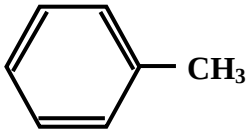
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โทลูอีน (Toluene)

2.1.1 ลักษณะทั่วไป

โทลูอีนเป็นอนุพันธ์ของเบนซีน (รูปที่ 2.1) มีลักษณะเป็นของเหลว ไม่มีสี ระเหยเป็นไอและติดไฟได้ง่ายที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิปกติ มีกลิ่นคล้ายเบนซีน กลิ่นหอมหวานแรง สูตรโมเลกุลคือ $C_6H_5CH_3$ และชื่ออื่นๆ คือ Methylbenzene, Toluol, Phenylmethane และ Methacide (MSDS, 2006; กรมควบคุมมลพิษ, 2541)



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของโทลูอีน

2.1.2 แหล่งที่มาและการผลิต

การผลิตโทลูอีนเป็นผลพลอยได้ของอุตสาหกรรมถ่านหินและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ในอุตสาหกรรมถ่านหินจะได้โทลูอีนจากแก๊สและ coal tar ส่วนในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีจะได้โทลูอีนโดยการดีไฮเดรชันสารกลุ่มแนฟทาลีนหรือโดยการ cyclization และ aromatization ของสารกลุ่มพาราฟินไฮโดรคาร์บอน (กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

2.1.3 สมบัติทางเคมีและกายภาพ (MSDS, 2006; กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

- น้ำหนักโมเลกุล 92.13
- จุดหลอมเหลว -95°C
- จุดเดือด 110.4°C
- จุดวาบไฟ 6-10°C
- ความหนาแน่น 0.866 $g.mL^{-1}$
- ความดันไอ 36.7 mmHg ที่ 30°C
- อุณหภูมิที่ติดไฟได้เอง 623°C
- ความสามารถในการละลายน้ำ 0.5 $g.kg^{-1}$ ที่ 20°C

2.1.4 การนำเข้าและปริมาณการใช้

โทลูอีนที่ใช้ในประเทศไทยส่วนใหญ่นำเข้ามาจากประเทศญี่ปุ่น สิงคโปร์ ไต้หวัน สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน สหราชอาณาจักร สหรัฐอเมริกา สาธารณรัฐประชาชนจีน เนเธอร์แลนด์ อิตาลี ออสเตรเลีย ฮ่องกง ปากีสถาน สวิตเซอร์แลนด์ และเบลเยี่ยม (กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

ปี 2546 บริษัท อะโรเมติกส์ประเทศไทยจำกัด (มหาชน) ซึ่งเป็นบริษัทผลิตสารโทลูอีนและสารเคมีกลุ่มอะโรมาติกรายใหญ่ที่สุดในประเทศไทย โดยมีผู้ถือหุ้นใหญ่คือ บริษัทปตท. จำกัด (มหาชน) ได้ผลิตโทลูอีนมากถึง 174.1 พันล้านตัน.ปี$^{-1}$ และพบว่ามีการขยายกำลังการผลิตสารโทลูอีน ซึ่งรวมอยู่ในกลุ่มสารอะโรมาติกส์ที่มีการผลิตโดยบริษัทไทยออยล์และบริษัทในเครือ ปี 2550 รวม 900,000 ล้านตันต่อปี (กรุงเทพธุรกิจ, 2550)

2.1.5 การใช้ประโยชน์ (กรมควบคุมมลพิษ, 2541; MSDS, 2006)

- สารทำละลาย ในอุตสาหกรรม ยา เคมี ยาง พลาสติก และ สี
- วัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตสารเคมีหลายชนิด เช่น เบนซาลดีไฮด์ เบนซิลอัลกอฮอล์ กรดเบนโซอิก และสารอนุพันธ์ของคลอไรด์ (Marcí *et al*., 2003)
- อุตสาหกรรมหนังเทียม เส้นใย การเคลือบกระดาษ และหมึกพิมพ์
- องค์ประกอบในสูตรผสมน้ำมันเชื้อเพลิง
- ทินเนอร์ ในสี แลกเกอร์ และน้ำมันชักเงา
- สารขจัดหรือล้างสี
- การใช้ประโยชน์ในห้องปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ สำหรับห้องปฏิบัติการทางเคมีใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย หรือตัวสกัดสารอินทรีย์ ห้องปฏิบัติการวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์และวิเคราะห์พอลิเมอร์ เนื่องจากโทลูอีนสามารถละลายสารพอลิเมอร์ได้ดี และระเหยออกจากพอลิเมอร์ได้ง่าย ซึ่งที่ผ่านมายังไม่พบการศึกษาการสลายโทลูอีน จากน้ำทิ้งห้องปฏิบัติการทางเคมีหรือพอลิเมอร์ แต่มีกรณีศึกษาการสลายน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการทางสัตวแพทย์ด้วยไทเทเนีย ซึ่งให้ค่าการสลายสารกลุ่มฟอร์มาลีนและเมทานอลได้ดี (Areña *et al*., 2004)

2.1.6 การเกิดพิษและอันตรายต่อสุขภาพ (MSDS, 2006; อรพรรณ์, 2550)

โทลูอีนเป็นพิษต่อมนุษย์และสัตว์ทั้งในแบบเรื้อรังและเฉียบพลัน เช่น เมื่อหนูได้รับโทลูอีนทางปากพบว่ามีค่า LD_{50} เท่ากับ 636 mg.kg^{-1} (MSDS, 2006) ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบความเป็นพิษกับสารเคมีชนิดอื่นที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ เช่น เบนซีน ไซลีน เมทานอล อะซีโตน และเอทานอลพบว่ามีค่า LD_{50} เท่ากับ 930, 4,300, 5,628, 5,800 และ 7,060 mg.kg^{-1} ซึ่งมีค่าความเป็นพิษต่ำกว่าโทลูอีนทั้งสิ้น

เมื่อโทลูอีนเข้าสู่ร่างกายจะก่อให้เกิดอันตรายต่อระบบสมองและประสาทส่วนกลาง ระบบการหายใจ ตับ ไต ตา และผิวหนัง โดยเกิดพิษได้ 2 ลักษณะ

1. พิษเฉพาะที่ ผู้ป่วยจะมีอาการระคายเคืองผิวหนังและเยื่อบุต่างๆ

2. พิษต่อระบบของร่างกาย

- ในกรณีเฉียบพลัน ผู้ป่วยจะง่วงหลับ มีอาการปวดหัว งุนงง ซึม สับสน คลื่นไส้อาเจียน อ่อนแรงและอาจหมดสติ

- สำหรับกรณีเรื้อรัง จะมีอาการของระบบสมองและประสาทส่วนกลางเรื้อรัง ได้แก่ ความจำเสื่อม สูญเสียสมาธิ เสื่อมความสามารถทางปัญญา สูญเสียความคิดริเริ่ม ขาดความสนใจในสิ่งรื่นเริง ต้องการนอนมากขึ้น อ่อนเพลีย มีอารมณ์เศร้ากังวล อารมณ์เปลี่ยนแปลงง่าย และกระวนกระวาย

2.1.7 ขีดจำกัดที่แนะนำและขีดจำกัดทางกฎหมาย (MSDS, 2006; กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) หรือ สถาบันอาชีวะอนามัยและความปลอดภัยในการทำงานของประเทศสหรัฐอเมริกา กำหนดค่าปริมาณความเข้มข้นเฉลี่ยของโทลูอีนตลอดระยะเวลาการทำงานปกติ 8 ชั่วโมงต่อวัน TLV-PEL (Threshold Limit Value-Permissible Exposure Limit) ไม่เกิน 100 $mg.L^{-1}$

- Occupational Safety and Health Administration (OSHA) หรือ องค์การบริหารความปลอดภัยและอาชีวอนามัย แห่งสหรัฐอเมริกา กำหนดปริมาณความเข้มข้นเฉลี่ยของโทลูอีนตลอดระยะเวลาการทำงานปกติ 8 ชั่วโมงต่อวันไม่เกิน 200 $mg.L^{-1}$

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) หรือ หน่วยงานกำกับดูแลความปลอดภัยในภาคอุตสาหกรรม ภาครัฐประเทศสหรัฐอเมริกา กำหนดค่าปริมาณความเข้มข้นเฉลี่ยของโทลูอีนตลอดระยะเวลาการทำงานปกติ 8 ชั่วโมงต่อวันไม่เกิน 50 $mg.L^{-1}$

- กรมแรงงาน กระทรวงมหาดไทยได้กำหนดมาตรฐานความเข้มข้นของโทลูอีนในสถานประกอบการ ดังนี้ (กรมควบคุมมลพิษ, 2541)

1) ความเข้มข้นเฉลี่ยตลอดระยะเวลาการทำงานปกติไม่ควรเกิน 200 $mg.L^{-1}$

2) ปริมาณความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมให้มีได้เท่ากับ 300 $mg.L^{-1}$

3) ความเข้มข้นสูงสุดในช่วงเวลาจำกัด คือระยะเวลาที่กำหนดให้ทำงาน 10 นาที ไม่ควรมีความเข้มข้นเกิน 500 $mg.L^{-1}$

- ทางด้านมาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดินยอมให้มีโทลูอีนในน้ำใต้ดินได้ไม่เกิน 1 $mg.L^{-1}$ (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543)

2.2. การสลายโทลูอีนที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยวิธีต่างๆ

โทลูอีนเป็นสารที่มีอันตรายทั้งเมื่อเป็นสารระเหยในอากาศและเมื่อปนเปื้อนลงในแหล่งน้ำ ซึ่งที่ผ่านมามีวิธีในการสลายโทลูอีนหลายวิธี ดังนี้

2.2.1 วิธีการสลายตัวทางชีววิทยา (Biodegradation)

การสลายสารอินทรีย์ด้วยวิธีทางชีววิทยาเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูงที่สุด เนื่องจากต้นทุนในกระบวนการสลายค่อนข้างต่ำ สามารถสลายสารได้ในปริมาตรมากและยังสามารถสลายสารอินทรีย์ได้หลายชนิดในครั้งเดียว แต่ข้อเสียของการสลายสารมลพิษด้วยวิธีการสลายตัวชีวภาพ คือ การใช้ระยะเวลาในการสลายนานและประสิทธิภาพของกระบวนการสลายจำกัดด้วยความเข้มข้นของสารพิษ ทำให้ไม่สามารถใช้บำบัดสารมลพิษที่มีความเข้มข้นสูงเกินไป เนื่องจากจะมีผลต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ ซึ่งเชื้อจุลินทรีย์หลายชนิดมีความสามารถในการสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษได้ เช่น การใช้จุลินทรีย์ *Rhodococcus* sp. ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่แยกเชื้อมาจากดินที่มีการปนเปื้อนน้ำมัน สามารถสลายเมทิลบิวทิลอีเทอร์ เบนซีน โทลูอีน เอทิลเบนซีนและไซลีนที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 3.3 $mg.L^{-1}$ โดยมีค่า Specific degradation rate (SDRs) เท่ากับ 234, 913, 131, 184 และ 139 μmol.g-dry cell $weight^{-1}.h^{-1}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถสลายสารอินทรีย์ผสมมากกว่า 1 ชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Lee and Cho, 2009) ส่วนจุลินทรีย์ *Pseudomonas putida* F1 (ATCC 700007) สามารถสลายสารอินทรีย์ 3 ชนิดคือ เบนซีน โทลูอีนและฟีนอลในระบบของเหลวที่ความเข้มข้น 3,300, 3,150 และ 500 $mg.L^{-1}$ ได้ภายในเวลา 18, 16 และ 28 ชั่วโมงและมีอัตราการสลายเท่ากับ 183, 197 and 18 $mg.L^{-1}.h^{-1}$ ตามลำดับ (Hamed *et al*., 2004)

รูปแบบการสลายโทลูอีนด้วยวิธีการสลายตัวทางชีวภาพมักใช้จุลินทรีย์ในรูปเซลล์แขวนลอยในสารละลายโดยตรง (Hamed *et al*., 2004; Lee and Cho, 2009) หรือการใช้จุลินทรีย์ในรูปแบบแผ่นกรองชีวภาพ (Biofilter) ซึ่งสามารถสลายโทลูอีนที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 200-400 $mg.m^{-3}$ ในสภาพแก๊สในช่วงร้อยละ 40-80 ได้นานถึง 305 วันก่อนความสามารถการสลายเริ่มลดลง (Ying *et al*., 2005) นอกจากนี้ยังมีการใช้ถ่านกัมมันต์ร่วมกับการใช้จุลินทรีย์รูปแบบ Biofilter (Activated carbon biofilter) ซึ่งสามารถใช้ในการลดปริมาณสารผสมของแก๊ส BTEX ซึ่งประกอบด้วย เบนซีน โทลูอีน เอทิลเบนซีน และไซลีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Kwon and Cho, 2009)

ส่วนรูปแบบ Biotrickling filter มีการใช้ในการศึกษาการสลายไฮโดรเจนซัลไฟล์พร้อมกับโทลูอีนโดย Cox and Deshusses (2000) ซึ่งสามารถสลายได้สูงสุดที่ 170 และ 2.2 $g.m^{-3}$ ตามลำดับ โดยการสลายเข้าสู่สภาวะคงตัวเมื่อเวลาผ่านไป 2-4 สัปดาห์ นอกจากนี้อัตราการบำบัดของโทลูอีนเข้มข้น 1.7 $g.m^{-3}$ และไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้มข้น 170 $g.m^{-3}$ มีค่าเท่ากับ 1.7 และ 20 $g.m^{-3}.h^{-1}$ ตามลำดับ (Cox and Deshusses, 2000)

เมื่อพิจารณาโดยสรุปพบว่าการสลายโทลูอีนหรือสารอินทรีย์ด้วยวิธีทางชีววิทยาแม้ว่าจะสามารถสลายสารกลุ่มอินทรีย์ในระบบของเหลวได้ดี และสามารถสลายสารอินทรีย์ได้ในปริมาตรมาก แต่ใช้ระยะเวลานานในการสลาย ต้องใช้ความชำนาญในการเลี้ยงเชื้อจุลินทรีย์ และมี

อัตราการสลายค่อนข้างต่ำ (Ilyin *et al*., 2004) วิธีนี้จึงเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสมกับการบำบัดน้ำทิ้งจากแหล่งน้ำที่มีสารเคมีอินทรีย์ที่มีความเข้มข้นสูงและต้องการความรวดเร็วในบำบัด

2.2.2 วิธีการฉายลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam irradiation)

การฉายลำแสงอิเล็กตรอนเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ให้ประสิทธิภาพสูงในการสลายสารมลพิษในระบบของเหลวและระบบแก๊ส สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดสารอินทรีย์ในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและน้ำเพื่อการบริโภคได้ แต่ต้นทุนของกระบวนการมีมูลค่าสูงและต้องดูแลด้วยผู้เชี่ยวชาญที่มีประสบการณ์สูง ซึ่งการบำบัดสารมลพิษจะใช้พลังงานจากการเร่งอิเล็กตรอนที่สภาวะที่เหมาะสมในการสลายสารพิษ เช่น การใช้อัตราเร่งของอิเล็กตรอน 50 mA, 1.5 MeV สลายสารอินทรีย์รวม ได้แก่ เบนซีน โทลูอีน ฟีนอล เพอร์คลอโรเอทิลลีน ไตรคลอโรเอทิลลีน และคลอโรฟอร์มในน้ำดื่มและน้ำทิ้งช่วงความเข้มข้น 1,000-10,000 $\mu g.L^{-1}$ สามารถสลายสารมลพิษความเข้มข้นดังกล่าวในน้ำได้ในปริมาตรสูงสุดถึง 450 $L.min^{-1}$ โดยสามารถสลาย TCE ได้มากที่สุดและสลายโทลูอีนได้น้อยที่สุด (Kurucz *et al*., 1994)

ทั้งนี้ อาจใช้แหล่งรังสีจากสารกัมมันตรังสีแทน เช่น การฉายรังสีแกมมาจาก Co^{60} สามารถสลายเบนซีน โทลูอีน ฟีนอล เพอร์คลอโรเอทิลลีน ไตรคลอโรเอทิลลีนและคลอโรฟอร์มความเข้มข้น 0.1-10 $mg.L^{-1}$ ในน้ำได้ดี โดยค่าคงที่การสลายขึ้นอยู่กับแหล่งแสง ค่าความเป็นกรดเป็นด่าง ความขุ่น และความเข้มข้นของสารอินทรีย์เริ่มต้น (Kurucz *et al*., 2004) ทั้งนี้วิธีการฉายลำแสงอิเล็กตรอนยังสามารถสลายสารหลายชนิดได้พร้อมกัน เช่น สารโพลินิวเคลียร์อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) จำนวน 16 ชนิด (Chmielewski *et al*., 2002) จึงสรุปได้ว่าการใช้วิธีฉายด้วยลำแสงอิเล็กตรอนเป็นวิธีที่สามารถสลายสารพิษทั้งในระบบของเหลวหรือแก๊สที่มีปริมาตรมากและสามารถสลายสารอินทรีย์ได้หลายชนิดในครั้งเดียวแต่ระบบนี้ยังต้องใช้ต้นทุนสูงในการสร้างระบบและต้องควบคุมความปลอดภัยของระบบเป็นพิเศษ

2.2.3 วิธีการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

วิธีการบำบัดสารมลพิษโดยใช้ถ่านกัมมันต์เป็นอีกวิธีที่มีการใช้เพื่อดูดซับสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในระบบของเหลว ซึ่งรูปแบบของถ่านกัมมันต์ที่นิยมใช้ในการสลายสารมลพิษมี 2 รูปแบบ คือ รูปแบบเม็ดถ่านกัมมันต์ (Granular activated carbon, GAC) (Simonic and Ozim, 1998; Wibowo *et al*., 2007; Mohan *et al*., 2009) และรูปแบบผงถ่านกัมมันต์ (Powder activated carbon, PAC) (Choi *et al*., 2009) โดยวิธีการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์สามารถใช้ในการสลายโทลูอีนในระบบแก๊สได้ดีเช่นเดียวกัน (Mohan *et al*., 2009) นอกจากนี้ยังสามารถดูดซับสารผสมสองชนิด เช่น สารผสมระหว่างโทลูอีนและเบนซีน (Wibowo *et al*., 2007) หรือสารอินทรีย์ที่ผสมกันหลายชนิด โดยใช้ activated carbon บำบัดน้ำจากบ่อร้อนธรรมชาติที่มีการปนเปื้อนเบนซีน 154 $\mu g.L^{-1}$ โทลูอีน 90 $\mu g.L^{-1}$ เมซิทิลลีน 110 $\mu g.L^{-1}$ และฟีนอล 2 $\mu g.L^{-1}$ จนเหลือปริมาณสารน้อยกว่าค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้

(Detection limits) ซึ่งเท่ากับ 1 $\mu g.L^{-1}$ สำหรับเบนซีน โทลูอีน เมซิทิลลีน (Mesitylene) และ 0.01 $\mu g.L^{-1}$ สำหรับฟีนอล ทำให้น้ำผ่านมาตรฐานน้ำดื่มสาธารณสุข (Simonic and Ozim, 1998) นอกจากนี้ยังสามารถดูดซับสารผสมระหว่างสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์อย่างเช่นโทลูอีนและสังกะสีได้ในคราวเดียว (Choi *et al*., 2009) ซึ่งวิธีการบำบัดสารอินทรีย์โดยใช้ถ่านกัมมันต์เป็นวิธีที่สามารถใช้ได้กับระบบของเหลวได้ดี แต่วิธีนี้ได้รับความนิยมไม่มากนักเพราะเป็นวิธีที่ไม่เหมาะสมกับน้ำที่มีสารพิษความเข้มข้นสูงและมีความยุ่งยากในการทิ้งทำลายถ่านกัมมันต์ที่มีสารมลพิษปนเปื้อนอยู่หลังการใช้งานแล้ว

2.2.4 การดูดซับด้วยวัสดุสังเคราะห์ (Synthetic material adsorption)

การบำบัดสารพิษด้วยวัสดุสังเคราะห์เป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีการศึกษามากในระบบของเหลว ซึ่งวัสดุในการดูดซับมีอยู่หลายประเภท เช่น การใช้ Carbon nanotubes (CNTs) ในการบำบัดเบนซีน โทลูอีน เอททิลเบนซีน และไซลีน (Lu *et al*., 2008) หรือการใช้ Ion exchange resin ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.63-0.8 μm สามารถบำบัดน้ำโสโครกที่ปนเปื้อนไอออนของโลหะ เช่น Cu^{2+} และ Pb^{2+} ได้ดีเยี่ยม แต่ให้ผลการกำจัดน้ำมันดีเซล โทลูอีน ฟีนอล คลอโรฟีนอล สีคองโกเรดได้ไม่ดี (Bratek *et al*., 2002) โดยวิธีการดูดซับด้วยวัสดุสังเคราะห์เหมาะสมกับการบำบัดสารกลุ่มโลหะมากกว่าสารอินทรีย์ ซึ่งปัญหาที่เกิดตามมาคือการกำจัดวัสดุดูดซับที่เหลือจากการบำบัด

ดังนั้นวิธีการบำบัดและสลายสารอินทรีย์ข้างต้นจึงมีข้อดีและข้อจำกัดแตกต่างกันไป ซึ่งยังมีวิธีการสลายสารอินทรีย์อีกวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพการสลายสูงและนิยมศึกษาอย่างกว้างขวาง ได้แก่ การสลายสารอินทรีย์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสง (Photocatalytic)

กระบวนการสลายสารอินทรีย์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสงหรือกระบวนการโฟโตแคตาไลติกเป็นกระบวนการสลายมลพิษผ่านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารมลพิษด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นเหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นกระบวนการที่ผู้วิจัยสนใจเพื่อศึกษาการสลายโทลูอีน โดยกระบวนการดังกล่าวมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งสำคัญของกระบวนการ ดังจะอธิบายต่อไปนี้

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นส่วนประกอบหลักของกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะเหมาะสมกับแสงที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันไป อีกทั้งยังให้ประสิทธิภาพในการสลายสารมลพิษแต่ละชนิดแตกต่างกัน ดังนั้นการเข้าใจหลักการและการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกจึงมีความจำเป็นต่อการสลายสารมลพิษ ซึ่งหลักการของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำไปใช้งานมีรายละเอียด ดังนี้

หลักในการสลายสารมลพิษด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธี วิธีแรกคือการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ารวมกับสารตั้งต้นกลายเป็นสารใหม่เพื่อทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นอยู่ในสภาพที่

ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา วิธีที่สอง คือการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ดูดซับสารตั้งต้นไว้ที่ผิวในรูปที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และวิธีที่สาม คือการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ดูดซับสารตั้งต้นไว้ที่ผิวทำให้สารตั้งต้นมีพันธะภายในโมเลกุลอ่อนตัวลง

การเกิดกระบวนการดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียที่ใช้ในการสลายโทลูอีนของงานวิจัยนี้จะเกิดการกระตุ้นในหลักการที่ 2 และ 3 มากกว่าหลักการแรก

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากวัฏภาคหรือเฟส (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับวัฏภาคของสารตั้งต้นคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคเดียวกันกับสารตั้งต้น หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีขอบเขตของวัฏภาค โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์สามารถเกิดในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ด้วย ซึ่งมีหลายปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดหรือด่าง ปฏิกิริยาจำพวกนี้มีชื่อเรียกเฉพาะว่า ปฏิกิริยาเร่งด้วยกรด (Acid catalysis) หรือปฏิกิริยาเร่งด้วยด่าง (Base catalysis)

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้น หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดที่ผิวหน้าระหว่างวัฏภาคของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งวัฏภาค กล่าวคือ โดยทั่วไปผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นไว้ แล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวในกรณีที่โมเลกุลดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะเกิดเป็นพันธะซึ่งมีความแข็งแรงเช่นเดียวกับพันธะในสารประกอบโมเลกุลที่ดูดซับแบบนี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงด้านการจัดเรียงอิเล็กตรอนบางพันธะของโมเลกุลก่อนจะเริ่มสลาย

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และสารตั้งต้นมี 5 ขั้นตอนดังนี้ (Pirkanniemi and Sillanpaa, 2002)

1. การแพร่ของสารตั้งต้นสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การปล่อยโมเลกุลผลิตภัณฑ์ออกจากพื้นผิวตีวเร่งปฏิกิริยา
5. การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ดังนั้นจึงเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องให้สารตั้งต้นสัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากที่สุด เช่น การบดตัวเร่งปฏิกิริยาให้ละเอียด หรืออาจให้เกาะบนตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ใช้ส่วนใหญ่ ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะ เช่น TiO_2, NiO, ZnO, V_2O_5, Bi_2O_3, Al_2O_2, SiO_2 และโลหะแทรนซิชัน เช่น Fe, Ni, Pt, Ag หรืออาจเกิดจากการผสมของออกไซด์ของโลหะกับโลหะ หรือ ระหว่างออกไซด์ของโลหะ 2 ชนิด เพื่อให้ทำงานดีขึ้นหรือมีความเสถียรยิ่งขึ้น (สุรพงษ์, 2541)

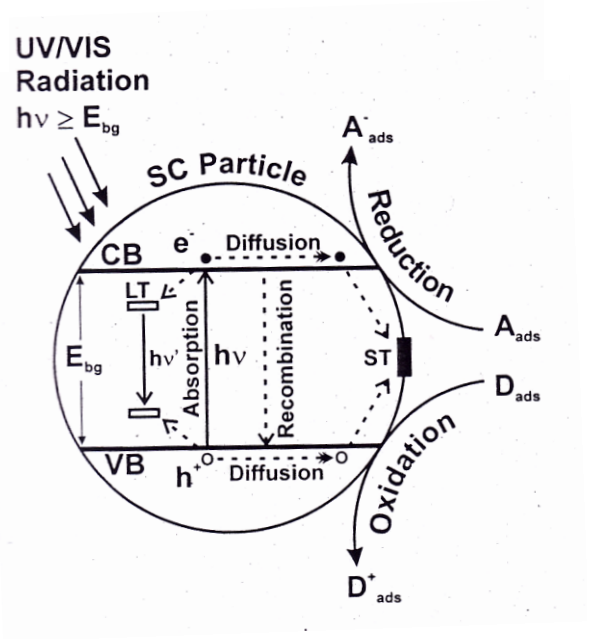
3.เอนไซม์ (Enzyme)

2.4 กระบวนการโฟโตแคตาไลติก

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ร่วมกับการใช้แสงหรือกระบวนการโฟโตแคตาไลซิสเริ่มได้รับความสนใจเมื่อปี ค.ศ. 1972 โดย Fujishima และ Honda ศึกษากระบวนการโฟโตแคตาไลซิสโดยการพ่นไอน้ำลงบนพื้นผิวไทเทเนียในระบบที่มีการฉายแสงได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน (Fujishima and Honda, 1972 อ้างอิงจาก เสรีย์ และ สิรวัลภ์, 2547) จากงานดังกล่าวทำให้เกิดการพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนขึ้นจากน้ำโดยใช้ไทเทเนียและเริ่มต้นแนวคิดในการสลายสารมลพิษด้วยไทเทเนียและสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นผ่านปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา กระบวนการออกซิไดส์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสงจึงมีการใช้อย่างกว้างขวางในการบำบัดและสลายสารมลพิษกลุ่มสารอินทรีย์และอนินทรีย์ทั้งในระบบของเหลวและระบบแก๊ส (Hennezel *et al*., 1998; Augugliaro *et al*., 1999; Cao *et al*., 2000; Maira *et al*., 2001; Einaga *et al*., 2002; Fuerte *et al*., 2002; Marcì *et al*., 2003; Pernyeszi and Dékány, 2004; Xu *et al*., 2004 ; Jung *et al*., 2005; Zhang, 2005; García *et al*., 2006; Negishi *et al*., 2006; Saien and Nejati, 2007; Mo *et al*., 2009; Zhou *et al*., 2009)

หลักการของกระบวนการนี้เกิดจากออร์บิทัลของอนุภาคในผลึกหรือโครงตาข่ายผลึกของสารกึ่งตัวนำรวมตัวกลายเป็นแถบพลังงานซึ่งประกอบด้วยแถบเวเลนซ์ (Valence band, vb) ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มและมีแถบการนำ (Conduction band) ที่ว่างอยู่ โดยที่แถบทั้งสองมีตำแหน่งของพลังงานกระตุ้นที่แตกต่างกัน การส่งผ่านอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำต้องการพลังงานจากพลังงานแสงภายนอก พลังงานนี้มีค่าเท่ากับพลังงานแถบช่องว่าง (Band-gap energy, E_{bg}) การดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่า E_{bg} จะทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากแถบเวเลนซ์ไปสู่แถบการนำภายในสารกึ่งตัวนำ ก่อให้เกิด photoelectron, e^-_{cb} และ positive hole, h^+_{vb} ที่ตำแหน่งแถบการนำและแถบเวเลนซ์ตามลำดับ ซึ่งตัวนำประจุทั้งสองสามารถรวมตัวกันได้ใหม่ (Recombination) (Hoffmann *et al*., 1995) ประจุทั้งสองจะเกิดการเคลื่อนย้ายไปยังบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นที่ที่โมเลกุลของสารเข้าสัมผัสกับประจุและเกิดกระบวนการรีดักชันกับโมเลกุลที่เข้ามาดูดซับอิเล็กตรอน (Adsorbed acceptor substrate, A_{ads}) เช่น ออกซิเจน (O_2) ส่วนสารที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Adsorbed donor substrate, D_{ads}) เช่น น้ำ (H_2O) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-)

จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในที่สุดสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการฉายแสงยูวี/วิสิเบิลจะเกิดปฏิกิริยา รีดอกซ์ที่พื้นผิว (Oppenländer, 2003) ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Oppenländer, 2003)

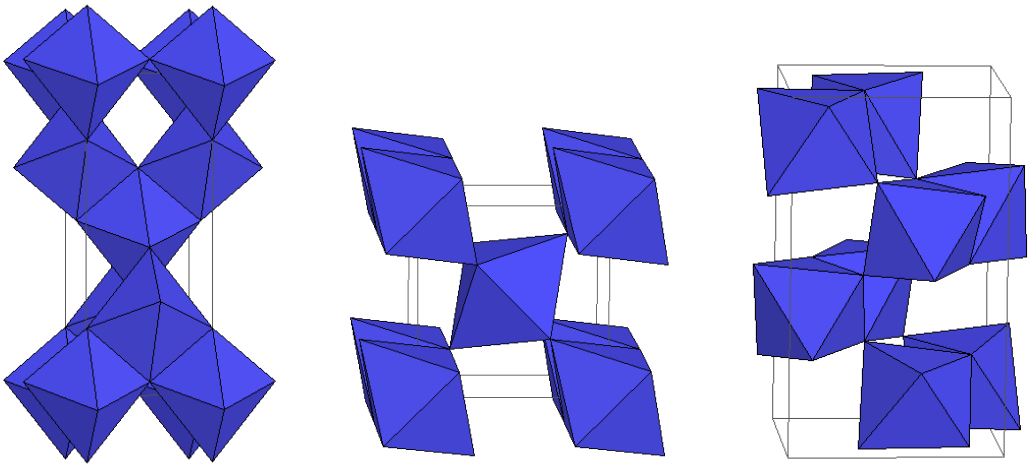
กระบวนการ PCO ยังเป็นกระบวนการที่สะอาด เหลือสิ่งตกค้างน้อย สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ รวมทั้งต้นทุนไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับวิธีการสลายอื่น อีกทั้งวิธีการ PCO สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันปกติ และสามารถหยุดปฏิกิริยาได้โดยการหยุดการฉายแสง วิธีการนี้จึงเป็นวิธีการที่มีการใช้มากในการสลายสารอินทรีย์ โดยเฉพาะสารกลุ่ม BTEX (Blount and Falconer, 2002)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor catalyst) เช่น TiO_2, ZnO, MgO, WO_3, Fe_2O_3, CdS มีการใช้ในกระบวนการ PCO มาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง เป็นทั้งตัวว่องไวและตัวรองรับในปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีองค์ประกอบที่เป็นตัวให้และรับอิเล็กตรอนซึ่งเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยา รีดอกซ์ ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารมลพิษสูง ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้มากที่สุดตัวหนึ่ง

2.5 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนียมีรูปแบบผลึกแตกต่างกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ แอนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูไคท์ (Brookite) โดยแอนาเทสและรูไทล์มีการใช้มากกว่าบรูไคท์ เพราะบรูไคท์ไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง ต่างจากแอนาเทสที่มีความเสถียรสูงและให้

ประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่สูงกว่ารูไทล์ โดยรูปผลึกที่แตกต่างกันของไทเทเนียแต่ละรูปแบบแสดงดังรูปที่ 2.3



(a) **(b)** **(c)**

รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกไทเทเนีย (a) แอนาเทส (b) รูไทล์ (c) บรูไคท์ (Smyth, 2009)

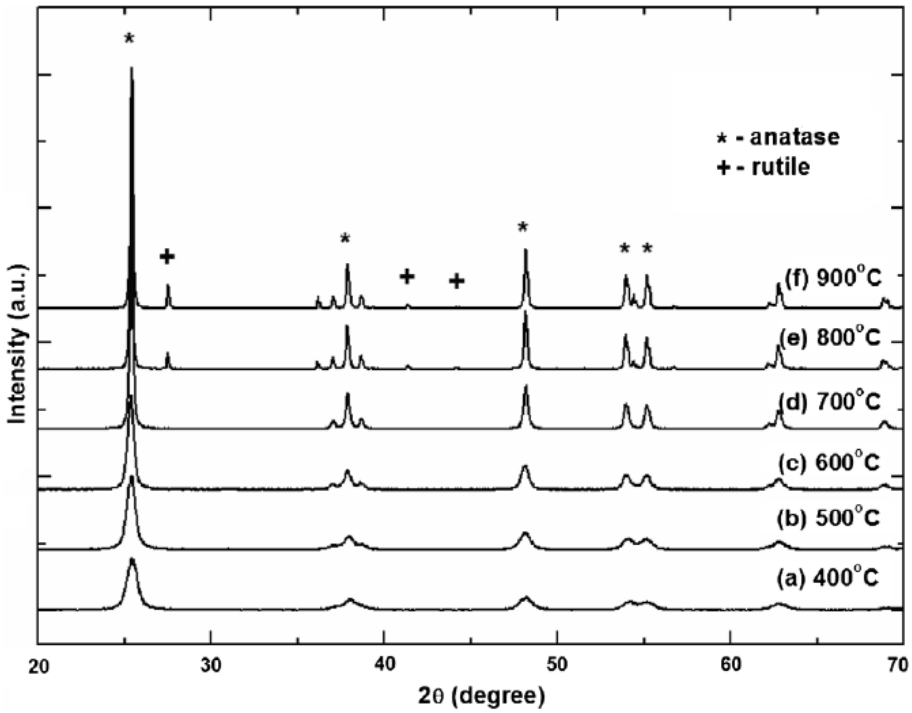
กระบวนการโฟโตแคตาไลติกเป็นกระบวนการที่ให้ประสิทธิภาพสูง สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ที่สภาวะปกติ อีกทั้งไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนสูง มีความคงตัวสูง ให้ประสิทธิภาพการสลายสูง และราคาถูก จึงมีการศึกษาไทเทเนียในกระบวนการบำบัดมลพิษที่มีการปนเปื้อนสารอินทรีย์ อนินทรีย์หรือแม้แต่จุลชีพ ซึ่งรายงานการวิจัยหลายฉบับพบว่ามีการใช้ไทเทเนียทางการค้า 2 ชนิดในการสลายสารอินทรีย์ได้แก่ ไทเทเนียของบริษัท Degussa P25 ที่มีประสิทธิภาพสูง มีแอนาเทสรวมกับรูไทล์อยู่ร้อยละ 80 และ 20 ตามลำดับ (Marcí *et al*., 2003; Pernyeszi and Dékány, 2004; Zuo *et al*., 2006; Toma *et al*., 2009) และไทเทเนียของบริษัท Merck ที่มีปริมาณแอนาเทสเป็นส่วนประกอบหลักร้อยละ 80 เช่นเดียวกัน (Marcí *et al*., 2003; Xie *et al*., 2004; Saien and Nejati, 2007)

2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อวัฏภาคแอนาเทส-รูไทล์

จากที่กล่าวไว้ข้างต้นว่าวัฏภาคแอนาเทสเป็นวัฏภาคที่ให้ประสิทธิภาพสูงในการเกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกร่วมกับแสงยูวี ดังนั้นในการใช้งานไทเทเนียในการสลายสารมลพิษให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด จึงมีกระบวนการในการเปลี่ยนวัฏภาคของไทเทเนียให้ได้แอนาเทสมากที่สุด ซึ่งสภาวะในการทำให้เกิดไทเทเนียวัฏภาคแอนาเทสสูงสุดเกี่ยวข้องกับหลายปัจจัย ดังนี้

1) อุณหภูมิ การเผาไทเทเนียที่อุณหภูมิ 400°C หรือ ต่ำกว่า ทำให้เกิดวัฏภาคแอนาเทสสูงสุดมากกว่าร้อยละ 99 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้ แอนาเทสจะเริ่มเปลี่ยนไปเป็นรูไทล์ โดยอุณหภูมิที่เปลี่ยนแอนาเทสเป็นรูไทล์อาจแตกต่างกันไปตามสภาวะการศึกษา เช่น 600°C (Li *et*

al., 2002) 700°C (Bickley, 1991) 800°C (Hsiang and Lin, 2004; Hsiang and Lin, 2008; Ogden *et al*., 2008; Wetchakun and Phanichphant, 2008) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 รูปแบบ XRD ของไทเทเนียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (Sol gel) และเผาที่อุณหภูมิที่ 400 – 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงให้เห็นวัฏภาคแอนาเทสเริ่มเปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่ 800°C (Wetchakun and Phanichphant, 2008)

ทั้งนี้ Hsiang และ Lin (2008) ได้ระบุว่าค่าพลังงานที่ใช้ในการเกิดกระบวนการเปลี่ยนรูป (Transformation) จากแอนาเทสเป็นรูไทล์มีค่าประมาณ 152 $kJ.mol^{-1}$ ซึ่งนอกจากประเภทวัฏภาคของไทเทเนียแล้ว ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียยังขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างผลึก ขนาดพื้นที่ผิว ความเป็นผลึก (Crystallinity) ขนาดอนุภาคและความพรุน (Porosity) ของไทเทเนีย (Wetchakun and Phanichphant, 2008) ซึ่งการเผาไทเทเนียที่ 400°C จะได้ไทเทเนียวัฏภาคแอนาเทสมากกว่าร้อยละ 99 ให้พื้นที่ผิวสูงที่สุดและให้ขนาดอนุภาคเท่ากับ 15 nm ซึ่งเล็กกว่าการใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 400°C (Wetchakun and Phanichphant, 2008) การศึกษาของ Ogden และคณะ (2008) ก็ให้ผลการศึกษาไปในทิศทางเดียวกัน คือได้อนุภาคแอนาเทสขนาดประมาณ 40 nm เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400°C ส่วนการศึกษาของ Reddy และคณะ (2001) พบว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน จะให้ขนาดอนุภาคของแอนาเทสเท่ากับ 8 nm และช่วงอุณหภูมิ 400-600°C จะเกิดการเปลี่ยนรูปผลึกจากไทเทเนียที่มีลักษณะอสัณฐาน (Amorphous) ไปเป็นแอนาเทสได้

2) เวลาในการเผา ยิ่งใช้เวลาในการเผานาน โอกาสที่ไทเทเนียวัฏภาคแอนาเทสจะเปลี่ยนรูปไปเป็นรูไทล์ก็ยิ่งมีมาก และอาจทำให้ขนาดอนุภาคของไทเทเนียมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย (Li *et al*., 2002; Hsiang and Lin, 2004) แต่หากเผาไทเทเนียที่อุณหภูมิสูงอย่างรวดเร็ว แอนาเทสจะยังไม่เปลี่ยนเป็นรูไทล์ แม้ว่าจะเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 900°C (Tian *et al*., 2009)

3) ความเป็นกรด-ด่าง แม้ว่า pH จะไม่ใช่ปัจจัยหลักในการเกิดการเปลี่ยนรูประหว่างแอนาเทส-รูไทล์ แต่ pH ที่เหมาะสมในกระบวนการโซลเจลที่ pH 7 จะทำให้ได้ขนาดอนุภาคของไทเทเนียที่เล็กที่สุด เมื่อเทียบกับ pH เป็นกรดหรือเป็นด่างเกินไป ซึ่งเกี่ยวข้องกับปัจจัยด้านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Li *et al*., 2002)

2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

กระบวนการสลายสารอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียร่วมกับแสงประกอบด้วยพลังงานที่มีความยาวคลื่นในช่วงแสงยูวี (UV) ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย และสารตั้งต้น (Reactant) โดยเริ่มจากการที่ไทเทเนียดูดกลืนพลังงาน ($h\nu$) จากโฟตอน ซึ่งส่งผลต่อพลังงานแถบช่องว่างของสารกึ่งตัวนำที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนอิสระหลุดออกด้วยพลังงาน E ของโฟตอน คือ

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

เมื่อ h = ค่าคงที่ของพลังค์ = 6.25×10^{-34} J.s

c = ค่าความเร็วแสง = 3×10^{8} m.s^{-1}

ν = ค่าความถี่

λ = ค่าความยาวคลื่น

ไทเทเนียมีพลังงานแถบช่องว่าง (Band gap energy) เท่ากับ 3.2 eV เพราะฉะนั้นความยาวคลื่นของโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานแถบช่องว่างของไทเทเนีย คือ

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

$$= \frac{(6.625 \times 10^{-34}\ \text{J.s}) \times (3 \times 10^{8}\ \text{m.s}^{-1})}{3.2\ \text{eV}} \times \frac{1\ \text{eV}}{1.6 \times 10^{-19}\ \text{J}}$$

$$= 0.388 \times 10^{-6}\ \text{m} \quad \text{หรือ} \quad 0.388\ \mu\text{m} \quad \text{หรือ} \quad 388\ \text{nm}$$

พลังงานของแถบความยาวคลื่น 388 nm หรือ น้อยกว่าจึงเป็นช่วงแสงที่เหมาะสมที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปแถบการนำเมื่อเกิดการดูดกลืนพลังงานที่มีความยาวคลื่นดังกล่าวแล้ว จึงก่อให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระและโฮล ดังสมการที่ (1) (Oppenländer, 2003)

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2(e^-_{cb}) + TiO_2(h^+_{vb}) \qquad (1)$$

โดย cb คือ แถบการนำ

vb คือ แถบเวเลนซ์

โฮล และ อิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยารวมตัวใหม่และคายพลังงานความร้อนออกมา ดังสมการ (2)

$$h^{+}_{vb} + e^{-}_{cb} \longrightarrow \text{heat} \qquad (2)$$

ประจุภายในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถส่งผลโดยตรงต่อสารที่ดูดซับอยู่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำที่สามารถเกิดได้ง่ายกว่าการเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารมลพิษ การออกซิเดชันของ H_2O หรือ OH^- โดยโฮล (h^{+}_{vb}) ดังสมการ (3) และ (4) จะทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ($HO^{\bullet}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงและเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย อนุมูลไฮดรอกซิลจะเข้าสลายสาร (D) อย่างรวดเร็วบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ (5) และ (6) ส่วนสมการที่ (7) เป็นการสลายตัวโดยตรงของโทลูอีนจากพลังงานแสงยูวี

$$TiO_2(h^{+}_{vb}) + H_2O_{ads} \longrightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ads} + H^{+} \qquad (3)$$

$$TiO_2(h^{+}_{vb}) + HO^{-}_{ads} \longrightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ads} \qquad (4)$$

$$OH^{\bullet} + D \longrightarrow D^{\bullet} \longrightarrow \text{Product} \qquad (5)$$

$$TiO_2(h^{+}_{vb}) + D \longrightarrow TiO_2 + D^{\bullet} \longrightarrow \text{Product} \qquad (6)$$

$$D + h\nu \longrightarrow D^{\bullet} \longrightarrow \text{Product} \qquad (7)$$

D คือ โมเลกุลสารอินทรีย์

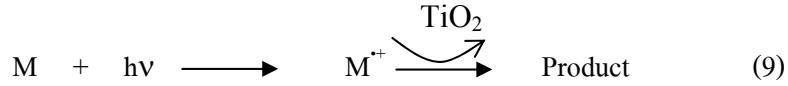
2.5.2 หลักการสลายสารอินทรีย์ด้วยไทเทเนีย

หลักการในการสลายสารอินทรีย์ด้วยไทเทเนียนั้น เกิดขึ้นได้ 2 รูปแบบ ดังนี้ (Oppenländer, 2003)

(ก) สารตั้งต้น (Substrate, M) ที่ดูดซับอยู่ที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูญเสียอิเล็กตรอนเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโฮล (h^{+}_{vb}) เกิดเป็นอนุมูลประจุบวกของสารตั้งต้นก่อนจะสลายไปเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ (8)

$$TiO_2(h^{+}_{vb}) + M \longrightarrow TiO_2 + M^{\bullet +} \longrightarrow \text{Product} \qquad (8)$$

(ข) สารตั้งต้น (Substrate, M) จะอยู่ในสภาพอนุมูลโดยตรงจากการกระตุ้นด้วยพลังงานจากแสง (Electronic excitation photoreaction) และสลายเป็นผลิตภัณฑ์ต่อไปหลังจากได้ส่งผ่านประจุไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ (9)



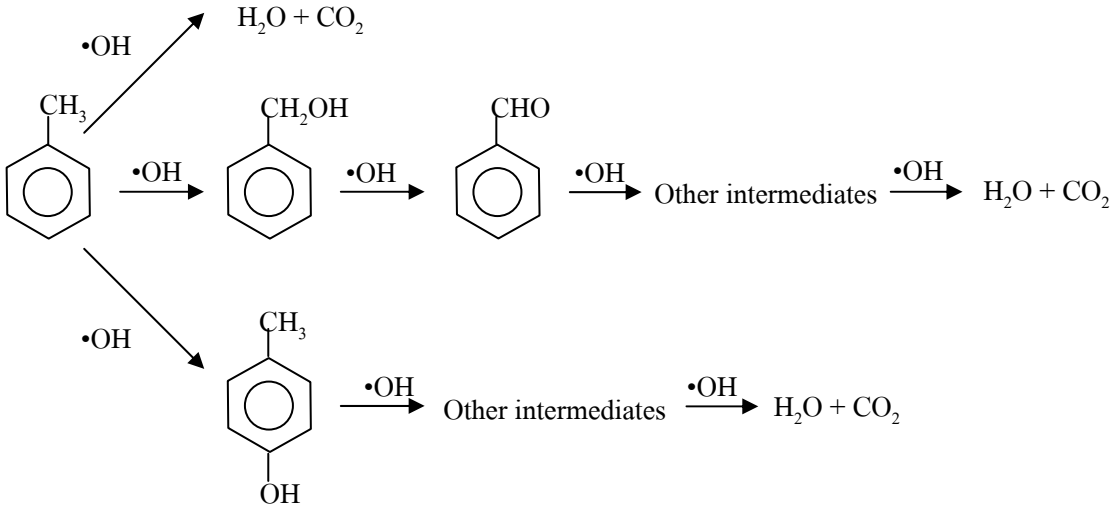
(9)

2.6 การสลายโทลูอีนด้วยแสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย

ไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมในการสลายสารอินทรีย์ โดยการเกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียและประสิทธิภาพในการสลายสารมลพิษอย่างโทลูอีนให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นพิษน้อยลงอย่างน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ย่อมเกิดจากหลายปัจจัย ทั้งสภาวะภายในถังปฏิกรณ์ รูปแบบและปริมาณของไทเทเนียที่ใช้ในกระบวนการ ซึ่งกลไกปฏิกิริยาการสลายโทลูอีน ข้อดี ระบบและรูปแบบของกระบวนการสลายโทลูอีนมีรายละเอียด ดังนี้

2.6.1 กลไกปฏิกิริยาการสลายโทลูอีนด้วยแสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

การสลายโทลูอีนซึ่งเป็นสารกลุ่มอะโรมาติกด้วยกระบวนการออกซิเดชันที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของปฏิกิริยาเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะมีการก่อรูปของสารมัธยันต์หลายชนิด สารมัธยันต์หลักที่เกิดขึ้น คือ Benzaldehyde (Augugliaro *et al*., 1999; Mo *et al*., 2009) นอกจากนี้ยังมีสารมัธยันต์ที่สำคัญอื่น คือ Benzoic acid, Benzyl alcohol, *p*-Cresol (Minero *et al*., 1997; Augugliaro *et al*., 1999; Marcí *et al*., 2003; Negishi *et al*., 2006) นอกจากนี้ยังพบสารมัธยันต์อื่นๆ ในปริมาณเล็กน้อย เช่น Hydroquinone, *tran, tran*-muconic acid (Marcí *et al*., 2003) Acetone, Acetic acid, Butyraldehyde, Benzene, Pentanal (Mo *et al*., 2009b) ซึ่งกลไกหลักในการสลายโทลูอีนเป็นดังรูปที่ 2.5 (Negishi *et al*., 2006)



รูปที่ 2.5 กลไกปฏิกิริยาการสลายโทลูอีนโดยใช้แสง (Negishi *et al*., 2006)

2.6.2 ข้อดีของการใช้ไทเทเนียสลายสารอินทรีย์ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

ไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมในการสลายสารมลพิษในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก ทั้งนี้เนื่องจากไทเทเนียสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิและความดันปกติ ให้ประสิทธิภาพการสลายสูง มีความเสถียรทางเคมี ราคาถูก ไม่เป็นอันตรายและสามารถหยุดปฏิกิริยาได้เมื่อปิดแหล่งแสง (Paola *et al*., 2002; Zhang *et al*., 2008)

2.6.3 ระบบของกระบวนการสลายโทลูอีน

ในกระบวนการการสลายโทลูอีนโดยใช้ไทเทเนีย เป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) นิยมใช้สองระบบ คือ ระบบแก๊ส-ของแข็ง และของเหลว-ของแข็ง โดยไทเทเนียจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งและโทลูอีนจะอยู่ในสถานะแก๊สหรือละลายอยู่ในของเหลวซึ่งมักจะเป็นน้ำ การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดที่ผิวหน้าระหว่างวัฏภาคของโทลูอีนและไทเทเนียที่เป็นของแข็ง โทลูอีนจะเข้าสัมผัสที่ผิวของไทเทเนียและเกิดกระบวนการออกซิเดชัน ซึ่งการสลายโทลูอีนในสถานะแก๊สมีการศึกษาค่อนข้างมาก (Hennezel *et al*., 1998; Augugliaro *et al*., 1999; Cao *et al*., 2000; Maira *et al*., 2001; Einaga *et al*., 2002; Fuerte *et al*., 2002; Xu *et al*., 2004; Mo *et al*., 2009 ; Zhou *et al*., 2009) แต่การสลายโทลูอีนในสถานะแก๊สจำเป็นต้องเพิ่มความชื้นเข้าไปในระบบเพื่อให้น้ำเป็นแหล่งของอนุมูลไฮดรอกซิลในกระบวนการออกซิเดชันและช่วยลดการสะสมของสารมัธยันต์บนพื้นผิวของไทเทเนีย (Einaga *et al*., 2002)

สาเหตุที่มีการศึกษาการสลายโทลูอีนในระบบของแก๊สมากกว่าระบบของเหลว เนื่องจากแสงเดินทางในตัวกลางที่เป็นอากาศได้ดีกว่าในน้ำทำให้ไม่สิ้นเปลืองพลังงานในการฉายแสง

นอกจากนี้แหล่งที่เกิดการปนเปื้อนโทลูอีนและสถานะหลักของโทลูอีนที่ทำให้เกิดอันตรายต่อผู้สัมผัสมักเป็นสถานะแก๊สที่เกิดการรั่วไหลของโทลูอีนจากระบบต่างๆ ภายในสถานที่ทำงานที่มีการใช้โทลูอีน อีกทั้งโทลูอีนเป็นสารที่มีความดันไอต่ำ สามารถระเหยได้ง่าย จึงควบคุมให้อยู่ในระบบปิดได้ยาก โทลูอีนที่อยู่ในรูปไอระเหยยังสามารถแพร่กระจายไปในอากาศและสามารถเข้าสู่ร่างกายผ่านทางระบบหายใจของผู้ปฏิบัติงานหรือผู้เกี่ยวข้องในโรงงานอุตสาหกรรมหรือในห้องปฏิบัติการที่มีการปนเปื้อนได้ง่าย โทลูอีนในสถานะแก๊สจึงมีโอกาสเป็นอันตรายต่อมนุษย์มากกว่าโทลูอีนที่ละลายอยู่ในน้ำหรือของเหลวซึ่งส่วนใหญ่มักปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียจากกระบวนการผลิตหรือน้ำล้างระบบและเครื่องมือของโรงงานรวมถึงห้องปฏิบัติการที่มีการใช้โทลูอีนเป็นสารตั้งต้นหรือตัวทำละลาย นอกจากนี้โทลูอีนมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ (MSDS, 2006) จึงทำให้อันตรายของโทลูอีนในระบบของเหลวมีน้อยกว่าระบบแก๊ส ดังนั้นจึงมีผู้ศึกษาการสลายโทลูอีนในระบบของเหลวน้อยกว่าระบบของแก๊ส แต่ในแง่ของมลพิษในสิ่งแวดล้อม โทลูอีนในสถานะแก๊สจะระเหยและกระจายขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศอย่างรวดเร็ว ไม่ตกค้างอยู่เป็นเวลานาน ณ จุดที่ระเหย การตกค้างหรือการปนเปื้อนโทลูอีน ณ จุดปฏิบัติงานหรือแหล่งชุมชนจึงเกิดในระยะเวลาสั้น แต่โทลูอีนที่ปนเปื้อนในน้ำเสียและมีการระบายลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจะยังคงอยู่ในน้ำได้อีกระยะเวลาหนึ่งและเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตหรือผู้เกี่ยวข้องกับแหล่งน้ำที่ปนเปื้อนได้ นอกจากนี้การศึกษาการสลายโทลูอีนในระบบของเหลวมีการศึกษาไม่น้อยเช่นกัน (Marcì *et al*., 2003; Pernyeszi and Dékány, 2004; Jung *et al*., 2005; Zhang, 2005; García *et al*., 2006; Negishi *et al*., 2006; Saien and Nejati, 2007) ดังนั้นการศึกษาการสลายโทลูอีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบของเหลว-ของแข็งจึงตรงวัตถุประสงค์ของการบำบัดโทลูอีนที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการทางเคมีและพอลิเมอร์ในสถานศึกษาที่อาจเกิดอันตรายจากน้ำทิ้งที่ลงสู่บ่อพักน้ำทิ้ง มากกว่าการสลายโทลูอีนในระบบของแก๊ส-ของแข็ง

2.6.4 รูปแบบไทเทเนียในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดน้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนโทลูอีนโดยการใช้แสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียในระบบของเหลวมักจะศึกษาที่อุณหภูมิห้องและมีการเติมอากาศมากเกินพอ โดยรูปแบบการสลายโทลูอีนด้วยแสงร่วมกับไทเทเนียนิยมทำ 2 รูปแบบ ดังนี้

1. แบบกระจายตัวในสารละลาย (Suspended solution) เป็นรูปแบบพื้นฐานที่นิยมใช้มานาน เนื่องจากเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการสลาย และไทเทเนียสามารถสัมผัสกับสารได้โดยตรง หากอนุภาคของไทเทเนียมีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่าไหร่ ก็ยิ่งทำให้ประสิทธิภาพการสลายเพิ่มขึ้น (Pernyeszi and Dékány, 2004; Xie *et al*., 2004; García *et al*., 2006; Saien and Nejati, 2007; Zhou *et al*., 2009) นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องกวนสารละลายตลอดเวลาเพื่อให้ไทเทเนียแขวนลอยกระจายตัวอย่างทั่วถึง ซึ่งเป็นการใช้ไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยเพื่อสลายโทลูอีนในระบบของเหลวที่มีการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) และใช้หลอดยูวีขนาด 150 W

(Pernyeszi and Dékány, 2004) แต่การนำไทเทเนียกลับมาใช้ใหม่ต้องทำการปั่นเหวี่ยงหรือการกรอง หากอนุภาคมีขนาดเล็กมากเท่าไหร่ ก็ยิ่งกรองยากและใช้เวลานานมากขึ้นเท่านั้น โดยโทลูอีนที่ใช้ในการศึกษาการสลายมักมีความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ในช่วง 3.6-400 $mg.L^{-1}$ และปริมาณไทเทเนียที่ใช้อยู่ในช่วง 0.1-1.2 $g.L^{-1}$ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

2. แบบเคลือบผิวบนแผ่นวัสดุ (Coating on materials) เป็นรูปแบบที่มักใช้กับการสลายสารมลพิษในระบบแก๊ส-ของแข็ง ซึ่งไทเทเนียจะเคลือบอยู่บนพื้นผิวของวัสดุที่แข็ง ทนความร้อน อาจเป็นวัสดุทึบแสงหรือโปร่งแสงก็ได้ (Marcì *et al*., 2003; Zhang, 2005; Negishi *et al*., 2006; Zuo *et al*., 2006; Mo *et al*., 2009; Kubacka *et al*., 2009) มีการศึกษาสภาวะการสลายโทลูอีนที่แตกต่างกันออกไป ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของโทลูอีน ปริมาณไทเทเนียที่ใช้ และเวลาที่ใช้ในการทดลอง ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 รูปแบบไทเทเนียและสภาวะในการสลายโทลูอีนในระบบของเหลวด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

Titania Type	Titania amount	Toluene concentration ($mg.L^{-1}$)	Reactor volume (L)	Light Source	Time before get steady state (h.)	Reference
Suspension	0.4 $g.L^{-1}$	9.2-128.8	1.5	Hg lamp 500 W	1	Marcí *et al*., 2003
Suspension	1 $g.L^{-1}$	400	0.05	Hg lamp 150 W	3	Pernyeszi and Dékány, 2004
Suspension	1.167 $g.L^{-1}$	3.6	0.5	Hg lamp 400 W	2	Zhang, 2005
Dipping coat	143 $cm^3.L^{-1}$	100	0.5	Hg lamp 500 W	3	Negishi *et al*., 2006
Dipping coat	0.09 $g.L^{-1}$	300	3.3	Hg lamp 250 W	2	Zuo *et al*., 2006
Suspension	0.1 $g.L^{-1}$	170	0.85	Hg lamp 400 W	2	Saien and Nejati, 2007

กรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารูปแบบจุ่มเคลือบ มีการใช้วัสดุเป็นตัวรองรับ (Support material) หลายชนิด ได้แก่ Pyrex glass, stainless steel, silica, quartz, optical glass fiber และมีรูปร่างของวัสดุรองรับที่แตกต่างกันออกไป เช่น แบบแผ่นแบน แบบท่อทรงกระบอกซึ่งมีทั้งแนวตั้งแนวนอน (รูปที่ 2.6) แบบเม็ดทรงกลม (รูปที่ 2.7) แบบตะแกรงลวด (รูปที่ 2.8) และแบบเส้นใยนำแสง ซึ่งวัสดุและรูปร่างของตัวรองรับไทเทเนียที่ใช้ในการสลายสารมลพิษแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 วัสดุและรูปร่างของตัวรองรับการเคลือบไทเทเนียในการสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

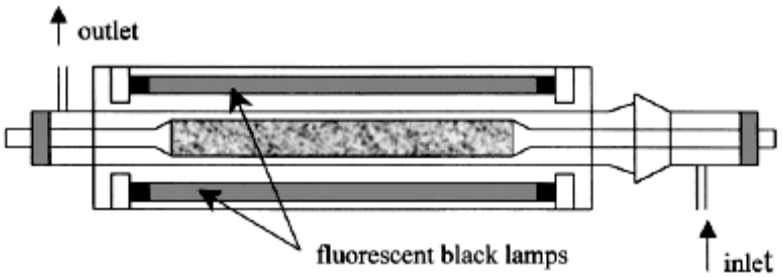
Support		Titania capacity	Pollutant	Pollutant conc. ($mg.L^{-1}$)	Reactor volume (L)	Degradation rate	References
Material	Shape						
PG	FP	0.05 $g.L^{-1}$	Toluene#	80	20	0.16 $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Luo and Ollis, 1996
PG	CY	204 $cm^3.L^{-1}$	Toluene#	1,200	0.132	$1.33x10^{-5}$ $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Maira *et al*., 2001
PG	CY	88 $cm^3.L^{-1}$	Toluene#	250	0.35	$2.1x10^{-6}$ $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Einaga *et al*., 2002
PG	CY	0.3 $g.L^{-1}$	Toluene#	800	0.1	$4.45x10^{-9}$ $mg.L^{-1}.min^{-1}$	García *et al*., 2006
PG	CY	143 $cm^3.L^{-1}$	Toluene	100	0.5	0.13 $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Negishi *et al*., 2006
SS	CY	26.4 $cm^3.L^{-1}$	Toluene#	13.1	12.5	$5.2x10^{-2}$ $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Hennezel *et al*., 1998
SS	FP	30 $g.L^{-1}$	Chlorobenzoic acid	48.2	0.5	$3.4x10^{-4}$ $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Chen and Dionysiou, 2006
SS	SC	0.4 $g.L^{-1}$	Toluene#	0.5	1.5	$4.5x10^{-5}$ $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Marcí *et al*., 2003
SS	CY	0.09 $g.L^{-1}$	Toluene#	300	3.3	2.5 $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Zuo *et al*., 2006
SI	SP	-	Xylene#	70	-	0.38 $mg.L^{-1}.min^{-1}$	Tseng *et al*., 2009
QT	CY	30 mg	Toluene#	100	-	400 $\mu mol.g^{-1}$ TiO_2	Blount and Falconer, 2002
GF	OF	5.5×10^3 cm^3	Propanol#	10-1000	5	-	Sun *et al*., 2000

หมายเหตุ: วัสดุตัวรองรับ: PG = Pyrex glass, SS = Stainless steel, SI = Silica, QT = Quartz, GF = Glass fiber

รูปร่างตัวรองรับ: FP = Flat plate (แผ่นแบน), Cylindrical = CY (ทรงกระบอก), Spherical = SP (เม็ดทรงกลม), SC = Screen (ตะแกรง), OF = Optical fiber (เส้นใยนำแสง)# = Gas phase

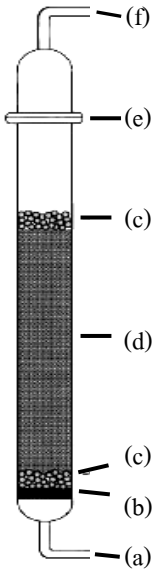
ทั้งนี้ตัวรองรับแต่ละชนิดจะเหมาะสมตามวัตถุประสงค์การใช้งานและลักษณะถังปฏิกรณ์ที่แตกต่างกันออกไป โดยรูปแบบถังปฏิกรณ์แต่ละชนิดที่ใช้ในการศึกษากระบวนการโฟโตแคตาไลติก มีลักษณะดังตัวอย่าง

- ถังปฏิกรณ์กระบวนการโฟโตแคตาไลติกชนิดแก๊ส-ของแข็งรูปร่างทรงกระบอกแนวนอนที่ใช้หลอดยูวีประกบด้านนอกและเคลือบไทเทเนียไว้ตรงกลางเพื่อใช้ในการสลายแก๊สโทลูอีน (Maira *et al*., 2001) แสดงในรูป 2.6



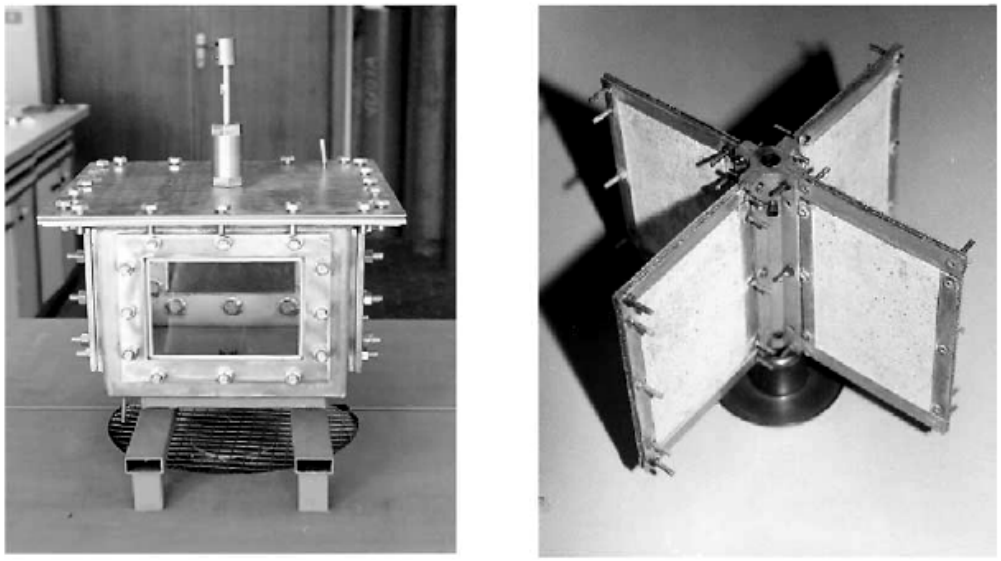
รูปที่ 2.6 ถังปฏิกรณ์กระบวนการโฟโตแคตาไลติแนวนอนใช้หลอดยูวีประกบด้านนอกเพื่อสลายแก๊สโทลูอีน (Maira *et al*., 2001)

- ถังปฏิกรณ์กระบวนการโฟโตแคตาไลติกชนิดแก๊ส-ของแข็งที่เคลือบไทเทเนียไว้บนลูกแก้วกลมและบรรจุอยู่ในคอลัมน์เพื่อสลายแก๊สโทลูอีน โดยปล่อยแก๊สโทลูอีนเข้าทางด้านล่างและลอยออกทางด้านบนของคอลัมน์ (Augugliaro *et al*., 1999) แสดงในรูป 2.7



รูปที่ 2.7 ถังปฏิกรณ์กระบวนการโฟโตแคตาไลติกชนิดแก๊ส-ของแข็งที่เคลือบไทเทเนียไว้บนลูกแก้วเพื่อสลายแก๊สโทลูอีน ส่วนประกอบคือ (a) gas inlet, (b) gas distributor, (c) glass pellets, (d) catalyst bed, (e) flanged coupling and (f) gas outlet (Augugliaro *et al*., 1999)

- ถังปฏิกรณ์โฟโตแคตาไลติกชนิดแก๊ส-ของแข็ง ซึ่งเคลือบไทเทเนียไว้บนตะแกรงและติดตะแกรงไว้บนใบพัดและหมุนในถังปฏิกรณ์เพื่อสลายโทลูอีน (Marcí *et al*., 2003) แสดงในรูป 2.9



รูปที่ 2.8 ถังปฏิกรณ์โฟโตแคตาไลติกชนิดแก๊ส-ของแข็ง ซึ่งเคลือบไทเทเนียไว้บนใบพัดติดตะแกรงและหมุนในถังปฏิกรณ์เพื่อสลายโทลูอีน (Marcí *et al*., 2003)

สำหรับตัวรองรับในงานวิจัยนี้ใช้ตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) ชนิด S304 ซึ่งเป็นตัวรองรับที่มีการยอมรับและใช้งานมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากเหล็กกล้าไร้สนิม 304 เป็นโลหะที่ไม่เป็นสนิม แข็งแรง ทนทานต่อแรงอัด การกัดกร่อน สารเคมี และสามารถออกแบบให้เป็นรูปร่างต่างๆ ได้ง่าย (Evans *et al*., 2007; Giornelli *et al*., 2007) นอกจากนี้ยังพบว่าการเคลือบไทเทเนียไว้บนพื้นผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมให้ประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกสูงกว่าการเคลือบบนผิวแก้ว เนื่องจากโซเดียมที่เกิดจากโซดาไลม์ในเนื้อแก้วจะทำให้อิเล็กตรอนและโฮลกลับมารวมตัวได้ง่ายขึ้น (Evans *et al*., 2007) ซึ่งสมบัติของเหล็กกล้าไร้สนิม S304 มีดังนี้

- โลหะผสมที่มีส่วนประกอบของ Cr ร้อยละ 18, Ni ร้อยละ 10.5, Mn ร้อยละ 2 และ C ไม่เกินร้อยละ 0.08
- ความหนาแน่น 8.00 $g.cm^{-3}$
- จุดหลอมเหลว 1,400-1,450°C
- โมดูลัสของความยืดหยุ่น 193 GPa
- ความต้านทานไฟฟ้าได้ $0.072x10^{-6}$ Ω.m
- การนำความร้อน 16.2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ at 100°C
- การขยายตัวเชิงความร้อน $17.2x10^{-6}$ $\mu m.m^{-1}.K^{-1}$ at 100°C

งานวิจัยหลายฉบับที่ใช้เหล็กกล้าไร้สนิม S304 เป็นวัสดุรองรับการเคลือบไทเทเนียเพื่อใช้ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก มีการเตรียมพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อให้เหมาะสมกับการเคลือบไทเทเนียแตกต่างกันไป ซึ่งจุดประสงค์การเตรียมมีทั้งเพื่อล้างคราบไขมันบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Chen and Dionysiou, 2006; Evans and Sheel, 2007; Evans *et al*., 2007) หรือเพื่อล้างโลหะและทำให้เกิดพื้นผิวที่ขรุขระด้วยกรดเข้มข้น (Giornelli *et al*., 2006; Giornelli *et al*., 2007)

นอกจากการศึกษาการสลายโทลูอีนแล้ว ยังมีการใช้ไทเทเนียในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกเพื่อสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดอื่นด้วย ทั้งแบบสลายครั้งละชนิดเดียว เช่น เฮปเทน (Xie *et al*., 2004) แอสพาทีน (Pernyeszi and Dékány, 2004) ไซยาไนด์ (Marugán *et al*., 2009) สารละลายฟีนอล (Zhang *et al*., 2007; Negishi *et al*., 2006) และแบบสลายครั้งละหลายชนิด เช่น การสลายสารกลุ่มสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) 17 ชนิด (Alberici and Jardim, 1997) สารผสมของ ไตรคลอโรเอทิลลีน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (Zuo *et al*., 2006) สารละลายผสมของเบนซีน โทลูอีน ไซโคลเฮกซีน และไซโคลเฮกเซน (Einaga *et al*.,2002) สารอินทรีย์กลุ่มอะลิฟาติกและอะโรมาติกจากกระบวนการกลั่นปิโตรเลียม (Saien and Nejati, 2007) สารกลุ่มคลอโรฟีนอล (อดิศร และ ขจรศักดิ์, 2544) และรวมถึงการสลายสีย้อม (สิริชัย และ ขจรศักดิ์, 2544) จากงานวิจัยที่กล่าวมาพบว่ายังมีข้อจำกัดของการสลาย

สารอินทรีย์ด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกอยู่บ้าง เช่น การละลายในน้ำได้น้อยของสารอินทรีย์บางชนิด ซึ่งเป็นอุปสรรคของการสลายสารอินทรีย์ในระบบของแข็ง-ของเหลว หรือด้านต้นทุนแหล่งกำเนิดแสงที่มีราคาแพง นอกจากนี้กระบวนการโฟโตแคตาไลติกยังต้องการแหล่งแสงที่มีความยาวคลื่นจำเพาะกับ band gab energy ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงสุดด้วย (Ryabchuk, 2004) แต่ประสิทธิภาพที่สูงในการสลายสารอินทรีย์ ความปลอดภัยของวิธีการและการควบคุมกระบวนการสลายสารมลพิษที่ไม่ยุ่งยาก จึงทำให้กระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้รับความนิยมและใช้ในการสลายสารมลพิษโดยเฉพาะสารอินทรีย์อย่างกว้างขวาง ซึ่งจากข้อจำกัดในเรื่องการละลายของสารมลพิษอินทรีย์ สามารถแก้ไขได้โดยการใช้สารลดแรงตึงผิวร่วมในสารละลาย ส่วนข้อจำกัดด้านแหล่งแสงราคาแพงและความจำเพาะของความยาวคลื่นแสง สามารถแก้ไขปรับปรุงได้ด้วยการใช้แสงอาทิตย์แทนหลอดยูวี รวมทั้งการขยายความยาวคลื่นของแสงที่ไทเทเนียใช้ในปฏิกิริยาให้มากขึ้นด้วยการกระจายตัวของไอออนโลหะบางชนิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนีย ซึ่งจะกล่าวถึงในการปรับปรุงกระบวนการโฟโตแคตาไลติกเป็นลำดับต่อไป

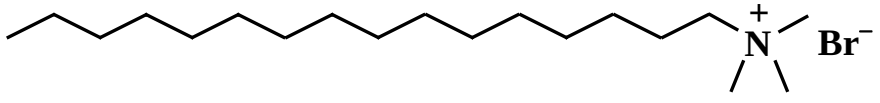
2.7 การปรับปรุงกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

ในระยะเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมามีการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอีนและสารอินทรีย์ในระบบของเหลวหลากหลายวิธี เช่น การเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปในระบบหรือการปรับปรุงเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยการเติมโลหะหรือออกไซด์ของโลหะในอนุภาคของไทเทเนีย ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.7.1 การเติมสารลดแรงตึงผิว

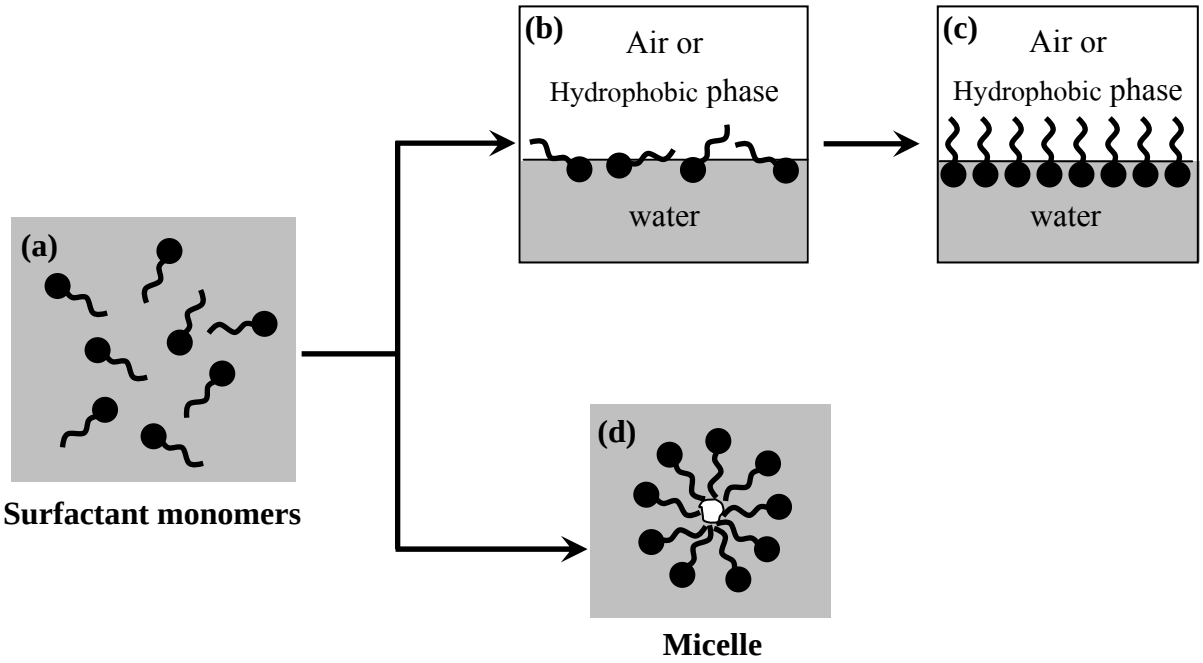
สารลดแรงตึงผิว หรือ Surfactant ในภาษาอังกฤษเป็นคำย่อของคำว่า Surface active agent หมายถึง สารที่ช่วยลดแรงตึงผิวของสารด้วยการดูดซับ หรือการเชื่อมต่อที่ผิวของสารระหว่างสารสองวัฏภาคที่ไม่ผสมกัน ซึ่งเกิดได้ทั้งในวัฏภาคของของเหลว-ของเหลว แก๊ส-ของเหลว และของเหลว-ของแข็ง (Holmberg *et al*., 2003; Porter, 1994) ซึ่งสารลดแรงตึงผิวมีลักษณะของโมเลกุลที่ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนหัวที่ชอบน้ำ (Hydrophilic หรือ Lyophilic) และส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic หรือ Lyophobic) (Holmberg *et al*., 2003) ดังแสดงในรูปที่ 2.9

Hydrophobic tail group Hydrophilic head group



รูปที่ 2.9 สูตรโครงสร้างสารลดแรงตึงผิว Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB)

จากรูปที่ 2.9 จะเห็นได้ว่าโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว CTAB มีอะตอมของไนโตรเจนและโบรมีนที่ด้านหัวซึ่งมีสมบัติความมีขั้วหรือสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic head group) ส่วนด้านหางที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic tail group) เป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนสายยาว โดยรูปร่างของส่วนหัวและหางอาจใหญ่เล็กหรือสั้นยาวแตกต่างกันออกไป ส่วนใหญ่ด้านหัวที่ชอบน้ำจะใหญ่และสั้น ด้านหางที่ไม่ชอบน้ำจะเล็กและยาว ลักษณะสำคัญของสารลดแรงตึงผิวอีกประการหนึ่งคือ ส่วนที่ชอบน้ำจะหันไปทางชั้นน้ำและส่วนไม่ชอบน้ำจะหันไปทางน้ำมันหรืออากาศหรือของแข็งชนิดไฮโดรโฟบิคที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งโดยทั่วไปการดึงดูดของสารลดแรงตึงผิวและสารอื่นในน้ำจะเกิดที่พื้นผิวของสารทั้งสองชนิด ทั้งนี้เมื่อมีสารลดแรงตึงผิวความเข้มข้นต่ำมากๆ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเรียงตัวเป็นแนวราบที่พื้นผิวสัมผัส แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่มีจำนวนมากขึ้นจะเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและกลายเป็นชั้นของสารลดแรงตึงผิวโดยหันหัวและหางไปทางด้านที่ชอบน้ำและไม่ชอบน้ำตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (c) แต่หากสารชนิดที่ไม่ชอบน้ำกระจายตัวอยู่ในน้ำในปริมาณน้อยและมีสารลดแรงตึงผิวมากพอระดับหนึ่ง โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะล้อมรอบโมเลกุลของสารนั้นโดยหันด้านหางไว้ด้านในเกิดเป็นลักษณะที่เรียกว่าไมเซลล์ (Micelle) ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ทำให้เกิดไมเซลล์เรียกว่า “Critical micelle concentration (CMC)” (Porter, 1994) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (d)



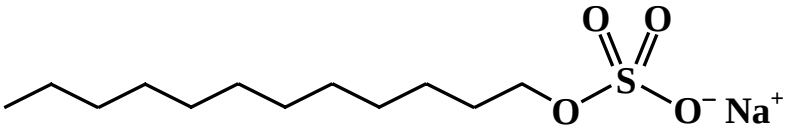
รูปที่ 2.10 แบบจำลอง (a) สารลดแรงตึงผิวที่กระจายตัวในสารละลาย (b) สารลดแรงตึงผิววางตัวแนวราบที่ผิวของสารสองชนิดที่แยกชั้นกัน (c) การเรียงกันเป็นแนวตั้งของสารลดแรงตึงผิว และ (d) การเกิดไมเซลล์ (Porter, 1994)

ในปัจจุบันมีการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในชีวิตประจำวันหลายชนิด เช่น ผงซักฟอก สบู่ แชมพู ครีมนวดผม น้ำยาปรับผ้านุ่ม สารอีมัลซิไฟเออร์ สี กาว หมึก แว๊กซ์ ยาปราบศัตรูพืช ยาฆ่าแมลง น้ำยาล้างหมึก น้ำยาล้างคราบไขมัน น้ำยาดับเพลิง สารทำให้เกิดฟอง

ชนิดของสารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวแบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม ขึ้นอยู่กับชนิดของประจุบนส่วนประกอบที่ละลายน้ำ โดยสามารถแยกได้เป็น 4 ประเภท ได้แก่ Anionic surfactant, Cationic surfactant, Nonionic surfactant และ Amphoteric surfactant (Zwitterionics) สารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิดมีรายละเอียดดังนี้

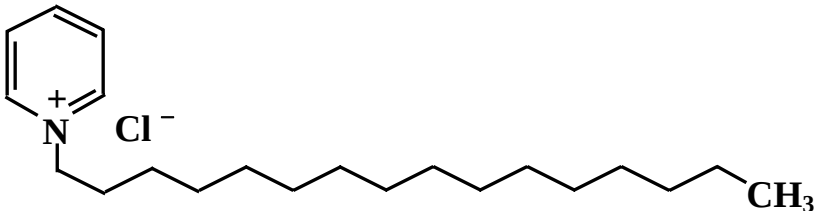
1. Anionic surfactant เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ประจุบนโมเลกุลด้านที่ชอบน้ำ ให้ประจุลบ ส่วนมากแสดงอยู่ในรูป carboxylate, sulfate, sulfonate หรือ phosphate สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ใช้มากในอุตสาหกรรมประเภทผงซักฟอก ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด น้ำยาล้างจาน โดยใช้มากถึงร้อยละ 49 ของสารลดแรงตึงผิวทั้งหมด เนื่องจากสามารถใช้ขจัดคราบสกปรกได้ดี ตัวอย่างเช่น Perfluorooctanoate (PFOA), Perfluorooctanesulfonate (PFOS), Sodium dodecylsulfate (SDS), sodium lauryl ether sulfate (SLES) รวมทั้งสบู่และเกลือของกรดไขมัน (รูปที่ 2.11)



sodium dodecylsulfate (SDS)

รูปที่ 2.11 ตัวอย่างโครงสร้างสารลดแรงตึงผิวชนิด Anionic

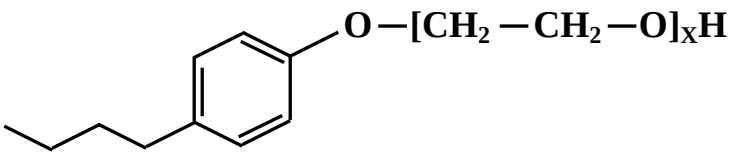
2. Cationic surfactant เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ประจุบนโมเลกุลด้านที่ชอบน้ำให้ประจุบวก ส่วนมากมักจะเป็นพวก quaternary ammonium สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้จะไม่สามารถทำงานได้ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นด่างสูง (pH 10 -11) เนื่องจาก ammonium salt จะมีการสูญเสียประจุบวก ทำให้เกิดการตกตะกอนได้ สารลดแรงตึงผิวประเภท cationic จะทำให้เกิดการระคายเคืองมากกว่าสารลดแรงตึงผิวประเภท anionic โดยนิยมใช้ในพวกน้ำยาปรับผ้านุ่ม ครีมนวดผม และผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับการจัดแต่งทรงผม ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ เช่น Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), Cetylpyridinium chloride (CPC), Polyethoxylated tallow amine (POEA), Benzalkonium chloride (BAC), Benzethonium chloride (BZT) ดังแสดงในรูปที่ 2.12



Cetylpyridinium chloride (CPC)

รูปที่ 2.12 ตัวอย่างโครงสร้างสารลดแรงตึงผิวชนิด Cationic

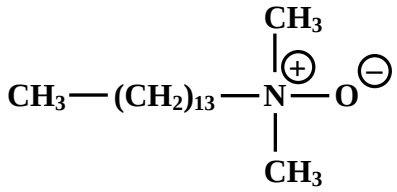
3. Nonionic surfactant สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้จะต่างจากสารลดแรงตึงผิวประเภท anionic และ cationic ตรงที่เป็นโมเลกุลที่ไม่มีประจุ แต่แบ่งชนิดตามหมู่ที่ละลายน้ำ เช่น Fatty alcohol, Polyether หรือ Glucoside ใช้มากในผงซักฟอก น้ำยาล้างจาน ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดพื้นผิว ซึ่งตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ เช่น Ethylene oxide, Nonylphenol ethoxylates, Octyl glucoside, Decyl maltoside, Cetyl alcohol, Oleyl alcohol, Cocamide MEA, cocamide DEA, Triton-X 100, Tween 20, Tween 80, Dodecyl dimethylamine oxide ดังแสดงในรูปที่ 2.14



Triton X-100

รูปที่ 2.13 ตัวอย่างโครงสร้างสารลดแรงตึงผิวชนิด Nonionic

4. Amphoteric หรือ Zwitterionics surfactant เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ประจุบนโมเลกุลด้านที่ชอบน้ำ สามารถให้ได้ทั้งประจุบวกและลบ โดยจะแสดงสมบัติประเภทใดขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-ด่างของสภาวะแวดล้อม ถ้าสภาวะแวดล้อมเป็นด่าง ประจุไฟฟ้าด้านชอบน้ำจะให้ประจุลบ ถ้าสภาวะแวดล้อมเป็นกรด ประจุบน hydrophilic จะให้ประจุบวก และในสภาวะที่เป็นกลางจะไม่เกิดการให้ประจุ สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้นิยมใช้ในผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับผิว หรือผม ในปัจจุบันยังใช้น้อยกว่าสารลดแรงตึงผิวประเภทอื่น ซึ่งสารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ที่มีใช้ เช่น Cocamidopropyl betaine, Dodecyl betaine, Tetradecyldimethylamino oxide, Coco ampho glycinate ดังแสดงในรูปที่ 2.15



Tetradecyldimethylamino oxide (C_{14}DMAO)

รูปที่ 2.14 ตัวอย่างโครงสร้างลดแรงตึงผิวชนิด Zwitterionic

การใช้สารลดแรงตึงผิวในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกมีความนิยมมากขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากหลายสาเหตุ เช่น การพยายามลดสารมัธยันต์ที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้สารอินทรีย์ที่ต้องการสลายเข้าทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพของการสลายสารอินทรีย์ได้ (Marcí *et al*., 2003; Pernyeszi and Dékány, 2004; Fabbri *et al*., 2006) สารลดแรงตึงผิวยังช่วยเพิ่มค่าการละลายของสารอินทรีย์บางชนิดที่มีความสามารถในการละลายต่ำให้สามารถละลายในระบบได้มากขึ้น ทำให้สารมลพิษลดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มโมเลกุลขนาดใหญ่ และเกิดการกระจายตัวในระบบได้ดี ส่งผลให้สารมลพิษเข้าสัมผัสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีมากขึ้น อนุมูลจึงส่งถ่ายจากไทเทเนียไปยังสารอินทรีย์และทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น (Marcí *et al*., 2003; Oppenländer, 2003; Vargas and Núñez, 2008) นอกจากนี้ยังพบว่าหมู่ไฮดรอกซิลของสารลดแรงตึงผิวบางชนิดยังเป็นส่วนสำคัญในการช่วยลดกระบวนการที่โฮลและอิเล็กตรอนกลับมารวมกันที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการสลายสารมลพิษเพิ่มขึ้น (Pernyeszi and Dékány, 2004) หรือสารลดแรงตึงผิวบางชนิดอาจให้หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลเพื่อช่วยสลายสารมลพิษได้อีกทางหนึ่งด้วย (Cho *et al*., 2004)

สารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้ร่วมกับกระบวนการโฟโตแคตาไลติกมีหลายชนิด เช่น

- Sodium dodecylsulphate (SDS) (Prevot *et al*., 1999; Pernyeszi and Dékány, 2004; Cho *et al*., 2004; Fabbri *et al*., 2004) (รูปที่ 2.11)
- Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (Cho *et al*., 2004; Fabbri *et al*., 2006) (รูปที่ 2.9)
- Octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100) (Cho *et al*., 2004; Vargas and Núñez, 2008) (รูปที่ 2.13)
- Tetradecyldimethylamino oxide (C_{14}DMAO) (Prevot *et al*., 1999; Marcí *et al*., 2003) (รูปที่ 2.14)

- Polyoxyethylene (23) dodecylether (Brij-35) (Pramauro *et al*., 1997; Prevot and Pramauro, 1999; Prevot *et al*., 1999; Cho *et al*., 2004)

งานวิจัยนี้สนใจการใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิดในการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายโทลูอีนด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก คือ Sodium dodecylsulphate (SDS) และ Triton X-100 เนื่องจาก SDS และ Triton X-100 เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีราคาถูก หาได้ง่าย ให้ประสิทธิภาพสูงในการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายสารอินทรีย์ด้วยไทเทเนีย (Pernyeszi and Dékány, 2004; Fabbri *et al*., 2004; Cho *et al*., 2004; Vargas and Núñez, 2008) นอกจากนี้ SDS และ Triton X-100 ยังมีความเป็นพิษต่ำ โดยค่า Oral-rat LD_{50} ของ SDS มีค่าเท่ากับ 1,288 $mg.kg^{-1}$และค่า Oral-rat LD_{50} ของ Triton X-100 มีค่าเท่ากับ 1,900 $mg.kg^{-1}$ (MSDS, 2007; MSDS, 2009) ซึ่งสารลดแรงตึงผิวทั้ง 2 ชนิดมีรายละเอียดดังนี้

2.7.1.1 Sodium dodecylsulfate

Sodium dodecylsulfate (SDS) หรือ Sodium laurylsulfate (SLS, $NaC_{12}H_{25}SO_4$) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด anionic กลุ่มอัลกอฮอล์ซัลเฟต มีความหนาแน่น 1.01 $g.cm^{-3}$ (รูปที่ 2.12) มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี มีค่าการละลายเท่ากับ 250 $g.L^{-1}$ ที่ 20°C และมีค่า CMC เท่ากับ 8.2 mM ที่ 25°C และ 8.6 mM ที่ 40°C ได้รับความนิยมสูงสุดในการศึกษาเกี่ยวกับสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออนิก ซึ่ง SDS นิยมใช้มากในผลิตภัณฑ์ของอุตสาหกรรมการล้างคราบไขมันบนโลหะ น้ำยาล้างพื้น สบู่ล้างรถ รวมทั้งผลิตภัณฑ์ภายในครัวเรือน เช่น ยาสีฟัน แชมพู ครีมโกนหนวด แคปซูลยา (Porter, 1994; MSDS, 2007)

มีรายงานวิจัยหลายฉบับศึกษาการสลายโทลูอีนด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติกที่เติมสารลดแรงตึงผิว SDS เช่น การใช้ SDS เข้มข้น 0.2 mM ร่วมกับ H_2O_2 ร้อยละ 0.1 ร่วมกับไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยร้อยละ 0.1 w/v สามารถสลายโทลูอีนเข้มข้นเริ่มต้น 864 $mg.L^{-1}$ ได้มากถึง 285 $mg.L^{-1}$ เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง (Pernyeszi and Dékány, 2004) นอกจากนี้ Fabbri และคณะ (2004) ยังรายงานว่าการใช้ SDS ที่มีความเข้มข้นไม่เกินค่า CMC ของ SDS ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ไทเทเนียสามารถสลาย 2,4,5-trichlorophenol ได้ดี และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ SDS อัตราการสลาย 2,4,5-trichlorophenol จะเพิ่มขึ้นด้วย (Fabbri *et al*., 2004)

2.7.1.2 Triton X-100

Octylphenoxypolyethoxyethanol หรือ Triton X-100 มีสูตรโมเลกุลคือ $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{10}$ หรือ $C_{34}H_{62}O_{11}$ (Roche, 2005) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด Nonionic กลุ่ม Hydrophilic polyethylene oxide และ Hydrophobic hydrocarbon (รูปที่ 2.13) มีความหนาแน่น 1.07 $g.cm^{-3}$ ที่ 25°C มีค่า CMC เท่ากับ 0.24 mM ที่ 25°C มีความหนืดสูงที่อุณหภูมิห้อง แต่สามารถใช้งาน

ได้ง่ายขึ้นหลังการอุ่นให้ร้อนและสามารถเข้ากันได้ดีกับ สารลดแรงตึงผิวชนิดแคตไอออนิก แอนไอออนิกและนอนไอออนิกอื่น (MSDS, 2009)

Triton X-100 เป็นชื่อในทะเบียนการค้าของบริษัท Rohm & Haas Co. ซึ่งปัจจุบันอยู่ในการควบคุมของบริษัท Union carbide โดยมีบริษัท Sigma-Aldrich chemical เป็นผู้จัดหา (Supplier) ทั้งนี้ค่า "X" ที่แสดงในชื่อ Triton คือจำนวน Ethylene oxide ที่เกิดพอลิเมอร์กับ Octyl phenol แต่เลข 100 ไม่ใช่จำนวนโดยตรงของ ethylene oxide แต่ X-100 หมายถึงจำนวนกลุ่ม ethylene oxide ประมาณ 9.5 หรือ 10 ต่อโมเลกุล ซึ่งหากจำนวน ethylene oxide เท่ากับ 9.5 จะทำให้ Triton มีมวลโมเลกุล 625 แต่หากมีค่าเป็น 10 จะทำให้มวลโมเลกุลเท่ากับ 647

Triton X-100 ที่ผลิตขึ้นมามักมีปริมาณ H_2O_2 ปนอยู่ด้วย แต่จะมีไม่เกินร้อยละ 0.22 ซึ่ง Triton X-100 นิยมใช้มากในปฏิบัติการทางชีววิทยาและใช้เป็นสารซักฟอกในอุตสาหกรรม โดย Triton X-100 มีการใช้ในการละลายโปรตีน สกัด DNA และเป็นส่วนผสมในบัฟเฟอร์ที่ใช้ทำให้เซลล์แตก (Sigma, 2007)

ทั้งนี้ มีการศึกษากระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยใช้ไทเทเนียรูปแบบแขวนลอยเข้มข้น 0.5 $g.L^{-1}$ ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวชนิด Triton X-100 เข้มข้น 4 $g.L^{-1}$ สามารถลดปริมาณคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) ความเข้มข้นเริ่มต้น 10 mM ได้ด้วยอัตราเร็ว 0.2 $\mu M.min^{-1}$ และลดปริมาณโครเมียม (VI) ไอออนความเข้มข้นเริ่มต้น 100 μM ได้ด้วยอัตราเร็ว 0.35 $\mu M.min^{-1}$ (Cho *et al*., 2004) อีกทั้งยังสามารถสลาย Dibenzothiophene เข้มข้น 1.2 $mg.L^{-1}$ ได้มากกว่าร้อยละ 90 ในเวลา 1 ชั่วโมง (Vargas and Núñez, 2008)

2.7.2 การเติมไอออนของโลหะ

นอกจากการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกในการสลายสารอินทรีย์ด้วยการเติมสารลดแรงตึงผิวแล้ว วิธีที่ได้รับความนิยมสูงสุดอีกวิธีหนึ่ง คือการกระจายตัวของไอออนของโลหะหรือโลหะออกไซด์บนไทเทเนีย ซึ่งโลหะหรือออกไซด์ของโลหะบนไทเทเนียที่มีการศึกษาเพื่อสลายโทลูอีนและสารอินทรีย์อื่นๆ มีดังนี้

- สังกะสี (Xu *et al*., 2004; Xu *et al*., 2005; Chen *et al*., 2008; Zhang *et al*., 2008)
- นิกเกิล (II) ไอออน (Ni^{2+}) (Jing *et al*., 2005; Woo *et al*., 2007)
- ผงนิกเกิล (Ni) (Uhm *et al*., 2006; Kim *et al*., 2007; Kim *et al*., 2008)
- เหล็ก (III) ไอออน (Fe^{3+}) (Navio *et al*., 1996)
- แพลตตินัม (Pt) (Blount and Falconer, 2002; Sano *et al*., 2004; Kozlova and Vorontsov, 2007)
- ทังสเตน (W) (García *et al*., 2006)
- เงิน (Ag) (Kórösi *et al*., 2008)

- พัลลาเดียม (Pd) (Chan *et al*., 2009)
- ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) (Fuerte *et al*., 2002; Bosc *et al*., 2006)
- ซิลิกา (SiO_2) (Xie *et al*., 2004; García *et al*., 2006)
- ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) (Zhang *et al*., 2007)
- สังกะสี (Zn) เหล็ก (Fe) โครเมียม (Cr) โมลิบดีนัม (Mo) และแมงกานีส (Mn) (Yue *et al*., 2007)
- นิกเกิล (Ni) ทองแดง (Cu) วานาเดียม (V) และเหล็ก (Fe) (Wang *et al*., 2006)
- วานาเดียม (V) โมลิบดีนัม (Mo) ไนโอเบียม (Nb) และทังสเตน (W) (Kubacka *et al*., 2008; Kubacka *et al*., 2009)
- โคบอลต์ (Co) โครเมียม (Cr) ทองแดง (Cu) เหล็ก (Fe) ทังสเตน (W) วานาเดียม (V) และโมลิบดีนัม (Mo) (Paola *et al*., 2002; Paola *et al*., 2002; Paola *et al*., 2004)
- โครเมียม (Cr) แมงกานีส (Mn) เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิเกิล (Ni) ทองแดง (Cu) และสังกะสี (Zn) (Ghasemi *et al*., 2009)
- เงิน (Ag) เหล็ก (Fe) พัลลาเดียม (Pd) แพลตตินัม (Pt) สังกะสี (Zn) และเซอร์โคเนียม (Zr) (Colmenares *et al*., 2006)
- เงิน (Ag) แพลตตินัม (Pt) เหล็กไอออน (Fe^{3+}) ตะกั่วไอออน (Pb^{2+}) ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ดีบุกออกไซด์ (SnO_2) (Zuo *et al*., 2006) ดังแสดงผลการสลายในตารางที่ 2.4

ชนิดของโลหะที่เติมในไทเทเนีย ชนิดของสารมลพิษ สภาวะของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกและอัตราการสลายสารมลพิษมีค่าแตกต่างกันไปดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ชนิดของโลหะที่เติมในไทเทเนีย สภาวะของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกและอัตราการสลายสารมลพิษ

Dopant	Dopant conc.	TiO_2 conc. ($mg.L^{-1}$)	Degraded substrate	Substrate conc. ($mg.L^{-1}$)	Reactor vol. (mL)	Light Source	Degradation rate ($mg.min^{-1}.mg^{-1}$)*	Reference
Zn	0.05-1.0%	20	C.I. acid orange 52	20	700	Hg lamp 300 W	3.6×10^{-2}	Chen *et al*., 2008
Ni	4-10%	200	4-Chlorophenol	28	500	Hg lamp 80 W	2×10^{-2}	Kim *et al*., 2008
Ni	0.2-3.0%	1000	Methanol	$2x10^{5}$	300	Hg lamp 300 W	6.7×10^{-5}	Jing *et al*., 2005
Ag	0.1-1%	100	2,2'-Thiodiethanol	12	400	Hg lamp 150 W	2×10^{-3}	Kórösi *et al*., 2008
Co	1%	1,400	4-Nitrophenol	20	500	Hg lamp 125 W	8.5×10^{-7}	Paola *et al*., 2002
Cr	1%	1,400	4-Nitrophenol	20	500	Hg lamp 125 W	4.7×10^{-7}	Paola *et al*., 2002
Cu	1%	1,400	4-Nitrophenol	20	500	Hg lamp 125 W	1.2×10^{-6}	Paola *et al*., 2002
Fe	1%	1,400	4-Nitrophenol	20	500	Hg lamp 125 W	7.8×10^{-7}	Paola *et al*., 2002
Mo	1%	1,400	4-Nitrophenol	20	500	Hg lamp 125 W	1.5×10^{-6}	Paola *et al*., 2002
V	1%	1,400	4-Nitrophenol	20	500	Hg lamp 125 W	4.3×10^{-7}	Paola *et al*., 2002
W	1%	1,400	4-Nitrophenol	20	500	Hg lamp 125 W	2.5×10^{-6}	Paola *et al*., 2002

* หมายเหตุ: $mg.min^{-1}.mg^{-1}$ คือ mg of substrate.degradation $time^{-1}.mg^{-1}$ of TiO_2

ตารางที่ 2.4 ผลการสลายโทลูอีนเมื่อใช้โลหะหรือโลหะออกไซด์บางชนิดร่วมกับไทเทเนีย (Zuo *et al*., 2006)

ชนิดโลหะหรือโลหะออกไซด์	อัตราการสลายโทลูอีน ($mg.L^{-1}.min^{-1}$)
TiO_2	0.025
Ag/TiO_2	0.032
WO_3/ TiO_2	0.046
Fe^{3+}/ TiO_2	0.050
SnO/ TiO_2	0.087

การกระจายตัวของโลหะโดยเฉพาะธาตุในหมู่ทรานซิชันบนไทเทเนียนิยมใช้วิธีการทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation method) ซึ่งเป็นการเติมเกลือของโลหะในไทเทเนียที่กระจายตัวในของเหลว (จตุพร และ นุรักษ์, 2547; Paola *et al*., 2002; Paola *et al*., 2004; Xu *et al*., 2004; Yue *et al*., 2007; Kozlova and Vorontsov, 2007) วิธีการนี้มีจุดประสงค์เพื่อเติมรูพรุนของไทเทเนียด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับปริมาณโลหะที่ต้องการ ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีอื่นทั้งเรื่องความรวดเร็วกว่าวิธีการดูดซับและแลกเปลี่ยนไอออน ง่ายและสะดวกกว่าวิธีการตกตะกอนที่ต้องเสียเวลาศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาให้ได้ออกไซด์ของโลหะและมีต้นทุนสูงกว่ามาก ทั้งนี้วิธีการทำให้เอิบชุ่ม ยังเหมาะสมกับการเติมโลหะปริมาณต่ำและโลหะสามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนได้ง่ายและทั่วถึง (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

วิธีการเตรียมไทเทเนียที่เติมโลหะด้วยวิธีการทำให้เอิบชุ่มมักใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเกลือของโลหะและเพื่อกระจายตัวของไทเทเนีย จากนั้นต้องผ่านการให้ความร้อนหรือการเผาเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนได้ดี นอกจากนี้ยังมีวิธีการอื่นๆ ในการเตรียมไทเทเนียที่มีโลหะอีก เช่น วิธีเติมผสมด้วยแรงเชิงกล (Mechanical alloying method) (Uhm *et al*., 2006; Kim *et al*., 2007; Kim *et al*., 2008) วิธีเจลกรดสเตอริก (Stearic acid gel method) (Chen *et al*., 2008) วิธีเติมสารที่ผิวด้วยอะซีทิลอะซีโตเนต (Acetylacetonate surface-doped method) (Xu *et al*., 2004) วิธีสร้างโครงข่ายเจลในรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous sol framework) (Jing *et al*., 2005) ซึ่งวิธีการทำให้เอิบชุ่มเป็นวิธีการที่ง่าย มีต้นทุนต่ำและเหมาะสมกับการกระจายตัวไอออนของโลหะที่ความเข้มข้นต่ำ

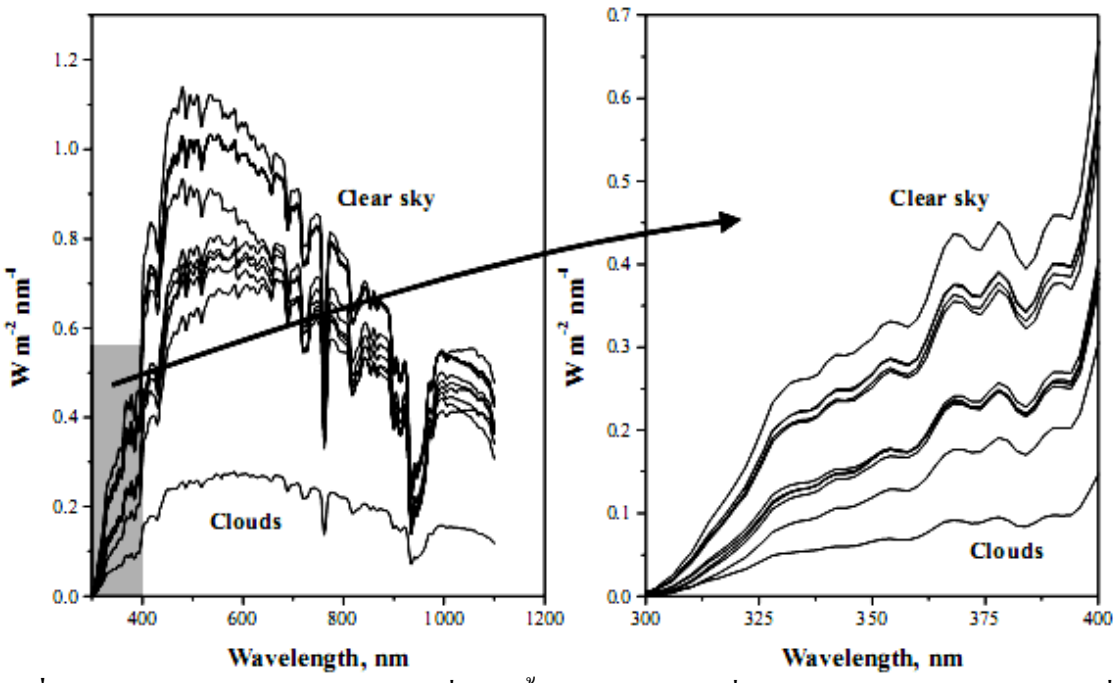
การกระจายตัวของโลหะหรือออกไซด์ของโลหะบนไทเทเนียสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกในการสลายสารอินทรีย์ เนื่องจากโลหะที่กระจายอยู่บนผิวไทเทเนียช่วยลดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole recombination) (Xu *et al*., 2004; Zuo *et al*., 2006; Yue *et al*., 2007; Chen *et al*., 2008; Zhang *et al*., 2008) ทำให้ยืดระยะเวลาที่อิเล็กตรอนและโฮลแยกออกจากกันได้นานขึ้น ปฏิกิริยาการสลายสารมลพิษจึงเกิดได้นานและมากกว่าเดิม (Yue *et al*., 2007) นอกจากนี้อิเล็กตรอนยังสามารถถ่ายเทจากไทเทเนียไปยังโลหะ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในไทเทเนียจึงลดลง (Paola *et al*., 2002; Zuo *et al*., 2006) ส่งผลให้สามารถเพิ่มจำนวนอนุมูลไฮดรอกซิล เพิ่มการออกซิไดส์ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้มากขึ้น (Xu *et al*., 2004; Zuo *et al*., 2006) ทั้งนี้ไอออนของโลหะที่รับอิเล็กตรอนยังช่วยเพิ่มตัวรีดิวส์ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Paola *et al*., 2002; Tseng *et al*., 2009) หรือเพิ่มประจุให้แก่สารมลพิษ ทำให้เพิ่มอัตราการสลายได้มากขึ้น (Zuo *et al*., 2006) แต่การแข่งขันกันระหว่างกระบวนการการส่งผ่านประจุบนพื้นผิว (Surface charge-transfer processes) กับการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลยังขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค พื้นที่ผิว ลักษณะของผลึก และลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย (Ghasemi *et al*., 2009)

ไอออนของโลหะที่ผู้วิจัยสนใจทำการศึกษาได้แก่ Zn^{2+} และ Ni^{2+} เนื่องจากเกลือของโลหะทั้งสองชนิดมีราคาถูกและหาได้ง่าย นอกจากนี้ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีและนิกเกิลสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายสารอินทรีย์ได้มากกว่าการใช้ไทเทเนียปกติหรือไทเทเนียที่มีโลหะชนิดอื่น โดยการใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของสังกะสีเข้มข้นร้อยละ 0.1 สามารถสลายสีย้อมชนิด C.I. Acid orange 52 เข้มข้น 20 $mg.L^{-1}$ ได้มากกว่าไทเทเนียปกติที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลถึงสองเท่า (Chen *et al*., 2008) นอกจากนี้ Colmenares และคณะ (2006) ศึกษาการใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ Ag^{+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Zn^{2+} และ Zr^{3+} พบว่าไทเทเนียที่มีไอออนของ Zn สามารถสลายโพรพานอลได้มากกว่าไทเทเนียที่มีไอออนชนิดอื่นและมีประสิทธิภาพมากกว่าไทเทเนียที่ไม่มีไอออนของโลหะถึงร้อยละ 200 (Colmenares *et al*., 2006) ส่วน Kim และคณะ (2008) ได้ศึกษาการใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของ Fe, Cu และ Ni ในการสลาย 4-คลอโรฟีนอล พบว่าการใช้ไทเทเนียที่มีไอออนของนิกเกิลให้ค่าการสลายสูงกว่าการใช้ไทเทเนียที่มีไอออนชนิดอื่นอย่างมีนัยสำคัญ (Kim *et al*., 2008) โดย Ni^{2+} ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยากึ่งตัวนำสามารถเพิ่มอนุมูลไฮดรอกซิลได้มากกว่าปกติ และ Ni^{2+} ที่แทรกตัวอยู่ในโครงร่างผลึกของไทเทเนียที่เป็น mesoporous ยังทำให้ความเสถียรต่อความร้อน (Thermal stability) เพิ่มขึ้น (Jing *et al*., 2005) นอกจากนี้ Ni และ Zn ยังมีสมบัติแม่เหล็ก (Magnetism) สูง เมื่อเผาไทเทเนียที่เติมโลหะจะเกิดสมบัติ Ferromagnetism ทำให้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้ (Uhm *et al*., 2006)

นอกจากนี้ การกระจายตัวของไอออนโลหะบนไทเทเนียจะทำให้ไทเทเนียสามารถใช้แหล่งแสงช่วงวิสิเบิลในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้ (Colmenares *et al*., 2006; Zuo *et al*., 2006; Zhang *et al*., 2007) ซึ่งจะส่งผลดีในการใช้แสงอาทิตย์ซึ่งเป็นแหล่งแสงจากธรรมชาติที่มีช่วงแสงวิสิเบิลความเข้มสูงและสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายได้ นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะหรือออกไซด์ของโลหะกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย (Zhang *et al*., 2007)

2.7.3 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสงอาทิตย์

พลังงานแสงอาทิตย์ที่แผ่รังสีมายังโลกมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 1,353 $W.m^{-2}.year^{-1}$ (เสรีย์ และ สิรวัลภ์, 2547) แสงอาทิตย์ประกอบด้วยรังสีหลายชนิด เช่น คลื่นวิทยุ คลื่นไมโครเวฟ รังสีอัลตราไวโอเลต รังสีวิสิเบิล รังสีอินฟาเรด รังสีเอกซ์และรังสีแกมมา ซึ่งสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ในช่วงยูวี-วิสิเบิลสามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้ ดังนั้นจึงมีการใช้แหล่งแสงอาทิตย์ทดแทนแหล่งแสงจากหลอดยูวีเพื่อแก้ปัญหาเรื่องแหล่งแสงยูวีที่มีราคาแพง โดยความเข้มแสงอาทิตย์และความยาวคลื่นช่วงต่างๆ ของแสงอาทิตย์มีค่าแตกต่างกันไป ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.15 สเปกตรัมของแสงอาทิตย์เฉลี่ยบนพื้นโลก (ตรวจวัดที่ประเทศสเปน) ช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 300-1100 nm (Galvez, 2003)

จากรูปที่ 2.15 แสดงให้เห็นว่าแสงอาทิตย์ที่แผ่ลงมายังพื้นโลกมีความยาวคลื่นและความเข้มแสงที่ไม่เท่ากัน โดยคลื่นช่วงยูวีของแสงอาทิตย์ที่สามารถใช้ในกระบวนการ

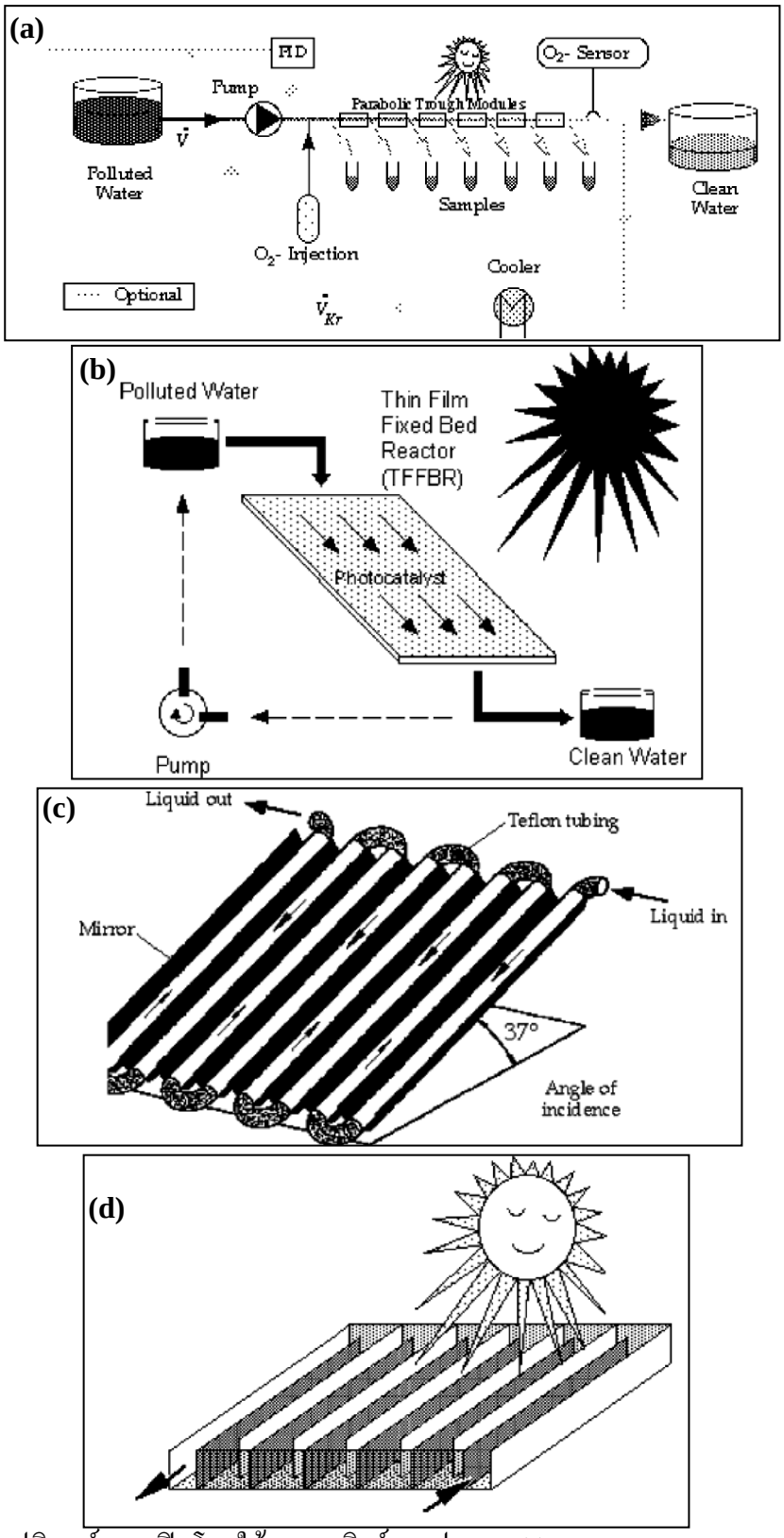
โฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียได้ มีเพียงร้อยละ 5 ของแสงทั้งหมด (Colmenares *et al*., 2006) ส่วนช่วงความยาวคลื่นที่มีความเข้มแสงสูงจะอยู่ในช่วงประมาณ 400 – 700 nm ดังนั้นการใช้แสงอาทิตย์เพื่อเป็นแหล่งพลังงานของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกจึงต้องมีการปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียด้วยการเติมไอออนของโลหะเพื่อขยายความยาวคลื่นที่เหมาะสมของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนียจากเดิมประมาณ 388 nm ซึ่งอยู่ในช่วงแสงยูวีไปยังความยาวคลื่นที่มากขึ้นหรือความยาวคลื่นช่วงวิสิเบิล เพื่อสามารถใช้แหล่งพลังงานจากแสงอาทิตย์ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้

การเติมไอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น Fe^{2+}, Mo^{6+} และ Mn^{2+} ในไทเทเนียสามารถเพิ่มค่าการดูดกลืนแสงของไทเทเนียจากช่วงยูวีไปยังช่วงวิสิเบิลที่ 450 – 650 nm ได้ (Yue *et al*., 2007) ซึ่งการเติมไอออนของโลหะในไทเทเนีย ทำให้ค่า band gab energy (E_g) ของไทเทเนียลดลงจาก 3.2 eV เหลือ 2.21, 2.22 และ 2.88 eV เมื่อเติม Fe^{2+}, Cr^{3+} และ Co^{3+} ตามลำดับ (Ghasemi *et al*., 2009) การลดลงของ band gab energy (E_g) ของไทเทเนียเกิดจากไอออนของโลหะแทนที่ในบางตำแหน่งของโครงสร้างผลึกของไทเทเนีย (Paola *et al*., 2004) ค่า E_g ของโลหะอื่นที่มีค่าน้อยกว่าของไทเทเนียจึงส่งผลให้เกิดการเลื่อนความยาวคลื่นแสงช่วงยูวีที่ใช้ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกให้เพิ่มขึ้นไปทางช่วงความยาวคลื่นแสงวิสิเบิล (Paola *et al*., 2002; Colmenares *et al*., 2006; Zuo *et al*., 2006; Zhang *et al*., 2007) โดยความยาวคลื่นที่สูงขึ้นในการเกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของไทเทเนีย หมายถึงการเพิ่มโอกาสที่ไทเทเนียจะใช้พลังงานจากแสงในช่วงที่กว้างขึ้นเพื่อสลายสารมลพิษ

งานวิจัยที่ผ่านมามีการศึกษาการประยุกต์กระบวนการโฟโตแคตาไลติกโดยการใช้ไทเทเนียร่วมกับแหล่งแสงอาทิตย์ ซึ่งงานวิจัยส่วนใหญ่ยังคงใช้แหล่งแสงจากหลอดไฟแสงอาทิตย์หรือ Daylight lamp (Fuerte *et al.,* 2002; García *et al*., 2006; Bosc *et al*., 2006; Keller *et al*., 2006; Kubacka *et al*., 2008) นอกจากนี้ Minero และคณะ (1997) ใช้หลอดไฟชนิด xenon และใช้แผ่นกรองแสงที่ต่ำกว่า 340 nm แทนแสงอาทิตย์จริง

Bahnemann (2004) ได้รวบรวมและสรุปชนิดถังปฏิกรณ์แบบเปิด 4 ชนิดที่นิยมใช้เพื่อสลายสารมลพิษอินทรีย์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกึ่งตัวนำร่วมกับการใช้แสงอาทิตย์โดยตรง คือ Parabolic trough reactor (PTR), Thin film fixed bed reactor (TFFBR) Compound parabolic collecting reactor (CPCR) และ Double skin sheet rector (DSSR) แสดงในรูปที่ 2.16 (Bahnemann, 2004) โดยถังปฏิกรณ์ชนิด TFFBR ให้ประสิทธิภาพในการสลาย Dichloroacetate ที่ความเข้มข้น 1-5 mM ได้ดีกว่าถังปฏิกรณ์ชนิด PTR อีกทั้งยังมีต้นทุนถูกกว่า ส่วนการสลายน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่สังเคราะห์เรซินชนิดฟีโนลิกด้วยการใช้ถังปฏิกรณ์ชนิด CPCR สามารถสลายสารอินทรีย์ (Organic carbon) ได้ดีกว่าการใช้ถังปฏิกรณ์ชนิด PTR และ TFFBR ส่วนการใช้ถังปฏิกรณ์ชนิด DSSR มีประสิทธิภาพในการสลายไดคลอโรอะซิเตต ได้ใกล้เคียงกับการใช้ถังปฏิกรณ์ชนิด CPCR ดังนั้นถังปฏิกรณ์ที่ให้ประสิทธิภาพในการสลายสารมลพิษด้วยแสงอาทิตย์ได้ดีที่สุดคือ

การใช้ถังปฏิกรณ์ชนิด CPCR และ DSSR ซึ่งมีสาเหตุมาจากการออกแบบให้มีการสะท้อนและรวมแสงแดดเพื่อเพิ่มความเข้มแสงของแสงอาทิตย์ลงบนพื้นผิวของไทเทเนีย ทำให้กระบวนการโฟโตแคตาไลติกสูงขึ้น ประสิทธิภาพของการสลายสารมลพิษด้วยแสงอาทิตย์และถังปฏิกรณ์ชนิดต่างๆ ยังขึ้นอยู่กับชนิดของสารมลพิษ ความเข้มข้นของสารมลพิษ ความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ปริมาณไทเทเนียและแหล่งแสงอาทิตย์ของแต่ละสถานที่ (Alfano *et al*., 2000) ทั้งนี้ถังปฏิกรณ์ทั้ง 4 ชนิดข้างต้นเหมาะสมกับการใช้สลายน้ำเสียปริมาณมากในรูปแบบต่อเนื่อง (Continuous reactor) ที่ออกแบบให้สามารถสลายน้ำทิ้งได้อย่างต่อเนื่องโดยคำนึงถึงประสิทธิภาพสูงสุดในการใช้แสงอาทิตย์ในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกซึ่งผู้วิจัยมิได้นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากถังปฏิกรณ์ที่ผู้วิจัยใช้ในการศึกษาเป็นเพียงต้นแบบถังปฏิกรณ์แบบกึ่งเปิด ชนิดกะ (Batch reactor) ที่สลายน้ำเสียได้ทีละส่วน แต่มีลักษณะซึ่งใกล้เคียงกับถังปฏิกรณ์ชนิด PTR มากที่สุด



รูปที่ 2.16 ถังปฏิกรณ์แบบเปิดโดยใช้แสงอาทิตย์ 4 รูปแบบ; (a) Parabolic trough reactor (PTR), (b) Thin film fixed bed reactor (TFFBR), (c) Compound parabolic collecting reactor (CPCR) และ (d) Double skin sheet rector (DSSR) (Bahnemann, 2004)