59

หน้า

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 62
4.1 ผลของปริมาณและชนิดของสารเชื่อมขวางต่อฟิล์มไคโตซาน 62
4.1.1 ผลของปริมาณและชนิดของสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มไคโตซาน 62
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของฟิล์มไคโตซานด้วยเทคนิค ATR-FTIR 65
4.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางผลึกของฟิล์มไคโตซานด้วยเทคนิค XRD 70
4.2 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมในฟิล์มไคโตซาน 71
4.2.1 ผลของความสามารถในการกำจัดสีย้อมในที่มืด 71
4.2.2 ผลของความสามารถในการกำจัดสีย้อมในสภาพที่มีแสงยูวี 74
4.2.3 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดสีย้อมของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสภาพที่มีแสงยูวีและที่มืด 77
4.2.4 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มไคโตซาน 79
4.2.5 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการบวมตัวของฟิล์ม 81
4.2.6 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางผลึกในฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD 83
4.2.7 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานภายนอกของฟิล์มด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (Scanning Electron Microscopy, SEM) 84
4.3 ผลของความเข้มข้นของสีย้อมต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในสภาพที่มีแสงยูวีและที่มืด 87
4.4 ผลของค่าพีเอชต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในสภาพที่มีแสงยูวีและที่มืด 95

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 99
5.1 สรุปผลการวิจัย 99
5.2 ข้อเสนอแนะ 100

รายการอ้างอิง 101
ภาคผนวก 108
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 113

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 กลุ่มอะตอมออกโซโครม....34
ตารางที่ 2.2 การจำแนกสีย้อมตามโครงสร้างทางเคมี....36
ตารางที่ 2.3 ประเภทสีย้อม....39
ตารางที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีของเส้นใยบางประเภท กับประเภทของสีย้อมที่ใช้....41
ตารางที่ 2.5 ประมาณค่าระดับในการย้อมติดและการสูญเสียสีย้อมของสีย้อมแต่ละชนิด....44
ตารางที่ 2.6 งานวิจัยที่มีการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการลดสีย้อมประเภทสีอะโซด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส....48

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งพีกหลักซึ่งได้จาก FTIR สเปกตราที่ระบุชนิดของหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน....67
ตารางที่ 4.2 ATR/FTIR แสดงเลขคลื่นของไคโตซานที่เชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง....68
ตารางที่ 4.3 พื้นที่แสดงการกำจัดสีย้อม (%-นาที) ระหว่างเวลา 0 ถึง 180 นาทีของฟิล์มไคโตซาน....78
ตารางที่ 4.4 พื้นที่เหนือกราฟของการบำบัดสีย้อมความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ ในที่มืดและที่มีแสงยูวี....89
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ของแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์....93
ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่ของแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ....93
ตารางที่ 4.7 พื้นที่เหนือกราฟของการบำบัดสีย้อมที่ค่าพีเอชต่าง ๆ ในที่มืดและที่มีแสงยูวี....98

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของไคตินและไคโตซาน 6
รูปที่ 2.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมไคติน 7
รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมไคโตซาน 8
รูปที่ 2.4 ลักษณะการถูกโปรโตเนตของไคโตซาน 9
รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารเชื่อมขวางที่ใช้ในงานวิจัย 14
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของไคโตซานเมื่อเชื่อมขวางกับกลูตารัลดีไฮด์ 15
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของไคโตซานเมื่อเชื่อมขวางกับกรดซิตริก 15
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของไคโตซานเมื่อเชื่อมขวางกับกรดอิทาโคนิก 16
รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีและรูปผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ 17
รูปที่ 2.10 กระบวนการโฟโตแคทาลิซิส 18
รูปที่ 2.11 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กทริกเมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต 20
รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (C_e) กับ ความสามารถในการดูดซับต่อ 1 หน่วยมวลของตัวดูดซับ (q) 29
รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log C_e$ กับ $\log q$ 29
รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง C_e กับ q 30
รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_e$ กับ $1/q$ 31
รูปที่ 2.16 โครงสร้างทางเคมีของสีย้อม 37
รูปที่ 2.17 สูตรโครงสร้างของสีย้อมชนิดรีแอกทีฟที่ใช้ในงานวิจัย 43

รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเติม 54
รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ทำการทดลองการกำจัดสีย้อมในที่มีแสงยูวี 57
รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายการทดลองการกำจัดสีย้อมในที่มีแสงยูวี 58

หน้า

รูปที่ 4.1 ผลของชนิดและปริมาณของสารเชื่อมขวางต่อความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มไคโตซาน 62
รูปที่ 4.2 ATR-FTIR สเปกตราของแผ่นฟิล์มไคโตซาน 66
รูปที่ 4.3 โครงสร้างของไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ 69
รูปที่ 4.4 การเกิด Schiff's base (C=N) ระหว่างหมู่อะมิโนของไคโตซานและหมู่อัลดีไฮด์ของ
กลูตารัลดีไฮด์ 69
รูปที่ 4.5 ผลของกรดซิตริกที่ใช้เป็นสารเชื่อมขวางต่อความเป็นผลึกของฟิล์มไคโตซาน 70
รูปที่ 4.6 ผลการกำจัดสีย้อม RR 120 ในที่มืดต่อเวลา เมื่อใช้ฟิล์มไคโตซานที่มี
ไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ เป็นสารตัวเติม 73
รูปที่ 4.7 ผลของการกำจัดสีย้อม RR 120 ในที่มีแสงยูวีต่อเวลา เมื่อใช้ฟิล์มไคโตซานที่มี
ไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ เป็นสารตัวเติม 76
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสีย้อม RR120 ที่ลดลงต่อเวลา เมื่อใช้ฟิล์มไคโตซานที่มีการเติม
ไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน 77
รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มไคโตซาน 79
รูปที่ 4.10 ผลของการเติมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในฟิล์มไคโตซาน 81
รูปที่ 4.11 ร้อยละการบวมตัวของฟิล์มที่เวลา 0 1 3 5 และ 7 วัน 82
รูปที่ 4.12 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ 83
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะสัณฐานภายนอกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ 84
รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ 85
รูปที่ 4.15 รูปถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานภายนอกของ
ฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ 86
รูปที่ 4.16 ความสามารถของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการกำจัดสีย้อม
ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ 87
รูปที่ 4.17 แบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์หลังผ่านการบำบัดสีย้อม 92
รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบผลการทดลองกับค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง 94
รูปที่ 4.19 ความสามารถของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์
ในการกำจัดสีย้อมที่ค่าพีเอชต่าง ๆ 95

ตัวย่อ

%adsorption	=	ร้อยละการเกิดกระบวนการดูดซับ (%adsorption process)
%photo	=	ร้อยละการเกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส (%photocatalysis process)
λ_{max}	=	ความยาวคลื่นที่ถูกสีย้อมดูดกลืนได้มากที่สุด
A	=	แฟคเตอร์ความถี่ (frequency factor)
b	=	ค่าคงที่ความเข้ากันได้ของแลงเมียร์ (affinity constant)
CA	=	กรดซิตริก (citric acid)
C_e	=	ความเข้มข้นของสีย้อมที่สภาวะสมดุล
C_o	=	ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม
cps	=	เซนติพอยส์ (centipois) ในกรณีที่เป็นความหนืด
cps	=	จำนวนต่อวินาที (count per second) กรณีที่เป็น XRD pattern
C_t	=	ความเข้มข้นของสีย้อมที่เวลาใด ๆ
CV	=	สัมประสิทธิ์การแปรผัน (coefficient of variance)
DD	=	ระดับการกำจัดหมู่แอซีติล (degree of deacetylation)
E_a	=	พลังงานกระตุ้น (activation energy)
e^-_{CB}	=	อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า (conduction band electron)
e^-_{VB}	=	อิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (valence band electron)
GA	=	กลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde)
h^+_{CB}	=	ช่องว่างที่แถบการนำไฟฟ้า (conduction band hole)
h^+_{VB}	=	ช่องว่างที่แถบเวเลนซ์ (valence band hole)
IA	=	กรดอิทาโคนิก (itaconic acid)
K	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reactive rate constant)
K_f, n	=	ค่าคงที่ของฟรุนดิช
M	=	มวลของตัวดูดซับ
ORP	=	oxidation reduction potential
ppm	=	หนึ่งส่วนในล้านส่วน (part per million)
pzc	=	point of zero charge
q	=	ความสามารถในการดูดซับต่อ 1 หน่วยมวลของตัวดูดซับ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

q_e	=	ความสามารถในการดูดซับต่อ 1 หน่วยมวลของตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล
q_m	=	ความสามารถในการดูดซับที่มากที่สุดต่อ 1 หน่วยมวลของตัวดูดซับ
R	=	ค่าคงที่ = 8.3143 จูล โมล$^{-1}$ เคลวิน$^{-1}$
r	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยา
RB	=	สีย้อมรีแอกทีฟชนิดสีน้ำเงิน (reactive blue)
r_{max}	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด
RR	=	สีย้อมรีแอกทีฟชนิดสีแดง (reactive red)
RY	=	สีย้อมรีแอกทีฟชนิดสีเหลือง (reactive yellow)
t	=	เวลา (นาที)
T	=	อุณหภูมิ (เคลวิน)
V	=	ปริมาตรของน้ำเสียสีย้อมสังเคราะห์
X	=	มวลของสีย้อมที่ถูกดูดซับ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยได้มีการส่งเสริมให้มีการดำเนินกิจการประเภทอุตสาหกรรมขนาดเล็กและขนาดกลางเพิ่มมากขึ้น (small-medium enterprises, SMEs) เพื่อผลประโยชน์ในด้านการส่งออก และจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์ประจำท้องถิ่นให้แก่นักท่องเที่ยวทั้งชาวไทย และชาวต่างประเทศที่มาท่องเที่ยวในท้องถิ่นนั้น ๆ อาทิ เครื่องปั้นดินเผา ผ้าไหม ฯลฯ จึงทำให้มีการจัดตั้งโรงงานผลิตสินค้าเหล่านี้เพิ่มมากขึ้นทั่วประเทศ ส่วนใหญ่โรงงานเหล่านี้มีการจัดการในด้านต่าง ๆ เช่น การจัดการด้านการผลิต การจัดการด้านสิ่งแวดล้อม ฯลฯ ที่ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอ โดยเฉพาะด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมของโรงงาน ไม่ว่าจะเป็นการปรับปรุงในเรื่องสภาพแวดล้อมทั่วไปรอบโรงงาน หรือการบำบัดน้ำเสีย อากาศ หรือเรื่องอื่น ๆ ส่งผลให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งภายในและโดยรอบโรงงาน ตลอดจนส่งผลกระทบต่อชุมชนที่อยู่รอบข้างด้วย จึงจำเป็นจะต้องมีการควบคุมดูแลและแก้ไขมิให้โรงงานเหล่านี้ก่อมลพิษในด้านต่าง ๆ

อุตสาหกรรมสิ่งทอและอุตสาหกรรมการผลิตผ้าบาติกก็เป็นอุตสาหกรรมขนาดเล็กและขนาดกลางประเภทหนึ่งที่ได้รับการส่งเสริมจากภาครัฐ (วิไลวรรณ จันทร์มณี, 2548) ให้มีการผลิตเพื่อการจำหน่ายเป็นสินค้าพื้นเมือง และเพื่อการส่งออก โดยในการผลิตสิ่งทอและผ้าบาติกนั้น วัตถุดิบที่สำคัญ คือ สีย้อมผ้าที่ประกอบด้วยสารอินทรีย์ ซึ่งในปีหนึ่ง ๆ โรงงานประเภทนี้จะใช้สีย้อมผ้าเป็นจำนวนมาก และปล่อยน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสีย้อมผ้าออกมาสู่สิ่งแวดล้อมในปริมาณที่มากตามไปด้วย จนก่อให้เกิดปัญหาด้านมลพิษทางน้ำทำให้แหล่งน้ำมีสีอันเป็นที่ไม่พึงประสงค์ ส่งผลให้ประชาชนไม่กล้านำน้ำไปใช้ประโยชน์ทั้งในด้านการอุปโภคและบริโภค นอกจากนี้สีที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำยังเป็นตัวขัดขวางการแพร่กระจายของแสงแดดมิให้ผ่านลงสู่แหล่งน้ำ เป็นผลให้พืชและจุลินทรีย์ที่ใช้แสงแดดในการสังเคราะห์แสงไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้ ทำให้ก๊าซออกซิเจนซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการสังเคราะห์แสงไม่ถูกผลิตขึ้น เป็นผลให้แหล่งน้ำขาดก๊าซออกซิเจน ทำให้สัตว์น้ำและจุลินทรีย์ที่ต้องการใช้ก๊าซออกซิเจนในการดำรงชีวิตบางชนิดต้องตายไป นอกจากนี้สีย้อมบางชนิดที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำยังอาจถูกย่อยสลายภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic) ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์มัธยันตร์ (intermediate) ที่เป็นสารอะโรมาติกเอมีน (aromatic amine) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง ทำให้เป็นอันตรายต่อผู้บริโภคและสัตว์น้ำได้

วิธีการบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมผ้าที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน แบ่งได้ 2 วิธีหลัก ๆ คือ กระบวนการทางกายภาพ-เคมี (physicochemical) และกระบวนการทางชีวภาพ โดยทั่วไปกระบวนการทางกายภาพ-เคมีที่นิยมใช้มีด้วยกัน 3 วิธี คือ การโคแอกกูเลชัน (coagulation) ร่วมกับการรวมตะกอน (flocculation) การดูดติดผิว (adsorption) และการออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction) สำหรับกระบวนการทางชีวภาพ แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แบบใช้ออกซิเจน (aerobic) และแบบไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic)

การบำบัดน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมฟอกย้อมทั้งสองวิธีไม่สามารถกำจัดสีย้อมออกได้มากนัก เนื่องจากสีย้อมส่วนใหญ่เป็นสารเคมีที่ผลิตมากจากน้ำมันปิโตรเลียม อาจมีสารไฮโดรคาร์บอนพวกอะลิฟาติก (aliphatic) และอะโรมาติก (aromatic) เป็นส่วนประกอบ ซึ่งเป็นสารประกอบที่ย่อยสลายได้ยาก การเลือกนำวิธีการใดมาใช้ให้ได้ผลมากน้อยเพียงใด และมีข้อดีข้อเสียอย่างไร ก็ขึ้นอยู่กับชนิดและคุณลักษณะของสีย้อมผ้านั้น ๆ เช่น วิธีการรวมตะกอนจำเป็นต้องใช้สารเคมีปริมาณมากในการกำจัดสี ทำให้ตะกอนมากขึ้นตามไปด้วย จึงจำเป็นที่จะต้องนำตะกอนเหล่านั้นไปกำจัดอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งทำให้เสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น และที่สำคัญใช้ได้ดีกับสีที่ไม่ละลายน้ำ จึงไม่เหมาะกับสีที่ละลายน้ำได้ดี เช่น สีรีแอกทีฟ (reactive dye) (วุทธินันท์ ศิริพงศ์, 2544) ส่วนวิธีการดูดติดผิวจะมีประสิทธิภาพไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับค่าพีเอช (pH) และอุณหภูมิ อีกทั้งจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีได้ดี สำหรับสีที่ละลายน้ำได้น้อยเท่านั้น ได้แก่ สีดิสเพอร์ส (disperse dye) สีแวต (vat dye) และสีพิกเมนต์ (pigment dye) ตลอดจนราคาค่าติดตั้งและค่าปฏิบัติการอยู่ในเกณฑ์ที่สูง นอกจากนี้ประสิทธิภาพยังขึ้นอยู่กับชนิดและความแข็งแรงของตัวดูดซับด้วย ไคโตซานเป็นตัวดูดซับชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในกระบวนการดูดซับ อย่างไรก็ตามก่อนนำไคโตซานไปใช้ในกระบวนการดูดซับจำเป็นต้องเพิ่มความแข็งแรงโดยการเชื่อมขวางหรือเติมสารตัวเติมเช่น ซิลิกอนไดออกไซด์ เป็นต้น สำหรับวิธีการออกซิเดชัน หากการออกซิเดชันเกิดขึ้นจากสารเคมีบางชนิด อาจได้ผลิตภัณฑ์ที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ได้ เช่น ในการใช้คลอรีน จะทำให้เกิดสารประกอบไตรฮาโลมีเทน (trihalomethane, THM) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง สำหรับกระบวนการบำบัดทางชีวภาพนั้น การใช้กระบวนการบำบัดแบบใช้ออกซิเจนเพียงอย่างเดียวไม่สามารถลดสีย้อมที่ละลายน้ำได้ดีได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น สีรีแอกทีฟ และสีย้อมผ้าชนิดที่ยากต่อการสลายตัวทางชีวภาพ สำหรับการใช้กระบวนการบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอาจก่อให้เกิดสารก่อมะเร็งได้ ต่อมามีการพัฒนาวิธีโฟโตแคทาลิซิสขึ้นซึ่งอาศัยหลักการออกซิเดชัน-รีดักชันในการกำจัดสีย้อม โดยนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกกระตุ้นด้วยแสง แล้วเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวมีข้อจำกัดหลายประการ เช่น ปัญหาในการแยกอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ออกจากน้ำเสียหลังบำบัด นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยัง

ดูดซับสารอินทรีย์ได้ไม่ดีนัก (Torimoto *et al*., 1996) เนื่องจากมีความแตกต่างระหว่างชนิดของขั้ว ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ลดลง

งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาวิธีการในการบำบัดน้ำเสียจากสีย้อม โดยใช้กระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตแคทาลิติกออกซิเดชันโดยใช้พอลิเมอร์ไคโตซาน การเติมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมลงในฟิล์มไคโตซาน และศึกษาผลของสารเชื่อมขวาง ได้แก่ กลูตารัลดีไฮด์ กรดซิตริก และกรดอิทาโคนิกต่อความแข็งแรงของฟิล์ม และนำฟิล์มผสมไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ไปศึกษาความสามารถในการลดสีย้อมชนิดรีแอกทีฟสามชนิด ได้แก่ สีรีแอกทีฟสีแดง 120 สีรีแอกทีฟสีเหลือง 17 และสีรีแอกทีฟสีน้ำเงิน 220 โดยทำการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดสีย้อมระหว่างกลไกการดูดซับและกลไกโฟโตแคทาลิซิส

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีสารตัวเติมอนุภาคขนาดเล็กไทเทเนียมไดออกไซด์
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
3. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดสีย้อมในน้ำด้วยฟิล์มพอลิเมอร์สังเคราะห์

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. เตรียมฟิล์มไคโตซานโดยทำการศึกษาตัวแปรต่างๆดังนี้ ชนิดของสารเชื่อมขวาง ได้แก่ กลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde, GA) กรดซิตริก (citric acid, CA) และ กรดอิทาโคนิก (itaconic acid, IA) ปริมาณอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 0 ถึง 5 โดยน้ำหนักของไคโตซาน
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เชิงกลและทางเคมีของฟิล์มไคโตซาน ได้แก่
   2.1 ร้อยละการบวมตัวของฟิล์ม
   2.2 ความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์ม
   2.3 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม
   2.4 ลักษณะโครงสร้างทางผลึกในฟิล์ม
   2.5 ลักษณะสัณฐานภายนอกของฟิล์ม

3. ศึกษาความสามารถในการลดสีย้อมชนิดสีรีแอกทีฟ ได้แก่ สีรีแอกทีฟสีแดง (reactive red 120, RR 120) สีเหลือง (reactive yellow 17, RY 17) และสีน้ำเงิน (reactive blue 220, RB 220) ปัจจัยที่ศึกษา คือ
   3.1 ความเข้มข้นของสีย้อมในน้ำเสียสังเคราะห์ ระหว่าง 0 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร
   3.2 ค่าพีเอชของสารละลายสีย้อม
   3.3 สภาวะที่ใช้ทดลอง คือ มีการฉายแสงยูวี และในที่มืด

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างไคโตซานและไทเทเนียมไดออกไซด์
2. ได้ปัจจัยที่เหมาะสมในการลดความเข้มข้นของสีย้อมผ้าในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนา และนำไปสู่ระบบบำบัดด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสที่ใช้จริงในอุตสาหกรรมฟอกย้อม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและสำรวจเอกสาร

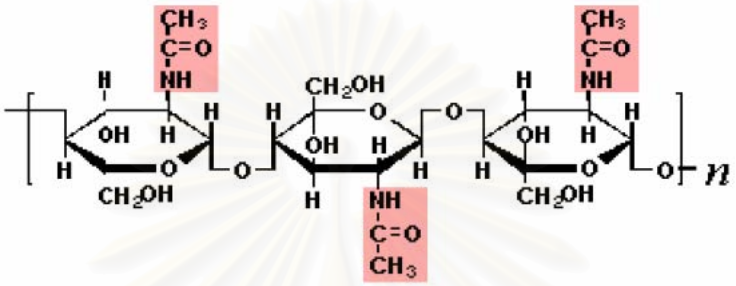
2.1 ไคโตซาน (Chitosan)

2.1.1 ลักษณะทั่วไปของไคตินและไคโตซาน

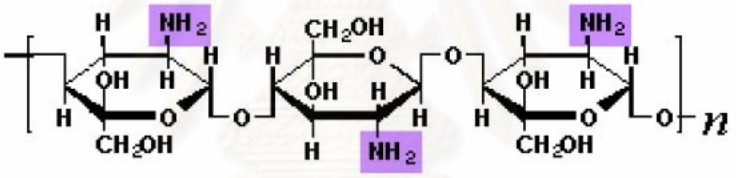
ไคตินและไคโตซาน เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ (biopolymer) ที่ได้จากสิ่งมีชีวิต ไคตินเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharides) ที่พบมากเป็นอันดับสองในธรรมชาติ รองจากเซลลูโลส ไคตินสามารถสกัดได้จากกระดองปู เปลือกกุ้ง แกนของปลาหมึก และจากผนังเซลล์ของเห็ดราบางชนิด มีชื่อทางเคมีว่า พอลิเบต้า (1,4)-2-แอซีตามิโด-2-ดีออกซี-ดี-กลูโคส (poly-β-(1,4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose) สูตรเคมีคือ $(C_8H_{13}NO_5)_n$ ดังรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึงพอลิเมอร์ของไคตินที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ของกลูโคซามีน (glucosamine) และเอ็น-แอซีติลกลูโคซามีน (N-acetylglucosamine) (Ngha และ Liang, 1999)

ไคโตซานเป็นอนุพันธ์ของไคตินมีชื่อทางเคมีว่า พอลิเบต้า (1,4)-2-ดีออกซี-ดี-กลูโคส (poly-β-(1,4)-2-deoxy-D-glucose) (Yang *et al*., 2000) มีมวลโมเลกุลโดยเฉลี่ยสูง สูตรเคมี คือ $(C_6H_{11}NO_4)_n$ ซึ่งสามารถผลิตได้โดยการกำจัดหมู่แอซีติล (deacetylation) ของไคตินออกด้วยสารละลายด่างเข้มข้น เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Wu *et al.*, 1999) เหลือเป็นหมู่อะมิโนอิสระ (NH_2) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยทั่วไปถ้าหมู่แอซีติลถูกตัดหรือหลุดไปประมาณร้อยละ 60 เรียกว่า ไคโตซาน และถ้าหมู่แอซีติลถูกตัดหรือหลุดไปประมาณร้อยละ 90-100 เรียกว่า ไคโตซานที่กำจัดหมู่แอซีติลจนหมด (full deacetylated chitosan) ในทางทฤษฎีไคตินประกอบด้วยไนโตรเจนร้อยละ 6.89 และไนโตรเจนในไคโตซานร้อยละ 8.70 แต่ในทางปฏิบัติ การแยกเอาหมู่แอซีติลออกมักไม่สมบูรณ์ ดังนั้นปริมาณไนโตรเจนจึงไม่แน่นอน ส่วนใหญ่พบอยู่ในช่วงร้อยละ 6.89-8.70 จากสูตรโครงสร้างของไคโตซานถือว่าเป็นพอลิเมอร์ที่มีประจุบวก (cationic polymer) มีสมบัติพอลิอิเล็กโทรไลต์ (polyelectrolyte) (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2544) สามารถดูดซับสารอินทรีย์ พอลิคลอริเนเตต ไบฟีนิลส์ (polychlorinated biphenyls) โปรตีน และกรดนิวคลิอิก (nucleic acid) รวมถึงไอออนโลหะ (Guibal, 2004) เนื่องจากสมบัติการดูดซับที่ดี ไคโตซานจึงทำหน้าที่เป็นสารก่อการจับก้อน (coagulant) ได้ดี นอกจากนี้ยังมีสมบัติในการละลายในตัวทำละลายกรดอินทรีย์หลายชนิด เช่น สารละลายกรดฟอร์มิก กรดแอซีติก เป็นต้น และละลายได้เล็กน้อยในกรดอนินทรีย์เจือจาง เช่น กรดเกลือ เป็นต้น (ทิพวัลย์ วัชรอาภานุกร, 2543) ด้วยสมบัติดังกล่าวมาทำให้การใช้ประโยชน์จาก

ไคโตซานมีสูงกว่าไคติน ไคโตซานเป็นวัสดุทางชีวภาพ (biomaterials) ที่มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatability) สามารถย่อยสลายได้ทางในธรรมชาติ (biodegradable) มีสมบัติด้านการชอบน้ำ (hydrophilicity) ไม่เป็นพิษ (nontoxic) มีสมบัติต้านแบคทีเรีย (antibacteria) จึงได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายในการนำมาใช้ในวงการเภสัชกรรมและวงการแพทย์เป็นจำนวนมาก (Kim *et al*., 1997)



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของ (ก) ไคตินและ (ข) ไคโตซาน (Inoue, 2003)

2.1.2 กระบวนการเตรียมไคโตซาน

กระบวนการเตรียมไคโตซานแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเตรียมไคติน และขั้นตอนการเตรียมไคโตซาน

1) ขั้นตอนการเตรียมไคติน (เยาวภา ไหวพริบ, 2534)

การเตรียมไคตินขึ้นกับวัตถุดิบและสารประกอบที่มีอยู่ในวัตถุดิบนั้น วัตถุดิบส่วนใหญ่จะได้จากเปลือกกุ้งและเปลือกปูที่เป็นของเหลือทิ้ง วัตถุดิบเหล่านี้จะมีองค์ประกอบส่วนใหญ่ คือ โปรตีนและแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate, $CaCO_3$) นอกจากนี้มีพวกรงควัตถุต่าง ๆ โปรตีนสามารถแยกออกได้โดยการต้มกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียม

คาร์บอเนตแยกออกได้ โดยการต้มกับกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดไนตริก การเตรียมไคตินแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนที่สำคัญ คือ ขั้นตอนการกำจัดแร่ธาตุ (demineralization) และขั้นตอนการกำจัดโปรตีน (deproteinization) ดังรูปที่ 2.2

รูปที่ 2.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมไคติน (เยาวภา ไหวพริบ, 2534)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2) ขั้นตอนการเตรียมไคโตซาน

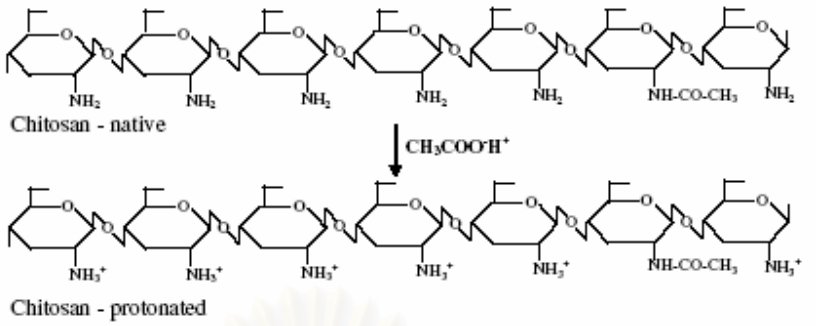
การเตรียมไคโตซานมีขั้นตอนหลักอยู่เพียงขั้นตอนเดียว คือ ขั้นตอนการกำจัดหมู่แอซีติลในไคตินด้วยสารละลายด่างร้อน ดังรูปที่ 2.3

รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมไคโตซาน (เยาวภา ไหวพริบ, 2534)

2.1.3 สมบัติของไคโตซาน

2.1.3.1 การละลาย (solubility)

การเปลี่ยนจากไคตินเป็นไคโตซานโดยการกำจัดหมู่แอซีติลในสภาวะที่เป็นด่างจะเป็นการทำให้โครงสร้างของไคโตซานมีหมู่อะมิโนอิสระ (free amino group, $–NH_2$) มากขึ้น ทำให้ไคโตซานมีความสามารถในการละลายได้มากขึ้น ไคโตซานสามารถละลายได้ดีในสารละลายกรด โดยโปรตอนในสารละลายกรดทำการโปรโตเนตทำให้หมู่อะมิโนอิสระเปลี่ยนเป็นหมู่เอมีนที่มีประจุบวก (cationic amine group, $-NH_3^+$) ดังรูปที่ 2.4 นอกจากนี้ความสามารถในการละลายของไคโตซานขึ้นอยู่กับระดับของการกำจัดหมู่แอซีติล (degree of deacetylation, DD) ค่าความแรงไอออน (ionic strength) ค่าพีเอชของสารละลาย ธรรมชาติของกรดที่ใช้ในการทำละลาย การกระจายตัวของหมู่แอซีติกในสายโซ่ กระบวนการที่ใช้ในการแยก (isolation) และการทำแห้งพอลิแซ็กคาไรด์ก่อนมาเป็นไคโตซาน (Rinaudo, 2006)



รูปที่ 2.4 ลักษณะการถูกโปรโตเนตของไคโตซาน (Harish Prashanth และ Tharanathan, 2006)

ตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการละลายไคโตซาน ได้แก่ สารละลายกรดอินทรีย์เจือจาง เช่น กรดฟอร์มิก และกรดแอซีติก ตัวทำละลายที่ดีของไคโตซาน คือ สารละลายกรดฟอร์มิก ความเข้มข้นตั้งแต่ร้อยละ 0.2-100 โดยปริมาตร นอกจากนี้ไคโตซานยังสามารถละลายได้ในสารละลายเจือจางของกรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก และละลายได้เล็กน้อยในสารละลายกรดฟอสฟอริก ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร โดยทั่วไปไคโตซานจะมีค่า pKa = 6 $\pm$ 0.1 หมายถึงไคโตซานสามารถละลายได้ในน้ำที่มีค่าพีเอชน้อยกว่า 6 ปริมาณกรดที่ใช้จะขึ้นอยู่กับปริมาณไคโตซานที่ต้องการนำไปละลาย ส่วนความเข้มข้นของโปรตอนหรือค่าพีเอชที่ใช้ละลายไคโตซานนั้น อย่างน้อยต้องมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของหมู่ $-NH_2$ ในไคโตซานที่นำมาละลาย ชนิดของกรดก็มีผลต่อการแตกตัวของไคโตซาน และมีผลต่อการละลาย เช่น ไคโตซานจะมีค่า pKa ประมาณ 4.5 – 5 ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก อย่างไรก็ตามไคโตซานจะไม่ละลายในตัวทำละลายที่เป็นกลางหรือด่าง แต่ถ้านำไคโตซานมาบดแห้งกับกรดอินทรีย์จะได้ไคโตซานที่สามารถละลายน้ำได้ (เบญจวรรณ สุทธไชย, 2547) และ Aiba (1991) พบว่าไคโตซานที่มี DD ประมาณ 50% สามารถละลายได้ในสารละลายที่มีค่าพีเอชเป็นกลาง และ Chenite *et al*. (2000); Molinaro *et al.* (2002); และ Cho *et al.* (2005) พบว่ากลีเซอรอล-2-ฟอสเฟต (glycerol 2-phosphate) จะช่วยให้ไคโตซานที่สามารถละลายน้ำได้ ละลายในค่าพีเอชที่เป็นกลางได้มากขึ้น

2.1.3.2 ความหนืด (viscosity)

ความหนืดของสารละลายไคโตซานขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ ระดับการกำจัดหมู่แอซีติล มวลโมเลกุล ความเข้มข้น ค่าพีเอช และอุณหภูมิ (รัดเกล้า ภูติวรนาถ, 2539) โดยความหนืดของไคโตซานในกรดแอซีติกเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมีค่าพีเอชลดลง ในขณะที่ความหนืดของไคโตซานในกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้น เมื่อค่าพีเอชของสารละลายเพิ่มขึ้น

2.1.3.3 สมบัติพอลิอิเล็กโทรไลต์ (polyelectrolyte properties)

ไคโตซานเป็นสายพอลิเมอร์ของแอนไฮโดรกลูโคซามีน (anhydroglucosamine) มีความหนาแน่นของประจุบวกสูง และเป็นสายพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่สภาวะเป็นกรด มีค่าพีเอชเท่ากับ 6.5 ไคโตซานในสารละลายมีประจุเป็นบวก พอลิอิเล็กโทรไลต์จะถูกใช้ในอุตสาหกรรมพวกไฮโดรคอลลอยด์ (hydrocolloids) ที่มีมวลโมเลกุลสูง สามารถสังเคราะห์จากพอลิแซ็กคาไรด์ส่วนใหญ่จะไม่มีประจุหรือมีประจุเป็นลบ (polyanionic) แต่ไคโตซานถือเป็นหนึ่งในพวกสารพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีประจุบวก (cationic polyelectrolyte) จึงมีศักยภาพในการนำไปใช้งานได้มากกว่า เช่น การจับสีย้อมประจุลบของไคโตซาน (Wong *et al*., 2004)

2.1.3.4 มวลโมเลกุล (molecular weight)

มวลโมเลกุล และระดับการกำจัดหมู่แอซีติล จะมีผลต่อกลไกการทำงานและสมบัติทางเคมีของไคโตซาน มวลโมเลกุลเฉลี่ยของไคตินจะอยู่ในช่วง 1.03×10^{6} ถึง 2.5×10^{6} ดอลตัน และมวลโมเลกุลของคาร์บอกซีเมทิลไคติน (carboxymethyl chitin) ประมาณ 1.33×10^{6} ดอลตัน (Muzzarelli, 1977) โดยทั่วไปมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของไคโตซานที่กำจัดหมู่แอซีติลจนหมด ชนิดที่สกัดได้จากกุ้งมีค่าประมาณ 440,000$\pm$50,000 กรัมต่อโมล และจากปูมีค่าประมาณ 500,000-850,000 กรัมต่อโมล (เยาวภา ไหวพริบ, 2534) ถือเป็นสมบัติสำคัญในการนำไคโตซานไปใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ เช่น ในการผลิตฟิล์ม เมมเบรน และเส้นใย เป็นต้น

2.1.3.5 ระดับการกำจัดหมู่แอซีติล

ระดับการกำจัดหมู่แอซีติล (degree of deacetylation, %DD) เป็นค่าที่บอกถึงคุณภาพของไคโตซาน การวัดระดับแอซีติลของไคโตซาน สามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (infrared spectroscopy, IR) เซอคิวลาร์ไดโครอิซึม (circular

dichroism, CD) การวิเคราะห์ชนิดของธาตุ (elemental analysis, EA) การไทเทรต (potentiometric titration) ปฏิกิริยาของเอนไซม์ (enzymatic reaction) และเฟิร์สเดริเวชันอัลตราไวโอเลตสเปกโตรสโกปี (first derivation ultraviolet spectroscopy) นิวเคลียร์แมก-เนติกเรโซเนนซ์สเปกโตรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) (Rinaudo, 2006) โดยเทคนิคการใช้ ^{1}H NMR พบว่าเป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในการวัดปริมาณแอซีติลของไคโตซานที่สามารถละลายได้ ส่วน ^{15}N NMR และ ^{13}C NMR สามารถใช้ได้กับสถานะของแข็ง โดยการกระจายตัวของหมู่แอซีติลในสายโซ่ อาจเป็นได้ทั้งแบบสุ่มและแบบเป็นบล็อก ซึ่งสามารถประเมินได้จาก ^{13}C NMR (Rinaudo, 2006; และเบญจวรรณ สุทธไชย, 2547)

เนื่องจากไคโตซานมีคุณสมบัติที่ดีหลายด้านดังที่กล่าวมา จึงสามารถนำไคโตซานไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยโลหะหนัก (Varma *et al*., 2004, Jeon และ Park, 2005; Li และ Bai, 2005) และสารอินทรีย์จากโรงงานอุตสาหกรรม (เบญจวรรณ สุทธไชย, 2547) ได้

2.2 พอลิแซ็กคาไรด์ที่มีการเชื่อมขวาง

การเชื่อมขวาง (crosslinked) จะเกิดเนื่องจากการใช้สารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) ทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล หรือเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยสารเชื่อมขวางอาจทำปฏิกิริยาได้กับสารโมเลกุลใหญ่ในขั้นตอนการเชื่อมขวาง (crosslinking step) และ/หรือทำปฏิกิริยากับสารเชื่อมขวางเองในขั้นตอนการทำพอลิเมอไรเซชัน (polymerization step) ปัจจัยที่มีผลต่อการเชื่อมขวาง ได้แก่ ชนิดของสารเชื่อมขวางหรือปัจจัยในการเตรียมอื่น ๆ พอลิแซ็กคาไรด์สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้โดยการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หรือหมู่อะมิโน (-NH_2) บนสายโซ่โดยใช้สารเชื่อมขวาง (Crini, 2005) พอลิ-เมอร์ที่เกิดการเชื่อมขวางแล้ว จะทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้น้อยลง เนื่องจากเกิดโครงข่าย (network) ร่างแหขึ้นระหว่างสายโซ่โมเลกุล ถ้าระดับของการเชื่อมขวางสูง จะทำให้พอลิเมอร์นั้นไม่สามารถละลายน้ำได้ แต่สามารถบวมตัวได้ (swellable) และบวมตัวได้ในสารอินทรีย์ ตัวแปรสำคัญที่ควบคุมสมบัติการดูดซับน้ำของพอลิแซ็กคาไรด์ที่ผ่านการเชื่อมขวางแล้ว ได้แก่ สมบัติความชอบน้ำของพอลิเมอร์ (hydrophilicity) และความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (Guven *et al.,* 1999) ซึ่งการเชื่อมขวางลักษณะนี้จะเป็นการเชื่อมขวางทางเคมี เนื่องจากมีการเกิดพันธะโคเวเลนซ์ขึ้น

2.2.1 สมบัติของพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง

โดยทั่วไปพอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมขวางจะมีลักษณะ สมบัติและข้อดี ดังนี้

1) การเตรียมพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางทำได้ง่าย โดยสามารถทำให้อยู่ในรูปต่าง ๆ ได้หลายแบบ เช่น เม็ด (bead) เจล (gel) เยื่อ (membrane) สารเคลือบผิว ฟิล์ม เส้นใย แคปซูล (capsule) และทำให้เกิดรูพรุน (sponges)
2) พอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมขวางแล้ว จะไม่ละลายในสภาพที่เป็นกรด ด่าง หรือตัวทำละลายอินทรีย์ พอลิเมอร์เจลจะมีความเสถียร มีความสามารถในการต้านทานแรงเฉือน ทนอุณหภูมิสูง
3) พอลิเมอร์หลังจากการเชื่อมขวาง จะมีสมบัติที่คล้ายกับพอลิเมอร์เดิมที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง ยกเว้นความเป็นผลึก ซึ่งสมบัตินี้จะมีความสำคัญในการใช้งานพอลิเมอร์ในการดูดซับสารในสภาพแวดล้อมที่มีระดับความเป็นกรดสูง
4) การเชื่อมขวางจะเป็นการลดการเกิดผลึกของพอลิแซ็กคาไรด์ ทำให้สมบัติความเป็นผลึกของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลง ตัวแปรนี้จะมีความสำคัญต่อสมบัติในการดูดซับ อย่างไรก็ตาม แม้ว่าพอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมขวางจะมีสมบัติในการดูดซับที่ไม่ดี แต่ก็สามารถปรับปรุงความจุในการดูดซับได้ โดยการทำการกราฟท์ (graft) พอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ลงบนสายโซ่ของพอลิแซ็กคาไรด์ (Kiatkamjornwong *et al*., 2002)
5) เพื่อเพิ่มสมบัติความมีขั้ว (polarity) และสมบัติความชอบน้ำ (hydrophilicity) ซึ่งจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับตัวถูกดูดซับชนิดมีขั้ว (polar sorbate) และสารที่ก่อให้เกิดมลพิษ (pollutant) ได้ (Cestari *et al*., 2004) พอลิแซ็กคาไรด์ก็สามารถทำการกราฟท์ได้กับหมู่คาร์บอกซิล เอมีน และสารประกอบซัลเฟอร์ นอกจากนี้ภายหลังจากการดูดซับสารต่างๆ พอลิแซ็กคาไรด์สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการล้างด้วยตัวทำละลาย หรือการสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย อย่างไรก็ตาม แม้ว่าพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางจะมีข้อดีหลายด้าน แต่วัสดุเหล่านี้ก็ยังไม่ค่อยได้นำมาผลิตใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากสาเหตุต่าง ๆ ดังนี้ การเตรียมพอลิเมอร์ในรูปของเม็ด (bead) จะมีข้อจำกัดในการเลือกใช้ชนิดของสารเชื่อมขวาง เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของเม็ดบีดจากพอลิแซ็กคาไรด์ จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติ และระดับของการเชื่อมขวาง ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ซึ่งในการนำไปใช้งานเป็นตัวดูดซับสารต่าง ๆ จะมีผลต่อการแพร่ของสารเข้าไปสู่เมทริกซ์ของพอลิเมอร์ (Crini, 2005) ไคโตซานบีดที่ไม่มีการเชื่อมขวาง พบว่ามีความจุในการดูดซับมากกว่าไคโตซานบีดที่มีการเชื่อมขวาง ซึ่งอย่างหลังมีข้อดีกว่า คือ สามารถใช้ได้สภาวะที่

มีค่าพีเอชต่ำ ไคโตซานบีดที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde) ใช้เม็ดไคโตซานที่ไม่มีการเชื่อมขวางเป็น 100 มิลลิกรัมต่อกรัม เชื่อมขวางด้วย GA 1.3 โมลจะมีความจุอิ่มตัวของการดูดซับ Cd^{2+} น้อยลง โดยความจุในการดูดซับ Cd^{2+} ลดลง 250 มิลลิกรัมต่อกรัม เนื่องจากมลสารจะถูกจำกัดในการเข้าไปแทรกระหว่างร่างแหของพอลิเมอร์ และทำให้ความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง หรืออาจจะอธิบายได้ว่าหมู่อะมิโนบนสายโซ่ของไคโตซาน ถูกใช้ทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ทำให้หมู่แอมีนอิสระที่เหลือบนสายโซ่โมเลกุลมีจำนวนลดลง ทำให้ความสามารถในการดูดซับสารจึงลดลง (Varma *et al*., 2004)

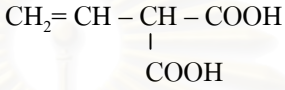
2.2.2 สารเชื่อมขวาง

สารเชื่อมขวางที่นิยมใช้ในการเชื่อมขวางพอลิแซ็กคาไรด์ ได้แก่ อิพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin, EPI) (Chiou และ Li, 2002) เอทิลีนไกลคอลไดไกลซิดิลอีเธอร์ (ethylene glycol diglycidyl ether, EGDE) (Li และ Bai, 2005) กรดคาร์บอกซีลิก (carboxylic acid) (Seidel *et al*., 2001) กลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde) (Wang *et al.,* 2004b) กรดอิทาโคนิก (itaconic acid) (Lanthong *et al*., 2006; Sugama และ Cook, 2000) กรดซิตริก (Pena *et al.,* 2006) และกรดมาเลอิก (maleic acid) (Kiatkamjornwong *et al*., 2002) กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่นิยมใช้ในการเชื่อมขวางไคโตซาน ซึ่งปัจจุบันพบว่าสารดังกล่าวเป็นสารพิษต่อระบบประสาท (Lee *et al.*, 2001)

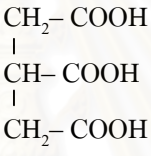
สารเชื่อมขวางที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิด ได้แก่ กลูตารัลดีไฮด์ กรดอิทาโคนิก และกรดซิตริก ดังแสดงในรูปที่ 2.5 กลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารเชื่อมขวางที่ถูกใช้ในการเชื่อมขวางพอลิเปปไทด์ และโปรตีน เนื่องจากมีหมู่อัลดีไฮด์ที่มีความว่องไวสูง (high reactivity) ซึ่งสามารถเกิดกลไกทางเคมีผ่านกระบวนการชิฟฟ์เบส (Schiff 's base) ได้กับหมู่อะมิโนของโปรตีน (Wang *et al*., 2004b) กรดอิทาโคนิก เป็นสารเชื่อมขวางที่ถูกใช้ในการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ไคโตซานแล้วเคลือบลงบนอลูมิเนียม เนื่องจากความแข็งแรงในการทำปฏิกิริยาของหมู่อะมิโนบนไคโตซานกับหมู่คาร์บอกซิลของกรดอิทาโคนิก ทำให้ไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดอิทาโคนิกซึ่งเคลือบลงบนอลูมิเนียมมีความว่องไวต่อความชื้นน้อย จึงลดการกร่อนของอลูมิเนียมได้ (Sugama และ Cook, 2000) สำหรับกรดซิตริก เนื่องจากไคโตซานมีคุณสมบัติเป็นสารคีเลต และสามารถละลายได้ในกรดซิตริก จึงใช้สารละลายไคโตซานในกรดซิตริกในการเตรียมสารละลายแคลเซียมฟอสเฟตเข้มข้นที่มีเสถียรภาพสูง สำหรับใช้ในการเตรียมวัสดุชีวภาพในรูปแบบผงหรือรูปแบบเคลือบที่ใช้เป็นส่วนผสมของวัสดุทางการแพทย์ ที่มีองค์ประกอบของผลึกแคลเซียมฟอสเฟตและผลึก

ไคโตซานต่ำ เช่น กระดูกเทียมและวัสดุทางทันตกรรม นอกจากนี้กรดซิตริกยังมีคุณสมบัติในการเกิดชั้นฟิล์มส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการทำเจล ทำให้สมบัติการทำให้เปียก (wettability) ซึ่งเป็นการเพิ่มการสัมผัสระหว่างของแข็ง-ของเหลว ทำให้พื้นผิวที่เป็นของแข็งของสารละลายที่ใช้เคลือบเพิ่มขึ้น (Pena *et al*., 2006)

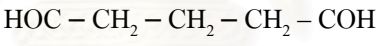
ลักษณะการเชื่อมขวางที่เกิดระหว่างสายโซ่โมเลกุลของไคโตซานกับสารเชื่อมขวางทั้ง 3 ชนิดสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6 ถึงรูปที่ 2.8



(ก)



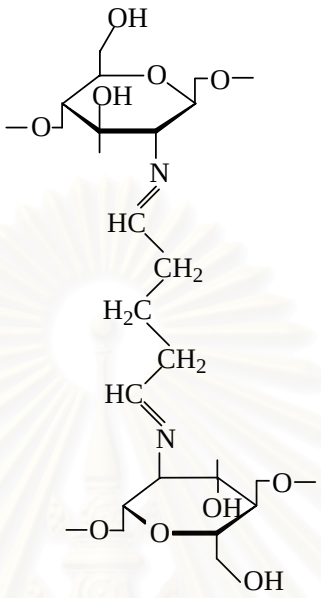
(ข)



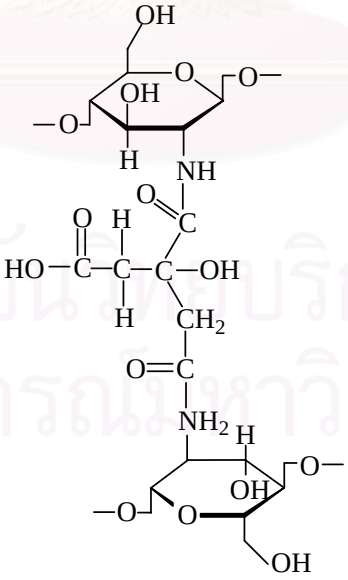
(ค)

รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารเชื่อมขวางที่ใช้ในงานวิจัย (ก) กรดอิทาโคนิก (ข) กรดซิตริก และ (ค) กลูตารัลดีไฮด์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

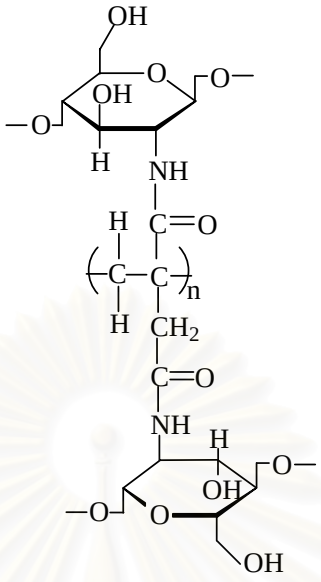


รูปที่ 2.6 โครงสร้างของไคโตซานเมื่อเชื่อมขวางกับกลูตารัลดีไฮด์ (ดัดแปลงจาก Singh *et al*., 2006)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของไคโตซานเมื่อเชื่อมขวางกับกรดซิตริก (ดัดแปลงจาก Pena *et al*., 2006)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



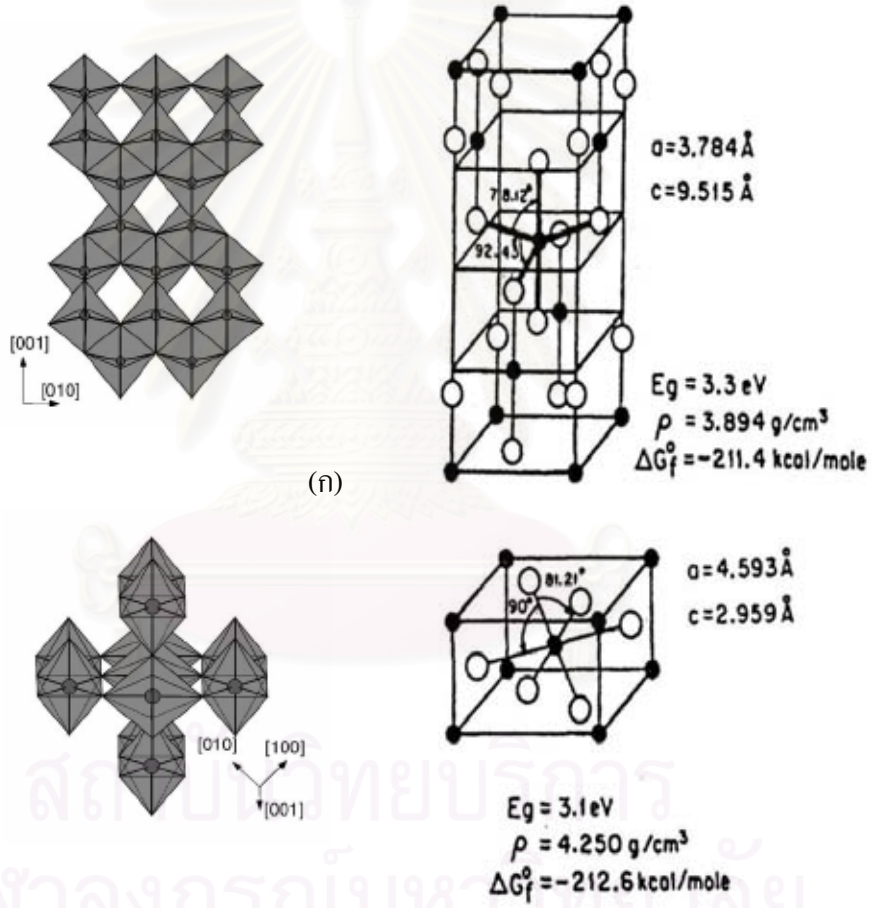
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของไคโตซานเมื่อเชื่อมขวางกับกรดอิทาโคนิก
(ดัดแปลงจาก Sugama และ Cook, 2000)

2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์

2.3.1 ลักษณะทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ ประกอบด้วยไทเทเนียมร้อยละ 59.95 โดยโมล และออกซิเจนร้อยละ 40.05 โดยโมล มีมวลโมเลกุล 79.90 กรัมต่อโมล จุดหลอมเหลวที่ 1850 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นประมาณ 4.0 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีโครงสร้างผลึก 3 แบบ ได้แก่ ชนิดอะนาเทส (anatase) ชนิดรูไทล์ (rutile) (Wang *et al*., 2004a) และชนิดบรูไคท์ (brookite) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งโครงสร้างผลึกชนิดอะนาเทสและรูไทล์มีโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัล (tetragonal) ที่ประกอบด้วยอะตอมของไทเทเนียมล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนจำนวน 6 อะตอม โดยที่ชนิดรูไทล์มีโครงสร้างผลึกคล้ายปริซึมและโปร่งบางกว่า และมักจะอยู่กันเป็นคู่ ๆ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นสารประกอบของไทเทเนียม (Ti) ที่มีสถานะออกซิเดชัน +4 และไม่มีไอออน Ti^{4+} ในสารละลายของน้ำ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีดรรชนีหักเห (refractive index) สูง ดังนั้นผลึกของออกไซด์นี้จึงสะท้อนแสงสุกใสดีกว่าเพชร แต่ไม่สามารถนำมาใช้ทำเครื่องประดับดังเช่นเพชรพลอยได้ เพราะค่อนข้างอ่อน ไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในกระบวนการบำบัดทางสิ่งแวดล้อม มีความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เพื่อการบำบัด

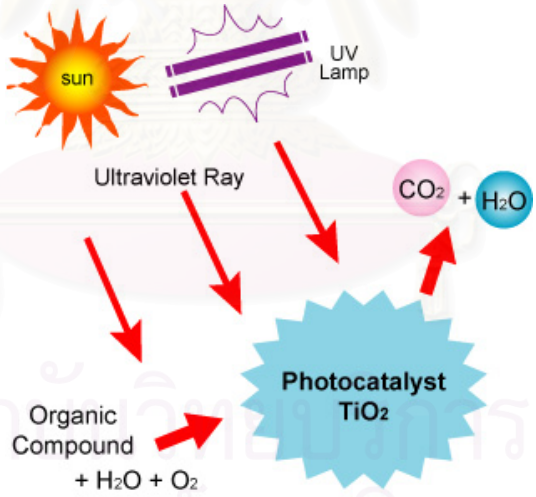
น้ำเสีย เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสีด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส มีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยาและไม่เกิดการกัดกร่อน นอกจากนี้ยังไม่เป็นพิษต่อผู้ใช้และสิ่งแวดล้อม (วิไลวรรณ จันทร์มณี, 2548) นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกใช้ทางด้านอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย ทั้งอุตสาหกรรมกระดาษ หมึกพิมพ์ สารเคลือบผิว เป็นส่วนผสมในพลาสติก เซรามิค เส้นใยและสิ่งทอ เคลือบหนัง ไฟเบอร์กลาสและสุขภัณฑ์ที่ต้องใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารร่วมในกระบวนการผลิต ในทางการค้าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ จะประกอบด้วยผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งชนิดรูไทล์ และอะนาเทสผสมกัน แต่ในการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสผลึกชนิด อะนาเทสจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า



รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีและรูปผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) อะนาเทส และ (ข) รูไทล์ (Diebold, 2003; และ Linsebigler *et al*., 1995)

2.3.2 กลไกการเป็นโฟโตแคทาลิสต์

กระบวนการโฟโตแคทาลิซิส (photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) สำหรับเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยแสง ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยปฏิกิริยานี้คือปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กทริก ซึ่งถูกค้นพบครั้งแรกโดย Heinrich Hertz และต่อมา Albert Einstein ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมจนได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ ปฏิกิริยานี้จะเกิดเมื่อวัตถุได้รับพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่น แสง หรือรังสีอัลตราไวโอเลต จะทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจนเปลี่ยนที่อยู่จากแถบเวเลนซ์ (valence band) ซึ่งอยู่ในระดับผิวนอกของอะตอมวัตถุไปยังแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) ซึ่งเป็นระดับที่อยู่เลยระดับผิวนอกอะตอมออกไปอีก ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โดยอิเล็กตรอนจะเกิดการเปลี่ยนที่อยู่ได้ง่ายหรือยากนั้น ก็ขึ้นอยู่กับชนิดวัตถุและปริมาณพลังงานที่วัตถุได้รับ (Konstantinou และ Albanis, 2004) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส จะใช้วัสดุซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษ คือ วัสดุที่อิเล็กตรอนสามารถหลุดจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้าได้ง่าย เมื่อได้รับพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพียงเล็กน้อย วัสดุที่มีคุณสมบัติดังกล่าว ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เฟอรัสไอออน (Fe^{2+}) เป็นต้น



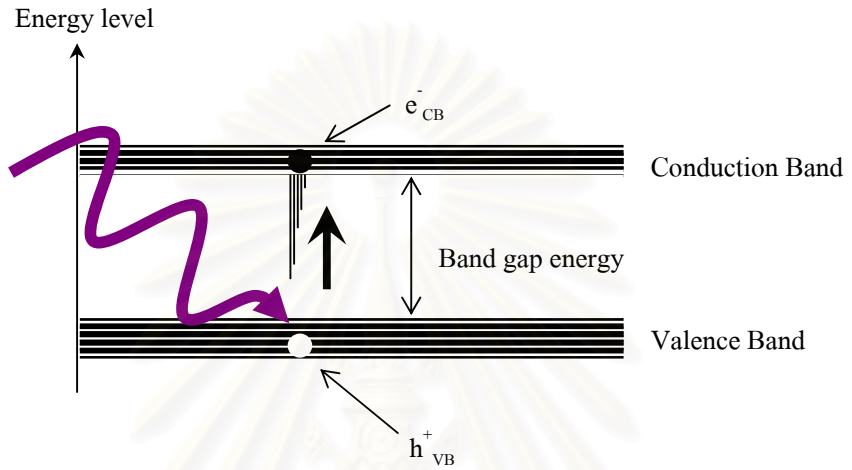
รูปที่ 2.10 กระบวนการโฟโตแคทาลิซิส (www.bioecotech.com)

การศึกษากระบวนการโฟโตแคทาลิซิสมีประโยชน์อย่างมากในทางสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสามารถนำกระบวนการดังกล่าวมาประยุกต์ในการพัฒนาอุปกรณ์ เครื่องมือ หรือระบบที่ใช้ในการกำจัดสิ่งมีชีวิตขนาดเล็ก เช่น ไวรัส และแบคทีเรีย รวมไปถึงมลพิษจำพวกสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้

ยากโดยธรรมชาติ เช่น สีย้อม สารไตรคลอโรเอทิลีน (trichloroethylene; TCE) พอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) และพวกยาฆ่าแมลงชนิดต่าง ๆ เป็นต้น นอกจากนี้เทคโนโลยีดังกล่าวได้ถูกนำมาใช้ในการทำน้ำดื่มให้บริสุทธิ์ลดการปนเปื้อนในน้ำทิ้งอุตสาหกรรม การทำแหล่งน้ำธรรมชาติให้บริสุทธิ์ (Dung *et al*., 2005) หลักการสำหรับการกำจัดมลพิษต่าง ๆ เหล่านี้โดยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส คือ ใช้พลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่น แสง ไปกระตุ้นอิเล็กตรอนของวัตถุตัวเร่งปฏิกิริยาให้เปลี่ยนที่อยู่จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ส่งผลให้วัตถุที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ เรียกว่า โฮล (hole, h^{+}_{VB}) ซึ่งโฮลจะมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (oxidizing) จากโมเลกุลสารพิษ เช่น สี TCE PAHs หรือยาฆ่าแมลงได้โดยตรง ทำให้สารพิษเหล่านี้เปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นสารอื่น นอกจากนี้โฮลยังสามารถดึงอิเล็กตรอนจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^{-}) ที่มีอยู่ในสิ่งแวดล้อม ทำให้เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล ($OH^{\cdot}$) และยังทำให้โมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดติดบนผิวของวัตถุที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเปลี่ยนไปเป็น $OH^{\cdot}$ ด้วยเช่นกัน ซึ่ง $OH^{\cdot}$ เป็นตัวดึงอิเล็กตรอนที่แรง (strong oxidizing agent) และมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง (very reactive species) ดังนั้น $OH^{\cdot}$ จึงสามารถสลายโมเลกุลของสารพิษได้เช่นกัน ส่วนอิเล็กตรอนที่หลุดไปอยู่แถบการนำไฟฟ้า (e^{-}_{CB}) ก็สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลออกซิเจนที่ถูกดูดติดผิวของวัตถุที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้โมเลกุลของออกซิเจนเปลี่ยนไปเป็นซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัล ($O_2^{\cdot -}$) ซึ่งก็เป็นตัวดึงอิเล็กตรอนที่แรงและสามารถสลายโมเลกุลของสารพิษได้เช่นกัน นอกจากนี้อิเล็กตรอนที่หลุดไปอยู่แถบการนำไฟฟ้า ก็สามารถถ่ายโอนไปสู่สารพิษที่เข้ามาใกล้แถบการนำไฟฟ้าได้ ทำให้สารพิษดังกล่าวได้รับอิเล็กตรอนมาและเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นอย่างอื่นได้ เช่น ถ้าสารพิษเป็นสีย้อมหรือไอออนของโลหะหนัก เช่น ไอออนของตะกั่ว (Pb^{2+}) ซึ่งมีความเป็นพิษสูง เมื่อ Pb^{2+} เข้ามาใกล้แถบการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะรับอิเล็กตรอนและเปลี่ยนไปเป็นตะกั่ว (Pb) ซึ่งมีพิษน้อยมากด

การใช้กระบวนการโฟโตแคทาลิซิสสำหรับการกำจัดมลพิษในสิ่งแวดล้อมนั้น มีข้อดีหลายประการ เช่น ราคาไม่แพงมากนัก สามารถลดปริมาณสารพิษได้โดยการทำลายสารพิษโดยตรง (Tanaka *et al*., 2000) ซึ่งไม่ใช่การลดปริมาณสารพิษโดยเปลี่ยนจากอีกวัฏภาค (phase) หนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่ง เช่น วิธีดูดติดผิว (adsorption) หรือวิธีการตกตะกอน (precipitation) ดังนั้นจึงไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการจัดการของเสียที่ในอีกวัฏภาคที่เกิดขึ้นมาใหม่ เช่น วัสดุดูดซับที่ใช้แล้วจากกระบวนการดูดติดผิว หรือตะกอนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการตกตะกอน อย่างไรก็ตามวิธีนี้ยังเป็นวิธีที่ค่อนข้างใหม่ ดังนั้นยังมีข้อมูลสำคัญหลายอย่างที่ยังไม่ทราบรายละเอียดชัดเจน (Konstantinou และ Albanis, 2004) เช่น ปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลง (pathway) ของสารพิษไปสู่ผลิตภัณฑ์สุดท้าย (end product)

ประเภทของสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่เกิดขึ้นแต่ละประเภทเกิดนานเท่าใดและเกิดขึ้นที่ขั้นตอนไหน เป็นต้น ซึ่งสารมัธยันตร์บางอย่างอาจจะมีพิษหรือมีอันตรายมากกว่าสารพิษที่ต้องการกำจัดตอนแรกเสียอีก ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาในรายละเอียดให้มากขึ้น เพื่อที่จะสามารถนำหลักการนี้ไปประยุกต์ใช้ได้จริงในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งจะก่อให้เกิดประโยชน์อย่างมาก



รูปที่ 2.11 การเกิดปฏิกิริยาโฟโตอิเล็กทริกเมื่อสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต

2.3.3 กลไกการกำจัดสีย้อมโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์

กลไกในการกำจัดสีย้อมออกจากสารละลายด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ มีอยู่ 2 กลไก กลไกหลัก ได้แก่ โฟโตแคทาลิติกออกซิเดชัน (photocatalytic oxidation) และ โฟโตเซนซิไทส์ออกซิเดชัน (photosensitized oxidation) กลไกใดจะเกิดมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพลังงานของคลื่นแม่เหล็กที่ใช้ ถ้าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ 4.732×10^{-19} จูล หรือ 2.958 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมีความยาวคลื่นน้อยกว่าหรือเท่ากับ 420 นาโนเมตร จะเกิดกลไกโฟโตแคทาลิติกออกซิเดชันและอาจเกิดกลไกโฟโตเซนซิไทส์ออกซิเดชัน ด้วยเช่นกัน ส่วนถ้าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้มีพลังงานต่ำกว่านี้ หรือมีความยาวคลื่นมากกว่า 420 นาโนเมตร ก็จะเกิดกลไกโฟโตเซนซิไทส์ออกซิเดชัน เพียงอย่างเดียวเท่านั้น Zhang *et al.* (1994) ได้ทำการทดลองเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนวัสดุซิลิกา เพื่อกำจัดไตรคลอโรเอทิลีนในน้ำ พบว่าช่วงความยาวคลื่น 300-400 นาโนเมตร เป็นช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดโฟโตแคทาลิซิส

ถ้าในการทดลองใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานก็จะเกิดกลไกทั้งสองร่วมกัน เนื่องจากแสงอาทิตย์ประกอบด้วยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดที่มีความยาวคลื่นทั้งมากกว่าและน้อยกว่า 420 นาโน

เมตร แต่ไม่สามารถระบุได้แน่ชัดว่าระหว่างกลไกทั้งสองนี้จะเกิดกลไกชนิดไหนเด่นกว่ากัน (Zhang *et al*., 1994) อย่างไรก็ตามการที่เกิดทั้งสองกลไกร่วมกันนี้จะเกิดผลดีมากกว่า กล่าวคือทำให้ระบบมีความสามารถในการกำจัดสีย้อมมากกว่าการเกิดกลไกใดกลไกหนึ่งเพียงกลไกเดียว

1) กลไกโฟโตแคทาลิติกออกซิเดชัน (photocatalytic oxidation)

กลไกโฟโตแคทาลิติกออกซิเดชัน เรียกอีกอย่างหนึ่งว่ากลไกการแยกประจุ (charge separation) โดยกลไกนี้จะเกิดขึ้นเมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับแสง หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่น รังสีอัลตราไวโอเลต (ultraviolet, UV) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าช่วงห่างของระดับชั้นพลังงาน (band gap energy, E_g) ระหว่างแถบเวเลนซ์ (valence band) กับแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีค่าประมาณ 3 eV จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากแถบเวเลนซ์ของโมเลกุลไทเทเนียมไดออกไซด์โมเลกุลหนึ่ง ไปอยู่ที่แถบการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์อีกโมเลกุลหนึ่ง เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดไปอยู่แถบการนำไฟฟ้านี้ว่า อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า (conduction band electron, e^-_{CB}) ส่วนระดับพลังงานแถบเวเลนซ์ของโมเลกุลเดิมซึ่งได้สูญเสียอิเล็กตรอนไปนั้นก็จะเกิดเป็นช่องว่างที่อิเล็กตรอนเดิมเคยอยู่ เรียกช่องว่างดังกล่าวนี้ว่า ช่องว่างที่แถบเวเลนซ์ (valence band hole, h^+_{VB}) ดังแสดงในสมการ 2.1

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2(e^-_{CB}) + TiO_2\,(h^+_{VB}) \qquad (2.1)$$

ในการกำจัดสีย้อม (dye) สีที่ต้องการกำจัดจะเข้ามารับอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้าแล้วกลายเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ดังแสดงในสมการ 2.2

$$Dye + e^-_{CB} \longrightarrow \text{reduction product} \qquad (2.2)$$

นอกจากนี้อิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้ายังสามารถไปทำปฏิกิริยากับสารที่มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) เช่น ออกซิเจน (O_2) แล้วกลายเป็นสารที่มีความว่องไวสูงในการทำปฏิกิริยากับสารอื่น เช่น ซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัลแอนไอออน (superoxide radical anion, $O_2^{\bullet -}$) ดังแสดงในสมการ 2.3

$$TiO_2(e^-_{CB}) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -} \qquad (2.3)$$

ซึ่ง $O_2^{\bullet -}$ ที่เกิดขึ้นนี้ก็สามารถไปทำปฏิกิริยากับโปรตอน (H^+) ในสารละลายกลายเป็นสารเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (peroxide radical, $HO_2^{\bullet}$) ซึ่งมีความว่องไวสูงในการทำปฏิกิริยากับสารอื่นเช่นเดียวกับ $O_2^{\bullet -}$ ดังแสดงในสมการ 2.4

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \longrightarrow HO_2^{\bullet} \qquad (2.4)$$

ส่วนช่องว่างที่แถบเวเลนซ์ที่เกิดขึ้นมานั้นก็จะไปดึงอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของสี ทำให้โมเลกุลของสีเปลี่ยนสภาพกลายเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ดังแสดงในสมการ 2.5

$$\text{dye} + h^+_{VB} \longrightarrow \text{oxidation product} \qquad (2.5)$$

นอกจากนี้ช่องว่างที่แถบเวเลนซ์ยังสามารถไปดึงอิเล็กตรอนจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) หรือน้ำ (H_2O) ทำให้สารทั้งสองนี้เปลี่ยนไปเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล (hydroxyl radical, $OH^{\bullet}$) ซึ่งเป็นสารที่มีความว่องไวสูงในการทำปฏิกิริยากับสารอื่นเช่นกัน ปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถแสดงได้ด้วยสมการ 2.6 และ 2.7

$$TiO_2\,(h^+_{VB}) + OH^- \longrightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} \qquad (2.6)$$

$$TiO_2\,(h^+_{VB}) + H_2O \longrightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} + H^+ \qquad (2.7)$$

ซึ่งโมเลกุลของแรดิคัลต่าง ๆ (radical molecules) ที่เกิดขึ้นได้แก่ $OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet -}$ และ $HO_2^{\bullet}$ สามารถไปดึงอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากสารอื่นได้ดีมาก ด้วยคุณสมบัตินี้จึงทำให้สารแรดิคัล สามารถย่อยสลายสีได้ดังแสดงในสมการ 2.8

$$\text{radical substance} + \text{dye} \longrightarrow \text{degradation product} \longrightarrow \text{end product} \qquad (2.8)$$

พบว่า $OH^{\bullet}$ จะมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนจากสารอื่นได้ดีมาก โดยมีค่ามาตรฐานของศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน-รีดักชัน (standard oxidation-reduction potential, ORP) ประมาณ +2.8 โวลต์ ทำให้สามารถย่อยสลายสีย้อมจนกลายเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย (end product) คือ คาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO_2) และน้ำได้ง่าย โดยเฉพาะสีย้อมกลุ่มอะโซ (Zainal *et al*., 2005)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2) กลไกโฟโตเซนซิไทส์ออกซิเดชัน (photosensitized oxidation)

กลไกโฟโตเซนซิไทส์ออกซิเดชันอาจจะเรียกว่า กลไกการเพิ่มประจุ (charge injection) หรือ กลไก photo-assisted degradation กลไกนี้จะเกิดขึ้นเพียงกลไกเดียวเท่านั้น ถ้าพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้มีความยาวคลื่นมากกว่า 420 นาโนเมตร ซึ่งขั้นตอนการย่อยสลายของสีย้อมด้วยกระบวนการนี้จะแตกต่างกับขั้นตอนที่เกิดขึ้นในกลไกโฟโตแคทาลิติกออกซิเดชัน หลักการของกลไกนี้คือ เมื่อสีย้อมได้รับพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานเฉลี่ยต่ำกว่ารังสีอัลตราไวโอเลตและแสงสีม่วง เช่น แสงขาว (visible light) จะทำให้อิเล็กตรอนของสีย้อมถูกกระตุ้นและกระโดดขึ้นไปสู่ระดับพลังงานที่สูงกว่า ส่งผลให้สีย้อมอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น (excited stage) ดังสมการ 2.9

$$Dye + h\nu\ (VIS) \longrightarrow Dye^* \qquad (2.9)$$

เมื่อสีย้อมในสภาวะถูกกระตุ้น (excited dye, Dye*) เข้ามาสัมผัสกับไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนของสีย้อมที่ถูกกระตุ้นก็จะหลุดไปอยู่ที่แถบการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยตัวสีย้อมที่ถูกกระตุ้นนี้ก็จะเปลี่ยนไปเป็นแรดิคัลสีย้อมแคทอิออนิก (cationic dye radical, $Dye^{\bullet +}$) ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับอิเล็กตรอนจากสีย้อม $TiO_2(e^-_{CB})$ ก็จะไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและเปลี่ยนไปเป็นซุปเปอร์ออกไซด์แรดิคัลแอนไอออน (superoxide radical anion, $O_2^{\bullet -}$) หลังจากนั้น $O_2^{\bullet -}$ ก็สามารถทำปฏิกิริยากับโปรตอน (H^+) ในสารละลาย แล้วเกิดเป็นสารเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (peroxide radical, $HO_2^{\bullet}$) ซึ่งสามารถย่อยสลายสีย้อมได้นอกจากนี้ $HO_2^{\bullet}$ ยังสามารถทำปฏิกิริยากับโปรตอน และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอิเล็กตรอนอยู่ที่แถบการนำไฟฟ้า $TiO_2(e^-_{CB})$ กลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอิเล็กตรอนอยู่ที่แถบการนำไฟฟ้า $TiO_2(e^-_{CB})$ แล้วเกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล (hydroxyl radical, $OH^{\bullet}$) ซึ่งก็มีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมได้เช่นกัน ส่วน $Dye^{\bullet +}$ ที่เกิดขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ก็สามารถก่อให้เกิด $OH^{\bullet}$ ได้เช่นกัน

การเกิดขึ้นของสารแรดิคัลต่าง ๆ (radical substance) ที่มีความสามารถย่อยสลายสีย้อมดังกล่าวมาข้างต้นนี้สามารถแสดงด้วยสมการ 2.10 ถึง 2.15

$$Dye^* + TiO_2 \longrightarrow Dye^{\bullet +} + TiO_2(e^-_{CB}) \qquad (2.10)$$

$$TiO_2(e^-_{CB}) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -} \qquad (2.11)$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \longrightarrow HO_2^{\bullet} \quad (2.12)$$

$$HO_2^{\bullet} + H^+ + TiO_2(e^-_{CB}) \longrightarrow H_2O_2 + TiO_2 \quad (2.13)$$

$$H_2O_2 + TiO_2(e^-_{CB}) \longrightarrow OH^{\bullet} + OH^- + TiO_2 \quad (2.14)$$

$$Dye^{\bullet +} + OH^- \longrightarrow Dye + OH^{\bullet} \quad (2.15)$$

ส่วนการย่อยสลายของสีย้อม และ $Dye^{\bullet +}$ ที่เกิดขึ้นในสมการ 2.10 สามารถเกิดได้หลายรูปแบบดังแสดงในสมการ 2.16 ถึง 2.18

$$Dye + 2OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O + \text{oxidation product} \longrightarrow \text{degradation product} \quad (2.16)$$

$$Dye^{\bullet +} \longrightarrow \text{degradation product} \quad (2.17)$$

$$Dye^{\bullet +} + \text{radical substance} \longrightarrow \text{degradation product} \quad (2.18)$$

ในที่นี้แรดิคัล ได้แก่ $O_2^{\bullet -}$ $OH^{\bullet}$ และ $HO_2^{\bullet}$ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการย่อยสลาย (degradation product) เมื่อย่อยสลายไปเรื่อยๆ จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ไนเทรต (NO_3^-) ไนไทรต์ (NH_2^-) หรือซัลโฟเนต (SO_4^{-2}) (Tanaka *et al*., 2000)

2.3.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อมของไทเทเนียมไดออกไซด์

ปัจจัยที่มีผลต่อการกำจัดสีย้อมของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ ค่าพีเอช (pH) ปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 dosage) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม (initial dye concentration) อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved Oxygen, DO) ความเข้มของแสง (light intensity) และปริมาณไอออนบวก-ลบในสารละลาย (dissolved anions-cations) (วุทธินันท์ ศิริพงศ์, 2544)

1) ค่าพีเอช ประสิทธิภาพในการโฟโตออกซิเดชัน ขึ้นอยู่กับค่าพีเอชในสารละลาย ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดเกาะของสี

ย้อมที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ เพราะประจุไฟฟ้าที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนไปเมื่อค่าพีเอชสูงหรือต่ำ โดยประจุที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเป็นบวกที่ค่าพีเอชต่ำ และจะเป็นลบเมื่อค่าพีเอชสูง อีกทั้งยังทำให้ช่องว่างพลังงาน (E_g) ของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงได้ด้วย นอกจากนี้สีย้อมผ้าต่างชนิดกันยังมีความสามารถในการสลายตัวได้ในสภาวะค่าพีเอชต่างกัน ซึ่งการสลายตัวนี้มีผลมาจากความสามารถในการดูดเกาะของสีย้อมผ้าที่ผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย

2) ความเข้มข้นของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารละลายทำหน้าที่ให้ $OH^{\cdot}$ ทำปฏิกิริยาและเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดสี และไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เพียงแต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้สีย้อมในสารละลายยึดเกาะ การยึดเกาะของสีย้อมขึ้นอยู่กับปริมาณและขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงเป็นหนึ่งในปัจจัยควบคุมการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มากเกินไปในสารละลายจะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันลดลง เพราะจะไปขัดขวางแสงยูวีที่ส่องผ่านลงไปในสารละลาย ทำให้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคของแสงและปริมาณ $OH^{\cdot}$ ลดลง

3) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม เมื่อแสงยูวีถูกดูดกลืนโดยอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กระจายอยู่ในสารละลาย และสีย้อมในสารละลาย หากความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่ำจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสูง เมื่อเทียบกับความเข้มข้นสีที่มีค่าสูงจะลดการส่องผ่านของแสงยูวี แต่ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับโครงสร้างเริ่มต้นโมเลกุลของสีย้อมด้วยเช่นกัน ถ้าหากโครงสร้างโมเลกุลมีความซับซ้อนต่ำความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมก็จะไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัด แต่ถ้าหากโครงสร้างโมเลกุลมีความซับซ้อนมาก ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดด้วย

4) อุณหภูมิ จากทฤษฎีทางจลนพลศาสตร์ (kinetic theory) อุณหภูมินับเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความถี่ในการชนกันของโมเลกุลมีมากขึ้น อัตราการกำจัดสีย้อมในสารละลายจะเพิ่มขึ้น โดยค่าคงที่อัตราการทำปฏิกิริยาจากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius) เขียนได้ดังสมการ 2.19

$$K = A \exp(-\frac{E_a}{RT}) \qquad (2.19)$$

เมื่อ K = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา, (นาที)$^{-1}$
(Reactive rate constant, min^{-1})
A = แฟคเตอร์ความถี่, (นาที)$^{-1}$
(Frequency factor or pre-exponential, min^{-1})
E_a = พลังงานกระตุ้น, (จูล/โมล)
(Activation energy, J/mol)
R = ค่าคงที่ = 8.3143 จูล/โมล เคลวิน
(Constant = 8.3143 J mol^{-1}K^{-1})
T = อุณหภูมิ (K)

5) ปริมาณออกซิเจนละลาย อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนละลายเพิ่มขึ้น ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส เพราะออกซิเจนจะยึดเกาะบนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำหน้าที่ยึดจับอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิด $O_2^{\bullet -}$ ดังสมการ 2.3 และหลังจากนั้น $O_2^{\bullet -}$ ก็สามารถทำปฏิกิริยากับโปรตอน (H^+) ในสารละลาย แล้วเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (peroxide radical, $HO_2^{\bullet}$) ดังสมการ 2.4 ซึ่งมีความว่องไวสูงในการทำปฏิกิริยากับสารอื่นเช่นเดียวกับ $O_2^{\bullet -}$ จึงสามารถย่อยสลายสีย้อมได้
6) ความเข้มของแสงคือ พลังงานต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา ความเข้มของแสงขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงโดยตรง พลังงานของแสงจะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์แตกตัวเป็น $TiO_2(e^-_{CB})$ และ TiO_2 (h^+_{VB}) ดังสมการ 2.1 และยังทำให้อิเล็กตรอนของสีย้อมถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปสู่ระดับพลังงานที่สูงกว่า ดังสมการ 2.9 และทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อไป ดังสมการ 2.10 ระดับความเข้มแสงมี 3 ระดับ โดยที่ระดับความเข้มแสงต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสง ระดับความเข้มแสงปานกลาง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็นรากที่สองของความเข้มแสง และที่ระดับความเข้มแสงสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มแสง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่เมื่อถึงจุดจำกัดของการเคลื่อนย้ายมวล (mass transfer limit)
7) ปริมาณไอออนบวก-ลบ ในสารละลาย โดยปกติแล้วน้ำเสียชุมชนและน้ำเสียอุตสาหกรรมจะมีไอออนที่มีประจุลบ (anions) และประจุบวก (cations) ประกอบอยู่ด้วย เช่น คลอไรด์ (Cl^-) คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ไบคาร์บอเนต (HCO_3^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) ไนเตรท

(NO_3^-) และฟอสเฟต (PO_4^{3-}) เป็นต้น ซึ่งไอออนบางชนิดจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาในขณะที่บางชนิดจะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่น เหล็ก (Fe^{3+} และ Fe^{2+}) แมงกานีส (Mn^{2+}) และสังกะสี (Zn^{2+}) หากมีปริมาณความเข้มข้นของไอออนโลหะสูง อาจจะต้องทำการบำบัดขั้นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายตัวของสารอินทรีย์ในปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส

2.4 ทฤษฎีการดูดซับ (Adsorption Theory)

การดูดซับ (adsorption) คือ การดูดซับของสาร ๆ หนึ่ง ไปติดผิวของอีกสารหนึ่ง ตัวที่ถูกดูดซับ เรียกว่า แอดซอร์เบต (adsorbate) และตัวดูดซับ เรียกว่า แอดซอร์เบนต์ (adsorbent) กระบวนการดูดซับ (adsorption process) จะใช้เพื่อดูดซับสิ่งที่ไม่ต้องการออกจากระบบ

2.4.1 วิธีใช้กระบวนการดูดซับในการกำจัดน้ำเสีย

ตัวดูดซับที่ดีจะมีคุณสมบัติ คือ มีพื้นที่ผิวต่อมวลมาก จะทำให้การดูดซับเพิ่มมากขึ้น วิธีการใช้กระบวนการดูดซับในการกำจัดน้ำที่ปนเปื้อนสีย้อมมี 3 วิธีใหญ่ ๆ ดังนี้

1. แบบกะ (batch) ทำโดยการนำน้ำเสียใส่ในถัง ที่ใส่ตัวดูดซับ แล้วนำตัวดูดซับออก หลังจากนั้นนำน้ำเสียที่ผ่านการดูดซับแล้วออก จึงใส่น้ำเสียชุดใหม่เข้าไป
2. แบบคอลัมน์ (column) จะบรรจุตัวดูดซับไว้ในคอลัมน์ แล้วให้น้ำเสียไหลผ่านตัวดูดซับ รอจนน้ำเสียไหลออกมา น้ำที่ออกมาจะมีคุณภาพดีขึ้น
3. แบบฟลูอิไดเซชัน (fluidization) หรือฟลูอิไดซ์เบด (fluidized bed) คล้ายกับคอลัมน์ แต่ตัวดูดซับมีการเคลื่อนไหวซึ่งอาจทำได้โดยฉีดน้ำเสียทวนขึ้นไปโดยใช้ปั๊ม (pump) หรืออาจใช้ตัวเขย่าให้ตัวดูดซับเคลื่อนไหวก็ได้

2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ

ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน พีเอช ระยะเวลาสัมผัส (contact time) ความเข้มข้นและชนิดของตัวดูดซับ ความเข้มข้นและชนิดของตัวถูกดูดซับ สารอื่นที่รบกวนการดูดซับ วิธีการใช้งานตัวดูดซับ ได้แก่ แบบกะ คอลัมน์ หรือฟลูอิไดซ์เบด เป็นต้น

2.4.3 ไอโซเทอมของการดูดซับ

ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm หรือ Sorption isotherm) คือ ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับ (sorption capacity) ต่อมวลตัวดูดซับ กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับหลังผ่านกระบวนการดูดซับแล้ว ซึ่งศึกษาที่อุณหภูมิคงที่ โดยมักจะแสดงความสัมพันธ์ในรูปของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (mathematical model) ดังนั้นจึงอาจเรียกแบบจำลองที่ใช้แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวว่า แบบจำลองไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm model) โดยแบบจำลองซึ่งเป็นที่นิยม ได้แก่ แบบจำลองของฟรุนดลิช (Fruendlich isotherm model) แบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm model) และแบบจำลองของแลงเมียร์-ฟรุนดลิช (Langmuir-Fruendlich isotherm model)

1) แบบจำลองของฟรุนดลิช แสดงดังสมการ 2.20 และรูปที่ 2.12 และ 2.13

$$q = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \qquad (2.20)$$

เมื่อ x = มวลของตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดซับไป
= มวลของตัวถูกดูดซับตอนเริ่มต้น–มวลของตัวถูกดูดซับตอนสุดท้าย
= $V(C_o - C_e)$

C_o = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับตอนเริ่มต้น (initial concentration)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (หลังผ่านการดูดซับแล้ว)

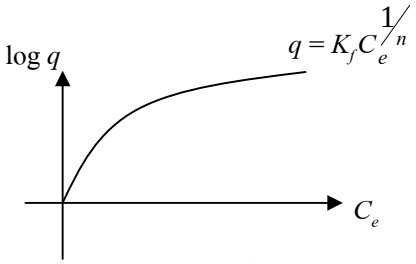
V = ปริมาตรสารละลายที่มีตัวถูกดูดซับในตอนเริ่มต้น (the volume of solution)

m = มวลของตัวดูดซับ (adsorbent mass)

q = ความสามารถในการดูดซับต่อ 1 หน่วยมวลของตัวดูดซับ

K_f = ค่าคงที่ (หน่วย $mg^{1-1/n} g^{-1} l^{1/n}$ หรือ $mmol^{1-1/n} g^{-1} l^{1/n}$)

n = ค่าคงที่ (ไม่มีหน่วย)

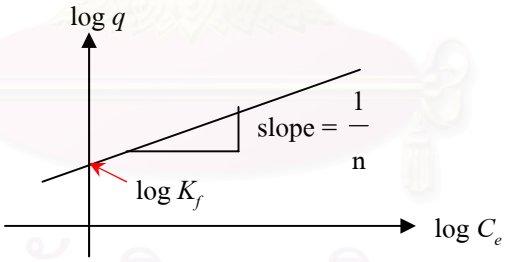


รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (C_e) กับ ความสามารถในการดูดซับต่อ 1 หน่วยมวลของตัวดูดซับ (q)

<u>วิธีหาค่าคงที่ K_f กับ n</u> ดังสมการ 2.21 และ 2.22

$$\log q = \log (K_f C_e^{1/n}) \tag{2.21}$$

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{2.22}$$



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง log C_e กับ log q

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

<u>สมมุติฐานของฟรุนดลิช</u>

1. ตัวถูกดูดซับสามารถติดบนผิวตัวดูดซับได้หลายชั้น (multilayer of adsorbate on adsorbent surface)
2. พื้นผิวของวัสดุดูดซับแต่ละชนิดที่ใช้ในกระบวนการดูดซับจะต่างกัน

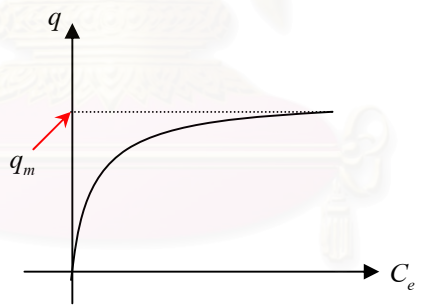
2) แบบจำลองของแลงเมียร์ แสดงดังสมการ 2.23 รูปที่ 2.14 และรูปที่ 2.15

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \qquad (2.23)$$

q , x , m และ C_e ความหมายเหมือนกับ สมการฟรุนดลิช

q_m = ความสามารถในการดูดซับที่มากสุดต่อ 1 หน่วยมวลของตัวดูดซับ (หน่วย mg/g หรือ mmol/g)

b = ค่าคงที่ (หน่วย l/mg หรือ l/mmol)



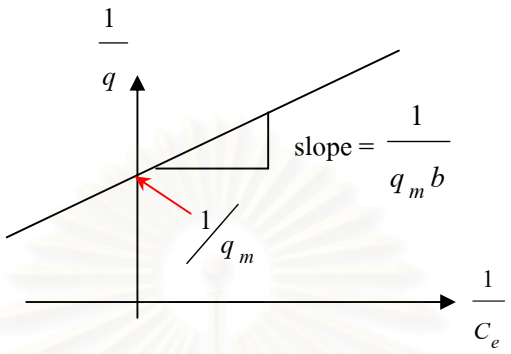
รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง C_e กับ q

<u>วิธีหาค่าคงที่ q_m กับ b</u>

จากสมการ 2.23 ยกกำลัง –1 ทั้ง 2 ข้าง จะได้ดังสมการ 2.24 และ 2.25

$$\frac{1}{q} = \frac{1 + b C_e}{q_m b C_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{b C_e}{q_m b C_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad (2.24)$$

นั่นคือ $\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$ (ตรงกับสมการเส้นตรง Y = aX + C) (2.25)



รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_e$ กับ $1/q$

<u>สมมุติฐานของแลงเมียร์</u>

1. ตัวถูกดูดซับสามารถติดบนผิวตัวดูดซับได้ชั้นเดียว (monolayer of adsorbate on adsorbent surface)
2. พื้นผิวของวัสดุดูดซับแต่ละตัวที่ใช้ในกระบวนการดูดซับจะเหมือนกันหมด
3. ตัวถูกดูดซับแต่ละตัวจะไม่มีปฏิสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน 1

3) แบบจำลองของแลงเมียร์-ฟรุนดลิช (Sips, 1948) แสดงดังสมการ 2.26

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \qquad (2.26)$$

q , q_m, x, m, n, b และ C_e ความหมายเหมือนกับ สมการแลงเมียร์และสมการฟรุนดลิช

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4.4 การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยกระบวนการดูดซับทางชีวภาพโดยใช้ไคโตซาน

การดูดซับทางชีวภาพ (biosorption) คือ การกำจัดสิ่งที่ไม่ต้องการออกจากน้ำเสียโดยอาศัยหลักการดูดติดที่ผิวของวัสดุดูดซับที่ได้มาจากชีวมวล (biomass) ซึ่งสามารถเกิดจากกลไกทางกายภาพและเคมี และกลไกทางชีวเคมีย่อย ๆ หลายกลไกที่แตกต่างกัน เช่น การดูดติดเนื่องจากไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) หรือการสร้างสารเชิงซ้อนกับสารที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุดูดซับ เป็นต้น (Apiratikul *et al*., 2004; Apiratikul และ Pavasant, 2006)

การใช้ไคโตซานในการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียจัดเป็นการดูดซับทางชีวภาพรูปแบบหนึ่ง เนื่องจากไคโตซานเป็นวัสดุดูดซับซึ่งได้มาจากชีวมวล ซึ่งมีประสิทธิภาพในดูดซับสีย้อมในน้ำเสียได้ค่อนข้างดี เนื่องจากอาศัยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต ของหมู่ซัลโฟเนต (SO_3^-) ของสีย้อมกับหมู่อะมิโน (NH_3^+) ของไคโตซานที่ถูกโปรโตเนต (protonated) (Wong *et al*., 2004) แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

การแตกตัวของสีย้อม ($D\text{-}SO_3Na$) ในน้ำ ดังสมการ 2.27

$$D\text{-}SO_3Na \xrightarrow{H_2O} D\text{-}SO_3^- + Na^+ \qquad (2.27)$$

ในสภาวะที่เป็นกรด (H^+) หมู่อะมิโนของไคโตซาน ($R\text{-}NH_2$) ถูกโปรโตเนต ดังสมการ 2.28 และ 2.29

$$R\text{-}NH_2 + H^+ \leftrightarrow R\text{-}NH_3^+ \qquad (2.28)$$

$$R\text{-}NH_3^+ + D\text{-}SO_3^- \leftrightarrow R\text{-}NH_3O_3S\text{-}D \qquad (2.29)$$

การใช้ไคโตซานเป็นวัสดุดูดซับแบบชีวภาพ จะสามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกจากน้ำเสียได้อย่างรวดเร็วและง่ายต่อการนำสิ่งปนเปื้อน เช่น สีย้อม หรือโลหะหนักมาผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ (recovery) นอกจากนี้ยังมีแนวโน้มที่จะสามารถนำไคโตซานที่ผ่านการดูดซับแล้วมาผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพ (regeneration) ทำให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย

2.5 สีย้อม

สีย้อมเป็นสารเคมีที่สกัดจากน้ำมันปิโตรเลียมหรือถ่านหิน โดยสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เช่น เบนซิน ไซลีน แอนทราซีน โทลูอีน แนพทาลีน และพาราฟีน จะถูกเปลี่ยนเป็นสีย้อมด้วยเทคนิคต่าง ๆ (ธงชัย พรรณสวัสดิ์, 2527) สีย้อมถูกผลิตขึ้นมามีหลายชนิดขึ้นอยู่กับการใช้งานกับเส้นใยและกระบวนการย้อม การย้อมสีเส้นใยให้ได้ผลดีอำนาจการรวมตัวของสีกับเส้นใยต้องมีมากกว่าน้ำ อิทธิพลเชิงเคมี 4 ชนิดที่ทำให้สีดูดติดเส้นใย คือ พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) แรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals' force) แรงไอออน (ionic force) และพันธะโคเวเลนซ์ (covalent bond) แรงยึดติดทางเคมีที่จะให้การยึดติดได้ดีที่สุด ได้แก่ พันธะโคเวเลนซ์ นอกจากนี้รูปร่างและขนาดของสีก็มีผลต่อการยึดติดหรือมีผลกระทบต่อการย้อมอย่างมากด้วย โดยโมเลกุลของสีย้อมมีหมู่อะตอมซึ่งถูกจัดให้เรียงตัวกันในลักษณะที่จะทำให้เกิดการดูดติดเส้นใยได้เอง (substantivity) กับเส้นใยแล้วเกิดพันธะ ถ้าโมเลกุลของสีย้อมยิ่งเล็กและยาวเท่าไรก็จะผ่านช่องว่างเข้าไปในเส้นใยได้มากขึ้นจะทำให้การติดสีดีขึ้น หรือถ้าโมเลกุลของสีย้อมมีลักษณะแบนและมีความกว้างมากกว่าความยาวมาก จะทำให้เกิดการติดสีมีความคงทนสูงมากขึ้น เป็นต้น

2.5.1 การเกิดสีของสีย้อม

สีซึ่งปรากฏออกมาทำให้ตามนุษย์ปกติมองเห็นได้ เกิดจากการเรียงตัวของกลุ่มอะตอมประเภทหนึ่งภายในโมเลกุลของสีย้อม เรียกกันว่า โครโมฟอร์ (chromophore) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 7 กลุ่ม (ธงชัย พรรณสวัสดิ์, 2527) คือ

กลุ่มไนโตรโซ (nitroso): -NO (หรือ =N-OH)

กลุ่มไนโตร (nitro): $-NO_2$ (หรือ =NO-OH)

กลุ่มอะโซ (azo): -N=N-

กลุ่มเอทิลีน (ethylene): C=C

กลุ่มคาร์บอนิล (carbonyl): C=O

กลุ่มคาร์บอนิล-ไนโตรเจน (carbonyl-nitrogen): C=NH และ –CH=N-

กลุ่มซัลเฟอร์ (sulphur): C=S และ C-S-S-C

กลุ่มอะตอมต่างๆ เหล่านี้จะเป็นตัวเพิ่มสีให้แก่สารประกอบอะโรมาติก โดยการดูดกลืนแถบสีขาวไว้บางแถบแสงและปล่อยออกมาบางแถบแสง จะทำให้มนุษย์มองเห็นสีย้อมมีโทนสีแตกต่างกันไป นอกจากกลุ่มอะตอมโครโมฟอร์แล้ว สีย้อมยังจำเป็นต้องมีกลุ่มอะตอมอีกชนิดหนึ่ง

ได้แก่ กลุ่มอะตอมออกโซโครม (Auxochromes) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 เพื่อให้สีย้อมสามารถทำปฏิกิริยายึดติดกับเส้นใยได้ โมเลกุลใดที่ปราศจากกลุ่มอะตอมออกโซโครมจะยังแสดงคุณสมบัติของสีออกมาได้แต่จะขาดสมบัติในการยึดติดกับเส้นใย โมเลกุลดังกล่าวนี้เรียกว่าโครมาเจน (Chromagen) ทั้งกลุ่มอะตอมโครโมฟอร์ ออกโซโครม และโครมาเจนนี้จะใช้ในการแบ่งกลุ่มของสีย้อมตามสูตรโครงสร้างทางเคมี

ตารางที่ 2.1 กลุ่มอะตอมออกโซโครม

ชื่อ	กลุ่ม
อะมิโน (Amino)	NH_2
เมทิลอะมิโน (Methylamino)	$NHCH_3$
ไดเมทิลอะมิโน (Dimethyl amino)	$N(CH_3)_2$
ซัลโฟนิกแอซิด (Sulphonic acid)	SO_3H
ไฮดรอกซี (Hydroxy)	OH
คาร์บอกซิลิกแอซิด (Carboxylic Acid)	COOH
คลอโร (Chloro)	Cl
เมทิล (Methyl)	CH_3
เมทออกซี (Methoxy)	OCH_3
ไซยาโน (Cyano)	CN
แอซีติล (Acetyl)	$COCH_3$
เอไมด์ (Amide)	$CONH_2$

ที่มา: Rangnekar และ Singh, 1980

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.5.2 การจำแนกสีย้อม

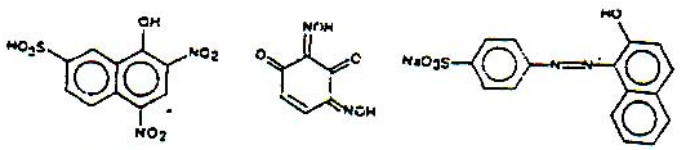
Rangnekar และ Singh (1980) สามารถจำแนกสีย้อมได้ 2 วิธี คือ จำแนกสีย้อมตามวิธีการใช้งาน และตามโครงสร้างทางเคมี ซึ่งการจำแนกสีย้อมตามวิธีในการย้อมจะนิยมมากกว่า สำหรับผู้ใช้และอุตสาหกรรมการผลิตสี ส่วนการจำแนกสีตามส่วนประกอบทางเคมี จะใช้ในการศึกษาถึงกลไกการบำบัดน้ำเสียสีของโรงงานฟอกย้อม ดังนี้

1) การจำแนกสีย้อมตามโครงสร้างทางเคมี สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.16 วิธีนี้มีประโยชน์ในการที่จะกล่าวถึงกลไกการกำจัดสีย้อมในน้ำเสีย แต่มีข้อจำกัดในการจำแนกเนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการย้อม เช่น สีในกลุ่มอะโซบางตัวขึ้นอยู่กับพีเอช เป็นต้น
2) การจำแนกสีย้อมตามวิธีการใช้งานสามารถจำแนกได้ 9 ประเภท ดังตารางที่ 2.3

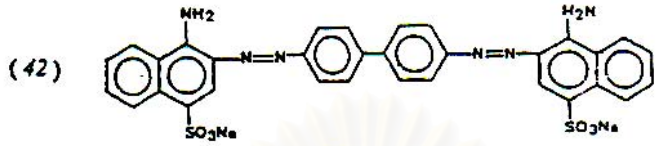
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 การจำแนกสีย้อมตามโครงสร้างทางเคมี (Rangnekar และ Singh, 1980)

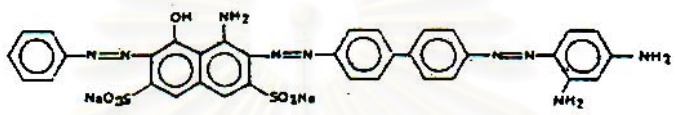
Class	Subclass	Example	Structure
Nitro	-	Naphthol Yellow S	(39)
Nitroso	-	Fast Green O	(40)
	Monoazo	Acid Orange II	(41)
Azo	Diazo	Congo Red	(42)
	Triazo	Direct Black EW	(43)
	Polyazo	-	-
	Mordant azo	Erichrome Black T	(44)
	Stilbene azo	Chrysophenine G	(45)
	Pyrazolone azo	Tartrazine	(46)
Diphenylmethane	Cyanine	Auramine O	(47)
Triphenylmethane	Sulphur	Malachite Green	(48)
Xanthene	Lactone	Fluorescein	(49)
Acridine	Aminoketone	Acridine Orange NO	(50)
Thiazole	Hydroxyketone	Basic Yellow T	(51)
Indamine&Indophenol	Anthaquinonoid	Toluylene Blue	(52)
Azine	Indigoid	Safranine T	(53)
Oxanzine	Sulphurized Vat Dyes	Capri Blue GN	(54)
Thiazine	Phthalocyanine	Methylene Blue	(55)
Cyanine	Cyanine	Astrafloxine FF	(56)
Sulphur	Sulphur	Kryptocyanine	(57)
Lactone	Lactone	Sulphur Black T	(58)
Aminoketone	Aminoketone	Resoflavine W	(59)
Hydroxyketone	Hydroxyketone	Alizarin Dark Green W	(60)
Anthaquinonoid	-	Perlon Fast Green 3B	(61)
Indigoid	-	Indigo	(62)
Sulphurized Vat Dyes	-	Hydron Blue R	(64)
Phthalocyanine	-	Monastral Fast Blue BS	(65)



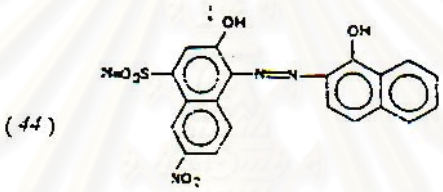
Naphthol yellow S (39) Fast Green O (40) Acid Orange II (41)



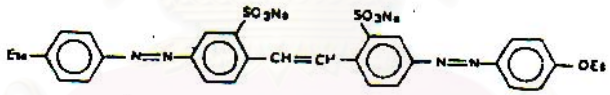
(42) Congo Red



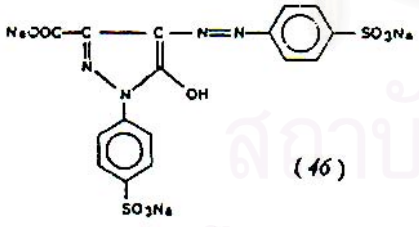
(43) Direct Black EW



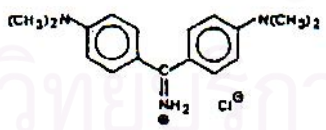
(44)



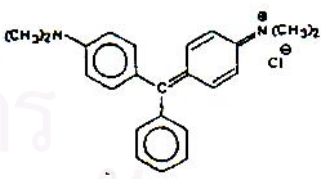
(45) Chrysophenine G



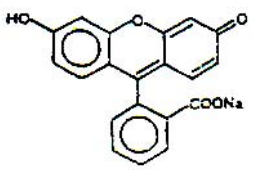
(46) Tartrazine



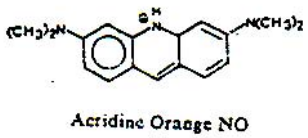
Auramine O (47)



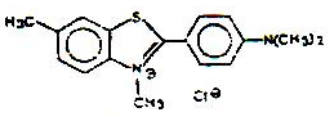
Malachite Green (48)



Fluorescein (49)

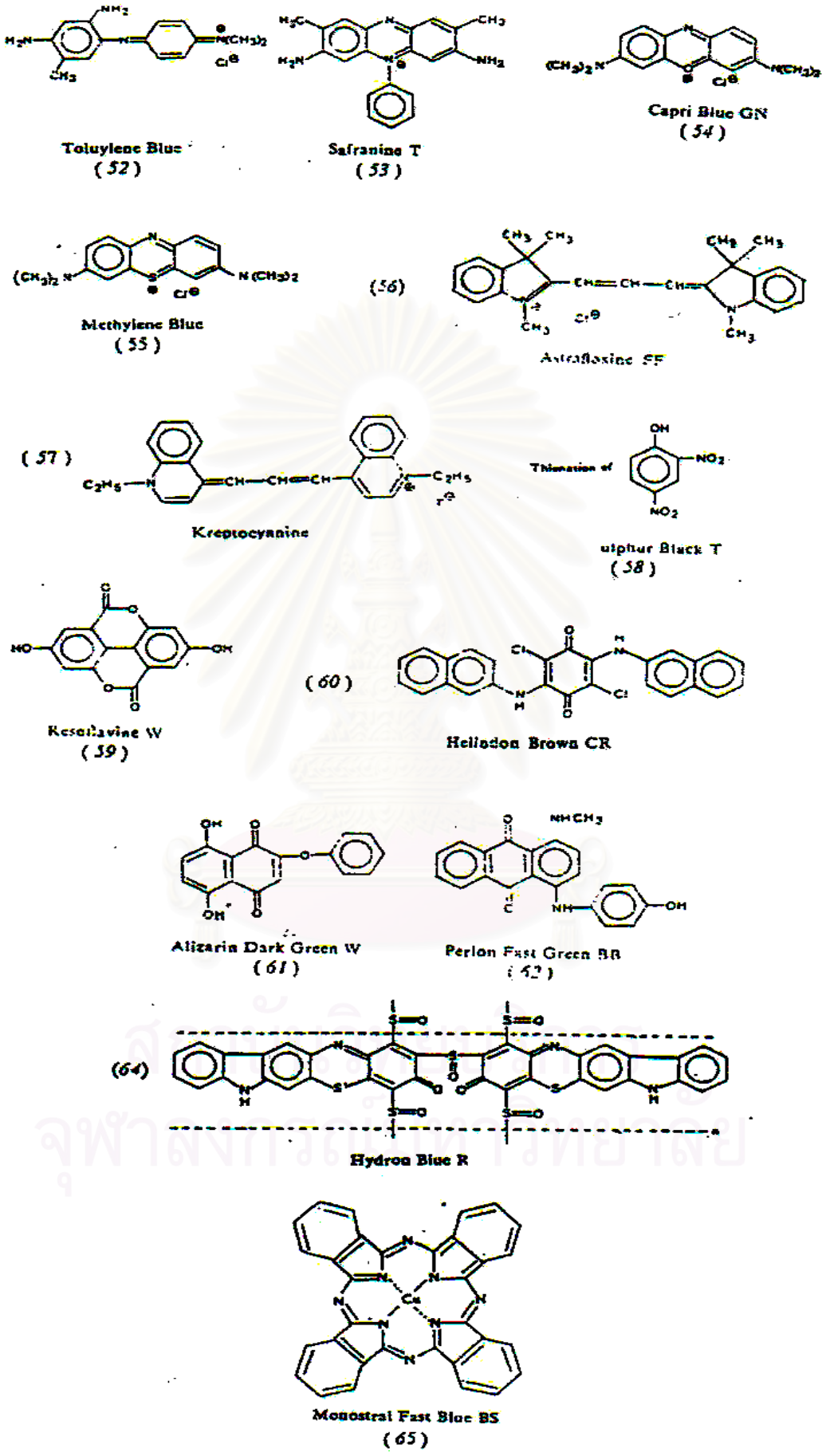


Acridine Orange NO (50)



Basic Yellow T (51)

รูปที่ 2.16 โครงสร้างทางเคมีของสีย้อม (Rangnekar และ Singh, 1980)



รูปที่ 2.16 (ต่อ) โครงสร้างทางเคมีของสีย้อม (Rangnekar และ Singh, 1980)

ตารางที่ 2.3 ประเภทสีย้อม (Hunger, 2003; และสมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย, 2544)

ประเภทสีย้อม	สมบัติทางกายภาพและทางเคมี	เส้นใยที่เหมาะสม	พันธะหรือกลไกติดสี	วิธีใช้ทั่วไป	ชนิดโครงสร้างทางเคมี (chemical types)
สีย้อมแอซิด (acid dye)	ประจุลบ, ละลายน้ำได้ดี, สีติดไม่แน่น	ไนลอน, ขนสัตว์ ไหม	พันธะไอออนิก	- แช่เส้นใยในสารละลายที่มีค่าพีเอช - เส้นใยประจุบวกติดกับสีย้อมที่มีประจุลบที่อุณหภูมิ 50-110°C	azo (รวมทั้ง premetallized), anthraquinone, triphenylmethane, azine, xanthene, nitro และ nitroso
สีย้อมเมทัลคอมเพล็กซ์แอซิด (metal complex acid dye)	ประจุลบ, ละลายน้ำได้น้อย, สีติดแน่น	ไนลอน, ขนสัตว์	พันธะไอออนิก	- แช่เส้นใยในสารละลายที่มีค่าพีเอช 5-7 - เส้นใยประจุบวกติดกับสีย้อมที่มีประจุลบที่อุณหภูมิ 50-110°C	
สีย้อมไดเร็กท์ (direct dye)	ประจุลบ, ละลายน้ำได้ดี, สีติดไม่แน่น	ฝ้าย, วิสคอส, เรยอน, ไนลอน	พันธะไอออนิก	- แช่เส้นใยในสารละลายด่างอ่อน - เติมอิเลกโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ โซเดียมซัลเฟต และสีย้อมที่อุณหภูมิ 98°C	azo, phthalocyanine, stilbene and oxazine
สีย้อมเบสิก (basic หรือ cationic dye)	ประจุบวก, ละลายน้ำได้ดี	อะคริลิก, พอลิเอสเทอร์	พันธะไอออนิก	- แช่เส้นใยในสารละลายที่มีค่าพีเอช 4-6 - เติมสีย้อมแล้วเพิ่มอุณหภูมิ 100-150°C	cyanine, hemicyanine, diazohemicyanine, diphenylmethane, triarymethane, azo, azine, xanthene, acridine, oxazine, anthraquinone

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 (ต่อ) ประเภทสีย้อม (Hunger, 2003; และสมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย, 2544)

ประเภทสีย้อม	สมบัติทางกายภาพและทางเคมี	เส้นใยที่เหมาะสม	พันธะหรือกลไกติดสี	วิธีใช้ทั่วไป	ชนิดโครงสร้างทางเคมี (chemical types)
สีย้อมรีแอกทีฟ (reactive dye)	ประจุลบ, ละลายน้ำได้ดี, สีติดแน่นดี	ฝ้าย, วิสคอส, ขนสัตว์	พันธะโคเวเลนซ์	- แช่เส้นใยในสารละลายกรด - เติมเกลือเพื่อกระจายสีไปสู่เส้นใย - หลังจากนั้นเติมด่างเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างเส้นใยกับสีย้อม	
สีย้อมอะโซอิค (azoic dye)	เป็นคอลลอยด์หลังจากเกิดปฏิกิริยา, ไม่ละลายน้ำ, สีติดแน่น	ฝ้าย, วิสคอส	เกิดการตกผลึกขึ้นภายในเส้นใย	- ละลายสีย้อมในสารละลายด่างที่มีโซเดียมซัลไฟด์ - สีย้อมจะแพร่กระจายไปสู่เส้นใยด้วยอิเลกโทรไลต์	azo
สีย้อมแวต (vat dye)	เป็นคอลลอยด์หลังจากเกิดปฏิกิริยา, ไม่ละลายน้ำ, สีติดแน่น	ฝ้าย, วิสคอส	เกิดการตกผลึกขึ้นภายในเส้นใย	- ละลายสีย้อมในสารละลายด่างที่มีโซเดียมซัลไฟด์ - สีย้อมจะแพร่กระจายไปสู่เส้นใยด้วยอิเลกโทรไลต์	anthraquinone (including polycyclic quinines) และ indigoids
สีย้อมมอร์แดนท์หรือโครม (mordant or chrome)	ประจุลบ, ละลายน้ำได้ดี, สีติดแน่นดี	ขนสัตว์	พันธะเชิงซ้อนของเส้นใยโครมและสีย้อม	- แช่เส้นใยในสารละลายกรด - เติมโซเดียมไดโครเมต เติมสีย้อมเพิ่มอุณหภูมิถึง 98 °C	azo และ anthraquinone

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีของเส้นใยบางประเภทกับประเภทของสีย้อมที่ใช้ (สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย, 2544)

เส้นใย	โครงสร้างทางเคมีของเส้นใย	สีย้อมที่ใช้
ขนสัตว์	NH_2COOH, CONH	แอซิด, เมทัลคอมเพล็กซ์, โครม, รีแอกทีฟ
ไหม	NH_2COOH, CONH	แอซิด, เมทัลคอมเพล็กซ์, เบสิก, แวต
คัพโพรมโมเนียม เรยอน	OH, COOH	ไดเร็กท์, แวต, ซัลเฟอร์
วิสคอส เรยอน	OH, COOH	ไดเร็กท์, แวต, ซัลเฟอร์
ฝ้าย	OH	ไดเร็กท์, แวต, ซัลเฟอร์, รีแอกทีฟ
เซคัลดารีเซลลูโลส อะซีเตต	OH, $OCOCH_3$	ดิสเพอร์ส
เซลลูโลส ไตรแอซีเตต	$OCOCH_3$	ดิสเพอร์ส
ไนลอน	NH_2 , COOH, CONH	แอซิด, เมทัลคอมเพล็กซ์, ไดเร็กท์, ดิสเพอร์ส, รีแอกทีฟ
อะคริลิก	COOH, SO_3H, OSO_3H	เบสิก, ดิสเพอร์ส
พอลิเอสเตอร์	OH, COOH, COO	ดิสเพอร์ส

2.5.3 สีย้อมรีแอกทีฟที่ใช้ในงานวิจัย

สีย้อมรีแอกทีฟ (reactive dyes) เป็นสีย้อมที่ละลายน้ำได้ดี สามารถย้อมเส้นใยเซลลูโลสได้ดีที่สุด โดยจะมีคุณสมบัติเป็นไอออนลบเมื่ออยู่ในน้ำย้อมที่มีความเป็นด่าง ในขณะย้อมโมเลกุลของสีจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (–OH) ของเส้นใยเซลลูโลส แล้วเชื่อมโยงติดกันด้วยพันธะโคเวเลนซ์ เพื่อสร้างสารประกอบเชื่อมขวางกับเซลลูโลส ซึ่งเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ ทำให้เกิดเป็นสีที่มีความทนทานต่อการซักฟอก โครงสร้างเคมีที่เป็นองค์ประกอบของสีรีแอกทีฟจะมีได้เกือบทุกประเภท เช่น กลุ่มอะโซ แอนทราควิโนนอยด์ ฟทาโลไซยานีน เป็นต้น ประกอบด้วยกลุ่มพื้นฐาน 4 กลุ่ม และสามารถเขียนได้เป็นสัญลักษณ์ของโครงสร้างอย่างง่าย คือ

S – D – T – X

เมื่อ S คือ กลุ่มที่มีความสามารถในการละลายน้ำสูง (solubilising group) และเป็นกลุ่มที่อยู่ติดกับโครโมฟอร์ (chromophoric group) โดยทั่วไปจะเป็นพวกซัลโฟนิก ($-SO_2Na$) ซึ่งอาจมีเพียงกลุ่มเดียวหรือมากกว่า 1 กลุ่ม

D คือ เป็นกลุ่มที่ทำให้เกิดสี (chromophore) และสร้างการยึดเกาะ (substantivity) กับเส้นใยเซลลูโลส

T คือ เป็นกลุ่มที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (bridging group) ระหว่างกลุ่มที่ทำให้สีย้อมเกิดปฏิกิริยากับโครโมฟอร์ เช่น หมู่ –NH- , -NHCO- , $-SO_2-$, $-NHSO_2-$ และ $–NCH_3$ เป็นต้น

X คือ กลุ่มที่ทำให้สีย้อมเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (–OH) ของเส้นใย

ส่วนประกอบ 2 ส่วนที่เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สีย้อมแต่ละชนิดแตกต่างกัน คือ กลุ่มโครโมฟอร์ (D) กลุ่มรีแอกทีฟ (X) ในบางกรณีกลุ่มรีแอกทีฟ อาจต่ออยู่กับโครโมฟอร์โดยตรง โดยที่ไม่มีกลุ่มที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (T) ก็ได้ และกลุ่มรีแอกทีฟส่วนใหญ่จะเป็นสารที่มีวงแหวนเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclic ring) สีรีแอกทีฟส่วนใหญ่ประกอบด้วยกลุ่มโครโมฟอร์ชนิดอะโซ ได้แก่ หมู่อะโซที่ไม่มีไอออนของโลหะ (unmetallised azo) และหมู่อะโซที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (metal-complex azo) เป็นส่วนมาก โดยพบสูงถึงร้อยละ 81 เพราะฉะนั้นในการบำบัดน้ำเสียที่มีสีย้อมประเภทรีแอกทีฟ ถ้าสามารถทำลายพันธะอะโซในกลุ่มโครโมฟอร์ได้ ก็จะลดสีในน้ำเสียลงได้

ตัวอย่างสีย้อมทางการค้า (Hunger, 2003)

<u>Azo dyes</u>

C.I.Reactive Yellow 4, [12226-45-8]

C.I.Reactive Yellow 17, 18852 [20317-19-5]

C.I.Reactive Orange I [18886-16-3]

C.I.Reactive Red 8 [25489-36-5]

C.I.Reactive Red 12 [41423-92-1]

<u>Metal Complex Azo dyes</u>

C.I.Reactive Red 23, 16202 [12769-07-2]

<u>Formazan dyes</u>

C.I.Reactive blue 220 [128416-19-3]

C.I.Reactive green 15 [61969-07-1]

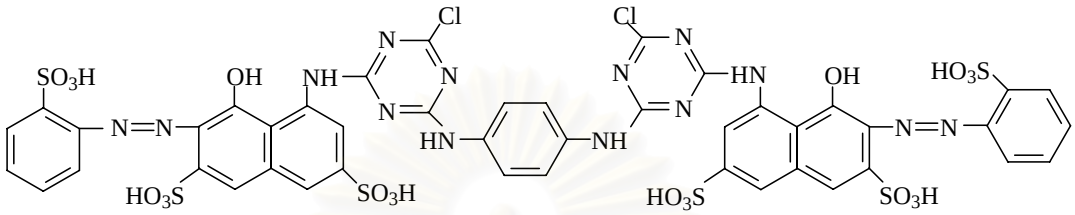
<u>Anthaquinone dyes</u>

C.I.Reactive blue 19, 67200 [2580-17-1]

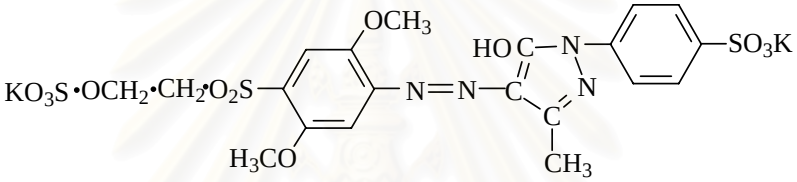
<u>Diphenodioxozine dyes</u>

Triphenodioxazien dyes 19 เช่น C.I.Reactive blue 163 [72847-56-4]

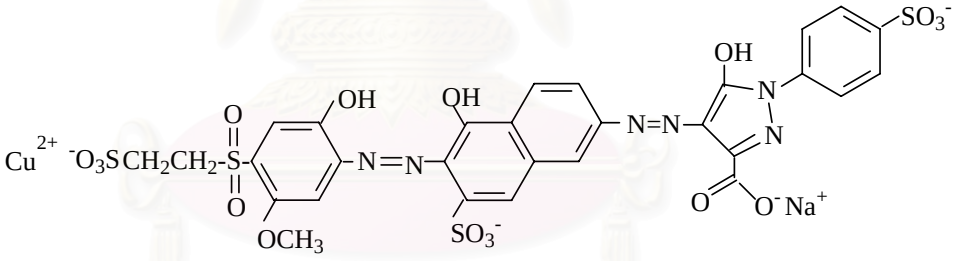
ในงานวิจัยนี้จะใช้สีย้อมชนิดรีแอกทีฟ จำนวน 3 ชนิด ได้แก่ สีรีแอกทีฟเรด 120 (reactive red 120 หรือ RR 120) สีรีแอกทีฟเยลโล 17 (reactive yellow 17 หรือ RY 17) และสีรีแอกทีฟบลู 220 (reactive blue 220 หรือ RB 220) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.17



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.17 สูตรโครงสร้างของสีย้อมชนิดรีแอกทีฟที่ใช้ในงานวิจัย (ก) RR 120 (ข) RY 17 และ (ค) RB 220

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.5.4 ผลกระทบของน้ำเสียสีย้อมต่อสิ่งแวดล้อม

โดยทั่วไปสีย้อมเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่ำ จากการสำรวจผู้ที่ทำงานในโรงงานฟอกย้อมไม่พบว่ามีอัตราการตายหรือการเจ็บป่วยสูงกว่าบุคคลในอาชีพอื่นแต่อย่างใด แต่สีย้อมบางชนิดอาจเปลี่ยนแปลงกลายเป็นสารมีพิษได้ (สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย, 2544) เช่น สีย้อมที่มีโครงสร้างแบบอะโซ ในสภาวะที่ไม่ใช้ออกซิเจน หมู่อะโซจะถูกทำลายโดยสารรีดิวซ์ (reducing agent) ทำให้พันธะอะโซจะแตกตัวออกได้เป็นสารอะโรมาติกเอมีน ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) เช่น สีย้อม Acid yellow 17 จะได้สารมัธยันตร์เป็นอะมิโนเบนซีนซัลโฟเนต (aminobenzenesulfonate) (Tanaka *et al*., 2000) สารดังกล่าวเป็นสารก่อมะเร็ง แต่สารพิษนี้สามารถถูกออกซิไดส์ต่อไปได้ในสภาวะที่ใช้ออกซิเจน แต่อย่างไรก็ตามเอมีนที่เกิดขึ้นไม่ได้เป็นสารอันตรายทั้งหมด เช่น กรดอะมิโน ที่เป็นองค์ประกอบของโปรตีน และพอลิเอไมด์ (polyamide) ซึ่งไม่เป็นอันตราย (สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย, 2544) สีย้อมที่ใช้โดยทั่วไปจะมีร้อยละการย้อมติดต่าง ๆ กันดังตารางที่ 2.5 ซึ่งจะพบว่าสีรีแอกทีฟมีร้อยละการสูญเสียสีย้อมมาก

ตารางที่ 2.5 ประมาณค่าระดับในการย้อมติดและการสูญเสียสีย้อมของสีย้อมแต่ละชนิด (Churchley และ Hayes, 1996)

ชนิดของสี	ร้อยละการย้อมติด	ร้อยละการสูญเสียสีย้อม
สีแอซิด (acid dyes)	80-95	8-20
สีเบสิก (basic dyes)	95-100	0-5
สีไดเร็กท์ (direct dyes)	70-95	5-30
สีดิสเพอร์ส (disperse dyes)	90-100	0-10
สีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ	90-98	2-10
สีรีแอกทีฟ (reactive dyes)	50-90	10-50
สีซัลเฟอร์ (sulphur)	60-90	10-40
สีแวต (vat dyes)	80-95	5-20

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ฟิล์มไคโตซานถูกนำใช้ประโยชน์ในงานด้านต่าง ๆ ในด้านการแพทย์ และด้านสิ่งแวดล้อม เช่น Rana *et al*. (2005) เตรียมฟิล์มไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยโซเดียมซิเตรต (sodium citrate) เพื่อใช้ทำเป็นหนังกำพร้าสำหรับมนุษย์ หนู กระต่าย Lima *et al*. (2005) ศึกษาการเตรียมฟิล์มไคโตซาน/เซลลูโลสในการกำจัดทองแดงออกจากน้ำเสีย เป็นต้น

การเตรียมฟิล์มไคโตซานมีหลายเทคนิค เพื่อที่จะได้ฟิล์มไคโตซานที่มีคุณสมบัติที่ดีเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ ได้หลากหลายขึ้น รัดเกล้า ภูติวรนาถ (2539) ศึกษาปฏิกิริยาการเกิดโครงร่างตาข่ายไคโตซาน โดยใช้สารละลายกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่าพีเอชของสารละลายไคโตซานและปริมาณกลูตารัลดีไฮด์มีผลต่อปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง โดยภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแผ่นฟิล์ม คือ ที่ค่าพีเอชของสารละลายไคโตซานเท่ากับ 4 และปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ 3.0×10^{-6} โมลต่อไคโตซาน 1 กรัม ทำการทดสอบความทนแรงดึงทั้งขณะแห้งและเปียกน้ำ พบว่าแผ่นฟิล์มจะทนต่อแรงดึงได้มากขึ้นเมื่อปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่ใช้เพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณ 3.0×10^{-6} โมล เมื่อเพิ่มปริมาณกลูตารัลดีไฮด์จะทำให้แผ่นฟิล์มมีลักษณะเปราะ ความทนแรงดึงและความยืดลดลง จันทร์ทิพย์ ซื่อสัตย์ (2543) ศึกษาการเตรียมฟิล์มของสารพอลิเมอร์ผสมระหว่างไคโตซานและซิลค์ไฟโบรอิน ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างไคโตซานและซิลค์ไฟโบรอิน และสารเชื่อมขวางชนิดกลูตารัลดีไฮด์ต่อพฤติกรรมการบวมตัว และคุณสมบัติทางกลของฟิล์มสารพอลิเมอร์ผสม พบว่าเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างไคโตซานและซิลค์ไฟโบรอิน ฟิล์มของสารพอลิเมอร์ผสมให้ค่าการบวมตัวที่สูงในสารละลายบัฟเฟอร์ และสารละลายเกลือเมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้น และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารเชื่อมขวางยังสามารถรักษารูปร่างไว้ได้เมื่ออยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่าพีเอชเป็นกรด สารละลายเกลืออลูมิเนียมคลอไรด์และเฟอร์ริคคลอไรด์ นพพงษ์ พงศ์ชัยสิริกุล (2544) ศึกษาการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวฟิล์มไคโตซานด้วยปฏิกิริยาของหมู่อะมิโน ได้ฟิล์มไคโตซานที่สามารถตรึงสารประกอบที่มีธาตุฮาโลเจนกับไคโตซาน พื้นผิวของฟิล์มไคโตซานมีความชอบน้ำมากขึ้นหลังจากนำฟิล์มไปทำปฏิกิริยากับทาลิกและซักซินิกแอนไฮไดรด์ แต่เมื่อนำฟิล์มไปทำปฏิกิริยากับสเตียริกแอซิดสมบัติการชอบน้ำจะลดลงจากเดิม

การลดสีย้อมในน้ำเสีย มีการศึกษาวิธีในการกำจัดสีย้อมในน้ำโดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การดูดซับ (adsorption) ด้วยตัวดูดซับ (adsorbent) เช่น สารซีโอไลต์ (Karcher *et al*., 2001) และพอลิเมอร์ชนิดเบต้าไซโคลเดกซ์ทริน (Crini, 2003) เป็นต้น และกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Tanaka *et al*., 2000; Lee *et al*., 2003; และ Dung *et al*., 2005)

การใช้ตัวดูดซับในการลดสีย้อม จากการศึกษาของ Chiou และ Li (2002) ในการดูดซับสีแดงชนิดสีรีแอกทีฟ ใช้เม็ดไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยอิพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin) ทำการทดลองแบบกะ พบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) เม็ดไคโตซานที่มีขนาดเล็กในช่วง 2.3 ถึง 2.5 มิลลิเมตร สามารถดูดซับสีย้อมได้มากที่สุด ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และในสภาวะกรดค่าพีเอช 3 นอกจากนี้ Chiou และ Li (2003) ได้ใช้เม็ดไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางด้วยสารเชื่อมขวางชนิดอิออนิกของโซเดียม ไตรพอลิฟอสเฟต (sodium tripolyphosphate) ในการลดสีย้อมชนิดรีแอกทีฟ เรด 189 พบว่ากลไกการดูดซับของสีย้อมบนเม็ดไคโตซาน เป็นกลไกทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic) ซึ่งสีย้อมสามารถหลุดออกจากเม็ดไคโตซานได้ด้วยการแช่เม็ดไคโตซานในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่พีเอช 10 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

Cestari *et al*. (2004) ศึกษาการดูดซับชนิดสีรีแอกทีฟสีเหลือง สีน้ำเงิน และสีแดง โดยใช้เม็ดไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์เข้มข้นร้อยละ 1 พบว่าค่าพีเอชที่เหมาะสมในการดูดซับสีย้อม คือ 2 การดูดซับสีเหลืองเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิตั้งแต่ 25-50 องศาเซลเซียส สำหรับสีน้ำเงินการดูดซับจะลดลงจากอุณหภูมิตั้งแต่ 25-50 องศาเซลเซียส และสีแดงการดูดซับจะลดลงจากอุณหภูมิ 25-35 องศาเซลเซียส และการดูดซับจะเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิ 45-50 องศาเซลเซียส และ Sakkayawong *et al*. (2005) ศึกษาการดูดซับสีย้อมรีแอกทีฟโดยใช้ไคโตซาน ในสภาวะที่เป็นกรดและด่าง ศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (amino group) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ของไคโตซานกับพันธะโคเวเลนซ์ของสีย้อม พบว่าสภาวะที่เป็นกรดการดูดซับจะเกิดเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี และในสภาวะที่เป็นเบสจะเกิดเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีฟิสิคัล ประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมในสภาวะกรดจะดีกว่าในสภาวะเบสเล็กน้อย และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการดูดซับสีย้อมก็จะเพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 60 องศาเซลเซียส ผลการทดลองสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์ เบญจวรรณ สุทธไชย (2547) ศึกษาการบำบัดน้ำเสียสีย้อมประเภทละลายน้ำด้วยเกล็ดไคโตซานจากเปลือกกุ้ง โดยใช้น้ำเสียที่มีสีย้อมสีแอซิด สีไดเร็กท์ และสีรีแอกทีฟ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำหลังการย้อมด้วยเกล็ดไคโตซานขนาด 710-850 ไมโครเมตร คือ พีเอช 6 ใช้เกล็ดไคโตซานในปริมาณ 0.4 กรัมต่อน้ำ 200 มิลลิลิตร กวนที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถบำบัดน้ำหลังการย้อมสีแอซิดและสีไดเร็กท์ได้ร้อยละ 90.2 และ 98.9 แต่ไม่สามารถลดสีรีแอกทีฟได้

การศึกษาการลดสีย้อมโดยกลไกโฟโตแคทาลิซิส มีการศึกษาโดยใช้สารที่มีสมบัติเป็นสารโฟโตแคทาลิสต์ (photocatalyst) ได้แก่ อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยกลไกการกระตุ้นด้วยแสง (Tanaka *et al*., 2000; Lee *et al*., 2003; และ Dung *et al*., 2005) ตัวอย่างงานวิจัย มีดังนี้

Liu *et al*. (2006) ศึกษาการกำจัดสีย้อมเยลโลแอซิด 17 (yellow acid 17) ซึ่งเป็นสีอะโซในน้ำเสีย โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอะนาเทสในกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส ได้วิเคราะห์ปัจจัยที่สำคัญในการกำจัดสีย้อม ได้แก่ ค่าพีเอชของสารละลาย ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในน้ำเสีย อัตราการไหลของน้ำเสีย และความเข้มแสง พบว่าสีย้อมเยลโลแอซิดถูกกำจัดได้ดีในช่วงค่าพีเอชที่เป็นกรดความเข้มแสงมาก ๆ และความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมไม่สูงมากนัก Zainal *et al*. (2005) ศึกษาการกำจัดสีย้อมในน้ำเสีย โดยการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่นแก้ว และใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สีย้อมผ้าที่ใช้ ได้แก่ เมทิลีนบลู (methylene blue) เมทิลออเรนจ์ (methyl orange) อินดิโก คาร์มีน (indigo carmine) ชิคาโก สกาย บลู 6B (Chicago sky blue 6B) และสีผสมของทั้ง 4 สี พบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 28 องศาเซลเซียส สีย้อมแต่ละชนิดถูกกำจัดได้ร้อยละ 90.3 98.5 92.4 60.3 และ 70.1 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากกำจัดสีย้อมตรวจวัดได้โดยเครื่องวิเคราะห์อินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (total organic carbon analyzer หรือ TOC) ได้แก่ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีพิษและมีปริมาณที่ปลอดภัย

วุทธินันท์ ศิริพงศ์ (2544) เปรียบเทียบประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมผ้าชนิดสีรีแอกทีฟเยลโล 17 และสีรีแอกทีฟบลู 19 โดยศึกษาค่าพีเอช ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้น ความเข้มข้นของสีย้อมผ้าเริ่มต้น และความเข้มแสงยูวี พบว่าพีเอชที่เหมาะสมในการบำบัดสีทั้ง 2 ชนิด ประมาณ 10 โดยใช้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เริ่มต้นที่ 5 กรัมต่อลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมผ้า 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ความเข้มแสงยูวีที่เหมาะสม คือ 9.1 มิลลิโวลต์ต่อตารางเซนติเมตร จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และประสิทธิภาพในการบำบัดสีย้อมมีค่าสูงสุด

สิริชัย ภิบาลจอมมี และขจรศักดิ์ โสภาจารีย์ (2544) ศึกษาการกำจัดน้ำเสียจากสีย้อมที่ใช้ในโรงงานผลิตกระดาษสา ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส โดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการศึกษาสีย้อม 3 โทนสี ได้แก่ สีน้ำเงิน สีแดง และสีเหลือง ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติก 3 ปัจจัย คือ ออกซิเจนละลายน้ำ ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียสีสังเคราะห์ และความเข้มข้นที่เหมาะสมของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียสีสังเคราะห์มีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมสำหรับโทนสีน้ำเงิน โทนสีแดง และโทนสีเหลือง คือ 1 3 และ 2 กรัมต่อลิตร

วิไลวรรณ จันทร์มณี (2548) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารปนเปื้อนที่ใช้ ได้แก่ สีย้อมผ้าชนิด RY 17 โครเมียม และตะกั่ว พบว่าระยะเวลาการเข้าสู่สมดุลในการดูดติดผิวของทุกสารปนเปื้อนเท่ากับ 10 นาที ค่าพีเอชที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของสารปนเปื้อนทั้งสามชนิด คือ 3 การกำจัด

โครเมียมจะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมผ้าเพิ่มขึ้น การกำจัดตะกั่วในน้ำเสียเกิดขึ้นน้อยมากเมื่อในน้ำเสียมีสีย้อม ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมคือ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จะทำให้การกำจัดสารปนเปื้อนทั้งสามชนิดสูงสุด ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมผ้าสูงขึ้น เมื่อมีโลหะหนักทั้งสองชนิดอยู่ในน้ำเสียเดียวกัน

การศึกษาการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสในการบำบัดสีย้อมจำพวกสีอะโซ ดังแสดงในตารางที่ 2.6 พบว่างานวิจัยส่วนใหญ่มีการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในลักษณะที่เป็นผง ซึ่งยากต่อการแยกผงไทเทเนียมไดออกไซด์ออกจากน้ำเสียหลังจากการบำบัดแล้ว ทำให้การนำไทเทเนียมไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่เป็นไปได้ยาก ส่งผลให้ต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียมีราคาสูง จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม

ตารางที่ 2.6 งานวิจัยที่มีการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการลดสีย้อมประเภทสีอะโซด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส

สีอะโซ	แหล่งกำเนิดแสง	รายการอ้างอิง
<u>Monoazo dyes</u>		
Reactive yellow 17	solar/UV	Neppolian *et al*., 2002
Methyl orange (Acid orange 52)	solar/UV	Akbal, 2005
Methyl orange	UV	Wang *et al*., 2004a
Methyl orange	Visible	Zainal *et al*., 2005
Reactive red 3BA	UV-visible	Dung *et al*., 2005
<u>Diazo and Triazo dyes</u>		
Reactive red 120	UV	Tang และ An, 1995
Reactive blue 221	UV	Balciglu และ Inel, 1996
Reactive black 5	UV	Aguedach *et al*., 2005
Reactive yellow 145	UV	Aguedach *et al*., 2005
Reactive 198	UV	Wawrzyniak และ Morawski, 2006
Direct green 99	UV	Wawrzyniak และ Morawski, 2006

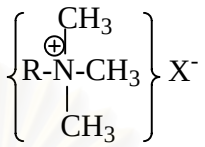
บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีทดลอง

3.1 สารเคมี

- ไคโตซาน (chitosan) ผลิตจากกุ้งกุลาดำ มวลโมเลกุล 250,000 กรัมต่อโมล ร้อยละในการกำจัดหมู่แอซีติล (degree of deacetylation, %DD) 90 ปริมาณโปรตีนร้อยละ 1.6 ความหนืด 25.3 cps การละลายร้อยละ 96 ในแอซีติกเข้มข้นร้อยละ 1 ปริมาณเถ้าร้อยละ 1.08 ปริมาณความชื้นร้อยละ 5.5 เกรดทางการค้า (commercial grade) บริษัท ไบโอไลฟ์ จำกัด ประเทศไทย
- ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) เกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและยา (pharmaceutical grade) ชนิดอะนาเทส (anatase) ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 1 ไมครอน บริษัท เดอะซันเคมิคอล จำกัด ประเทศไทย
- โซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเม็ด (sodium hydroxide anhydrous pellet) สูตรโครงสร้าง NaOH มวลโมเลกุล 40 กรัมต่อโมล เกรดสำหรับวิเคราะห์ (analytical grade) บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
- สารละลายกรดแอซีติก (acetic acid) เกรดสำหรับวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
- สารละลายกลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde, GA) หรือ 1,5 เพนตะเนไดอัล หรือ 1,5 เพนตะเนไดโอน (1,5-pentanedial; 1,5-pentanedione) หรือ กลูตาริก ไดอัลดีไฮด์ (glutaric dialdehyde) สูตรโครงสร้าง $C_5H_8O_2$ มวลโมเลกุล 100.117 กรัมต่อโมล เกรดสำหรับวิเคราะห์ บริษัท Fluka ประเทศเยอรมัน
- กรดซิตริกมอโนไฮเดรต (citric acid monohydrate, CA) หรือ 1,2,3 โพรพาเนตริก คาร์บอกซิลิกแอซิด (1,2,3-propanetric carboxylic acid) สูตรโครงสร้าง $C_6H_8O_7.H_2O$ มวลโมเลกุล 210.14 กรัมต่อโมล เกรดสำหรับวิเคราะห์ บริษัท J.T.Baker Chemicals ประเทศสหรัฐอเมริกา
- กรดอิทาโคนิก (itaconic acid, IA) เกรดสำหรับวิเคราะห์ บริษัท Acros Organics ประเทศเบลเยียม

- ทาลโลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Tallowtrimethylammonium chloride หรือ alkyltrimethyl ammonium chloride, ชื่อทางการค้า ARQUAD T-50 HFP) เกรดสำหรับวิเคราะห์ บริษัท Akzo Nobel Chemicals ประเทศสวีเดน



เมื่อ $X^- = Cl^-$; $R = CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}$; n = 7-17 (Fishlock-Lomax และ Eric, 1988)

- กลีเซอรอล (glycerol) เกรดสำหรับวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
- ผงสีย้อมรีแอกทีฟชนิดสีแดง (reactive red 120 หรือ RR 120) เกรดทางการค้า บริษัท ตั้ง ไท่ ฮั่ว เฮง จำกัด ประเทศไทย
- ผงสีย้อมรีแอกทีฟชนิดสีเหลือง (reactive yellow 17 หรือ RY 17) เกรดทางการค้า บริษัท ตั้ง ไท่ ฮั่ว เฮง จำกัด ประเทศไทย
- ผงสีย้อมรีแอกทีฟชนิดสีน้ำเงิน (reactive blue 220 หรือ RB 220) เกรดทางการค้า บริษัท ไดสตาร์ไทย จำกัด

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2 อุปกรณ์

- เครื่องยูวีวิซิเบิลสเปกโตโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) Agilent Technologies รุ่น G1103A ประเทศสหรัฐอเมริกา
- เครื่องอินฟาเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) Perkin Elmer รุ่น 1760X ประเทศสหรัฐอเมริกา
- เครื่องทดสอบความทนแรงดึง (tensile strength) LLoyd รุ่น 100 LR ประเทศอังกฤษ
- เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer) รุ่น PW3710 BASED ที่มีแหล่งกำเนิดรังสี คือ Cu-Kα Anode tube บริษัท Philips ประเทศสหรัฐอเมริกา
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) รุ่น XL 30CP บริษัท Philips ประเทศสหรัฐอเมริกา
- เครื่องเติมออกซิเจน กำลังไฟฟ้า 6 วัตต์ Super beetle รุ่น 600
- เครื่องเขย่า (shaker)
- เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (digital balance, 4 digits) Mettler Toledo รุ่น AG204 ประเทศสหรัฐอเมริกา
- เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) Mettler Toledo รุ่น MP220 ประเทศสหรัฐอเมริกา
- หลอดไฟสำหรับผลิตแสงในช่วงความถี่อัลตราไวโอเลต (UV lamp) ความยาวหลอด 45 เซนติเมตร กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ รุ่น TL/10 ช่วงความยาวคลื่น 350-400 นาโนเมตร บริษัท Philips
- ไมโครมิเตอร์ (Micrometer) ยี่ห้อ Mitutoyo ประเทศสหรัฐอเมริกา
- แม่พิมพ์พลาสติกทำจากอะคริลิก (acrylic mold) ขนาด 24×14 cm^2
- ตะแกรงร่อนขนาด 200 mesh

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 วิธีการดำเนินการศึกษา

3.3.1 การเตรียมฟิล์มไคโตซาน

1. ชั่งไคโตซานที่มีมวลโมเลกุล 250,000 กรัมต่อโมล จำนวน 1.0 กรัม โดยละลายในกรดแอซีติก 1% ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. เขย่า 24 ชั่วโมง ที่อัตราเร็ว 130 รอบต่อนาที แล้วกรองสารละลาย
3. ขึ้นรูปฟิล์มไคโตซานโดยเทสารละลายลงบนแม่พิมพ์พลาสติก ทิ้งให้ฟิล์มแห้งประมาณ 4-5 วัน
4. ลอกแผ่นฟิล์มที่แห้งออก และนำไปแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 กรัมต่อลิตร ประมาณ 10 นาที และล้างด้วยน้ำกลั่นจนฟิล์มมีสภาพเป็นกลาง
5. ตากฟิล์มให้แห้งประมาณ 1 วัน และเก็บฟิล์มที่ได้ในที่ปราศจากความชื้น

3.3.2 การเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเชื่อมขวาง

1. นำฟิล์มไคโตซานที่ได้ในขั้นตอนที่ 3.3.1 มาแช่ในกลูตารัลดีไฮด์ (GA) ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ได้แก่ 0.56 1.12 และ 1.68 มิลลิโมลาร์ โดยแต่ละความเข้มข้นแช่ฟิล์มเป็นเวลา 5 10 และ 20 นาที
2. ล้างฟิล์มด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดกลูตารัลดีไฮด์ที่มากเกินพอออก
3. ตากฟิล์มให้แห้งประมาณ 1 วัน และเก็บฟิล์มที่ได้ในที่ปราศจากความชื้น
4. ทำขั้นตอนที่ 1 ถึง 3 ซ้ำ โดยเปลี่ยนชนิดสารเชื่อมขวางเป็นกรดซิตริก (CA) และกรดอิทาโคนิก (IA)

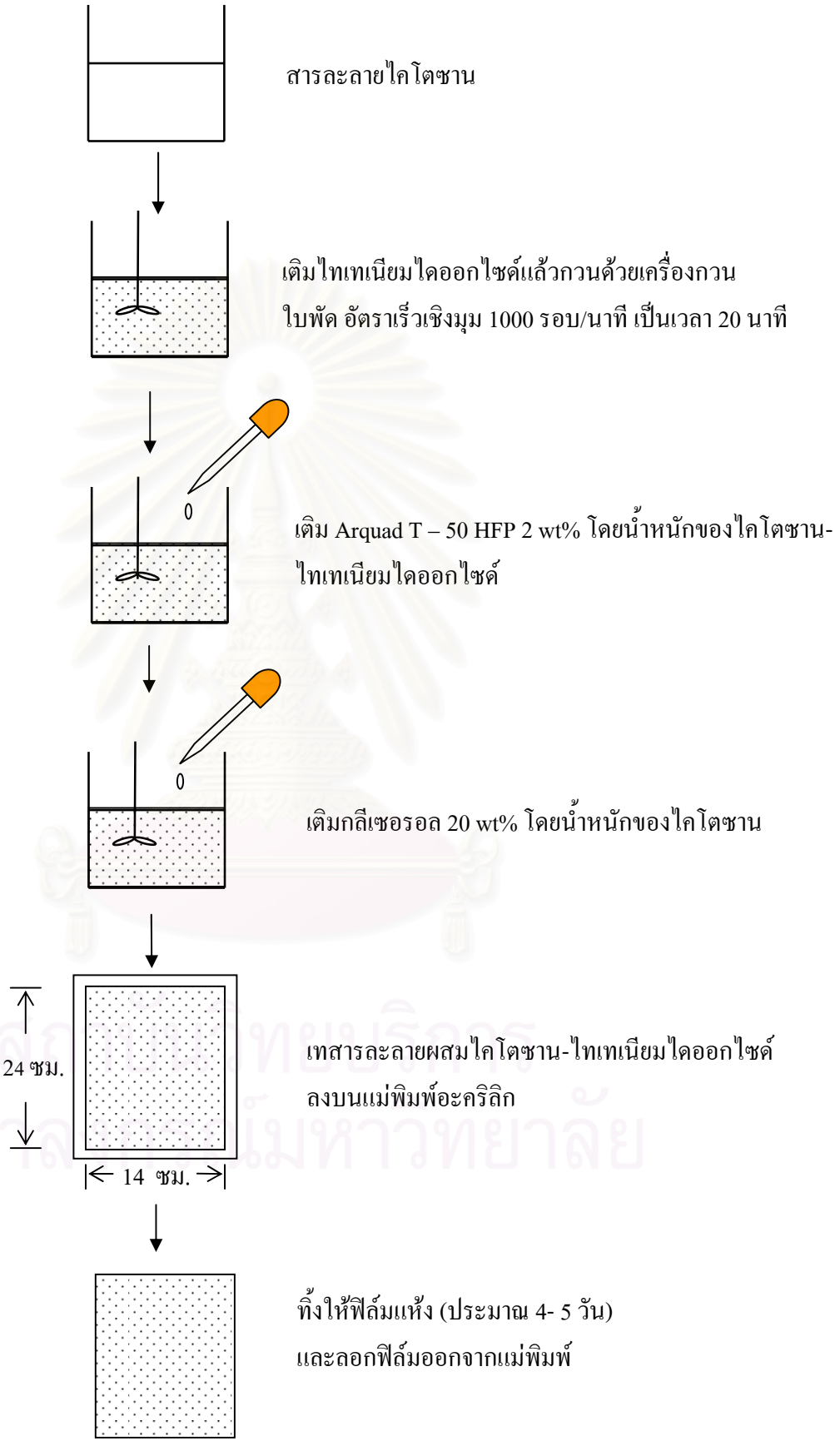
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.3 การเตรียมฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์

1. ชั่งไคโตซานที่มีมวลโมเลกุล 250,000 กรัมต่อโมล จำนวน 1.0 กรัม ละลายในกรดแอซีติก 1% ปริมาณ 100 มิลลิลิตร
2. เขย่า 24 ชั่วโมง ที่อัตราเร็ว 130 รอบต่อนาที แล้วกรองสารละลาย เติมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยการร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 mesh และอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปริมาณผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ได้แก่ 0 0.5 1.0 3.0 และ 5.0 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน
3. เติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ARQUAD T-50 HFP ปริมาณ 2 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แขวนลอยอยู่ในสารละลายไคโตซาน และเติมกลีเซอรอล 20 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนใบพัด ที่อัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที
4. ขึ้นรูปฟิล์มผสมไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเทสารละลายในข้อ 3 ลงบนแม่พิมพ์พลาสติก และทิ้งให้ฟิล์มแห้งประมาณ 4-5 วัน
5. ลอกแผ่นฟิล์มที่แห้งออก และนำไปแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 กรัมต่อลิตร ประมาณ 10 นาที และล้างด้วยน้ำกลั่นจนฟิล์มมีสภาพเป็นกลาง
6. ตากฟิล์มให้แห้งประมาณ 1 วัน และเก็บฟิล์มที่ได้ในที่ปราศจากความชื้น
7. การเตรียมฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเชื่อมขวาง ทำโดยการนำฟิล์มที่เตรียมจากข้อ 1 ถึง 6 มาทำการเชื่อมขวางตามวิธีการในข้อ 3.3.2 โดยทำการเชื่อมขวางในห้องมืด แล้วล้างฟิล์มด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสารเชื่อมขวางที่มากเกินพอออก
8. ตากฟิล์มที่ผ่านการเชื่อมขวางให้แห้งประมาณ 1 วัน แล้วเก็บฟิล์มที่ได้ในที่มืดและปราศจากความชื้น

ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มแสดงดังรูปที่ 3.1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเติม

3.3.4 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นสีย้อม

1. เตรียมสารละลายสีย้อมชนิด RR 120 ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำไปวัดความยาวคลื่นแสงที่ถูกสีย้อมดูดกลืนได้มากที่สุด (maximum absorbance, λ_{max})
2. เตรียมสารละลายสีย้อม RR 120 ที่ความเข้มข้น 0 5 10 25 50 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อม โดยใช้เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโต-มิเตอร์
4. สร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสง
5. นำตัวอย่างน้ำเสียสีย้อมไปวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนแสง และหาความเข้มข้นโดยนำไปเทียบกับกราฟเทียบมาตรฐาน
6. ทำขั้นตอนที่ 1 ถึง 5 ซ้ำ โดยใช้สีย้อมชนิด RY 17 และ RB 220

3.3.5 การศึกษาผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในที่มืดและที่มีแสงยูวี

1. เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์สีย้อมชนิด RR 120 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ใช้ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.3.3 และควบคุมค่าพีเอชเป็น 9 และอุณหภูมิ 25$\pm$2 องศาเซลเซียส ตลอดการทดลอง ทำการทดลองในที่ปราศจากแสง จัดอุปกรณ์การทดลองดังรูปที่ 3.2 และ 3.3
3. เก็บตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์ครั้งละ 5 มิลลิลิตร ที่เวลา 0 ถึง 360 นาที และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสีย้อม
4. ทำการทดลองในข้อ 1 ถึง 3 ซ้ำ โดยใช้แสงจากหลอดยูวี
5. นำข้อมูลที่ได้ไปวาดกราฟเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง สัดส่วนความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปตามเวลาต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C_t/C_o) กับ เวลา (t) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อม

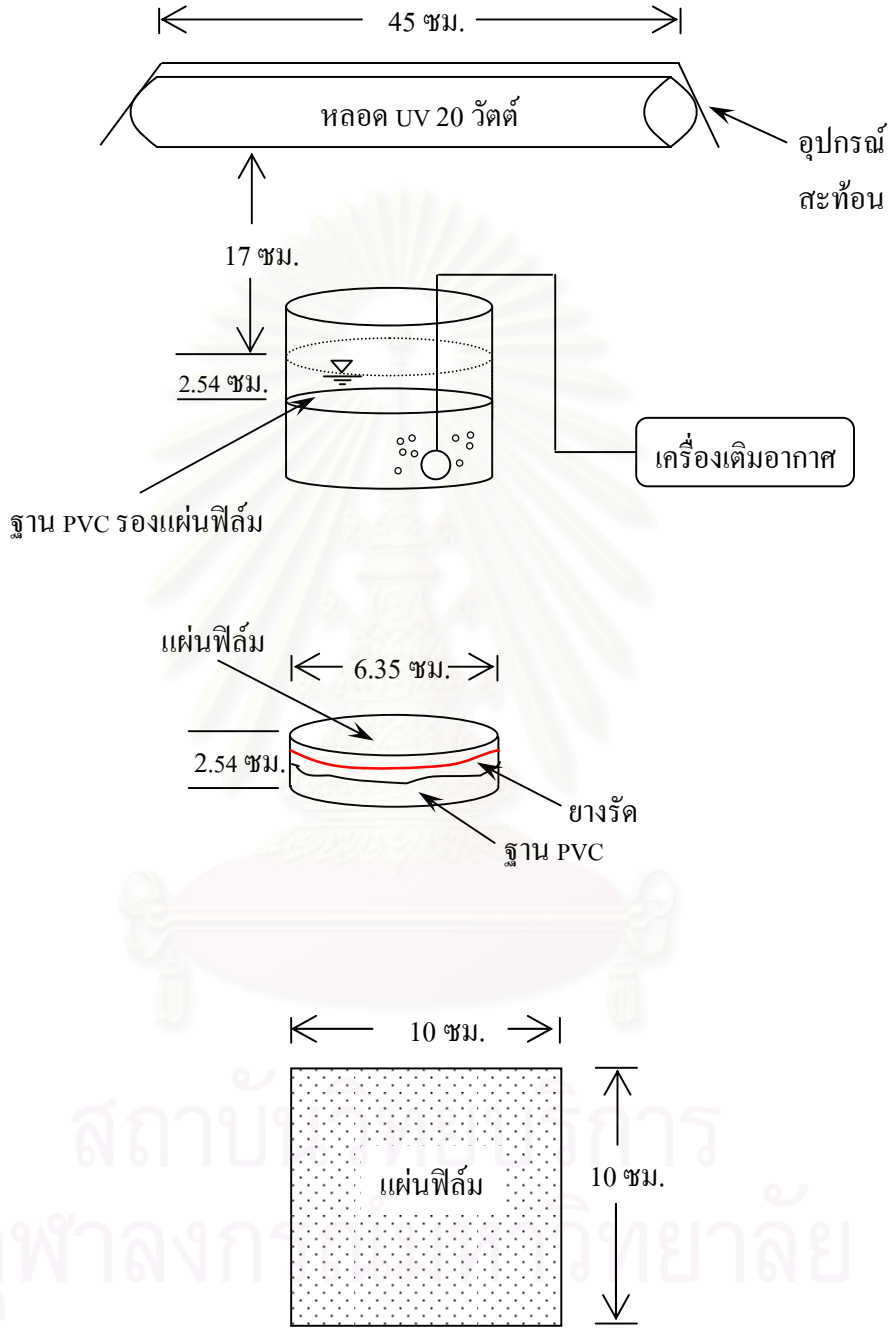
3.3.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสีย้อมต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในที่มืดและที่มีแสงยูวี

1. เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์สีย้อมชนิด RR 120 ความเข้มข้น 10 25 50 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ใส่ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.3.5 ลงในน้ำเสีย และควบคุมค่าพีเอชเป็น 9 และอุณหภูมิ 25 $\pm$ 2 องศาเซลเซียส ตลอดการทดลอง ทำการทดลองในที่มืด
3. เก็บตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์ครั้งละ 5 มิลลิลิตร ที่เวลา 0 ถึง 360 นาที และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสีย้อม
4. ทำการทดลองข้อ 1 ถึง 3 ซ้ำ โดยเปลี่ยนชนิดของสีย้อมเป็นสี RY 17 และ RB 220
5. ทำการทดลองข้อ 1 ถึง 4 ซ้ำ โดยใช้แสงจากหลอดยูวี

3.3.7 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในที่มืดและที่มีแสงยูวี

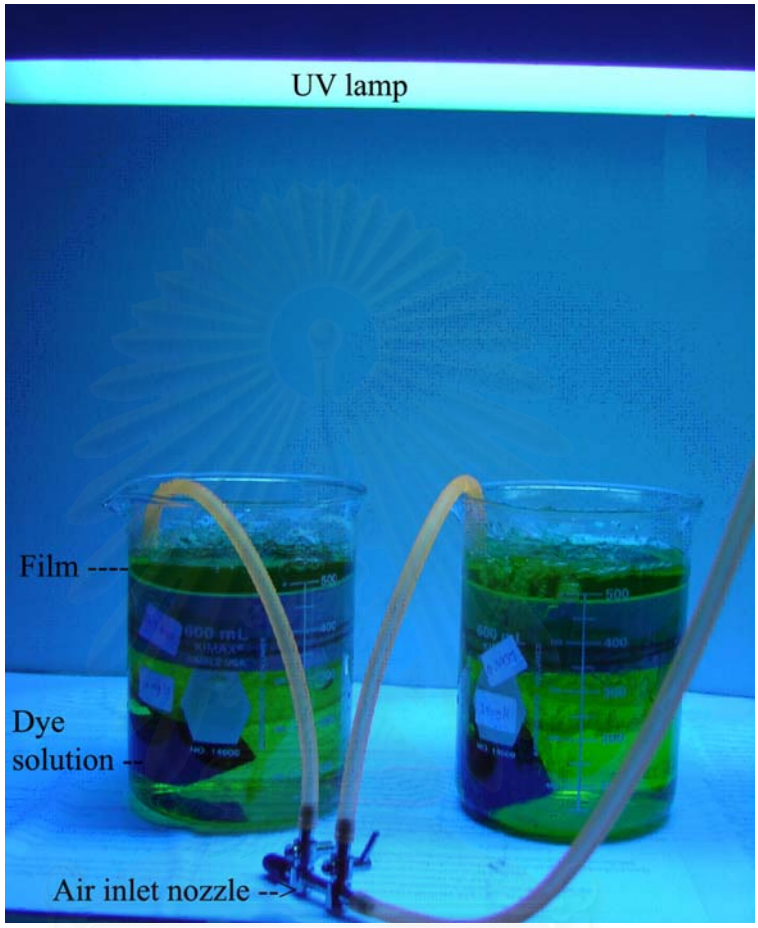
1. เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์สีย้อมชนิด RR 120 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร
2. ใส่ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.3.5 ลงในน้ำเสียและควบคุมค่าพีเอชเป็น 4 7 และ 9 และอุณหภูมิ 25 $\pm$ 2 องศาเซลเซียส ตลอดการทดลอง ทำการทดลองในที่ปราศจากแสง
3. เก็บตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์ครั้งละ 5 มิลลิลิตร ที่เวลา 0 ถึง 360 นาที และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสีย้อม
4. ทำการทดลองข้อ 1 ถึง 3 ซ้ำ โดยเปลี่ยนชนิดของสีย้อมเป็น RY 17 และ RB 220
5. ทำการทดลองข้อ 1 ถึง 4 ซ้ำ โดยใช้แสงจากหลอดยูวี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ทำการทดลองการกำจัดสีย้อมในที่มีแสงยูวี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายการทดลองการกำจัดสีย้อมในที่มีแสงยูวี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.8 การศึกษาสมบัติของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์

3.3.8.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์

นำฟิล์มทั้งหมดที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.3.3 และฟิล์มทั้งหมดที่ผ่านการกำจัดสีตามขั้นตอนที่ 3.3.5 ไปทำการทดสอบความสามารถในการทนแรงดึงด้วยเครื่องทดสอบการต้านแรงดึงขาด (tensile strength) ยี่ห้อ LLoyd รุ่น 100 LR มาตรฐาน ASTM D882-83 แบบ E (constant-rate-of-extension) โดยเตรียมแผ่นฟิล์มไคโตซานตัวอย่างมีความหนา 0.030 ± 0.002 มิลลิเมตร และแผ่นฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ตัวอย่างมีความหนา 0.050 ± 0.002 มิลลิเมตร ทำการตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างขนาด 5×65 มิลลิเมตร โดยบริเวณขอบของแผ่นฟิล์มต้องไม่เกิดรอยตำหนิจากการเตรียม และจำนวนแผ่นฟิล์มในการทดสอบแต่ละชุดไม่น้อยกว่า 5 ชิ้น

ภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

ขนาด load cell	100 นิวตัน
ระยะ gauge length	50 มิลลิเมตร
อัตราเร็วในการดึง	25 มิลลิเมตรต่อนาที

3.3.8.2 การศึกษาความสามารถในการบวมตัวของฟิล์มในน้ำ

นำแผ่นฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์จากขั้นตอนที่ 3.3.5 ทั้งชนิดที่ผ่านและไม่ผ่านการเชื่อมขวางไปศึกษาความสามารถในการบวมตัวของฟิล์มในน้ำ เพื่อวิเคราะห์หาร้อยละการบวมตัว (%Swelling) ที่ระยะเวลาต่างๆ ทำการทดลองโดยนำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วันมาชั่งน้ำหนักแห้ง (W_d) นำแผ่นฟิล์มที่ชั่งน้ำหนักแห้งแล้วไปแช่ในน้ำกลั่น เป็นเวลา 1 3 5 และ 7 วัน หลังจากนั้นชั่งน้ำหนักเปียกของแผ่นฟิล์ม (W_w) โดยใช้กระดาษกรองซับน้ำที่เกาะอยู่บนผิวของแผ่นฟิล์มแล้วคำนวณหาร้อยละการบวมตัวของฟิล์มดังสมการ 3.1

$$\text{ร้อยละการบวมตัวของฟิล์ม} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \qquad (3.1)$$

3.3.8.3 การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มด้วยเทคนิคแอเทนูเอเตดโททอลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของฟิล์ม โดยใช้เครื่องแอเทนูเอเตดโททอลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (ATR-FTIR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น 1760X โดยเตรียมตัวอย่างฟิล์มให้เป็นชิ้นขนาดเล็กแล้ววางบนผิวของเซล ศึกษาพีกที่ปรากฏในช่วงเลขคลื่นระหว่าง 4000 cm^{-1} ถึง 750 cm^{-1}

3.3.8.4 การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางผลึกในฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction, XRD)

ศึกษาลักษณะโครงสร้างทางผลึกในฟิล์ม โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer) รุ่น PW3710 BASED เตรียมตัวอย่างโดยตัดฟิล์มเป็นชิ้นขนาดเล็ก

ภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

Generator tension	40 กิโลโวลต์
Generator current	30 มิลลิแอมแปร์
Start angle	2.010
End angle	39.990
Scan time	25 นาที
Scan speed (2θ/s)	0.040

3.3.8.5 การศึกษาลักษณะสัณฐานภายนอกของฟิล์มด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (Scanning Electron Microscopy, SEM)

นำฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ไปศึกษาลักษณะสัณฐานภายนอกของฟิล์มด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโกปี โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยนำฟิล์มตัวอย่างมาวางบนเทปคาร์บอนที่ติดไว้บนก้อนทองเหลือง (brasses stub) นำตัวอย่างไปฉาบด้วยไอของทองคำ ฉาบทองให้มีความหนาประมาณ 50 อังสตรอม ใช้ลำอิเล็กตรอนขนาด 15-20 กิโลโวลต์

3.3.8.6 การวัดขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์

วัดขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน วัดเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค และคำนวณขนาดเฉลี่ยของอนุภาคคำนวณโดยใช้สมการ 3.2 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์คำนวณได้โดยใช้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, σ) และสัมประสิทธิ์การแปรผัน (coefficient of variance, CV) โดยใช้สมการ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

$$\overline{D_n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i D_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} \tag{3.2}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (D_i - \overline{D_n})^2}{n-1}} \tag{3.3}$$

$$\text{CV} \quad (\%) \quad = \frac{\sigma}{\overline{D}_n} \times 100 \tag{3.4}$$

เมื่อ n_i หมายถึง จำนวนของอนุภาคและ D_i หมายถึงเส้นผ่าศูนย์กลางของแต่ละอนุภาค และ $\overline{D}_n$ หมายถึง ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาค

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

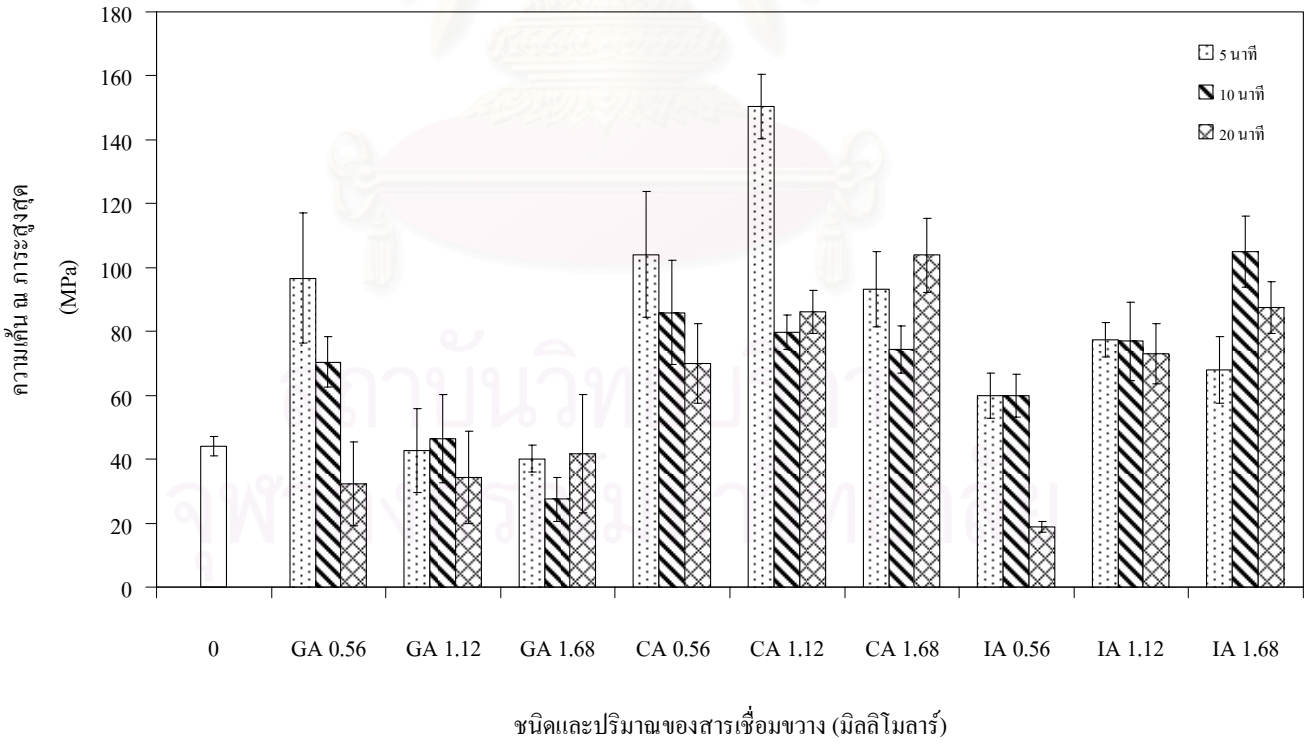
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลของปริมาณและชนิดของสารเชื่อมขวางต่อฟิล์มไคโตซาน

ฟิล์มไคโตซานที่เตรียมได้มีลักษณะเรียบ สีเหลืองอ่อนใส ความหนาของฟิล์มประมาณ 20 ไมครอน กว้างและยาว 14 และ 24 เซนติเมตร ตามลำดับ ฟิล์มไคโตซานหลังจากผ่านการเชื่อมขวางแล้ว นำฟิล์มมาตากบนถาดพลาสติกที่อุณหภูมิห้องจนแห้งใช้เวลาประมาณ 1 วัน และเก็บฟิล์มไว้ในที่ปราศจากความชื้น เพื่อนำไปใช้ในการทดลองขั้นต่อไป

4.1.1 ผลของปริมาณและชนิดของสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มไคโตซาน

ศึกษาผลของชนิดและปริมาณสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มไคโตซาน โดยแช่ฟิล์มไคโตซานในสารเชื่อมขวาง 3 ชนิดได้แก่ กลูตารัลดีไฮด์ (GA) กรดซิตริก (CA) และกรดอิทาโคนิก (IA) ที่ความเข้มข้น 0.56 1.12 และ 1.68 มิลลิโมลาร์ เป็นเวลา 5 10 และ 20 นาที แล้วนำไปทดสอบความสามารถในการทนแรงดึงของฟิล์มไคโตซานได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลของชนิดและปริมาณของสารเชื่อมขวางต่อความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มไคโตซาน

จากรูปที่ 4.1 ฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง วัดค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดได้ 44.1 MPa ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ความเข้มข้น 0.56 มิลลิโมลาร์ เวลา 5 10 และ 20 นาที วัดค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดได้เป็น 96.6 70.5 และ 32 MPa ตามลำดับ สำหรับฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก มีค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดเป็น 104.1 85.9 และ 70 MPa ตามลำดับ การเพิ่มเวลาในการเชื่อมขวางฟิล์มไคโตซานให้นานขึ้น โดยใช้สารเชื่อมขวางชนิดกลูตารัลดีไฮด์ และกรดซิตริก ที่ความเข้มข้น 0.56 มิลลิโมลาร์ จะส่งผลให้ความเค้น ณ ภาระสูงสุดลดลง สำหรับความเข้มข้นอื่น ๆ เวลาในการเชื่อมขวางไม่มีผลที่ชัดเจนต่อความแข็งแรงของฟิล์มไคโต-ซาน เมื่อกรดอิทาโคนิกเป็นสารเชื่อมขวางที่ความเข้มข้น 0.56 มิลลิโมลาร์ ที่เวลาการเชื่อมขวางเป็น 5 และ 10 นาที ความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มไคโตซานวัดได้ใกล้เคียงกัน คือ 59.9 และ 59.8 MPa แต่ถ้าใช้เวลาในการเชื่อมขวางเป็น 20 นาที ความเค้น ณ ภาระสูงสุดลดลงเป็น 19 MPa เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดอิทาโคนิกเป็น 1.12 มิลลิโมลาร์ จะได้ผลการทดลองในลักษณะเดียวกัน และที่ความเข้มข้น 1.68 มิลลิโมลาร์ พบว่าเวลาในการเชื่อมขวางไม่มีความสัมพันธ์ในทางใดทางหนึ่งต่อความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มไคโตซาน ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกจะมีความเค้น ณ ภาระสูงสุดได้มากที่สุด วัดได้เท่ากับ 150.4 MPa ดังรูปที่ 4.1 ที่ความเข้มข้นของกรดซิตริก 1.12 มิลลิโมลาร์ เวลาในการแช่ฟิล์ม 5 นาที ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก

1. โครงสร้างทางเคมีของกรดซิตริกที่มีหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) 3 หมู่ (ดังรูปที่ 2.5 ข.) ในขณะที่กรดอิทาโคนิกมีหมู่ –COOH 2 หมู่ (ดังรูปที่ 2.5 ก.) และกลูตารัลดีไฮด์มีหมู่อัลดีไฮด์ (-COH) 2 หมู่ (ดังรูปที่ 2.5 ค.) ซึ่งหมู่ –COOH หรือ –COH จะเป็นหมู่ที่เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่แอมีน ($-NH_2$) ของไคโตซาน การเชื่อมขวางจะเกิดพันธะโคเวเลนซ์ขึ้นทำให้เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายของไคโตซาน กรดซิตริกมีหมู่ฟังก์ชัน –COOH ที่จะสามารถทำปฏิกิริยาได้มากกว่า จึงอาจทำให้เกิดจุดที่มีการเชื่อมขวางมากกว่าที่ความเข้มข้นเท่ากัน ทำให้ฟิล์มไคโตซานมีความหนาแน่นของโครงข่ายในสายโซ่โมเลกุลมากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกมีความแข็งแรงเชิงกลมากที่สุด
2. เมื่อใช้กรดซิตริกเข้มข้น 0.56 มิลลิโมลาร์ พบว่าฟิล์มมีค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดเป็น 104.1 MPa ซึ่งความเข้มข้นที่ใช้อาจมีค่าน้อยเกินไป ทำให้การเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายของแผ่นฟิล์มมีน้อยหรือมีความหนาแน่นไม่เพียงพอ จึงทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงน้อยกว่าการเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ซึ่งมีความเค้น ณ ภาระสูงสุด คือ 150.4 MPa

3. การเพิ่มปริมาณของกรดซิตริกเป็น 1.68 มิลลิโมลาร์ พบว่าฟิล์มจะมีค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดมีค่าเป็น 104 MPa แต่ต้องใช้เวลาในการเชื่อมขวางนาน 20 นาที อย่างไรก็ตามฟิล์มที่ได้จะมีความเปราะมาก ไม่เหมาะกับการนำมาใช้งาน

ดังนั้นในการเตรียมฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อทำการทดลองต่อไปจะทำการเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ และแช่ฟิล์มเป็นเวลา 5 นาที ซึ่งเป็นสภาวะที่ทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงสูงสุด

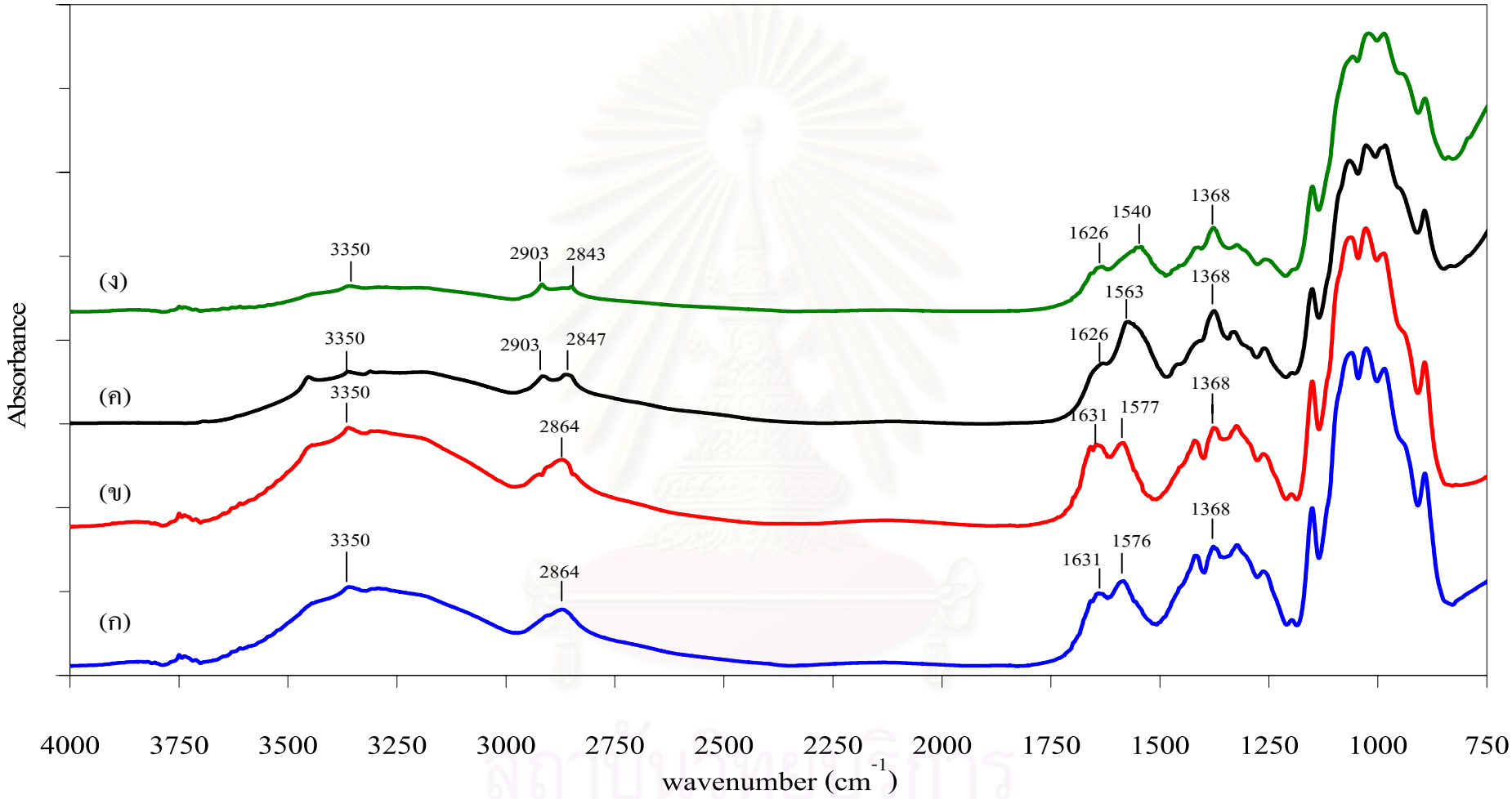
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของฟิล์มไคโตซาน ด้วยเทคนิคแอเทนูเอเตดโททอลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโตรสโกปี (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)

นำฟิล์มไคโตซานที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวางและที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ (GA) กรดซิตริก (CA) และ กรดอิทาโคนิก (IA) ไปวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ATR-FTIR ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.2 ATR-FTIR สเปกตรัมของไคโตซานจะแสดงหมู่พีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 905 cm^{-1} และเลขคลื่น 1150 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของแซ็กคาไรด์ (Wang *et al*., 2004b) และพบกลุ่มพีกของหมู่ฟังก์ชันเอไมด์ทุติยภูมิ (amide II) ในช่วง 1515-1577 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบพีกที่เลขคลื่น 1631 cm^{-1} และ 1319 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะของไคตินและไคโตซาน ซึ่งรายงานผลในรูปของหมู่ฟังก์ชันเอไมด์ปฐมยภูมิ (amide I) และเอไมด์ตติยภูมิ (amide III) ตามลำดับ ส่วนพีกที่แหลมในตำแหน่งเลขคลื่น 1368 cm^{-1} และ 1415 cm^{-1} แสดงหมู่ CH_3 symmetrical deformation และ OH and CH deformation (ring) ตามลำดับ ส่วนพีกลักษณะกว้างในช่วงเลขคลื่น 3200-3600 cm^{-1} และมียอดพีกที่เลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของหมู่ OH และพบพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3450 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะแอมีน (NH_2 symmetric stretching vibrations)

ตัวอย่างกลไกการเกิดปฏิกิริยาของไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์แสดงดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 จากผลการวัดATR-FTIR สเปกตรัมในรูปที่ 4.2 (ข) พบพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1643 และ 1631 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดพันธะอิมีน (imine bond, C=N) เช่น จากกลไกชิฟฟ์เบส (Schiff's base) ของหมู่อะมิโนของไคโตซาน และหมู่อัลดีไฮด์ของกลูตารัลดีไฮด์ ดังรูปที่ 4.4 ในสภาวะที่เป็นกรด ลักษณะของพีกอื่น ๆ ได้แก่ พีกระหว่างตำแหน่งเลขคลื่น 1577 cm^{-1} จะแสดงถึงหมู่ NH_3^+

ไคโตซานที่ทำการเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก แสดงสเปกตรัมดังรูปที่ 4.2 (ค) จะพบพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1626 cm^{-1} เนื่องจาก NH_2 deformation vibration และพีกมีลักษณะตื้นขึ้น และมีการเลื่อนตำแหน่งไปเล็กน้อยจากตำแหน่งเลขคลื่น 1631 cm^{-1} ในไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง และพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1563 cm^{-1} มีลักษณะสูงขึ้น และไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดอิทาโคนิก แสดงดังรูปที่ 4.2 (ง) จะพบพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1626 cm^{-1} ที่มีลักษณะตื้นคล้ายกับที่ปรากฏในสเปกตรัมของไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก และพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1540 cm^{-1} แสดงให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของไคโตซานซึ่งเป็นผลมาจากการเชื่อมขวาง



รูปที่ 4.2 ATR-FTIR สเปกตราของแผ่นฟิล์มไคโตซาน (ก) ฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง (ข) ฟิล์มไคโตซานเชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ (ค) ฟิล์มไคโตซานเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก และ (ง) ฟิล์มไคโตซานเชื่อมขวางด้วยกรดอิทาโคนิก

99

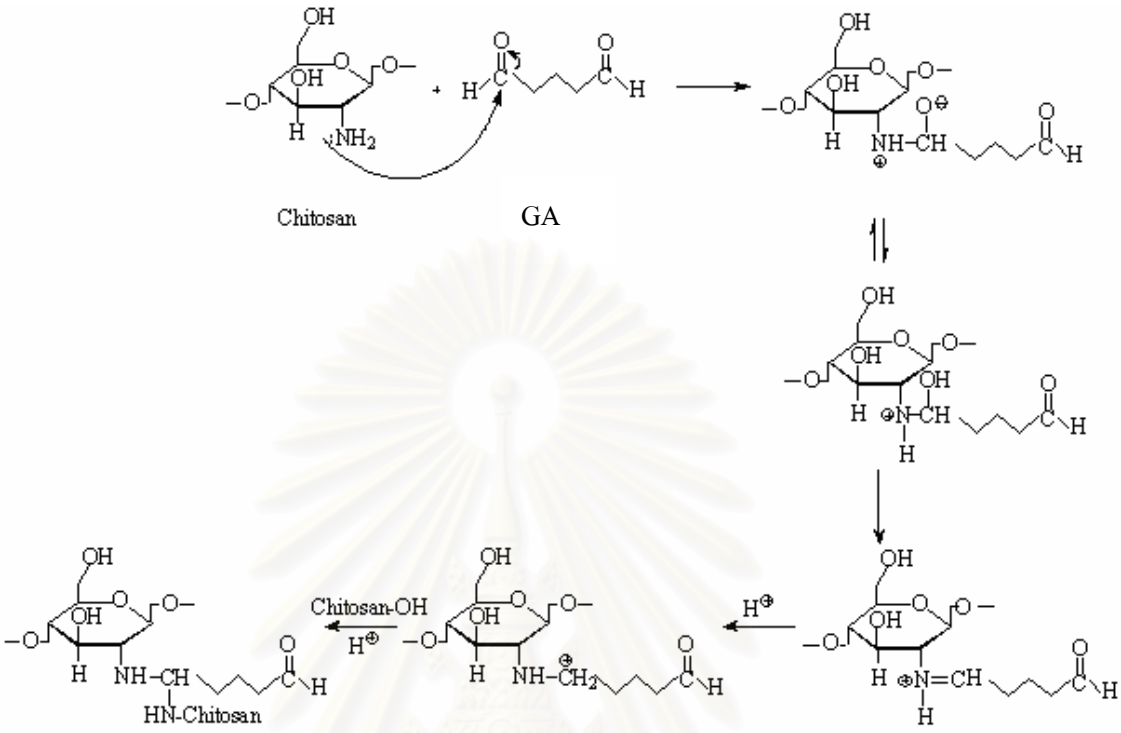
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งพีกหลักซึ่งได้จาก FTIR สเปกตราที่ระบุชนิดของหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน (Wang *et al*., 2004b)

กลุ่มของพีก	ตำแหน่งพีกที่เลขคลื่น (cm^{-1})	ชนิดของพีก	ลักษณะ
โครงสร้างแซ็กคาไรด์	905	Medium	อะลิฟาติกอัลดีไฮด์
	1153-1158	Strong	Primary or secondary alcohol
แอมีนปฐมภูมิ	1580-1650 (1631)	Strong	NH_2 deformation vibration
	3450	Broad	NH_2 symmetric stretching vibrations
ไคติน	1322-1325	Weak	Amide III: OH and CH deformation
(เอไมด์ทุติยภูมิ)	1515-1570	Medium	Amide II: N-H deformation and C-N
	(1554)		Stretching vibration
	1649-1655	Strong	Amide I: C=O stretch vibration
พีกอื่น ๆ	1083	Strong	C-O stretching vibration
	1263-1267	Weak	CH wag (ring) vibration
	1377-1383	Strong	CH_3 deformation (bend) vibration
	1420	Medium	OH and CH deformation (ring)
	1700-1725	Strong	Aliphatic carboxylic dimer
	2800-2900	Weak	C-H stretch vibration
	3200-3600	Strong	OH stretch vibration
	1409	Strong	COOH C=O stretch and O-H deformation
	1500-1625	Weak	NH_3^+ deformation vibration
	1548, 1560		Symmetric and asymmetric deformation
	1510-1570	Weak	C-N
	1573		
	1640-1690	Weak	C=N (imines) Schiff's base
	1643		
	1500-1625	Medium	NH_3^+ deformation vibration
	1548-1560		Symmetric and asymmetric deformation

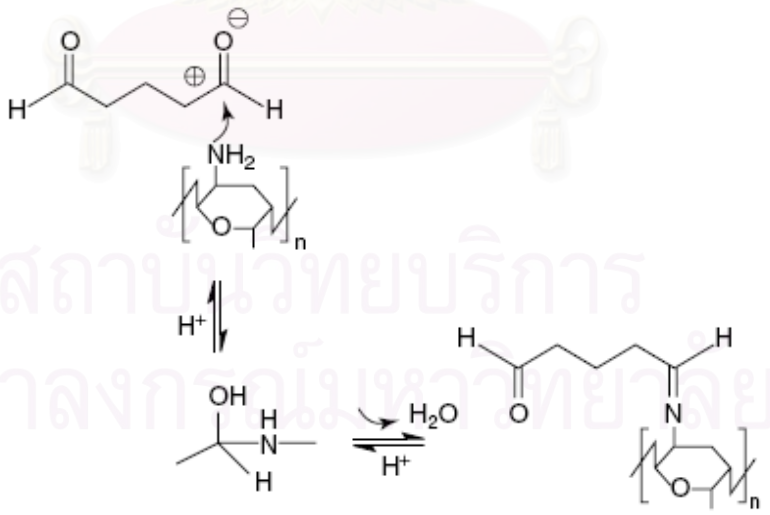
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.2 ATR/FTIR แสดงเลขคลื่นของไคโตซานที่เชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง

ตัวอย่าง	ตำแหน่งพีกที่เลขคลื่น (cm^{-1})	ชนิดของพีก	ลักษณะ
ฟิล์มไคโตซาน	3200-3600 (3350)	medium	OH stretch vibration
	3450	weak&broad	NH_2 symmetric stretching vibrations
	2864	strong	C-H stretch vibration
	1631	strong	NH_2 deformation vibration
	1576	medium	Amide II: N-H deformation and C-N Stretching vibration
	1415	strong	OH and CH deformation (ring)
	1368	strong	CH_3 deformation (bend) vibration
	1319	strong	Amide III: OH and CH deformation
ไคโตซาน ที่เชื่อมขวางด้วย กลูตารัลดีไฮด์	3200-3600 (3350)	medium	OH stretch vibration
	2864	strong	C-H stretch vibration
	1643	weak	C=N (imines) Schiff's base
	1631	weak	NH_2 deformation vibration
	1500-1625 (1577)	medium	NH_3^+ deformation vibration
	1368	strong	CH_3 deformation (bend) vibration
ไคโตซาน ที่เชื่อมขวางด้วย กรดซิตริก	3000-3750 (3350)	strong	OH stretch vibration
	2847, 2903	medium	C-H stretch vibration
	1626	medium	NH_2 deformation vibration
	1563	strong	Amide II: N-H deformation and C-N Stretching vibration
	1368	strong	CH_3 deformation (bend) vibration
ไคโตซาน ที่เชื่อมขวางด้วย กรดอิทาโคนิก	3000-3750 (3350)	weak	OH stretch vibration
	2843, 2903	medium	C-H stretch vibration
	1626	medium	NH_2 deformation vibration
	1540	weak	NH_3^+ deformation vibration
	1368	weak	Symmetric and asymmetric deformation CH_3 deformation (bend) vibration



รูปที่ 4.3 โครงสร้างของไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ (ดัดแปลงจาก Singh *et al*., 2006)

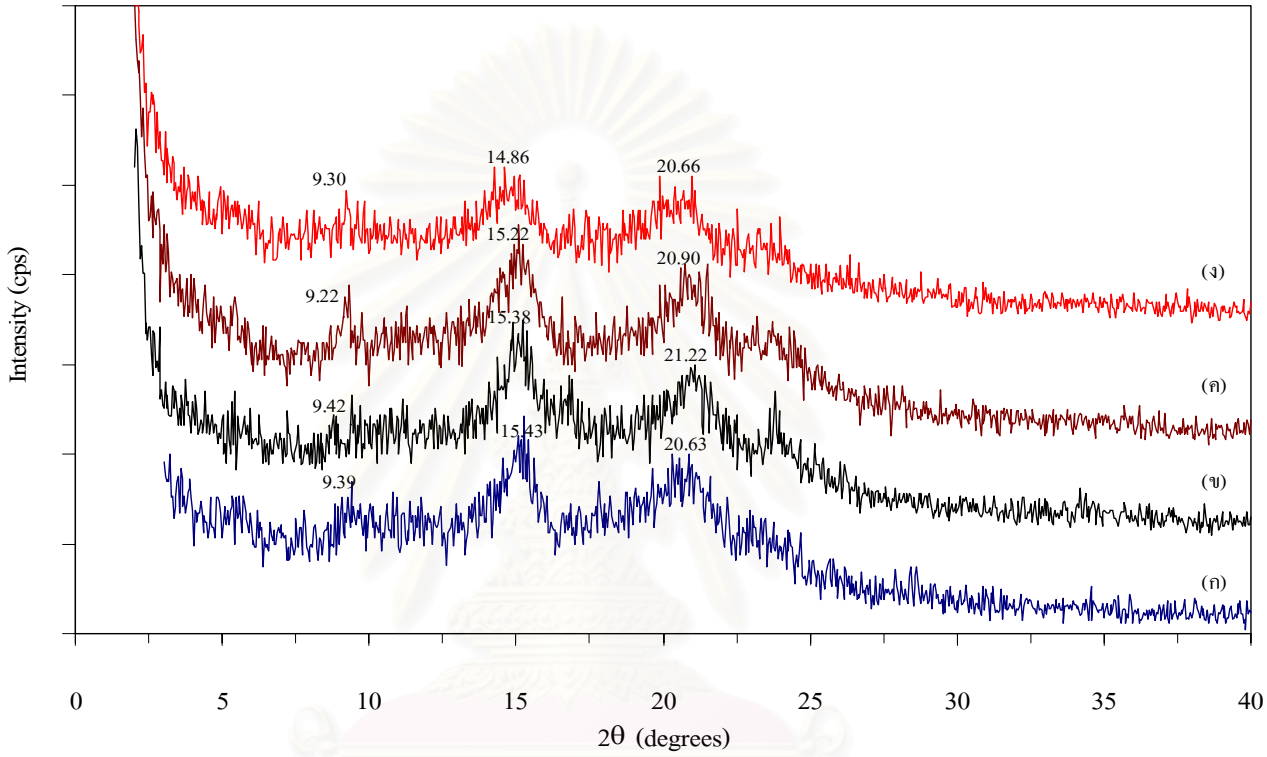


รูปที่ 4.4 การเกิด Schiff's base (C=N) ระหว่างหมู่อะมิโนของไคโตซานและหมู่อัลดีไฮด์ของกลูตารัลดีไฮด์ (Wang *et al*., 2004b)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางผลึกของฟิล์มไคโตซานด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction, XRD)

นำฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน คือ 0.56 1.12 และ 1.68 มิลลิโมลาร์ มาศึกษาผลของลักษณะโครงสร้างทางผลึกของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน



รูปที่ 4.5 ผลของกรดซิตริกที่ใช้เป็นสารเชื่อมขวางต่อความเป็นผลึกของฟิล์มไคโตซาน (ก) ฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง (ข) ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 0.56 มิลลิโมลาร์ (ค) ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ และ (ง) ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.68 มิลลิโมลาร์

จากรูปที่ 4.5 (ก) พบว่าฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวางจะเกิดพีกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 9.39° 15.43 ° และ 20.63 ° แสดงว่าฟิล์มมีโครงสร้างผลึกเป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้เนื่องจากไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ตรงประกอบด้วยหน่วยซ้ำ คือ 2-ดีออกซี-ดี-กลูโคส (2-deoxy-D-glucose) จึงทำให้สายโซ่โมเลกุลของแต่ละสายโซ่สามารถเข้ามาเรียงตัวและเกิดบริเวณที่เป็นผลึกขึ้นได้เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันทางเคมีในสายโซ่หลัก คือ $-NH_2$ และ –OH จะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่

โมเลกุลของแต่ละสายโซ่ การเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางจะทำให้ความเป็นอสัณฐานในโครงสร้างหลักของพอลิแซ็กคาร์ไรด์เพิ่มขึ้น (ความเป็นผลึกลดลง) (Li et *al.*, 2007) เนื่องจากการเชื่อมขวางจะไปลดความเป็นระเบียบของสายโซ่ไคโตซานลงโดยหมู่ –COOH ของกรดซิตริกจะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในตำแหน่งของหมู่ $–NH_2$ และ –OH ของไคโตซานส่งผลให้ความเป็นผลึกของไคโตซานลดลง และจะทำให้ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายลดลงตามไปด้วย (Crini, 2005) อย่างไรก็ตามจากรูปที่ 4.5 (ข) และ 4.5(ค) พบว่าความเข้มข้นกรดซิตริกเท่ากับ 0.56 และ 1.12 มิลลิโมลาร์ ไม่มีผลต่อความเป็นผลึกที่โครงสร้างหลักของฟิล์มมาก ในขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 1.68 มิลลิโมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ง) จึงจะเห็นการเปลี่ยนแปลงไปในทางลดลงของความเป็นผลึกของฟิล์มอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากความเข้มข้นของกรดซิตริกสูงจะสามารถเข้าไปเกิดโครงร่างตาข่ายได้มาก และทำให้ฟิล์มไคโตซานมีความหนาแน่นของการเกิดโครงร่างตาข่ายสูง ส่งผลให้ไคโตซานที่มีบริเวณที่เป็นผลึกน้อยลง และมีโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานมากขึ้น

4.2 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมในฟิล์มไคโตซาน

ทำการศึกษาโดยเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในฟิล์มไคโตซาน ในปริมาณต่างๆ ได้แก่ 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน และใช้กลีเซอรอล 20 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานเพื่อช่วยเพิ่มความใสของฟิล์ม ทำให้แสงยูวีทะลุผ่านฟิล์มได้ดีขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสได้ดีขึ้นด้วย ฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมมีลักษณะผิวฟิล์มขรุขระเล็กน้อยเมื่อสัมผัสที่ผิวฟิล์ม ความหนาเฉลี่ยของฟิล์มประมาณ 30 ไมครอน ฟิล์มมีสีเหลืองอ่อนใส และผิวฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้นเมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น ฟิล์มที่เตรียมได้จะเก็บไว้ในที่ปราศจากความชื้น เพื่อนำไปใช้ในการทดลองขั้นต่อไป

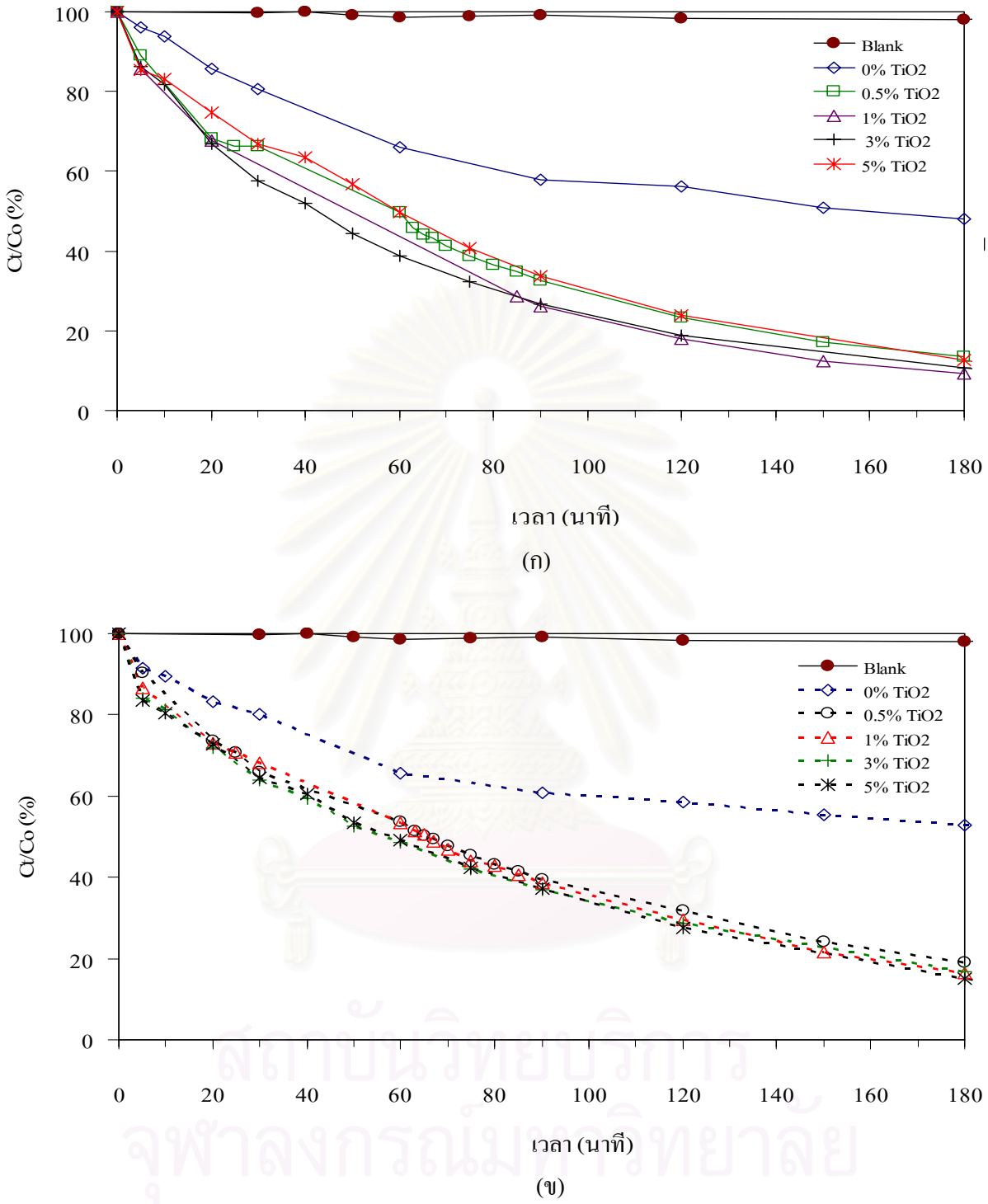
4.2.1 ผลของความสามารถในการกำจัดสีย้อมในที่มืด

ศึกษาผลของความสามารถของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 0 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ในการกำจัดสีย้อม RR 120 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าพีเอช 9 ในที่มืดโดยเตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ไม่เชื่อมขวางและเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ โดยแสดงผลดังรูปที่ 4.6 เมื่อ blank หมายถึง สารละลายสีย้อมที่ไม่ใส่ฟิล์มไคโตซานแต่มีการเติมอากาศตลอดการทดลอง

จากรูปที่ 4.6 (ก) พบว่าฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ ในปริมาณต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 0.5 ถึง 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน และไม่ผ่านการเชื่อมขวาง จะมีความสามารถในการดูดซับสีได้ใกล้เคียงกัน ในช่วงเวลาทำการทดลองในช่วง 0–20 นาที ความเข้มข้นของสีย้อม RR 120 ลดลงเหลือ 70% จากความเข้มข้นเริ่มต้น โดยฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% และ 3 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน มีความสามารถในการกำจัดสีได้เท่ากัน เมื่อเพิ่มเวลาในการทดลองเป็น 90 นาที พบว่าปริมาณสีย้อมลดลงเหลือ 25% และเมื่อเพิ่มเวลาการทดลองจนถึง 180 นาที พบว่าฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน มีความสามารถในการกำจัดสีได้ดีที่สุด โดยความเข้มข้นของสีย้อมลดลงเหลือ 11% ลักษณะกราฟการลดลงของสีย้อม เมื่อใช้แผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ มีลักษณะใกล้เคียงกัน

จากรูปที่ 4.6 (ข) พบว่าฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณ 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน และเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก 1.12 มิลลิโมลาร์ เมื่อใช้เวลาการทดลอง 180 นาที สามารถกำจัดสีย้อมให้ลดลงเหลือร้อยละ 19 16.5 16.5 และ 15 ตามลำดับ ความสามารถในการกำจัดสีย้อมของฟิล์มไคโตซานจะมีค่าสูงขึ้น เมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มจาก 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มไคโตซานในการกำจัดสีย้อม อย่างไรก็ตามในสภาวะการทดลองในที่มืดนี้ ฟิล์มไคโตซานที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง จะมีประสิทธิภาพในการลดสีย้อมได้มากกว่า ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากหมู่ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาบนสายโซ่ไคโตซาน คือหมู่ $-NH_2$ ไม่ได้ถูกนำไปใช้ในการเกิดพันธะกับสารเชื่อมขวาง จึงสามารถเกิดการดูดซับของสีย้อมกับหมู่อะมิโนได้มาก ความเข้มข้นสีย้อมในน้ำจึงมีการลดลงมากกว่า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.6 ผลการกำจัดสีย้อม RR 120 ในที่มืดต่อเวลา เมื่อใช้ฟิล์มไคโตซานที่มีสารตัวเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ (ก) ฟิล์มที่ไม่เชื่อมขวาง และ (ข) ฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก

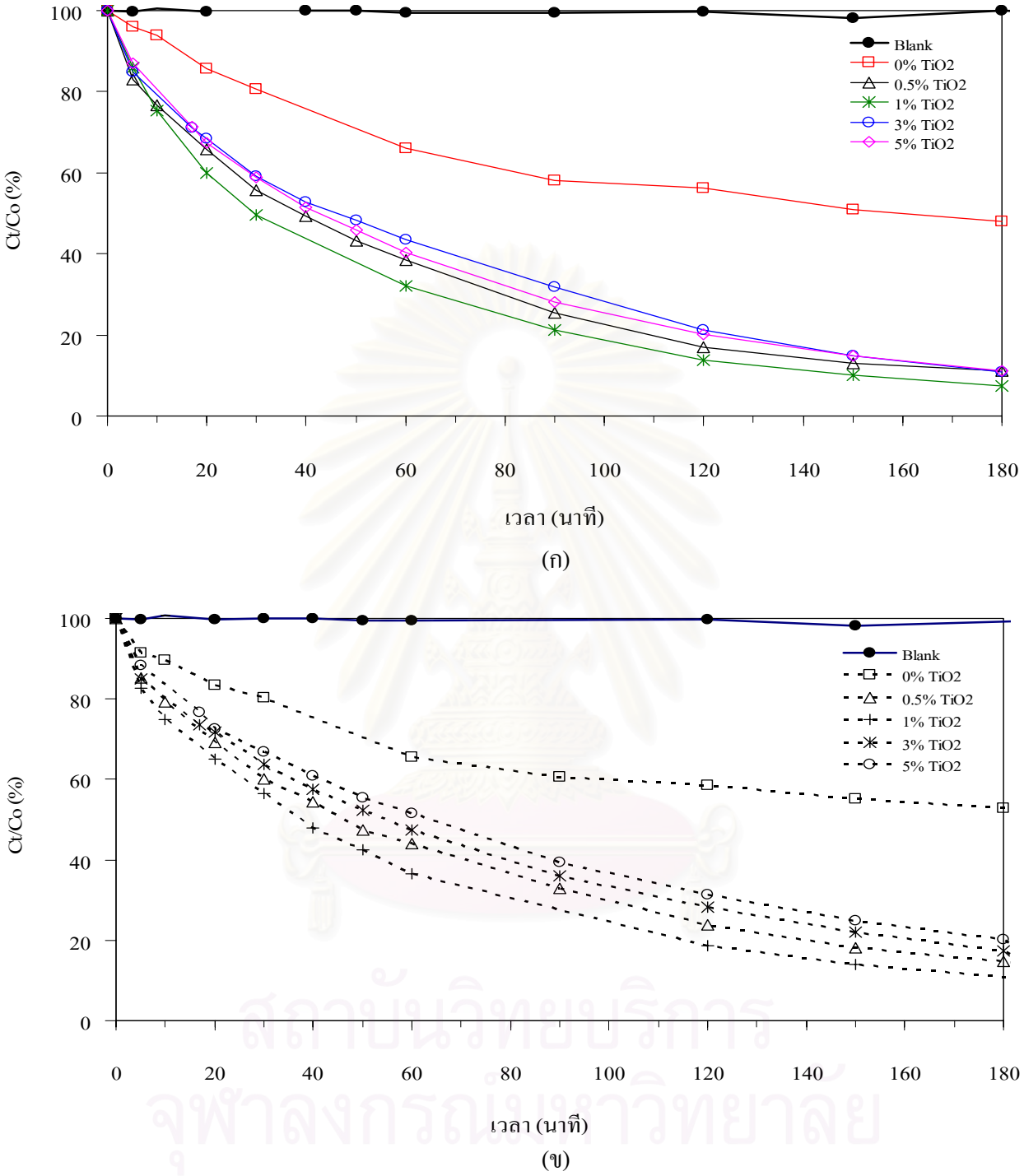
4.2.2 ผลของความสามารถในการกำจัดสีย้อมในสภาพที่มีแสงยูวี

ผลของความสามารถของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 0 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ในการกำจัดสีย้อม RR 120 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าพีเอชของสารละลายเป็น 9 ในที่มีแสงยูวี แสดงดังรูปที่ 4.7 (ก) ฟิล์มที่ไม่เชื่อมขวาง และ 4.7 (ข) ฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์

จากรูปที่ 4.7 (ก) พบว่าฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน มีความสามารถในการกำจัดสีย้อมได้ดีที่สุด โดยร้อยละการลดลงของสีย้อม RR 120 เท่ากับ 92.6 ที่เวลา 180 นาที เมื่อเทียบกับการใช้ฟิล์มที่มีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 3 wt% และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ซึ่งมีร้อยละการลดลงของสีย้อมเท่ากับ 89.1 และ 88.8 ตามลำดับ การลดสีย้อมเกิดจากกลไก 2 กลไก คือ การดูดซับของสีย้อมกับโมเลกุลของไคโตซาน เนื่องจากไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน $–NH_2$ และ –OH ซึ่งการเตรียมสารละลายไคโตซานโดยการละลายในสารละลายกรด จะทำให้โปรตอน (H^+) เข้าไปเกิดปฏิกิริยาทำให้หมู่ $–NH_2$ เกิดการโปรโตเนตเป็นหมู่ $–NH_3^+$ ซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์เป็นพอลิเมอร์ประจุบวก (cationic polymer) และกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส เกิดเมื่อมีการกระตุ้นด้วยแสงยูวี ที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยอนุภาคขนาดนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิส ทำให้สามารถกำจัดสีย้อมได้ อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์อาจจะทำให้ ปริมาณของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ จะเข้ามารวมตัวกันระหว่างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (aggregate) ขึ้น เกิดเป็นกลุ่มของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้พื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลงส่งผลให้ตำแหน่งการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาของไคโตซาน เช่น NH_2 และ OH กับโมเลกุลของสีย้อมลดลง ดังนั้นประสิทธิภาพในการเกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสที่บริเวณผิวของอนุภาคจึงลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ในฟิล์มไคโตซาน สำหรับฟิล์มไคโตซานที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณ 0.5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน พบว่ามีความสามารถในการลดสีย้อมได้ร้อยละ 88.9 ที่เวลา 180 นาที ค่าที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 3 wt% และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ซึ่งปริมาณสีย้อมที่เหลืออยู่มีค่าสูงกว่าการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5 wt% ที่เติมในฟิล์มมีปริมาณน้อย ทำให้การกระจายตัวในเนื้อฟิล์มไม่มากนัก จึงทำให้กลไกโฟโตแคทาลิซิสในการกำจัดสีย้อมเกิดได้น้อย

สำหรับฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม และเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก ความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ ผลการลดสีย้อมต่อเวลาแสดงดังรูปที่ 4.7 (ข) พบว่าแนวโน้มของการลดลงของสีย้อม RR 120 สอดคล้องกับการใช้ฟิล์มไคโตซานที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง โดยร้อยละของการลดลงของสีย้อม RR 120 ที่เวลา 180 นาที มีค่า 85.2 89.2 82.7 และ 79.9 เมื่อใช้ฟิล์มที่มีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานตามลำดับ สำหรับฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีสูงที่สุด และการกำจัดสีของฟิล์มที่ไม่เชื่อมขวางมีประสิทธิภาพสูงกว่าฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก เนื่องจากการเชื่อมขวาง ไม่มีการเชื่อมขวางเกิดขึ้นที่ตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่กำจัดสีย้อม เช่น หมู่ $–NH_2$ และ –OH ดังอธิบายในหัวข้อที่ 4.1.3 ทำให้หมู่ฟังก์ชันที่จะทำปฏิกิริยากับสีย้อมผ่านกระบวนการดูดซับมีน้อยลง อย่างไรก็ตามฟิล์ม ไคโตซานที่เชื่อมขวางก็จะมีข้อดี คือ มีความเค้น ณ ภาระสูงสุดสูงกว่าดังผลการทดลองในข้อ 4.1.1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



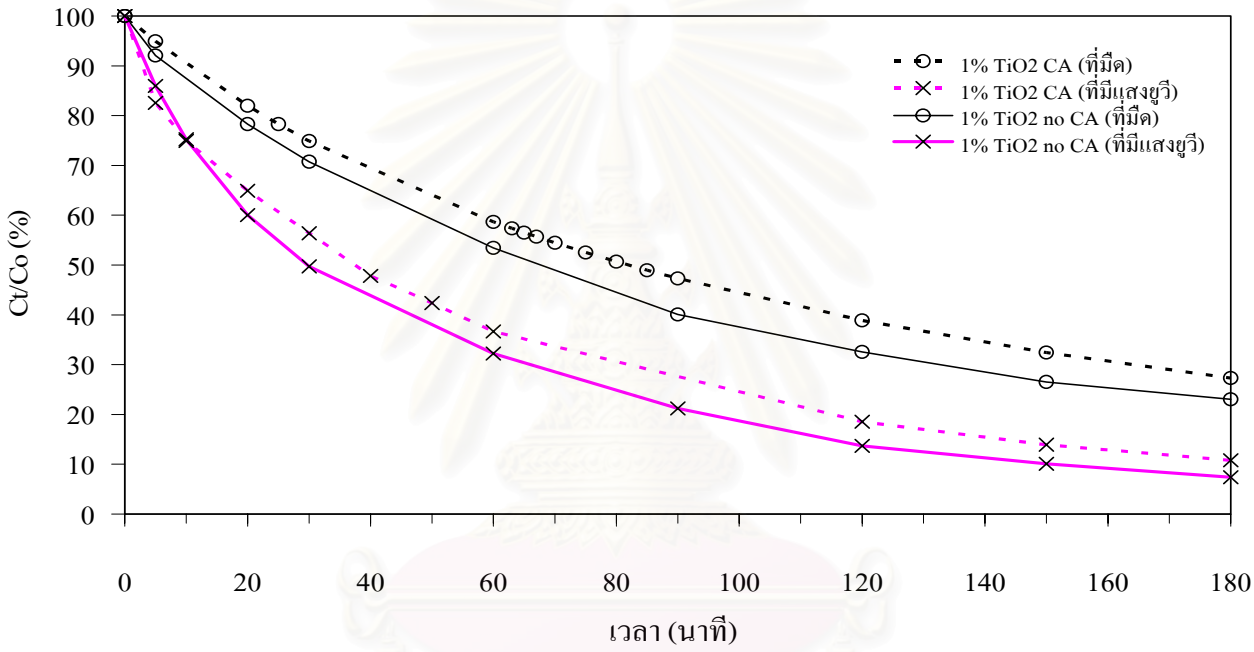
(ก)

(ข)

รูปที่ 4.7 ผลของการกำจัดสีย้อม RR 120 ในที่มีแสงยูวีต่อเวลา เมื่อใช้ฟิล์มไคโตซานที่มีสารตัวเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ (ก) ฟิล์มที่ไม่เชื่อมขวาง และ (ข) ฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก

4.2.3 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดสีย้อมของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในสภาพที่มีแสงยูวีและที่มืด

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.2.1 และ 4.2.2 จะทำการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดสีย้อมของฟิล์มไคโตซานชนิดที่ไม่เชื่อมขวางและเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก 1.12 มิลลิโมลาร์ ที่มีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานมาทำการทดลอง เนื่องจากฟิล์มดังกล่าวสามารถลดสีย้อมลงได้มากที่สุด ศึกษาผลของการฉายแสงยูวีและที่มืด ในการกำจัดสีย้อม RR 120 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าพีเอช 9



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสีย้อม RR 120 ที่ลดลงต่อเวลา เมื่อใช้ฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน

จากรูปที่ 4.8 พบว่าฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานและไม่เชื่อมขวาง จะมีความสามารถในการกำจัดสีย้อมได้ดีกว่าฟิล์มชนิดที่มีการเชื่อมขวางในทุก ๆ ช่วงเวลาที่ทดลอง ทั้งสภาวะที่มีแสงยูวีและในที่มืด โดยร้อยละการลดลงของสีย้อมเมื่อใช้ฟิล์มที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวางเป็น 77 ในสภาวะที่มืด และร้อยละ 92.6 ในที่มีการฉายแสงยูวี ที่เวลาการทดลอง 180 นาที ส่วนฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ และมีการเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก พบว่าที่เวลา 180 นาที ปริมาณสีย้อมที่ลดลงวัดได้ร้อยละ 72.7 ในสภาวะที่มืด และร้อยละ 89.2 ในที่มีการฉายแสงยูวี เนื่องจากการเชื่อมขวางจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งหมู่อะมิโนของไคโตซานซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกับที่สีย้อมจะเข้าไปทำปฏิกิริยา เมื่อจำนวนหมู่อะมิโนที่เหลือบนสายโซ่ไคโตซานมีน้อยลงสีย้อม

จึงเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่อะมิโนได้น้อย ส่งผลให้ฟิล์มที่มีการเชื่อมขวางมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีได้น้อยเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดสีย้อมของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ในที่มืดและที่มีแสงยูวี ทำการฉายแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นช่วง 350-400 นาโนเมตร พบว่าในสภาวะที่มีแสงยูวีฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ จะมีความสามารถในการกำจัดสีย้อมได้สูงกว่าในที่มืด โดยร้อยละของการกำจัดสีย้อมของฟิล์มที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง วัดปริมาณสีย้อมที่ลดลงได้ร้อยละ 92.6 และฟิล์มที่ผ่านการเชื่อมขวางวัดได้ร้อยละ 89.2 ซึ่งมีค่าสอดคล้องกับการทดลองในที่มืด ทั้งนี้กระบวนการลดสีที่เกิดขึ้นจะสามารถเกิดได้สองกลไก คือ กระบวนการดูดซับทางเคมีและกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส ความแตกต่างระหว่างปริมาณสีย้อมที่ลดลงจากการทดลองในที่มีแสงยูวีกับในที่มืดบ่งบอกถึงความสามารถในการกำจัดสีด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส สัดส่วนของการลดลงของสีย้อมสามารถคำนวณได้จากผลต่างของพื้นที่เหนือเส้นกราฟในรูปที่ 4.8 ระหว่างเส้นกราฟที่ได้จากผลการทดลองในที่มีแสงยูวีกับเส้นกราฟที่ได้จากผลการทดลองในที่มืด โดยพื้นที่ที่วัดได้ในแต่ละสภาวะแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 พื้นที่แสดงการกำจัดสีย้อม (%-นาที) ระหว่างเวลา 0 ถึง 180 นาทีของฟิล์มไคโตซาน

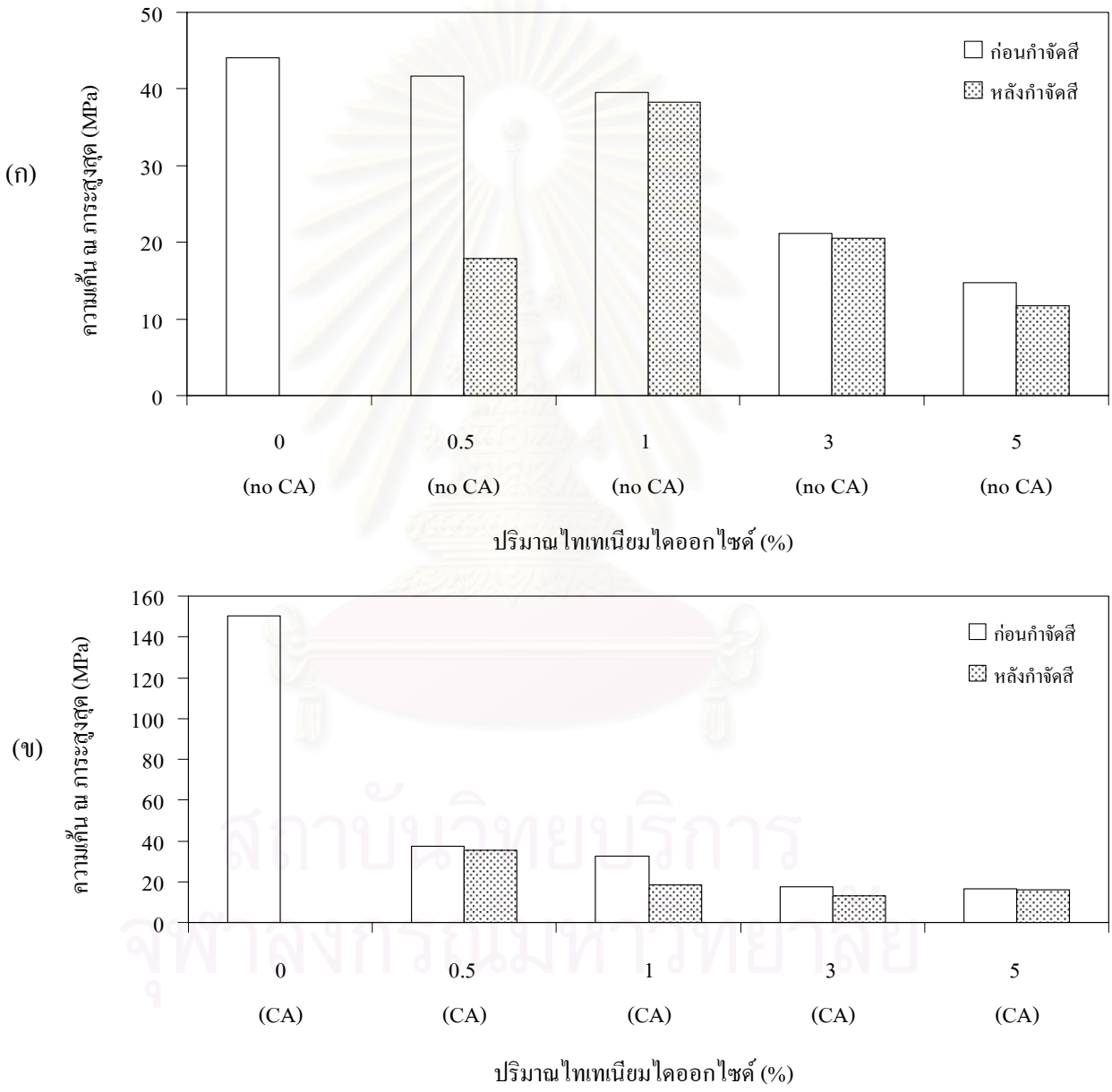
ฟิล์มไคโตซาน	ที่มืด (1)	ที่มีแสงยูวี (2)	ผลต่างพื้นที่ (2) – (1)
ไม่เชื่อมขวาง	9,512.3	12,734.5	3,222.2
เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก	8,561.0	11,963.9	3,402.9

ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ คือ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน

กลไกการกำจัดสีย้อมในที่มีแสงยูวีเป็นการรวมกลไกสองกลไก ได้แก่ กลไกการดูดซับ และกลไกโฟโตแคทาลิซิส ซึ่งการกำจัดสีย้อมด้วยกลไกการดูดซับจะพิจารณาจากพื้นที่เหนือเส้นกราฟที่ทำการทดลองในที่มืด โดยฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เชื่อมขวางมีค่า 9,512.3 และฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เชื่อมขวางมีค่า 8,561.0 จะพบว่าฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวางสามารถกำจัดสีย้อมได้ดีกว่าฟิล์มที่มีการเชื่อมขวาง เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน $–NH_2$ และ –OH ที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางมีมากกว่าฟิล์มชนิดที่ทำการเชื่อมขวาง สำหรับการกำจัดสีย้อมด้วยกลไกโฟโตแคทาลิซิส จะพิจารณาผลต่างของพื้นที่เหนือเส้นกราฟที่ทำการทดลองในที่มีแสงยูวีและในที่มืด โดยผลต่างพื้นที่ของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เชื่อมขวางมีค่า 3,222.2 และฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เชื่อมขวางมีค่า 3,402.9 จะเห็นว่ากลไกการกำจัดสีย้อมส่วนใหญ่เป็นกลไกการดูดซับ

4.2.4 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มไคโตซาน

ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์ม ไคโตซานที่มีเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ กัน คือ 0 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก 1.12 มิลลิโมลาร์ (CA) และไม่เชื่อมขวาง (no CA) และฟิล์มก่อนการกำจัดสีย้อมและหลังการกำจัดสีย้อม แสดงดังรูปที่ 4.9



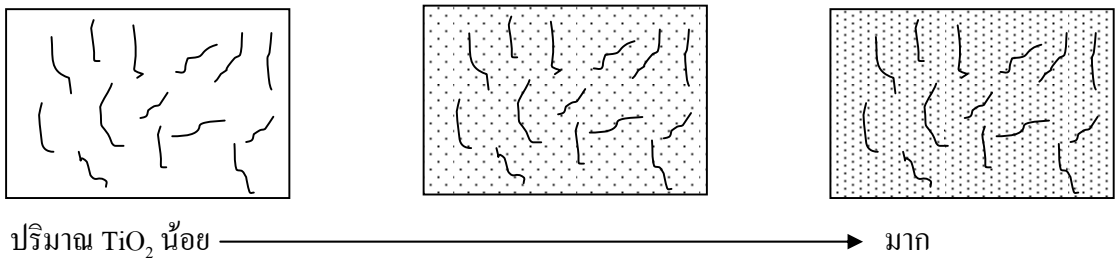
รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มไคโตซาน (ก) ฟิล์มที่ไม่เชื่อมขวาง และ (ข) ฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

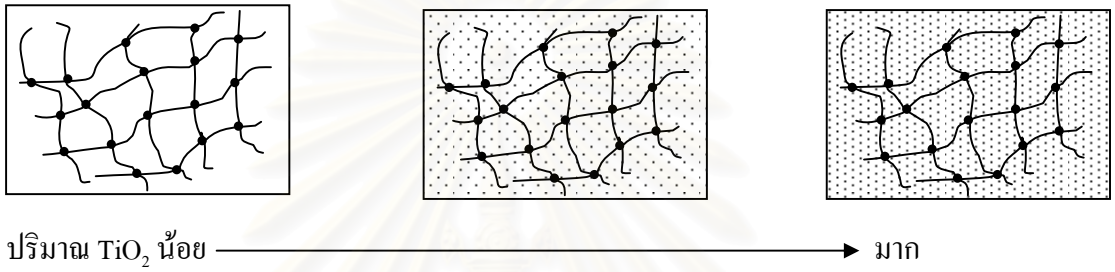
จากรูปที่ 4.9 (ก) พบว่าฟิล์มไคโตซานที่ไม่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ จะวัดความเค้น ณ ภาระสูงสุดได้มากที่สุดที่ 44.1 MPa และฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง เมื่อมีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน พบว่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มมีค่าลดลง เมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อนำฟิล์มไคโตซานที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานไปบำบัดสีย้อมโดยแช่ในน้ำสีย้อมนาน 180 นาที พบว่ามีค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดลดลงเป็น 17.9 MPa เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ซึ่งมีค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดเป็น 41.7 MPa แต่ฟิล์มที่มีการเติมไทเทเนียมเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน พบว่าหลังการนำฟิล์มไปกำจัดสีย้อมแล้วค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อย โดยวัดได้ 38.3 20.5 และ 11.7 MPa ตามลำดับ เมื่อเทียบกับค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มก่อนใช้งานที่วัดได้ 39.5 21.2 และ 14.8 MPa ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.9 (ข) ฟิล์มไคโตซานที่เติมไทเทเนียมเนียมไดออกไซด์ต่าง ๆ กันและเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก พบว่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อปริมาณไทเทเนียมเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ในทำนองเดียวกับฟิล์มที่ไม่เชื่อมขวาง อาจกล่าวได้ว่าอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมเข้าไปในฟิล์มไคโตซาน จะกระจายตัวเข้าไปแทรกในวัฏภาคของไคโตซาน ทำให้ฟิล์มมีการแยกเป็น 2 วัฏภาค ทั้งวัฏภาคของแข็งของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่และวัฏภาคของไคโตซาน วัฏภาคของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของไทเทเนียมเนียมไดออกไซด์มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.10 Connor *et al.* (1999) พบว่าที่ผิวหน้าของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอะนาเทส (001) จะมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ กับวัฏภาคของไคโตซานเป็นพันธะไฮโดรเจนซึ่งมีค่าอ่อนกว่าแรงภายในระหว่างหน่วยซ้ำของไคโตซานซึ่งเป็นพันธะโคเวเลนซ์และการยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ของไคโตซานกับไคโตซานเองซึ่งเป็นพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มลดลง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)

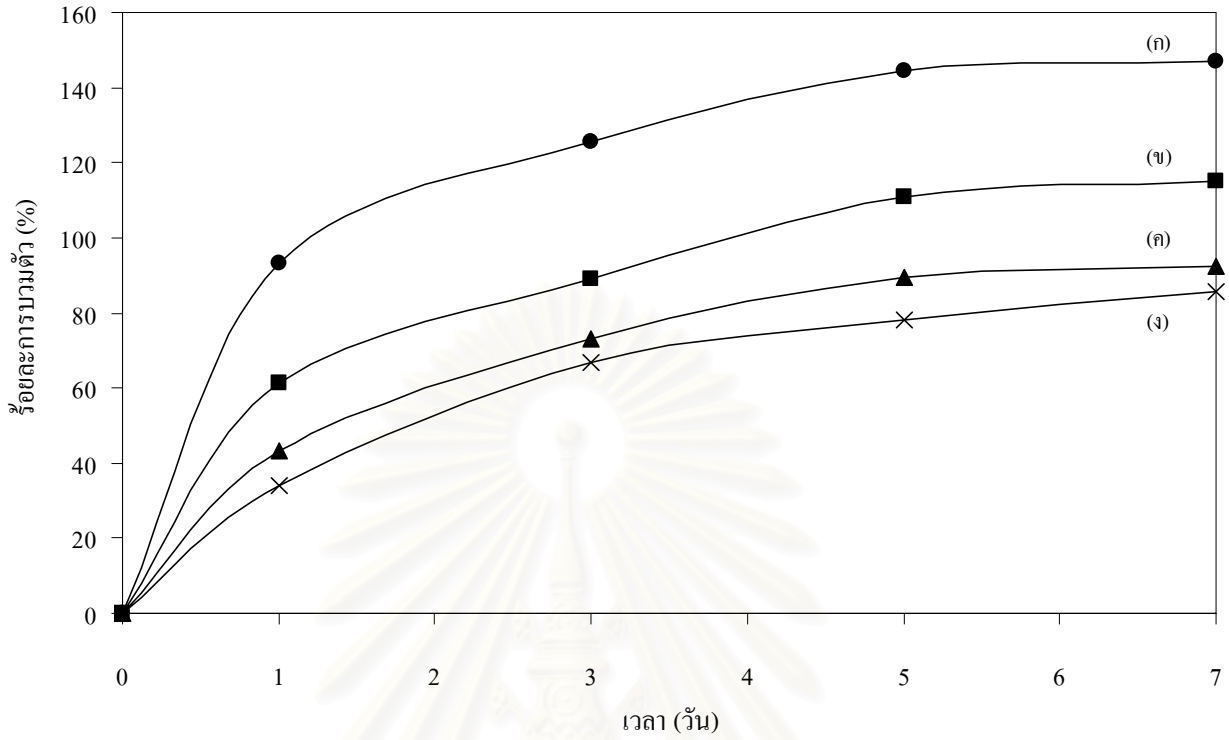


(ข)

รูปที่ 4.10 ผลของการเติมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในฟิล์มไคโตซาน (ก) ฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง และ (ข) ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวาง เมื่อ (•) เป็นจุดที่เกิดการเชื่อมขวาง

4.2.5 ผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการบวมตัวของฟิล์ม

ความสามารถในการบวมตัวของฟิล์ม (swelling) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถในการที่โมเลกุลของน้ำหรือสารละลายจะเข้าไปล้อมรอบสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งฟิล์มที่มีร้อยละการบวมตัวต่ำจะมีความแข็งแรงของฟิล์มในสารละลายสูง ค่าร้อยละการบวมตัวของฟิล์มไคโตซานที่ไม่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ทั้งที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก ความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ และไม่เชื่อมขวางโดยแช่ในน้ำกลั่นเป็นระยะเวลา 0 1 3 5 และ 7 วัน แสดงได้ดังรูปที่ 4.11



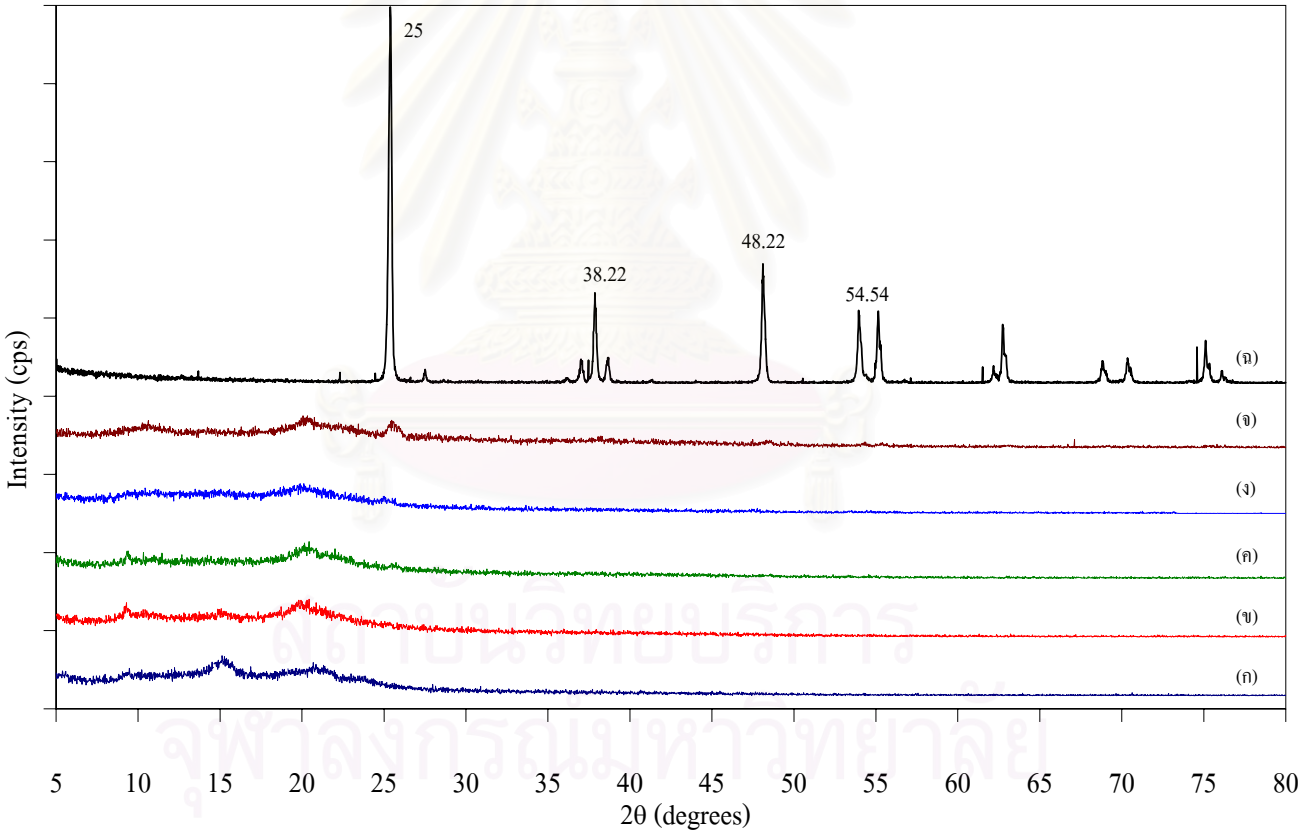
รูปที่ 4.11 ร้อยละการบวมตัวของฟิล์มที่เวลา 0 1 3 5 และ 7 วัน (ก) ฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวาง (ข) ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก (ค) ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เชื่อมขวาง และ (ง) ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก

จากรูปที่ 4.11 การบวมตัวของฟิล์มไคโตซานในน้ำกลั่น จะเริ่มเข้าสู่สมดุลเมื่อทำการแช่ฟิล์มในน้ำกลั่นเป็นเวลาอย่างน้อย 5 วัน ฟิล์มไคโตซานที่ไม่เชื่อมขวางจะมีอัตราการบวมตัวสูงสุด ที่เวลาในการทดลอง 7 วัน วัดค่าการบวมตัวได้ 147.1 % ขณะที่ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกจะมีระดับการบวมตัวของฟิล์มต่ำกว่าฟิล์มไคโตซานที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง เนื่องจากสารเชื่อมขวางกรดซิตริกทำให้เกิดโครงร่างแหขึ้นซึ่งจะจำกัดการเคลื่อนไหว และการขยายตัวของสายโซ่โมเลกุลไคโตซานในโครงข่าย เมื่อโมเลกุลของน้ำเข้าไปล้อมรอบก็จะทำให้พอลิเมอร์ไม่สามารถขยายตัวออกมากเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง ส่วนฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีร้อยละการบวมตัวของฟิล์มต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ทุกกรณี แสดงว่าฟิล์มที่ผ่านการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการเสียรูปน้อยกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน พบว่ามีร้อยละการบวมตัวของฟิล์มที่ผ่านการเชื่อมขวางและไม่ผ่านการเชื่อมขวางมีค่า 85.6 และ 92.4 ตามลำดับ ฟิล์มที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก มีระดับการบวมตัวในน้ำน้อยกว่า อย่างไรก็ตามค่าที่ได้มีความแตกต่าง

กันเล็กน้อย จึงได้เลือกใช้ฟิล์มไคโตซานชนิดที่ไม่มีการเชื่อมขวาง และเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน เนื่องจากในการทดลองพบว่า ฟิล์มดังกล่าวมีความสามารถในการกำจัดสีย้อมชนิด RR 120 ได้ดี มีค่าร้อยละการลดลงของสีย้อมสูงที่สุด และวัดค่าความเค้น ณ ภาระสูงสุดมีค่าสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ก)

4.2.6 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางผลึกในฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction, XRD)

นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ กันได้แก่ 0 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน มาศึกษาลักษณะโครงสร้างทางผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12

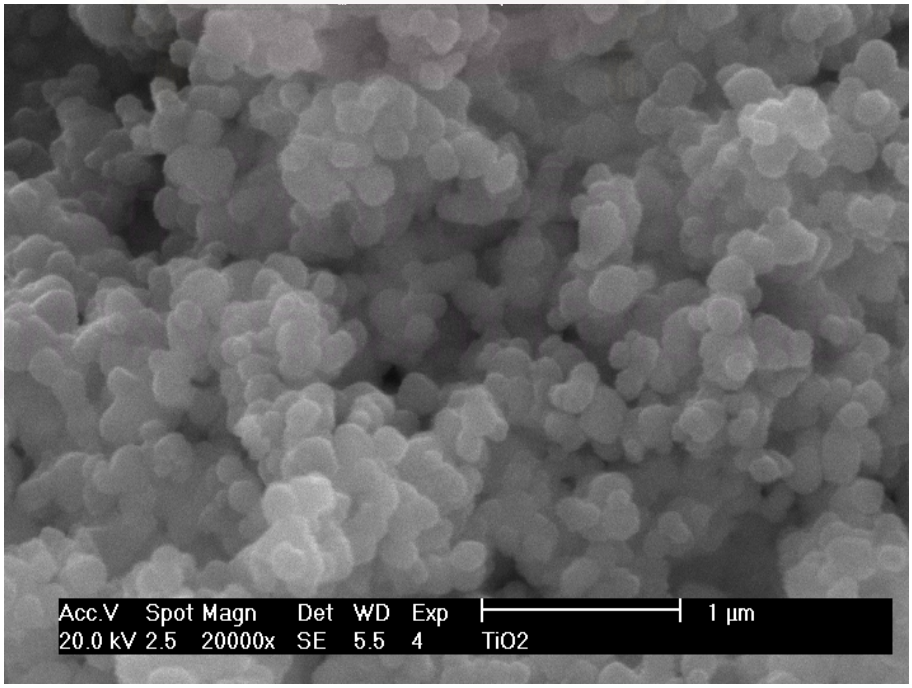


รูปที่ 4.12 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) ฟิล์มไคโตซาน (ข) ฟิล์มไคโตซาน–TiO_2 0.5 wt% (ค) ฟิล์มไคโตซาน–TiO_2 1 wt% (ง) ฟิล์มไคโตซาน–TiO_2 3 wt% (จ) ฟิล์มไคโตซาน–TiO_2 5 wt% และ (ฉ) ผง TiO_2 ชนิดอะนาเทส

จากการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ และไม่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตเมทรี พบว่า อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอะนาเทสจะแสดงลักษณะผลึกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° 38.22° 48.22° และ 54.54° ตำแหน่งดังกล่าวมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Zainal *et al.* (2005) ซึ่งวัดมุม 2θ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เป็น 25.28 ° 37.80 ° และ 48.05 ° และลักษณะผลึกของไคโตซานจะพบที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 9.39 ° 15.43 ° และ 20.63 ° เมื่อทำการเติมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในไคโตซานที่ปริมาณต่าง ๆ กันตั้งแต่ 0.5 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานตามลำดับ พบว่าความเข้มของพีกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 15.43° มีค่าลดลง และปรากฏลักษณะผลึกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° ซึ่งเป็นตำแหน่ง 2θ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอะนาเทส ความเข้มของพีกสำหรับผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นในขณะที่ความเข้มของพีกสำหรับผลึกไคโตซานลดลงเมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นแสดงว่าการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์จะเข้าไปกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของไคโตซาน และรบกวนความเป็นผลึกที่เป็นของไคโตซาน

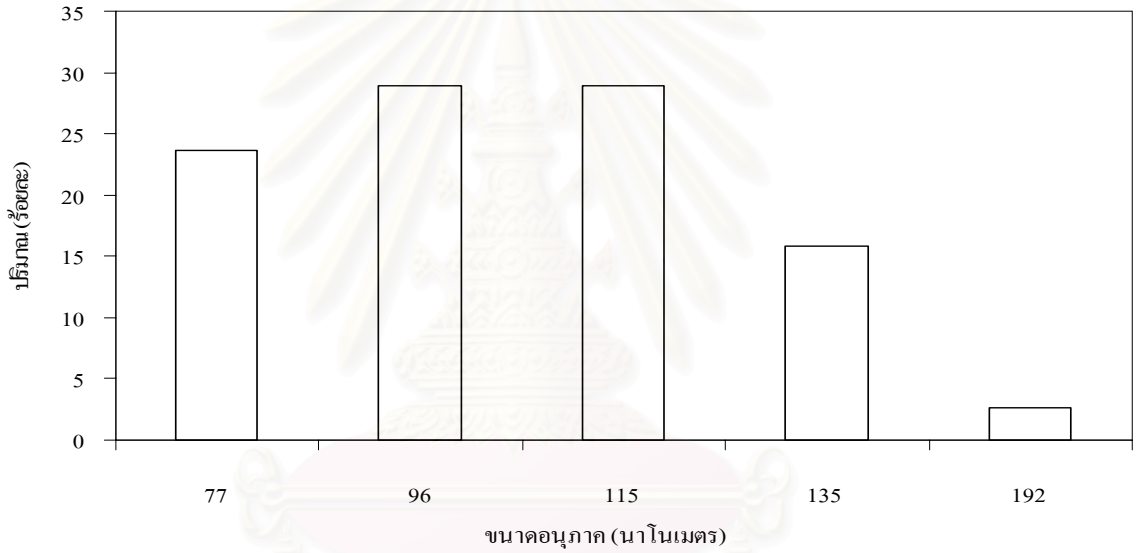
4.2.7 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานภายนอกของฟิล์ม ด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (Scanning Electron Microscopy, SEM)

นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว มาทำการคัดขนาดโดยการร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 mesh แล้วอบเพื่อกำจัดความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ศึกษาลักษณะสัณฐานภายนอกด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโกปี



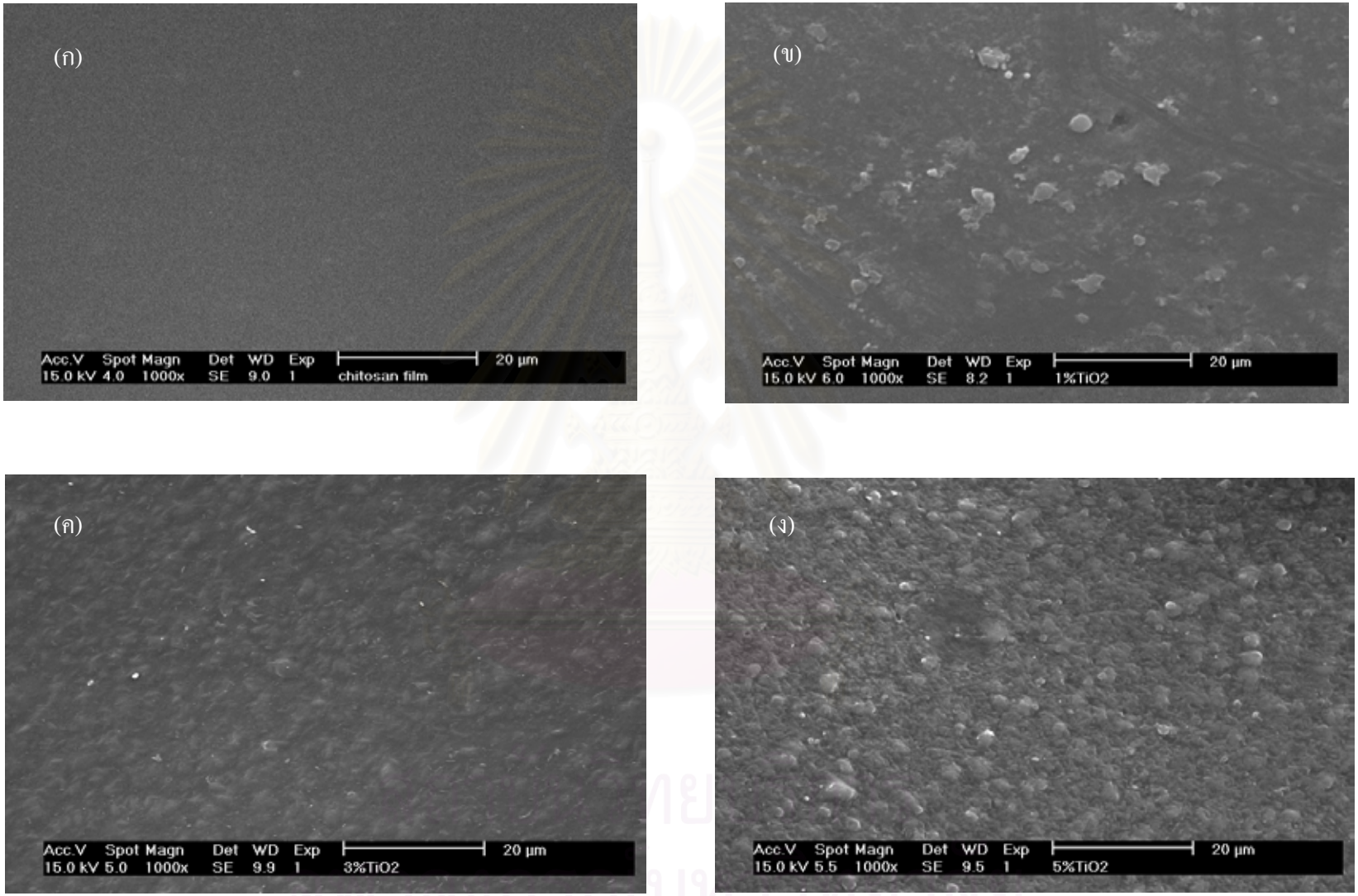
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะสัณฐานภายนอกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

จากรูปที่ 4.13 จะพบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนใหญ่มีลักษณะกลมมนมีความรีเล็กน้อยไม่ค่อยพบอนุภาคที่มีลักษณะเหลี่ยม แสดงว่าอนุภาคส่วนมากเป็นผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอะนาเทสและส่วนน้อยเป็นชนิดรูไทล์ อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เกาะกันเป็นก้อนทำการวัดขนาด และการกระจายตัวของอนุภาคจากภาพถ่าย SEM พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้จะมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 105.8 นาโนเมตร ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน 15.89 นาโนเมตร (%CV = 15.02%) ดังรูปที่ 4.14 ขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่คำนวณได้น้อยกว่าขนาดอนุภาคที่ทางบริษัท เดอะซันเคมิคอล จำกัด ประเทศไทย ระบุไว้ เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนนำมาทดลอง ได้นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์มาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 mesh และอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์

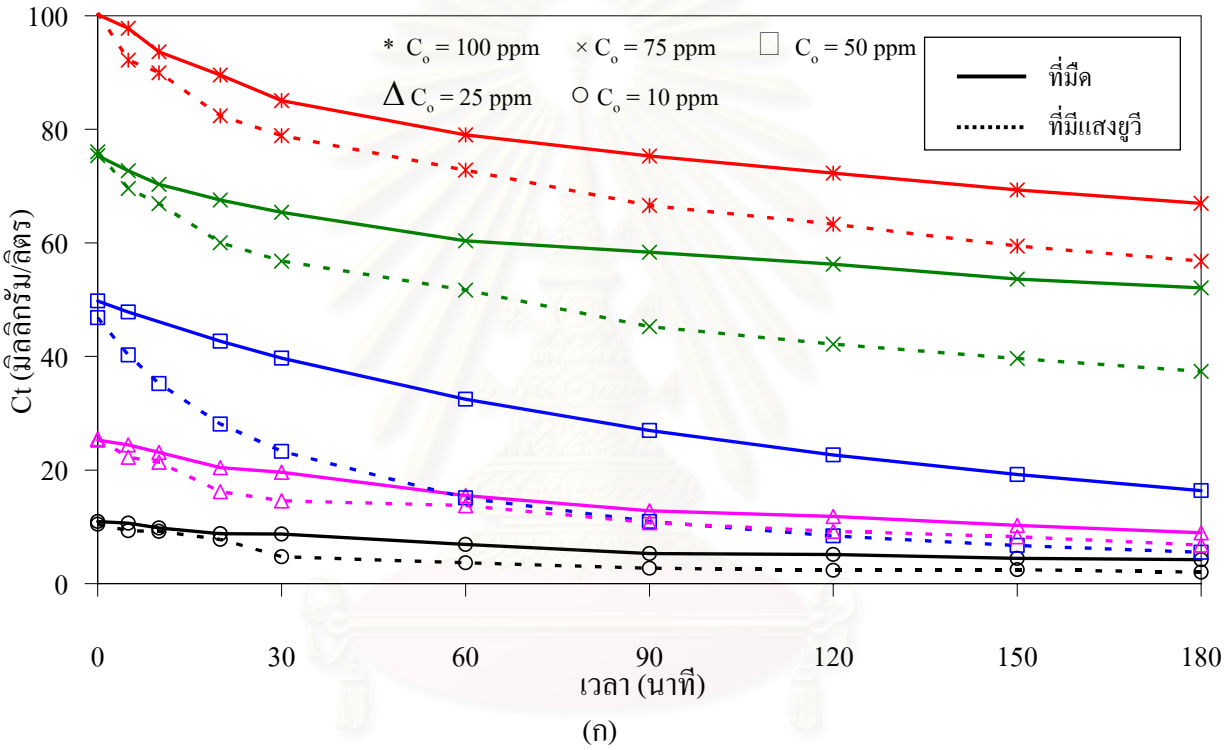
ศึกษาสัณฐานภายนอกของฟิล์มไคโตซานที่เติมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณ 1 3 และ 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะกระจายตัวที่ผิวของฟิล์ม โดยฟิล์มไคโตซานที่ไม่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ จะมีผิวเรียบ สม่ำเสมอ ดังรูปที่ 4.15 (ก) ฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน พบว่าฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้น พบรอยตื้น ๆ กระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณ ดังรูปที่ 4.15 (ข) เมื่อเพิ่มปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 3 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน จะพบว่าฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้น พบกลุ่มก้อนของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีขนาดระดับไมโครเมตร กระจายตัวอยู่บริเวณผิวฟิล์ม ดังรูปที่ 4.15 (ค) และเมื่อเพิ่มปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 5 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน จะพบว่าผิวฟิล์มขรุขระมากขึ้น การกระจายตัวของกลุ่มก้อนไทเทเนียมไดออกไซด์ จะเกิดในบริเวณกว้าง ดังรูปที่ 4.15 (ง)



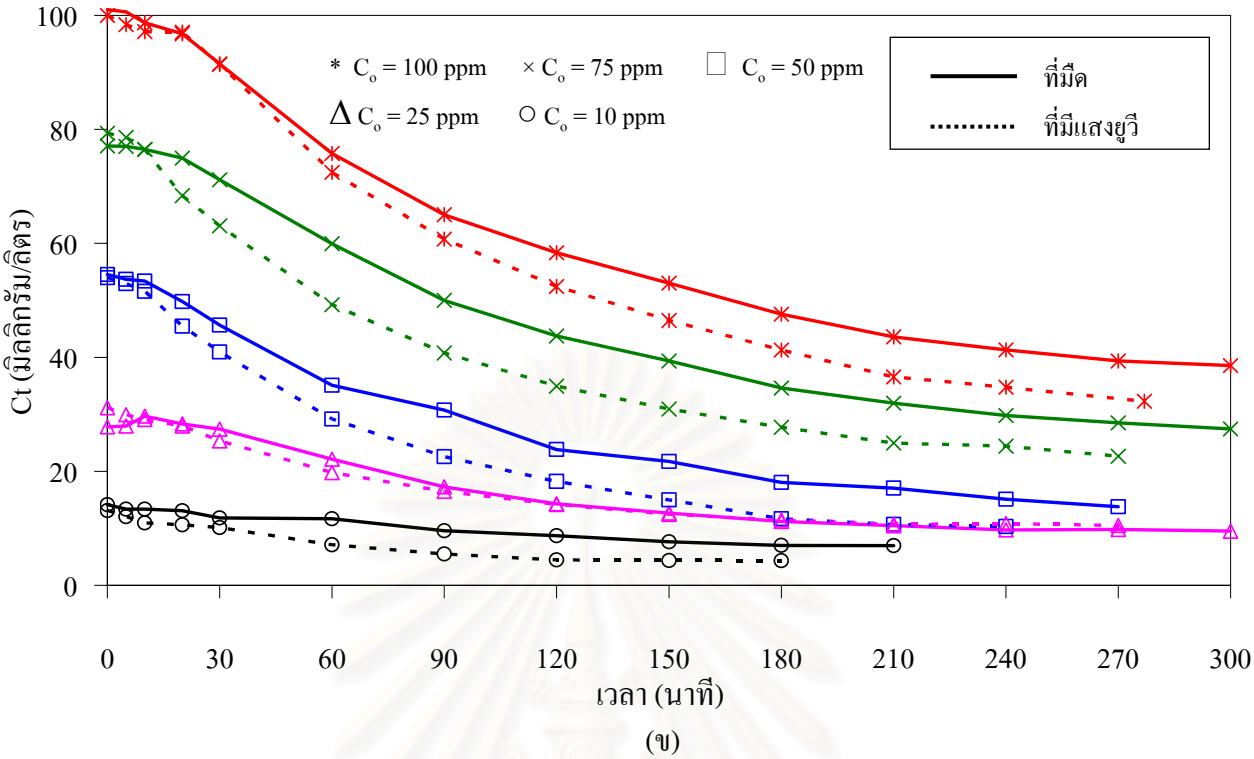
รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานภายนอกของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ (ก) ฟิล์มไคโตซาน (ข) ฟิล์มไคโตซาน–TiO_2 1 wt% (ค) ฟิล์มไคโตซาน–TiO_2 3 wt% และ (ง) ฟิล์มไคโตซาน–TiO_2 5 wt%

4.3 ผลของความเข้มข้นของสีย้อมต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในสภาพที่มีแสงยูวีและที่มืด

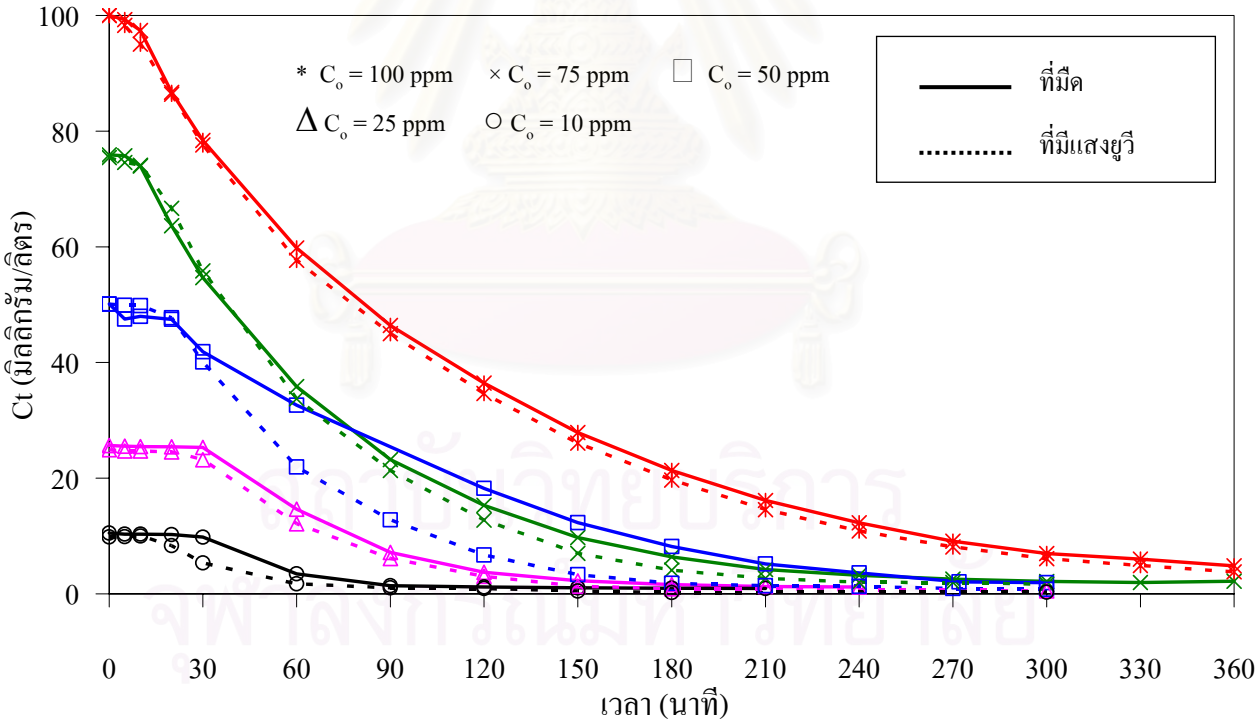
รูปที่ 4.16 แสดงผลของความสามารถของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน และไม่เชื่อมขวาง ในการกำจัดสีย้อม RR 120 RY 17 และ RB 220 ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้นได้แก่ 10 25 50 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าพีเอชของสารละลายเป็น 9 ทำการทดลองในสภาวะที่มืดและที่มีแสงยูวี และตารางที่ 4.4 แสดงพื้นที่เหนือกราฟของรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ความสามารถของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการกำจัดสีย้อมที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ (ก) สี RR 120 (ข) สี RY 17 และ (ค) สี RB 220



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.16 (ต่อ) ความสามารถของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการกำจัดสีย้อมที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ (ก) สี RR 120 (ข) สี RY 17 และ (ค) สี RB 220

ตารางที่ 4.4 พื้นที่เหนือกราฟของการบำบัดสีย้อมความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ ในที่มืดและที่มีแสงยูวี

(ก) สี RR 120

ความเข้มข้นเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ที่มืด (1)	ที่มีแสงยูวี (2)	ผลต่างพื้นที่ (2) – (1)	%adsorption	%photo.
10	7,646.2	11,498.9	3,852.6	66.50	33.50
25	7,704.3	9,572.8	1,868.5	80.48	19.52
50	9,512.3	12,734.5	3,222.2	74.70	25.30
75	3,796.7	6,561.2	2,764.5	57.87	42.13
100	4,108.1	5,559.9	1,451.8	73.89	26.11
			เฉลี่ย	70.69	29.31

(ข) สี RY 17

ความเข้มข้นเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ที่มืด (1)	ที่มีแสงยูวี (2)	ผลต่างพื้นที่ (2) – (1)	%adsorption	%photo.
10	5,244	8,912	3,668	58.84	41.16
25	11,445	13,312	1,866	85.98	14.02
50	11,457	13,936	2,479	82.21	17.79
75	10,872	13,841	2,969	78.55	21.45
100	10,745	12,370	1,625	86.86	13.14
			เฉลี่ย	78.49	21.51

(ค) สี RB 220

ความเข้มข้นเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ที่มืด (1)	ที่มีแสงยูวี (2)	ผลต่างพื้นที่ (2) – (1)	%adsorption	%photo.
10	11,518	13,260	1,742	86.86	13.14
25	10,202	10,891	689	93.67	6.33
50	19,434	22,921	3,487	84.79	15.21
75	22,231	22,721	490	97.85	2.15
100	24,745	25,249	504	98.00	2.00
			เฉลี่ย	92.23	7.77

หมายเหตุ

- %adsorption = ร้อยละการเกิดกระบวนการดูดซับ (%adsorption process)
- %photo. = ร้อยละการเกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส (%photocatalysis process)

จากผลการทดลองพบว่า การบำบัดสีย้อมในที่มีแสงยูวีโดยใช้ฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าการทดลองในที่มืด โดยปริมาณสีย้อมจะถูกกำจัดได้มากกว่าในทุก ๆ ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น แสดงว่าในสภาวะที่มีแสงยูวีจะทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิซิสบริเวณผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้โมเลกุลสีย้อมสลายตัว และเมื่อทำการคำนวณเพื่อเปรียบเทียบกระบวนการที่เกิดระหว่างการบำบัดสีย้อม โดยการหาค่าพื้นที่เหนือกราฟ (หน่วย %-นาที) เช่นเดียวกับหัวข้อ 4.2.3 จะได้ผลลัพธ์ดังตารางที่ 4.4 จากตารางที่ 4.4 (ก) พบว่าสี RR 120 มีผลต่างของพื้นที่เหนือกราฟในการกำจัดสีย้อมในที่มีแสงยูวีกับในที่มืดน้อยกว่าพื้นที่เหนือกราฟในการกำจัดสีย้อมในน้ำด้วยการใช้ฟิล์มผสมไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ทำการทดลองในที่มืด แสดงว่ากลไกในการกำจัดสีย้อมเกิดจากกลไกการดูดซับเป็นส่วนมาก โดยสีย้อม RR 120 มีร้อยละการดูดซับในสภาวะที่มีแสงยูวีคือ 57.9 66.5 73.9 74.7 และ 80.5 เมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นเป็น 75 10 100 50 และ 25 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

จากตารางที่ 4.4 (ข) พบว่า สี RY 17 มีร้อยละการดูดซับในสภาวะที่มีแสงยูวีคือ 58.8 78.6 82.2 86.0 และ 86.9 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10 75 50 25 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จากตารางที่ 4.4 (ค) สีย้อม RB 220 มีร้อยละการดูดซับในสภาวะที่มีแสงยูวีคือ 84.8 86.9 93.7 97.9 และ 98.0 เมื่อใช้สีย้อม RB 220 ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 10 25 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสัดส่วนของกลไกการดูดซับต่อกลไกโฟโตแคทาลิซิสโดยเฉลี่ยของการกำจัดสีย้อมทั้ง 3 ชนิด คือ สี RR 120 ร้อยละ 70.7 ต่อ 29.3 สี RY 17 ร้อยละ 78.5 ต่อ 21.5 และสี RB 220 ร้อยละ 92.2 ต่อ 7.8 จากผลการทดลองข้างต้นนี้สามารถวิเคราะห์ได้ว่ากลไกในการกำจัดสีย้อมทั้ง 3 ชนิด คือสี RR 120 RY 17 และ RB 220 ในทุกความเข้มข้นเริ่มต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้เกิดจากกลไกการดูดซับมากกว่ากลไกโฟโตแคทาลิซิส ดังนั้นจึงต้องศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายและในฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สภาวะสมดุล (sorption isotherm) ของการทดลองที่ทำในที่มืดโดยใช้แบบจำลองของแลงเมียร์ ดังแสดงในสมการ 2.23 โดยค่าคงที่ของแบบจำลองที่หาได้จากผลการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.5

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.5 พบว่าฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด (q_m) สำหรับสี RR 120 RY 17 และสี RB 220 คือ 46.82 427.1 และ 229.2 มิลลิกรัมสีต่อกรัมของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ โดยสี RR 120 ซึ่งมีค่า q_m น้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเนื่องจากสี RR 120 มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนกว่าสี RB 220 และสี RY 17 ตามลำดับดังรูปที่ 2.17 ทำให้โมเลกุลของสี RR 120 ใช้พื้นที่ในการดูดซับบนฟิล์มสูงกว่าโมเลกุลของสี RB 220 และ RY 17 ส่งผลให้ฟิล์มผสมไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถดูดซับสี RR 120 ได้น้อยที่สุด

สำหรับผลของความสามารถในการกำจัดสีย้อมของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกลไกโฟโตแคทาลิซิสร่วมกับกระบวนการดูดซับนั้นวิเคราะห์ได้โดยใช้แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood (L-H model) (Konstantinou และ Albanis, 2004) ดังสมการ 4.1

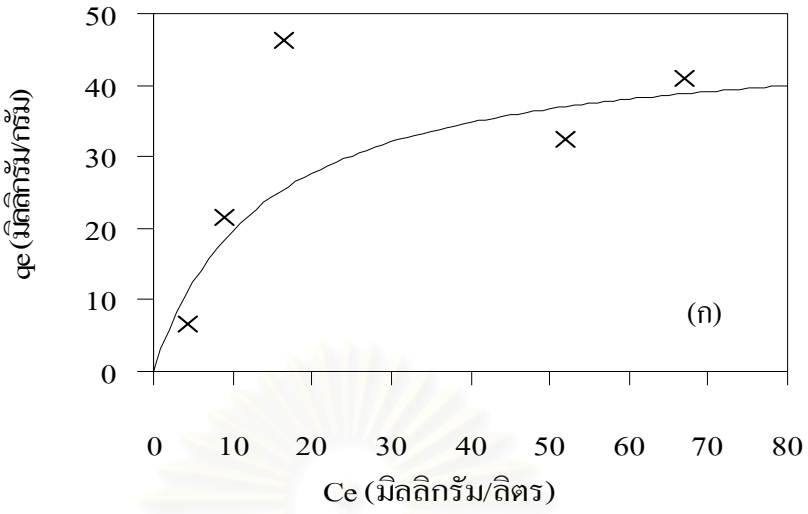
$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{r_{\max} bC}{1+bC} \tag{4.1}$$

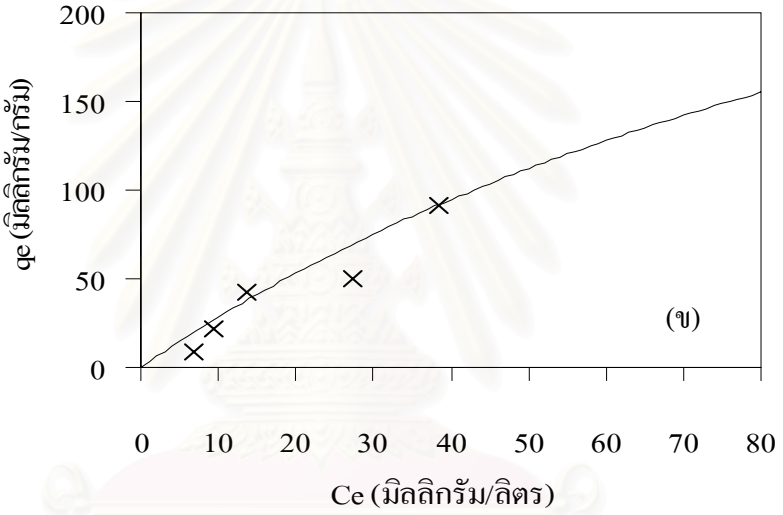
เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ 4.1 โดยใช้เงื่อนไขเริ่มต้นคือ $t = 0 \rightarrow C = C_o$ จะได้ สมการ 4.2 และ 4.3

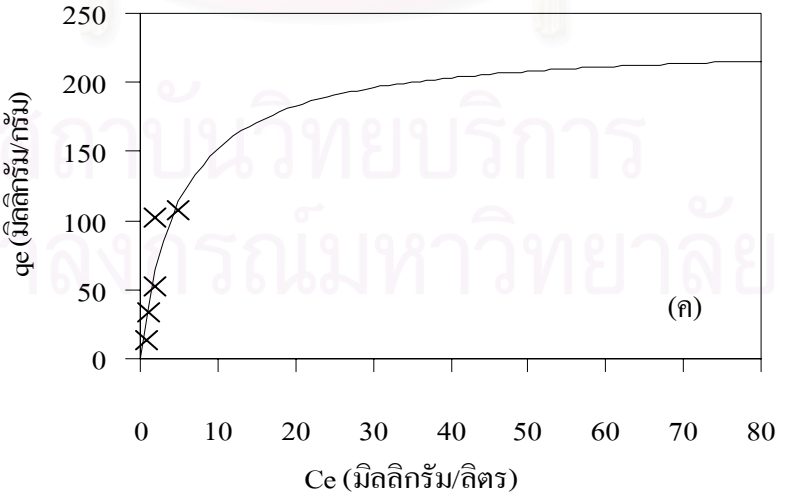
$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{1+bC}{r_{\max} bC} dC = -\int_o^t dt \tag{4.2}$$

$$(1/b)\ln(C_o/C_t) + (C_o - C_t) = r_{\max}\, t \tag{4.3}$$

โดยใช้ค่า Langmuir affinity constant (b) จากตารางที่ 4.5 และวาดกราฟระหว่าง $(1/b)\ln(C_o/C_t) + (C_o - C_t)$ กับ เวลา (t) จะได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ผ่านจุดกำเนิดโดยมีความชันของกราฟคือ $r_{\max}$ (ดังแสดงในภาคผนวกที่ ข) ซึ่งค่าดังกล่าวได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.6 ส่วนผลการทำนายด้วยแบบจำลอง L-H สำหรับการกำจัดสีย้อมในที่มีแสงยูวีแสดงไว้ในรูปที่ 4.18







รูปที่ 4.17 แบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์หลังผ่านการบำบัดสีย้อม
(ก) สี RR 120 (ข) สี RY 17 และ (ค) สี RB 220

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ของแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์

สีย้อม	q_m (มิลลิกรัม/กรัม)	b (ลิตร/มิลลิกรัม)	R^2
RR 120	46.82	0.072	0.877
RY 17	427.1	0.0071	0.982
RB 220	229.2	0.1969	0.673

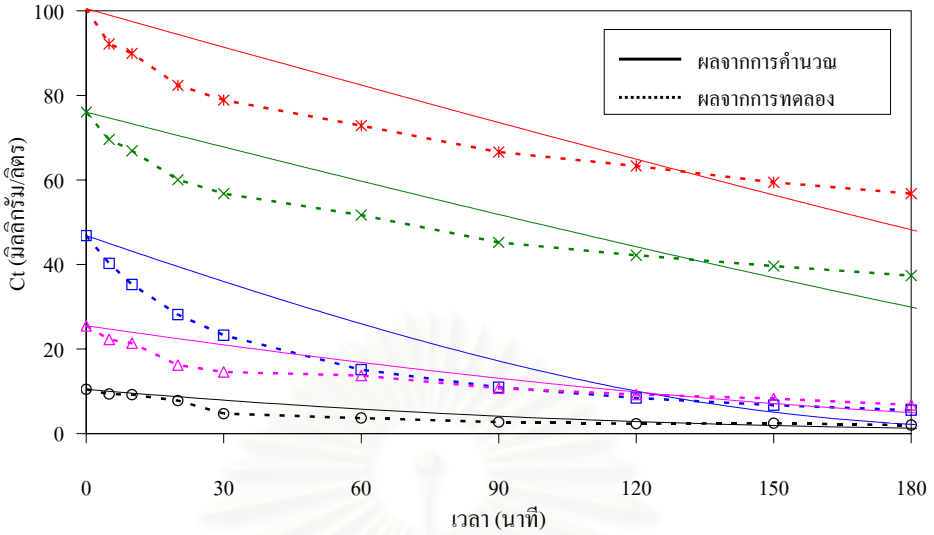
ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่ของแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นเริ่มต้น	สี RR 120		สี RY 17		สี RB 220	
(มิลลิกรัมต่อลิตร)	r_{max} (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)	R^2	r_{max} (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)	R^2	r_{max} (มิลลิกรัมต่อลิตรต่อนาที)	R^2
10	0.214	0.849	1.1250	0.9324	0.1323	0.7797
25	0.240	0.892	0.7974	0.9214	0.1953	0.8527
50	0.483	0.889	1.3462	0.9644	0.2986	0.8732
75	0.328	0.896	1.0244	0.9390	0.4003	0.8692
100	0.347	0.896	0.9693	0.9635	0.3913	0.9074

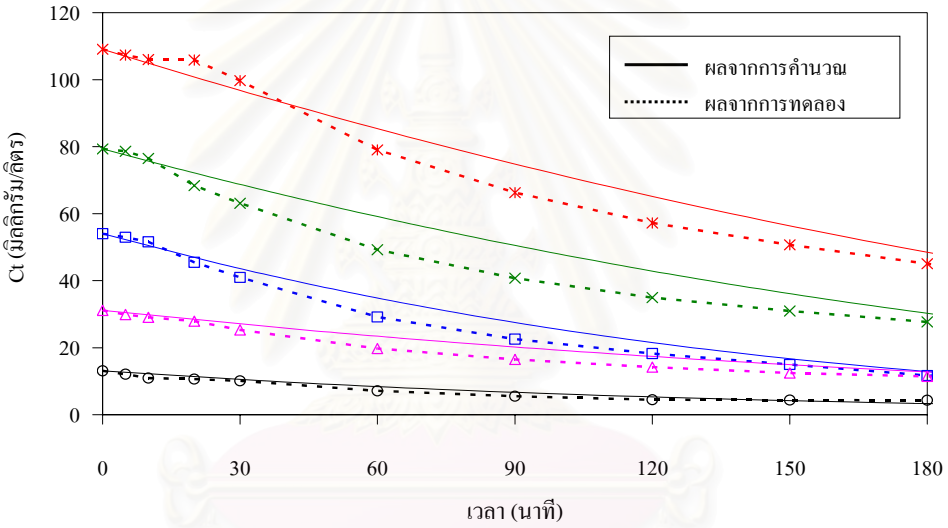
จากตารางที่ 4.6 พบว่าค่า r_{max} ที่คำนวณได้จากสี RR 120 และสี RY 17 ไม่แสดงแนวโน้มที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นในขณะที่ค่า r_{max} ที่คำนวณได้จากสี RB 220 มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้นเพิ่มขึ้นในช่วง 10 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร อย่างไรก็ตามค่า r_{max} ที่คำนวณได้จากสี RY 17 มีค่ามากที่สุดในขณะที่สี RR 120 และสี RB 220 มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าสี RY 17 มีอัตราการลดลงของสีย้อมในช่วงเริ่มต้นการทดลองมากที่สุด ทั้งนี้อาจเนื่องจากสี RY 17 มีขนาดโมเลกุลเล็กที่สุดเมื่อเทียบกับสีอื่นๆ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

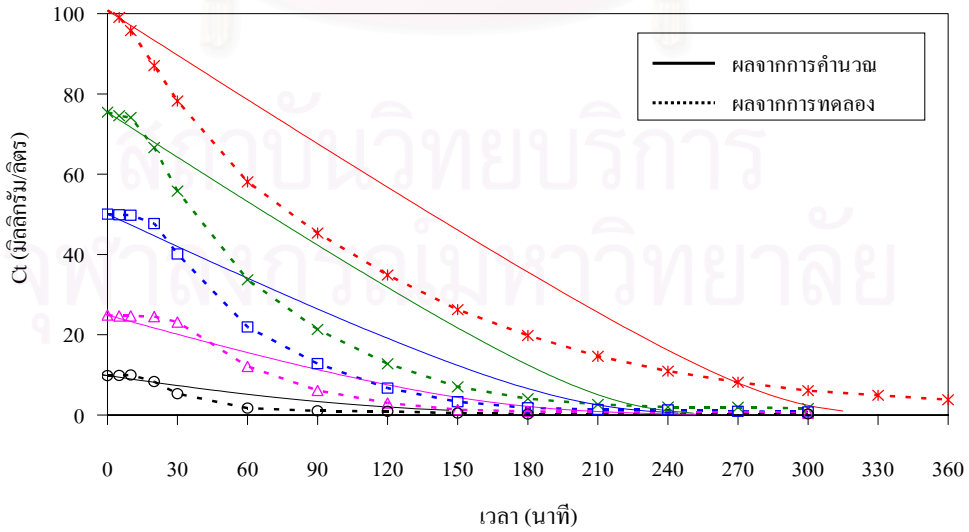
(ก)



(ข)



(ค)

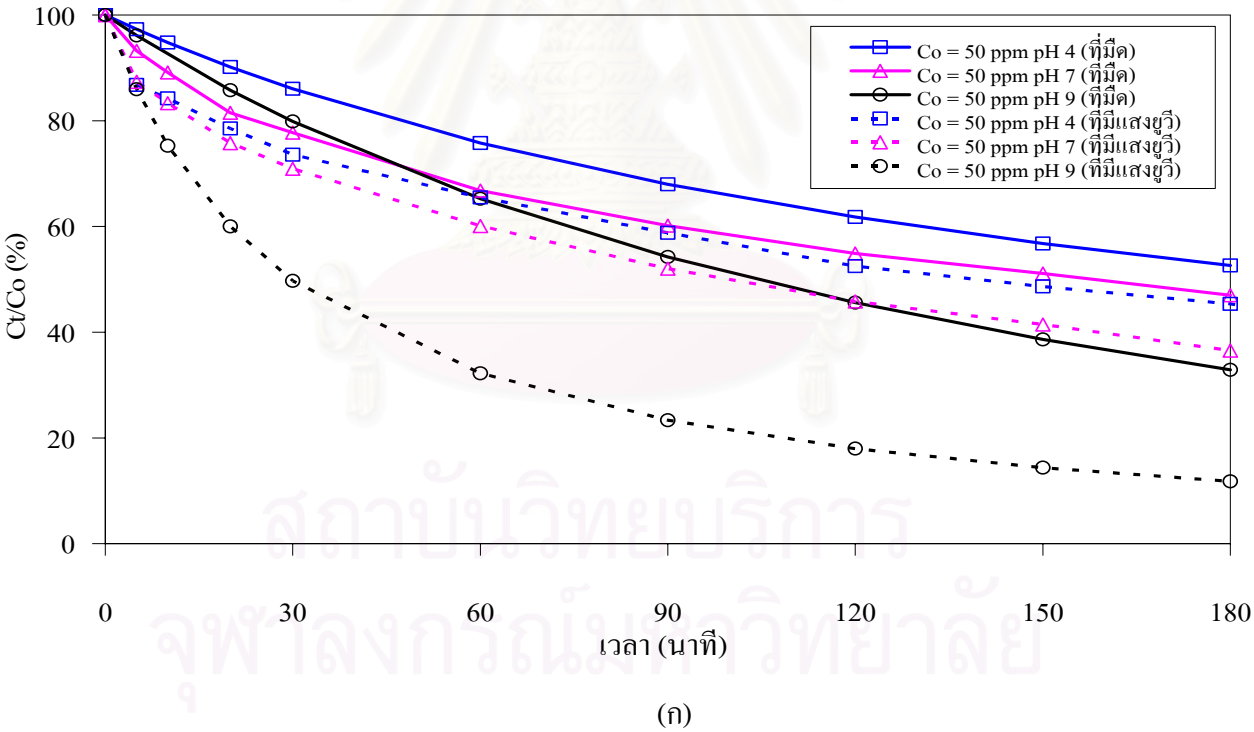


รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบผลการทดลองกับค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง (ก) สี RR 120 (ข) สี RY 17 และ (ค) สี RB 220

ทั้งนี้สมมุติฐานของแบบจำลองดังกล่าวคือ กลไกโฟโตแคทาลิซิส เกิดขึ้นที่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง แต่จากรูปที่ 4.18 พบว่าเส้นกราฟที่คำนวณได้ส่วนใหญ่จะคำนวณความสามารถในการกำจัดสีย้อมได้ต่ำกว่าการทดลองจริง แสดงว่าในการทดลองนี้กระบวนการโฟโตแคทาลิซิสไม่ได้เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้นแต่ยังเกิดขึ้นในสารละลายอีกด้วย และนอกจากนี้สีย้อมยังถูกดูดซับไว้บนฟิล์มไคโตซานด้วย จากเหตุผลดังกล่าวเส้นกราฟที่ได้จากการคำนวณความสามารถในการกำจัดสีย้อมจึงคำนวณได้ต่ำกว่าการทดลองจริง

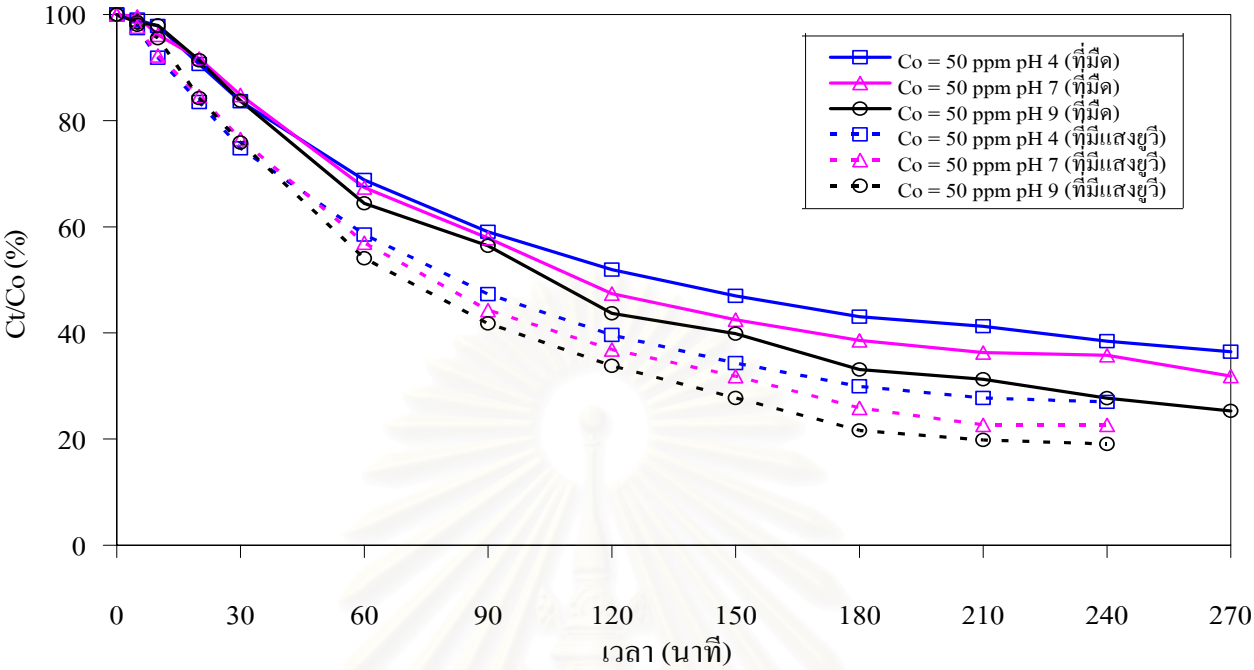
4.4 ผลของค่าพีเอชต่อการกำจัดน้ำเสียสีย้อมในสภาพที่มีแสงยูวีและที่มืด

ความสามารถของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน และไม่เชื่อมขวาง ในการกำจัดสีย้อม RR 120 RY 17 และ RB 220 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสีย้อมแต่ละชนิด 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าพีเอชของสารละลายเป็น 4 7 และ 9 แสดงไว้ในรูปที่ 4.19

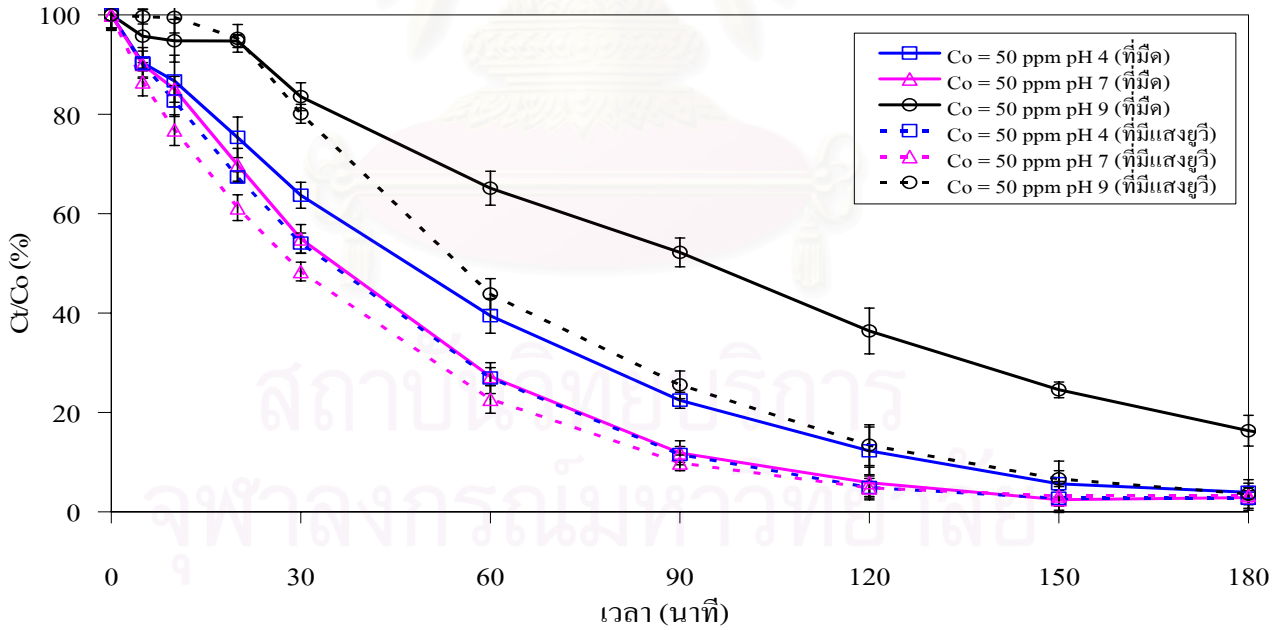


(ก)

รูปที่ 4.19 ความสามารถของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการกำจัดสีย้อมที่ค่าพีเอชต่าง ๆ (ก) สี RR 120 (ข) สี RY 17 และ (ค) สี RB 220



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.19 (ต่อ) ความสามารถของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการกำจัดสีย้อมที่ค่าพีเอชต่าง ๆ (ก) สี RR 120 (ข) สี RY 17 และ (ค) สี RB 220

จากรูปที่ 4.19 การทดลองที่ใช้ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีแสงยูวีจะสามารถลดสีย้อมได้ดีกว่าในที่มืดทุก ๆ ค่าพีเอช จากรูปที่ 4.19 (ก) และ 4.19 (ข) ประสิทธิภาพในการลดสี RR 120 และสี RY 17 สูงสุดเมื่อสารละลายสีย้อมมีค่าพีเอชเป็น 9 และลดลงในสารละลายที่มีค่าพีเอชเป็น 7 และ 4 ตามลำดับ สาเหตุดังกล่าวสามารถอธิบายได้เนื่องจากเมื่อเพิ่มค่าพีเอชขึ้นจะทำให้สีย้อมแตกตัวให้โปรตอนหลุดออกจากโครงสร้างสีย้อมมากขึ้น ส่งผลให้สีย้อมมีประจุลบมากขึ้น ในขณะที่ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีประจุบวกลดลงเล็กน้อยจึงส่งผลให้ความแตกต่างระหว่างประจุของสีย้อมและประจุบนผิวของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์มีมากที่ค่าพีเอชสูงๆ จึงทำให้มีการดึงดูดสีย้อมให้เข้ามาเกาะบนฟิล์มได้ง่ายขึ้น ทำให้เกิดกลไกการดูดซับและเกิดกลไกโฟโตแคทาลิซิส มากขึ้น สำหรับประสิทธิภาพของไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการลดสี RB 220 ดังรูปที่ 4.19 (ค) สูงสุดเมื่อสารละลายสีย้อมมีค่าพีเอชเป็น 7 และลดลงในสารละลายที่มีค่าพีเอชเป็น 4 และ 9 ตามลำดับ เนื่องจากสี RB 220 มีส่วนประกอบของทองแดง (Cu^{2+}) จึงทำให้ไคโตซานซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติในการสร้างพันธะเคมีกับโลหะทรานซิชันให้เป็นสารเชิงซ้อน หรือการเกิดคีเลต (chelation) (Juang *et al*., 1999) การเกิดปฏิกิริยาคีเลตกับ Cu^{2+} ทำให้ฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์มีความสามารถในการกำจัดสี RB 220 ได้ดีทั้งในที่มืดและที่มีแสงยูวี ซึ่งการคีเลตโลหะแทรนซิชันของไคโตซานจะเกิดผ่านการโคออร์ดิเนชัน (coordination) ของหมู่แอมีน (NH_2) บนไคโตซานเป็นหลักดังสมการ 4.4 และหมู่แอมีนของไคโตซานจะสามารถทำปฏิกิริยากับโปรตอน H^+ ดังสมการ 4.5

$$Cu^{2+} + RNH_2 \longleftrightarrow Cu(RNH_2)^{2+} \quad (4.4)$$

$$RNH_2 + H^+ \longleftrightarrow RNH_3^+ \quad (4.5)$$

ค่าคงที่ของการโปรโตเนต, K_p = 6.3 ที่พีเอชของสารละลาย 6.9 หมู่อะมิโนของไคโตซานจะถูกโปรโตเนตได้ประมาณ 20% (Muzzarelli, 1977) ปฏิกิริยาในสมการ 4.4 และ 4.5 จะเกิดขึ้นแข่งกันเมื่อพีเอชของสารละลายมีค่าน้อย ๆ (Apiratikul และ Pavasant, 2006) ซึ่งค่าพีเอช 7 จะเหมาะสมกับการเกิดคีเลตของไคโตซานกับสี RB 220 มากกว่าที่พีเอช 4 และ 9 เนื่องจากที่ค่าพีเอช 4 ทำให้สารละลายสีย้อมมีประจุลบลดลง และที่ผิวฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นประจุบวก จึงส่งผลให้ความแตกต่างกันของประจุของสีย้อมและของฟิล์ม ไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์มีน้อยลงจึงส่งผลให้การดึงดูดสีย้อมให้เข้ามาติดกับไคโตซานลดลงไปด้วย ในขณะที่ค่าเป็นพีเอช 9 สารละลายสีย้อมมีปริมาณ OH^- มาก OH^- จึงเข้าทำปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับ Cu^{2+} เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น ทำให้สูตรโครงสร้างทางเคมีของสี RB 220 เปลี่ยนแปลงไป ประสิทธิภาพในการลดสี RB 220 ของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ค่าพีเอช 9 จึงต่ำกว่าที่พีเอช 7

ตารางที่ 4.7 พื้นที่เหนือกราฟของการบำบัดสีย้อมที่ค่าพีเอชต่าง ๆ ในที่มืดและที่มีแสงยูวี

(ก) สี RR 120

ค่าพีเอช	ที่มืด (1)	ที่มีแสงยูวี (2)	ผลต่างพื้นที่ (2) – (1)	%adsorption	%photo.
9	7,516	12,348	4,832	60.87	39.13
7	6,551	7,982	1,432	82.06	17.94
4	5,272	6,983	1,711	75.50	24.50

(ข) สี RY 17

ค่าพีเอช	ที่มืด (1)	ที่มีแสงยูวี (2)	ผลต่างพื้นที่ (2) – (1)	%adsorption	%photo.
9	11,457	13,936	2,479	82.21	17.79
7	10,680	13,297	2,617	80.32	19.68
4	10,034	12,719	2,684	78.90	21.10

(ค) สี RB 220

ค่าพีเอช	ที่มืด (1)	ที่มีแสงยูวี (2)	ผลต่างพื้นที่ (2) – (1)	%adsorption	%photo.
9	19,270	22,921	3,651	84.07	15.93
7	13,397	13,895	498	96.42	3.58
4	12,164	13,499	1,335	90.11	9.89

จากตารางที่ 4.7 พบว่า ร้อยละการเกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสต่อกลไกการดูดซับของสี RR 120 และสี RB 220 มีค่ามากที่สุดที่ค่าพีเอชเป็น 9 และมีค่าลดลงเมื่อค่าพีเอชของสารละลายมีค่าเป็น 4 และ 7 ทั้งนี้อาจเนื่องจากที่พีเอช 9 จะมีปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) มากจึงทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล ($OH^{\cdot}$) ในปริมาณที่สูงตามไปด้วย ซึ่ง $OH^{\cdot}$ น่าเป็นปัจจัยสำคัญในการกำจัดสีย้อม RR 120 และสี RB 220 อย่างไรก็ตามจากตารางที่ 4.7 (ข) พบว่าการลดลงของสี RY 17 มีร้อยละการเกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิซิสไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้อาจเนื่องจาก $OH^{\cdot}$ ไม่ได้เป็นปัจจัยสำคัญในการลดสี RY 17 และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนการเกิดการดูดซับของสีย้อมทั้งสามชนิดพบว่า สี RB 220 จะมีค่ามากที่สุดทั้งนี้เนื่องจากสีย้อมดังกล่าวมี Cu^{2+} เป็นองค์ประกอบ จึงทำให้เกิดกลไกการกำจัดสีด้วยกระบวนการดูดซับเนื่องจากปฏิกิริยคีเลชันกับไคโตซานเป็นส่วนมาก ทำให้มีสัดส่วนการดูดซับมากกว่าสีย้อมชนิดอื่นๆ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง โดยศึกษาปริมาณและชนิดของสารเชื่อมขวาง 3 ชนิด ได้แก่ กลูตารัลดีไฮด์ กรดซิตริก และกรดอิทาโคนิก ความเข้มข้น 0.56 1.12 และ 1.68 มิลลิโมลาร์ โดยแช่ฟิล์มไคโตซานเป็นเวลา 5 10 และ 20 นาที พบว่าฟิล์มไคโต-ซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.12 มิลลิโมลาร์ และแช่ฟิล์มเป็นเวลา 5 นาที จะทำให้ความเค้น ณ ภาระสูงสุดของฟิล์มไคโตซานมีค่ามากที่สุด เมื่อศึกษาความเป็นผลึกของฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก พบว่าฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซิตริกความเข้มข้น 1.68 มิลลิโมลาร์ จะทำให้ไคโตซานมีความเป็นผลึกลดลง ฟิล์มไคโตซานที่เชื่อมขวางจะมีร้อยละการบวมตัวของฟิล์มในน้ำกลั่นต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่เชื่อมขวาง

การศึกษาความสามารถของฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการบำบัดสีย้อมชนิดสีรีแอกทีฟสีแดง (RR 120) สีเหลือง (RY 17) และสีน้ำเงิน (RB 220) ในน้ำเสียสังเคราะห์ จากผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ ดังนี้

การศึกษาปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงในฟิล์มไคโตซาน พบว่าปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานในฟิล์มไม่เชื่อมขวาง เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการบำบัดสีย้อมด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการโฟโตแคทาลิซิส โดยฟิล์มดังกล่าวสามารถบำบัดสีย้อมในที่มีแสงยูวีได้ดี และมีความเค้น ณ ภาระสูงสุดมีค่ามาก ทั้งก่อนการบำบัดสีและหลังการบำบัดสี และมีร้อยละการบวมตัวของฟิล์มในสารละลายต่ำ แสดงว่ามีความแข็งแรงเมื่ออยู่ในสารละลาย เมื่อนำฟิล์มไคโตซานที่มีการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 wt% โดยน้ำหนักของไคโตซาน และไม่เชื่อมขวาง มาทำการบำบัดสีย้อมชนิด RR 120 RY 17 และ RB 220 ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมต่าง ๆ ในช่วง 10 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยศึกษาการลดสีย้อมในที่มืด เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของฟิล์ม และศึกษาการลดสีย้อมในที่มีแสงยูวี เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมร่วมกับกลไกโฟโตแคทาลิซิสของฟิล์ม พบว่าในที่มีแสงยูวีฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถบำบัดสีย้อมทั้ง 3 ชนิด และทุกความเข้มข้นได้สูงกว่าที่มืด แสดงว่าการลดลงของสีย้อมเกิดขึ้นจากสองกระบวนการดังกล่าวร่วมกัน แต่กลไกการดูดซับมีผลต่อการลดลงของสีย้อมมากกว่า โดยสามารถเรียงลำดับสัดส่วนในการเกิดกลไกโฟโตแคทาลิซิสต่อกลไกทั้งหมดได้ดังนี้ สี RR 120 > RY 17 > RB 220 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อความสามารถของฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการ

บำบัดสี RR 120 RY 17 และ RB 220 เมื่อพีเอชของสารละลายสีย้อมต่าง ๆ ได้แก่ 4 7 และ 9 พบว่าฟิล์มไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ 1wt% โดยน้ำหนักของไคโตซานและไม่เชื่อมขวาง สามารถบำบัดสี RR 120 และสี RY 17 ได้ดีที่พีเอช 9 7 และ 4 ตามลำดับ สอดคล้องกันทั้งในที่มืดและที่มีแสงยูวี ฟิล์มผสมไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถบำบัดสีย้อมชนิด RB 220 ได้ดีที่พีเอช 7 4 และ 9 ตามลำดับ สอดคล้องกันทั้งในที่มืดและที่มีแสงยูวี ซึ่งสภาวะที่มีแสงยูวีสามารถบำบัดสีย้อมได้ดีกว่าในที่มืดในทุกสภาวะตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง คือ ชนิดของสีย้อม 3 ชนิด และค่าพีเอชของสารละลาย

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ไคโตซานที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์บรรจุอยู่โดยวิธีการอื่น ๆ เช่น โซล-เจล (sol-gel) โดยเตรียมให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอที่ผิวของวัสดุพอลิเมอร์ เพื่อลดผลเสียเนื่องจากการเกาะเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือเลือกใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวมาก หรือมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าเดิม
2. ศึกษาความเข้มข้นของสีย้อมน้ำเสียสังเคราะห์ในช่วงความเข้มข้นมากขึ้น และการบำบัดสีย้อมที่มีสีย้อมผสมตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป และทดลองเปลี่ยนชนิดของน้ำเสียสังเคราะห์เป็นน้ำเสียจริง เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการบำบัด จะได้นำไปประยุกต์ใช้ในการปฏิบัติงานจริงต่อไป
3. ศึกษาแหล่งกำเนิดแสงชนิดอื่น โดยเปลี่ยนจากแสงยูวีเป็นแสงธรรมชาติ หรือแสงจากหลอดฟลูออเรสเซนซ์ เพื่อประหยัดต้นทุนในการติดตั้งอุปกรณ์ฉายแสงยูวี
4. ศึกษาเพิ่มเติมโดยใช้กระบวนการ advance oxidation process (AOP) อื่นๆ เช่น H_2O_2 หรือ Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม
5. ศึกษาการย่อยสลายฟิล์มไคโตซาน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ผ่านการกำจัดสีย้อมแล้ว ด้วยวิธีการย่อยสลายในดิน ด้วยกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ออกซิเจน (aerobic and anaerobic process) หรือวิธีการอื่น ๆ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

จันทร์ทิพย์ ซื่อสัตย์. 2543. การศึกษาฟิล์มของพอลิเมอร์ผสมระหว่างไคโตซานและซิลค์ไฟโบรอิน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ชลวสา บางยี่ขัน. 2546. การเตรียมฟิล์มลามิเนตจากแป้งมันสำปะหลังและไคโทซาน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ทิพวัลย์ วัชรอาภานุกร. 2543. การผลิตฟิล์ม และสมบัติทางกายภาพของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย-ไคโตซาน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเทคโนโลยีทางอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ธงชัย พรรณสวัสดิ์. 2527. การกำจัดสีของน้ำเสียจากโรงงานย้อมผ้า (เล่มที่ 1-5). กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวิศวกรรมสุขาภิบาล และสถาบันวิจัยและพัฒนา คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

นพพงษ์ พงศ์ชัยสิริกุล. 2544. การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวฟิล์มไคโตซานด้วยปฏิกิริยาของหมู่อะมิโน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

เบญจวรรณ สุทธไชย. 2547. การบำบัดน้ำเสียสีย้อมประเภทละลายน้ำด้วยเกล็ดไคโตซานจากเปลือกกุ้ง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. สหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ปราโมช รังสรรค์วิจิตร, สุเมธ ชวเดช, มัณฑนา มูลศิริ, และ พิริยาภรณ์ วงศ์วิเศษ. 2545. รายงานผลการวิจัยการสลายตัวของมลสารในน้ำเสียซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพโดยใช้แสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Photocatalytic Degradation of Non-biodegradable Organic Contaminants in Wastewater). หน้า 67 – 68.

เยาวภา ไหวพริบ. 2534. การผลิตไคตินและไคโตซานจากเปลือกกุ้ง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาเทคโนโลยีอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

รัดเกล้า ภูติวรนาถ. 2539. การทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายของแผ่นฟิล์มไคโตแซนโดยการใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารช่วยในการเกิดโครงร่างตาข่าย. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

วิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, กระทรวง. 2544. เรื่องน่ารู้ไคติน-ไคโตซาน. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม.

วิไลวรรณ จันทร์มณี. 2548. การบำบัดสีและโลหะหนักจากน้ำเสียอุตสาหกรรมฟอกย้อมโดยใช้ผงไทเทเนียมในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

วุทธินันท์ ศิริพงศ์. 2544. การบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมผ้าด้วยกระบวนการโฟโตออกซิเดชันโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย. 2544. คู่มือการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานทอผ้าและฟอกย้อม. กรุงเทพมหานคร : สมาคมวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย.

สิริชัย ภิบาลจอมมี และขจรศักดิ์ โสภาจารีย์. 2544. การกำจัดสีของน้ำเสียสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์. วารสารวิศวกรรมศาสตร์ 9 (มีนาคม 2544): 10-18.

ภาษาอังกฤษ

Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., and Lhadi, E.K. 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental. 57: 55–62.

Aiba, S. 1991. Studies on chitosan: 3. Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N-acetylated chitosans. International Journal of Biological Macromolecules. 13: 40-44.

Akbal, F. 2005. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: Effect of operational parameters. Environmental Progress. 24(3): 317-322.

Apiratikul , R., Marhaba, T.F., Wattanachira, S., and Pavasant, P. 2004. Biosorption of binary mixtures of heavy metals mixture solution by green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. Songklanakarin Journal of Science Technology. 26 (Suppl.1): 199–207.

Apiratikul , R., and Pavasant, P. 2006. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium,and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. Chemical Engineering Journal. 119: 135-145.

Balciglu, A., and Inel, Y. 1996. Photocatalytic degradation of organic contaminants in semiconductor suspensions with added H_2O_2. Journal of Environmental Science and Health. 31(1): 123–138.

Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., dos Santos, A.G.P., Mota, J.A., and de Almeida, V.P. 2004. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. Journal of Colloid and Interface Science. 280: 380-386.

Chenite, A., Chaput, C., Wang, D., Combes, C., Buschmann, M.D., Hoemann, C.D., Leroux, J.C., Atkinson, B.L., Binette, F., and Selmani, A. 2000. Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ. Biomaterials. 21: 2155-2161.

Chiou, M.S., and Li, H.Y. 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. Journal of Hazardous Materials B. 93: 233 – 248.

Chiou, M.S., and Li, H.Y. 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. Chemosphere. 50(8): 1095-1105.

Cho, J., Heuzey, M.C., Bégin, A., and Carreau, P.J. 2005. Physical Gelation of Chitosan in the Presence of –Glycerophosphate: The Effect of Temperature. Biomacromolecules. 6(6): 3267 – 3275.

Churchley, J.H., and Hayes, E.M. 1996. in Toxic impacts of wastes on the aquatic environment, Edited by Tappy, J.F., Hunt, S.M. and Warfe, J.R., UK:The Royal Society of Chemistry, pp. 161.

Connor. P.A., Dobson, K.D., James McQuillan, A. 1999. Infrared spectroscopy of the TiO2/aqueous solution interface. Langmuir. 15: 2402-2408.

Crini, G. 2003. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin. Polymer. 90: 193-198.

Crini, G. 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Progress in Colloid and Polymer Science. 30: 38–70.

Diebold, U. 2003. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports. 48: 53-229.

Dung, N.T., Khao, N.T., and Hermann, J.M. 2005. Photocatalytic degradation of reactive dye RED-3BA in aqueous TiO_2 suspension under UV-visible light. International Journal of Photoenergy. 7: 11-15.

Fishlock-lomax, and Eric, G. 1988. Amphoteric surfactants for use in antimicrobial cleaning compositions. US Patent No.4,769,169: September 6.

Guibal, E. 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. Separation and Purification Technology. 38: 43–74.

Guven, O., Sen, M., Karaday, E., and Saraydin, D. 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. Radiation Physics and Chemistry. 56: 381-386.

Harish Prashanth, K.V., and Tharanathan, R.N. 2006. Crosslinked chitosan-preparation and characterization. Carbohydrate Research. 341: 169–173.

Haupert, F., and Wetzel, B. 2005. Reinforcement of thermosetting polymers by the incorporation of micro- and nanoparticles, in Polymer Composites from Nano- to Macro- Scale. US:Springer, 47 pp.

Hunger, K. 2003. Industrial dyes chemistry in Properties Application, German: Wiley-VCH., pp. 4.

Inoue, K. Developmemt of high efficient sorbent by using biomass-waste for recovery of harmful metals [Online]. Available from: http://elechem.chem.segau.ac.jp/~chemeng/kakou3e.html [2003, September 9]

Jeon, C., and Park, K.H. 2005. Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using animated chitosan bead. Water Research. 39: 3938-3944.

Juang, R.S., Wu, F.C., and Tseng, R.L. 1999. Adsorption removal of copper (II) using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents. Water Research. 33(10): 2403-2409.

Karcher, S., Kornmuller, A., and Jekel, M. 2001. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. Dyes and Pigments 51: 111-125.

Keller, R.J. 1997. Sigma Library of FT-IR Spectra, Volumes 1 and 2, US:Sigma-Aldrich, Inc.

Kiatkamjornwong, S., Mongkolsawat, K., and Sonsuk, M. 2002. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly[acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via γ-irradiation. Polymer. 43(14): 3915-3924.

Kim, C.H., Choi, J.W., Chun, H.J., and Choi, K.S. 1997. Synthesis of chitosan derivatives with quaternary ammonium salt and their antibacterial activity. Polymer Bulletin. 38 (4): 387-393.

Konstantinou, I. K., and Albanis, T. A. 2004. TiO_2-assiated photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigation A review. Applied Catalysis B: Environmental. 49: 1-14.

Lanthong, P., Nuisin, R., and Kiatkamjornwong, S. 2006. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/Itaconic acid superabsorbents. Carbohydrate Polymers. 66(2): 229-245.

Lee, M.J., Kim, M.S., Hwang, B., Bae, W., and Kim, B.W. 2003. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO_2. Dyes and Pigments 56: 59-67.

Lee, S.T., Mi, F.L., Shen, Y.J., and Shyu, S.S. 2001. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan tripolyphosphate chelating resin. Polymer. 42: 1879-1892.

Li, J., Chen, Y.P., Yin, Y., Yao, F., and Yao, K. 2007. Modulation of nano-hydroxyapatite size via formation on chitosan–gelatin network film in situ. Biomaterials. 28(5):781-790.

Li, N., and Bai, R. 2005. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. Separation and Purification Technology. 42: 237-247.

Lima, I.S., Lazarin, A.M., and Airoldi, C. 2005. Favorable chitosan/cellulose film combinations for copper removal from aqueous solutions. Internation Journal of Biological Macromolecules. 36: 79-83.

Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T. 1995. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chemical Reviews. 95: 735-758.

Liu, C. C., Hsieh, Y. H., Lai, P. F., Li, C. H., and Kao, C. L. 2006. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO_2 process. Dyes and Pigments. 68: 191-195.

Molinaro, G., Leroux, J., Damas, J., and Adam, A. 2002. Biocompatibility of thermosensitive chitosan-based hydrogels:an in vivo experimental approach to injectable biomaterials. Biomaterials. 23: 2717–2722.

Muzzarelli, R.A.A. 1977. Chitin. Great Britain:Pergamon Press. pp.309.

Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., and Murugesan, V. 2002. Solar light induced and TiO2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4. Chemosphere. 46: 1173–1181.

Ngah, W.S.W., and Liang, K.H. 1999. Adsorption of gold(III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: Equilibrium studies. Industrial and Engineering Chemistry Research. 38(4): 1411-1414.

Pena, J., Izquierdo-Barba, I., Martinez, A., and Vallet-Regi, M. 2006. New method to obtain chitosan/aptite materials at room temperature. Solid State Sciences. 8: 513-519.

Rana, V., Babita, K., Goyal, D., and Tiwary, A.K. 2005. Sodium citrate cross-linked chitosan films: optimization as substitute for human/rat/rabbit epidermal sheets. Journal of Pharmaceutical Sciences. 8(1): 10-17.

Rangnekar, D.W., and Singh, P.P. 1980. An Introduction to Synthetic Dyes. Dhanraj:Himalaya Publishing House: pp.21-28.

Rinaudo, M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science. 31: 603-632.

Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., and Nakbanpote, W. 2005. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. Journal of Colloid and Interface Science. 286: 36-42.

Seidel, C., Kulicke, W.M., Heb, C., Hartmann, B., Lechner, M.D., and Lazik, W. 2001. Influence of the cross-linking agent on the gel structure of starch derivatives. Starch/Staerke. 53(7): 305-310.

Singh, A., Narvi, S.S., Dutta, P.K., and Pandey, N.D. 2006. External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde. Bulletin of Materials Science. 29(3): 233-238.

Sips, R. 1948. On the structure of a catalyst surface. Journal of Chemical Physics. 16: 490-495.

Sugama, T., and Cook, M. 2000. Poly(Itaconic acid)-modified chitosan coatings for mitigating corrosion of aluminum substrates. Progress in Organic Coatings. 38: 79-87.

Tanaka, K., Padermpole, K., and Hisanaga., T. 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. Water Research. 34 (1): 327-333.

Tang, W.Z., and An, H. 1995. UV/TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. Chemosphere. 31(9): 4157-4170.

Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., and Yoneyama, H. 1996. Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide. Environmental Science and Technology. 30: 1275-1281.

Varma, A.J., Deshpande, S.V., and Kennedy, J.F. 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. Carbohydrate Polymers. 55: 77-93.

Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J., and Wu, J. 2004a. Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO_2 catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. Ultrasonics Sonochemistry. 12: 331-337.

Wang, T., Turhan, M., and Gunasekaran, S. 2004b. Selected properties of pH sensitive, biodegradable chitosan-poly (vinyl alcohol) hydrogel. Polymer International. 53: 911-918.

Wawrzyniak, B., and Morawski, A.W. 2006. Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO_2 photocatalyst containing nitrogen. Applied Catalysis B: Environmental. 62: 150–158.

Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., and Mckay, G. 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. Process Biochemistry. 39(6): 695-704.

Wu, F.C., Tseng, R.L., and Juang, R.S. 1999. Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents on chitosan. Industrial and Engineering Chemistry Research. 38 (1): 270-275.

Yang, S.C., Ge, H.X., Hu, Y., Jiang, X.Q., and Yang, C.Z. 2000. Formation of positively charged poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles stabilized with chitosan. Colloid and Polymer Science. 278(4): 285-292.

Zainal, Z., Hui, L. K., Hussein, M.Z., Taufiq-Yap, Y. H., Abdullah, A. H., and Ramli, I. 2005. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. Journal of Hazardous Materials B. 125: 113-120.

Zhang, Y., Crittenden, J.C., Hand, D.W., and Perram, D.L. 1994. Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of water. Environmental Science and Technology. 28: 435-442.

ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

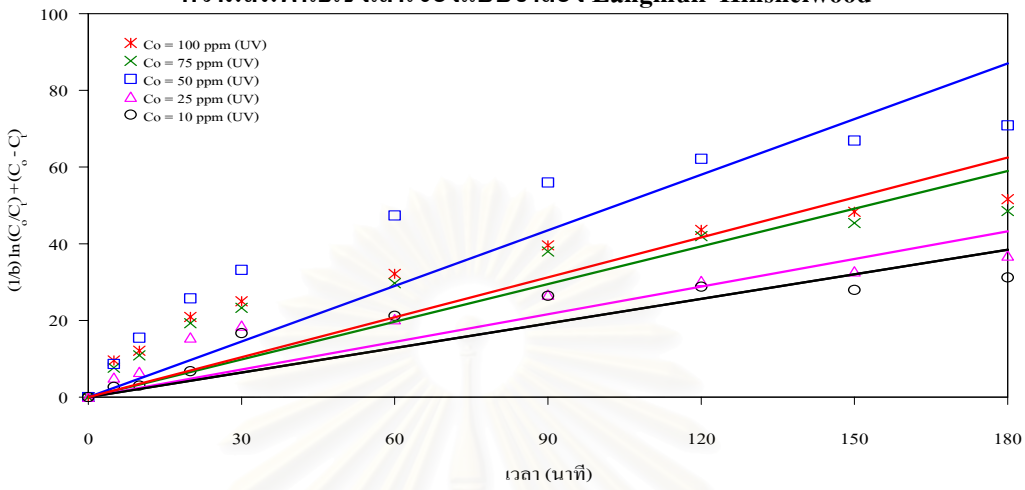
ตัวแปรการทดลองและสมบัติเชิงกลของฟิล์ม

ตารางที่ ก-1 ผลของชนิด ความเข้มข้นและเวลาในการเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล

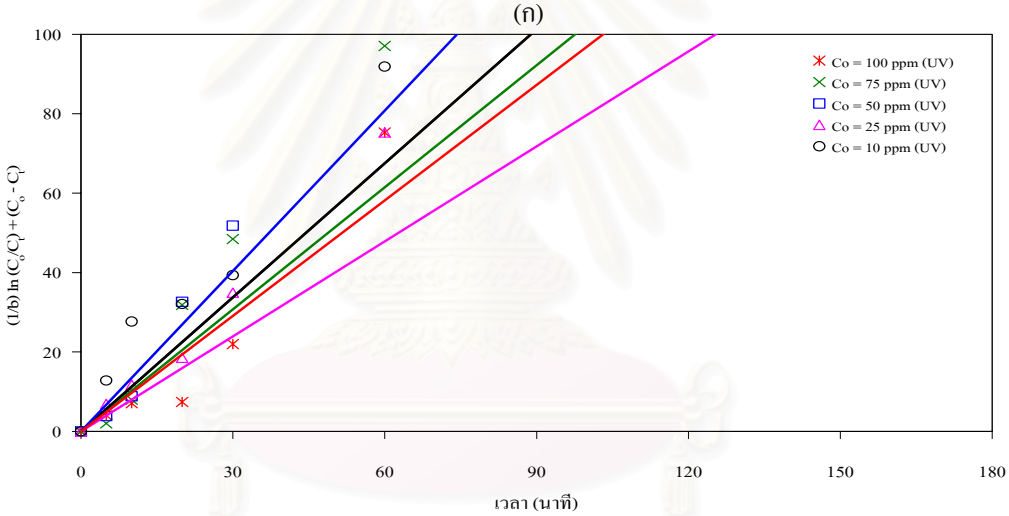
	ชนิดของสารเชื่อมขวาง	ความเข้มข้น (mM)	เวลาในการเชื่อมขวาง (นาที)	ความเค้น ณ ภาระสูงสุด (MPa) ± SD
CS-neutral	GA	0.56	5	96.58 ±20.35
			10	70.45 ± 7.79
			20	32.25 ±13.18
CS-neutral	GA	1.12	5	42.81 ±13.05
			10	46.35 ±13.81
			20	34.32 ±14.38
CS-neutral	GA	1.68	5	40.17 ± 4.12
			10	27.53 ± 6.94
			20	41.74 ±18.37
CS-neutral	CA	0.56	5	104.13 ±19.78
			10	85.93 ±16.24
			20	70.00 ±12.36
CS-neutral	CA	1.12	5	150.40 ±10.05
			10	79.94 ± 5.41
			20	86.10 ± 6.73
CS-neutral	CA	1.68	5	93.05 ±11.75
			10	74.30 ± 7.38
			20	103.89 ±11.53
CS-neutral	IA	0.56	5	59.94 ± 7.16
			10	59.84 ± 6.83
			20	18.86 ± 1.57
CS-neutral	IA	1.12	5	77.46 ± 5.45
			10	76.95 ±12.2
			20	72.97 ± 9.49
CS-neutral	IA	1.68	5	68.05 ±10.42
			10	105.12 ±11.09
			20	87.48 ± 8.23

ภาคผนวก ข

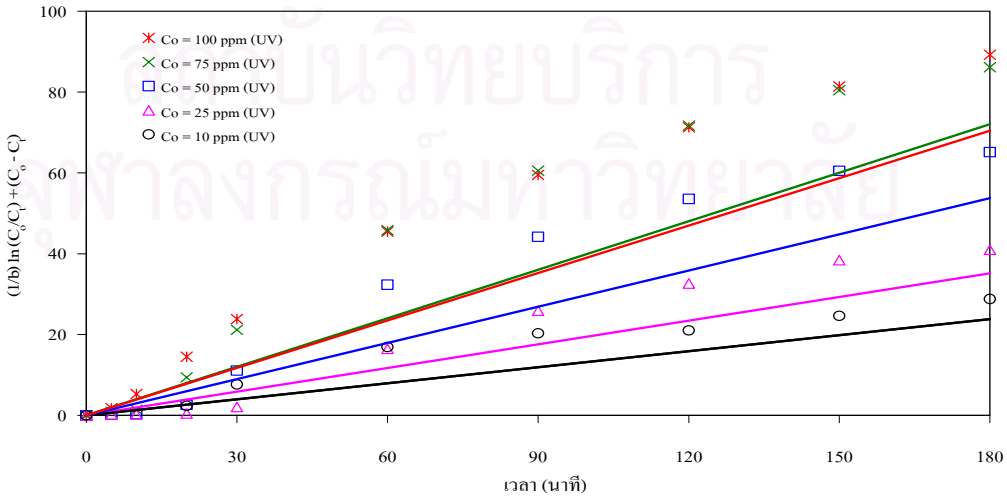
ความสัมพันธ์เชิงเส้นของแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood



(ก)



(ข)



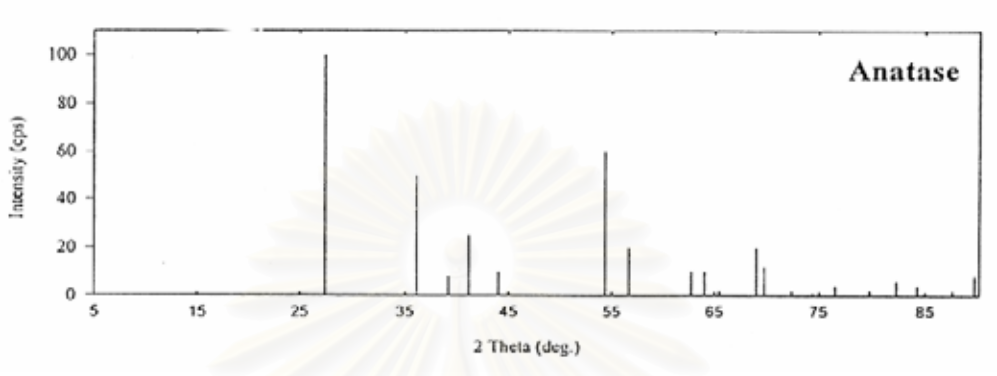
(ค)

รูปที่ ข-1 ความสัมพันธ์เชิงเส้นของแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood (ก) RR 120 (ข) RY 17 และ (ค) RB 220

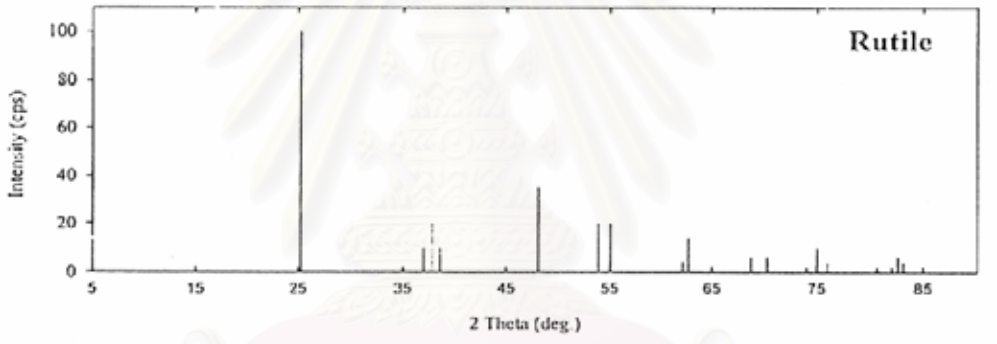
ภาคผนวก ค

รูปแบบมาตรฐานของเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันของไทเทเนียมไดออกไซด์และขนาดของผลึก

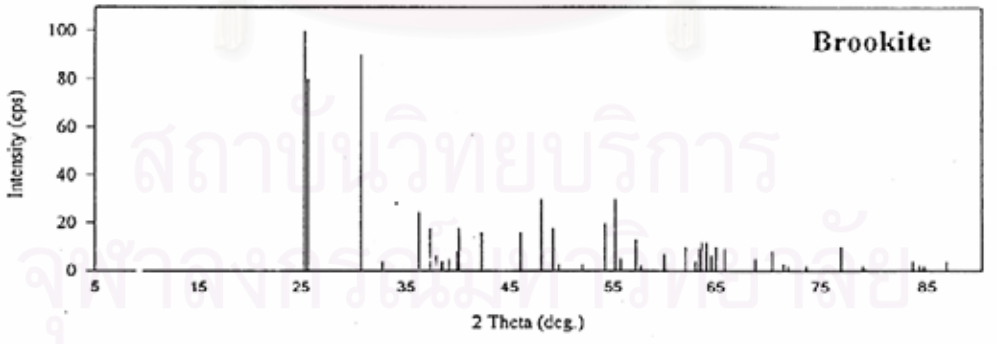
ค-1. รูปแบบมาตรฐานของเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันของไทเทเนียมไดออกไซด์



(ก)



(ข)



(ค)

รูป ค-1 รูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ และ (ค) บรูไคท์ (ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และคณะ, 2545)

ค-2. การคำนวณขนาดของผลึก

รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันถูกใช้ในการคำนวณหาขนาดของผลึกโดยประมาณ ขนาดของผลึกของแคทะลิสต์ไทเทเนียมไดออกไซด์ รูปผลึกชนิดอะนาเทสจะใช้พีกหลักที่มีความกว้างที่สุดมาคำนวณการคำนวณโดยใช้สมการ Debye-Scherrer ดังสมการ ค.1

$$d = \frac{k\lambda}{b\cos\theta} \qquad \text{(ค.1)}$$

เมื่อ

λ = ความยาวคลื่น (nm) (ใช้ 1.5406 Å หรือ 0.15406 nm)

k = ค่าคงที่ของ Debye-Scherrer (สมมติให้มีค่าเข้าใกล้ 1.0)

b = ความกว้างของพีกที่ครึ่งความสูงของพีกที่กว้างที่สุด (FWHM)

θ = มุมสะท้อนของ Bragg (องศา)

d = ขนาดของผลึก (nm)

ตารางที่ ค-1 ตัวอย่างผลการคำนวณขนาดของผลึก (ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และคณะ, 2545)

Catalyst	FWHM (deg)	b	2θ (deg.)	cos θ	d (nm)
TiO_2 (Degussa P25)	0.376	0.0066	25.38	0.9755	24
TiO_2 (sol-gel-1)	0.706	0.0123	25.30	0.9757	13
TiO_2 (sol-gel-2)	0.800	0.0139	25.34	0.9756	11
1.0% Pt/TiO_2	0.353	0.0062	25.34	0.9756	26
0.2% Ag/TiO_2	0.965	0.0168	25.46	0.9754	9
0.5% Ag/TiO_2	0.847	0.0148	25.46	0.9754	11
1.0% Ag/TiO_2	0.612	0.0106	25.36	0.9756	15
1.5% Ag/TiO_2	0.918	0.0160	25.38	0.9755	10

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปาริชาต นรนาถตระกูล สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2546 หลังจากนั้นได้ศึกษาต่อปริญญาโท สหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2548 และสำเร็จการศึกษาปริญญาโทวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต เมื่อปีการศึกษา 2549

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย