

การฟอกสีสารละลายสีย้อมผสม (เมทิลีนบลู และเมทิลออเรนจ์) ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน

Decolorization of Mixed Dyes (Methylene Blue and Methyl Orange) in Aqueous Solution by Photo-Fenton Process

จีรวรรณ พิจารย์¹ วาสนา พันชน¹ มิกิ กัณณะ^{1*} สราวุฒิ สมนาม¹ และสัมพันธ์ วงศ์นาวา²
Jeerawan Phijarn¹, Wasana Punchon¹, Miki Kanna^{1*}, Sarawut Somnam¹ and Sumpun Wongnawa²

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University

วันที่รับบทความ 6 มิถุนายน พ.ศ. 2557

วันที่ตอบรับตีพิมพ์ 7 พฤษภาคม พ.ศ. 2558

บทคัดย่อ

สารละลายสีย้อมเดี่ยว (เมทิลีนบลู (MB) หรือ เมทิลออเรนจ์ (MO)) และสีย้อมผสม (สารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์) ถูกนำมาใช้เป็นตัวแทนน้ำเสียที่ใช้ในการบำบัดด้วยกระบวนการเฟนตันและโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์และแสงยูวี โดยศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการฟอกสี ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมสังเคราะห์และอัตราส่วนของสารละลาย $Fe^{2+}:H_2O_2$ ใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ศึกษาอัตราการฟอกสี ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าน้ำเสียสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยสารละลายสีย้อมเดี่ยวหรือสารละลายสีย้อมผสม เมื่อใช้กระบวนการโฟโตเฟนตันทั้งแสงอาทิตย์และแสงยูวี สามารถฟอกสีได้มากกว่ากระบวนการเฟนตัน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเริ่มต้นเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพในการฟอกสีจะลดลง ในขณะที่เมื่ออัตราส่วนของสารละลายเฟนตันเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพในการฟอกสีจะเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : สีย้อมผสม เมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ เฟนตัน โฟโตเฟนตัน

*Corresponding author. E-mail : miki_kan@cmru.ac.th

Abstract

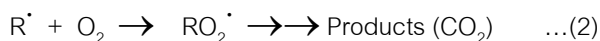
Solutions of single dye (methylene blue (MB) or methyl orange (MO)) and mixed dyes (mixture of MB and MO) were used as models of wastewater to be treated. The Fenton process and photo-Fenton process utilizing the sun light and UV light were comparatively studied in the treatment of these wastewaters. Some influential parameters such as initial concentration of dye and initial concentration of $Fe^{2+}:H_2O_2$ were studied. The percentages of decolorization were determined using UV-Vis spectrophotometer. The results showed that an artificial wastewaters containing either single or mixed dyes was decolorized better using both types of light sources than by the one without light. The decolorization efficiency decreased when the initial concentration of dye was increased. On the other hand, the decolorization efficiency increased when the concentration of $Fe^{2+}:H_2O_2$ was increased.

Key words : mixed dye, methylene blue, methyl orange, Fenton, photo-Fenton

บทนำ

อุตสาหกรรมในครัวเรือน ในเขตภาคเหนือของประเทศไทยส่วนมากเป็นการย้อมสีผ้า และมักจะไม่มีขั้นตอนเป็นโรงงานอุตสาหกรรม โดยในกระบวนการย้อมสีผ้าจะมีสีย้อมเพียงบางส่วน ที่ซึมเข้าเนื้อผ้า สีย้อมส่วนที่เหลือจึงถูกปล่อยทิ้งรวมกับน้ำล้างที่ใช้ในกระบวนการผลิต ซึ่งผู้ประกอบการส่วนใหญ่มักทิ้งน้ำเหล่านี้ลงบ่อซึมหรือบ่อปูนซีเมนต์ แล้วดูต่อไปทิ้งตามป่าหรือปล่อยลงสู่แหล่งน้ำโดยตรงโดยไม่ผ่านกระบวนการบำบัดใดๆ ซึ่งการกระทำดังกล่าวก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากน้ำทิ้งที่มีสีย้อมอยู่อาจมีสีย้อมบางชนิดเป็นสารที่อันตรายและย่อยสลายยาก อีกทั้งยังขัดขวางการเดินทางของแสง ซึ่งจำเป็นต่อการสังเคราะห์แสงของพืช ดังนั้นการบำบัดน้ำทิ้งก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมจึงมีความจำเป็นและสำคัญเป็นอย่างยิ่ง

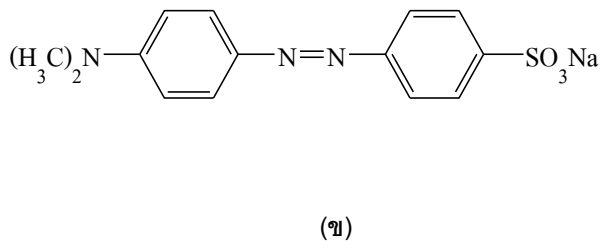
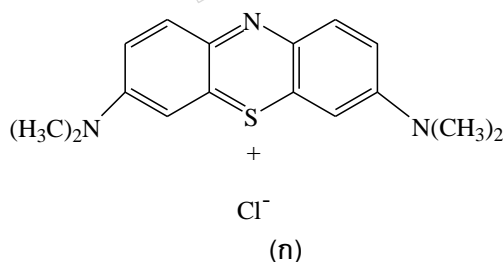
การบำบัดน้ำเสียที่นิยมใช้กันทั่วไป เช่น การตกตะกอน (coagulation) การแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) การดูดซับด้วยผงถ่าน (carbon adsorption) การบำบัดทางชีววิทยา (biological treatment) เทคโนโลยีเยื่อแผ่น (membrane technology) และ นาโนฟิลเตรชัน (nanofiltration) อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวข้างต้นนี้ มีข้อเสียคือ ไม่สามารถกำจัดของเสียให้หมดภายในครั้งเดียวได้ (Tanaka *et al.*, 2000; Hachem *et al.*, 2001) นอกจากกระบวนการต่าง ๆ ข้างต้นแล้วยังนิยมนำกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Process, AOPS) มาใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีสารเคมีเจือปน โดยเฉพาะกระบวนการเฟนตัน (Fenton process) ซึ่งเป็นกระบวนการใช้สารสองชนิดคือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และเกลือเฟอร์รัส เพื่อทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical, $\bullet OH$) และเมื่อใช้กระบวนการเฟนตันร่วมกับแสงอัลตราไวโอเล็ต ยิ่งทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลเพิ่มมากขึ้น ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงโดยจะทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ เช่น โมเลกุลของสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย นำไปสู่การสลายสารเหล่านี้ ทำให้ความเป็นพิษลดลง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงด้วยสมการ (1)-(3) (Baver & Fallmann, 1997)



ข้อดีของกระบวนการฟentonและโฟโตฟentonคือ สารที่ใช้ราคาไม่แพง สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี มีประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์สูง ไม่เกิดตะกอน (sludge) และสารมัธยันต์ (intermediate) ที่เกิดมีพิษต่ำ (Shu *et al.*, 2004) อีกทั้งยังสามารถประยุกต์ใช้กับแสงดวงอาทิตย์ได้ด้วย เช่น มีการนำกระบวนการโฟโตฟentonที่ใช้แสงอาทิตย์ในการสลายสีย้อม Orange24 (Chacón *et al.*, 2006) และสีย้อม CI Reactive Blue 4 (Particia *et al.*, 2007) เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้เลือกเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์เป็นตัวแทนของสีย้อมประเภทดิสเพิร์ส และรีแอคทีฟ ซึ่งนิยมใช้ในการย้อมเส้นใยประเภทโปรตีน ไนลอน โยอะคริลิก และอุตสาหกรรมย้อมผ้า ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจากโรงงานย้อมสีเส้นใยธรรมชาติและสังเคราะห์ เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมประเภทดิสเพิร์ส (Disperse dyes) สูตรโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1(ก) เมทิลีนบลูมีลักษณะเป็นผลึกหรือผงสีเขียวเข้ม ละลายได้ดีในน้ำและละลายได้เล็กน้อยในแอลกอฮอล์เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม เมทิลีนบลูเป็นสารอินทรีย์ที่มีการนำไปใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ใช้เป็นสีย้อม ใช้ในทางการแพทย์ เช่น ใช้เป็นยารักษาโรคในมนุษย์ และยารักษาโรคในปลา เป็นต้น (ชำนาญ ภาณุภร, 2544) เมทิลออเรนจ์เป็นสีย้อมประเภทรีแอคทีฟ (Reactive dyes) สูตรโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1 (ข) เมทิลออเรนจ์มีลักษณะเป็นผลึกสีส้ม ละลายได้ในน้ำใช้เป็นอินดิเคเตอร์ มีช่วงการเปลี่ยนสีในสารละลายที่มี pH 3-4 เมื่ออยู่ในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 3 จะมีสีแดงและสูงกว่า 4 จะมีสีเหลือง (Bejarano-Pérez & Suárez-Herrera, 2007) นอกจากนี้งานวิจัยส่วนมากนิยมศึกษาการกำจัดสีย้อมเดี่ยว ในขณะที่การกำจัดสีย้อมผสมยังมีไม่มากนัก ทั้งนี้เนื่องจากน้ำเสียจากโรงงานที่มีการใช้สีย้อมโดยมากแล้วจะมีสีย้อมหลายชนิดปนกัน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษากระบวนการโฟโตฟentonที่ใช้แสงอาทิตย์เปรียบเทียบกับการใช้แสงยูวีในการฟอกสีสารละลายเมทิลีนบลูและสารละลายเมทิลออเรนจ์ ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของสีย้อมเดี่ยวประเภทดิสเพิร์ส และรีแอคทีฟ รวมทั้งสารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของสีย้อมผสม



ภาพที่ 1 สูตรโครงสร้างของ (ก) เมทิลีนบลู และ (ข) เมทิลออเรนจ์

วิธีการวิจัย

วัสดุ-อุปกรณ์

ตู้แสงยูวี (UV) ขนาด 0.7 เมตร × 0.7 เมตร × 0.5 เมตร ภายในติดหลอด Blacklight 20 วัตต์ จำนวน 5 หลอด (F20T-BLB, GE, USA)

สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการศึกษา มีดังนี้ เมทิลีนบลู ($C_{16}H_{18}N_3ClS$, Riedel-de Haën, Germany), เมทิลออเรนจ์ ($C_{14}H_{22}N_2SO_3 Na$, APS, Australia), เฟอรัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Ajax Finechem, Australia), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 , Merck, Germany), กรดไฮโดรคลอริก (HCl, APS, Australia), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, MERCK, Germany)

น้ำปราศจากไอออน (Milipore, Milli-Q & Elix 10) ใช้ในการเตรียมสารละลายทั้งหมดตลอดการทดลอง

วิธีการทดลอง

ศึกษาการฟอกสีสารละลายสีย้อมเดี่ยวคือ สารละลายเมทิลีนบลู (MB) สารละลายเมทิลออเรนจ์ (MO) และ สารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ (MB+MO) ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน (Photo-Fenton) ที่ใช้แสงอาทิตย์ และแสงยูวี และ กระบวนการเฟนตัน ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 3 เนื่องจากกระบวนการเฟนตันมีประสิทธิภาพดี ในสภาวะที่เป็นกรด (Neamtu *et al.*, 2003) โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการฟอกสี คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม และอัตราส่วนระหว่างสารละลายเฟนตัน ($Fe^{2+}:H_2O_2$)

1. ศึกษาผลของแสงที่ใช้ในกระบวนการโฟโตเฟนตัน

ในการศึกษาผลของแสงต่อกระบวนการโฟโตเฟนตันในการฟอกสีสารละลายเหล่านี้ ใช้สารละลายที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.5×10^{-5} M (Kanna & Wongnawa, 2008), ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 3 และอัตราส่วนของสารละลายเฟนตันเท่ากับ 5:20 mM (Will *et al.*, 2004) รายละเอียดในการทดลองมีดังนี้คือ

ใช้สารละลายเมทิลีนบลู (หรือ สารละลายเมทิลออเรนจ์ หรือ สารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ ในอัตราส่วนโดยปริมาตร เท่ากับ 1:1) ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.5×10^{-5} M (ซึ่งผ่านการปรับ pH ให้เท่ากับ 3 แล้วด้วย HCl) ปริมาตร 100 mL จากนั้นเติมสารละลายเฟนตัน 5:20 mM (สารละลายผสมระหว่างสารละลาย Fe^{2+} ความเข้มข้น 5 mM และ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 20 mM) ปริมาตร 10 mL กวนสารละลายให้เข้ากัน นำไปวางรับแสงอาทิตย์ ในช่วงเวลาระหว่าง 10.00-14.00 น. เป็นเวลา 30 60 90 120 150 และ 180 นาที เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด แบ่งสารละลายออกมา 5 mL นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนสูงสุด (λ_{max}) ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่วัดได้แสดงในภาพที่ 2 โดยสารละลายเมทิลีนบลู และ สารละลายเมทิลออเรนจ์ วัดที่ λ_{max} เท่ากับ 668 nm และ 466 nm ตามลำดับ ส่วนสารละลายสีย้อมผสม วัดที่ λ_{max} เท่ากับ 668 nm และ

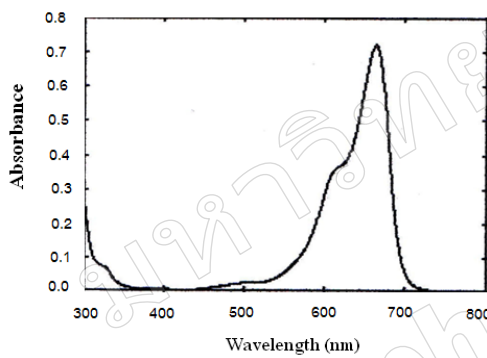
466 nm จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้มาทำการคำนวณหาร้อยละการฟอกสี (%) (Ding *et al.*, 2003) ด้วยสมการ (1) ทำการทดลอง 3 ครั้ง

สำหรับกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี (UV-photo Fenton) ใช้วิธีวางในตู้ที่มีหลอดกำเนิดแสงยูวีแทนการนำไปวางรับแสงอาทิตย์ ส่วนกระบวนการเฟนตันจะใช้กระดาษฟอลด์ยี่ห้อภาชนะขณะทำการทดลองเพื่อป้องกันผลกระทบจากแสง

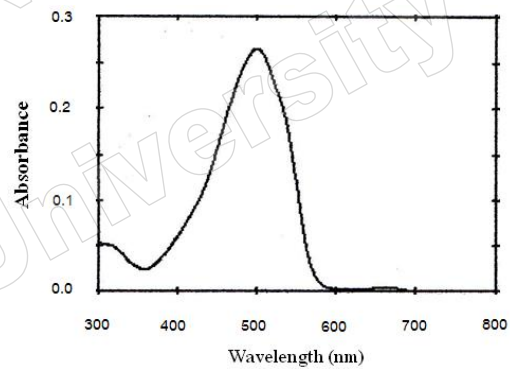
$$\text{ร้อยละการฟอกสี (\%)} = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100 \quad \dots (1)$$

เมื่อ A_0 คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาเริ่มต้น

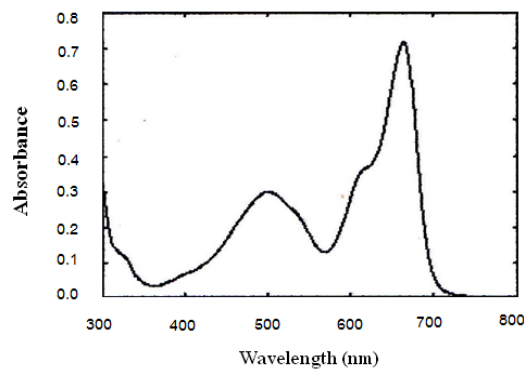
A_t คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เวลา t ใดๆ



(ก) สารละลายเมทิลอินบลู



(ข) สารละลายเมทิลออเรนจ์



(ค) สารละลายผสมระหว่างเมทิลอินบลูกับเมทิลออเรนจ์

ภาพที่ 2 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารละลาย (ก) เมทิลอินบลู (ข) เมทิลออเรนจ์ และ (ค) สารละลายผสมระหว่างเมทิลอินบลูกับเมทิลออเรนจ์ ความเข้มข้น 2.5×10^{-5} M

2. การศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย

ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู สารละลายเมทิลออเรนจ์ และสารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ ศึกษาที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.5×10^{-5} M 5×10^{-5} M 7.5×10^{-5} M และ 1×10^{-4} M มีวิธีการทดลองดังนี้ คือ

ใช้สารละลายความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ (ปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 3 ด้วย HCl แล้ว) ปริมาตร 100 mL จากนั้นเติมสารละลายเฟนตัน 5:20 mM ปริมาตร 10 mL ใส่ลงในบีกเกอร์ ผสมสารละลายให้เข้ากัน นำไปวางรับแสงอาทิตย์ในช่วงเวลาระหว่าง 10.00-14.00 น. เป็นเวลา 30 60 90 120 150 และ 180 นาที เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแบ่งสารละลายออกมา 5 mL นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนสูงสุดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้มาทำการคำนวณหาร้อยละการฟอกสีด้วยสมการ (1) ในกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวีและกระบวนการเฟนตัน ใช้วิธีการเช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างบน

3. การศึกษาอัตราส่วนของสารละลายเฟนตัน ($Fe^{2+}:H_2O_2$)

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนของสารละลาย $Fe^{2+}:H_2O_2$ ในการฟอกสีสารละลายสีย้อมเหล่านี้ ศึกษาที่อัตราส่วนของสารละลาย $Fe^{2+}:H_2O_2$ เท่ากับ 5:20 mM 5:30 mM 5:40 mM และ 5:50 mM รายละเอียดการทดลองมีดังนี้คือ

ใช้สารละลายความเข้มข้น 5×10^{-5} M (ปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 3 แล้วด้วย HCl) ปริมาตร 100 mL เติมสารละลายเฟนตันอัตราส่วนต่างๆ ปริมาตร 10 mL ลงในบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลายสีย้อม กวนสารละลายให้เข้ากัน นำไปวางรับแสงอาทิตย์ในช่วงเวลาระหว่าง 10.00-14.00 น. เป็นเวลา 30 60 90 120 150 และ 180 นาที เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแบ่งสารละลายออกมา 5 mL จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนสูงสุดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้มาทำการคำนวณหาร้อยละการฟอกสีด้วยสมการ(1) ในกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการเฟนตันใช้วิธีการเช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างบน

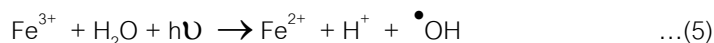
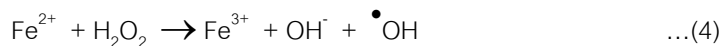
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

1. ศึกษาผลของแสงที่ใช้ในกระบวนการโฟโตเฟนตัน

ผลการฟอกสีสารละลายเมทิลีนบลู สารละลายเมทิลออเรนจ์ และสารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการยูวีโฟโตเฟนตัน และกระบวนการเฟนตัน แสดงดังภาพที่ 3

ผลการศึกษาเปรียบเทียบกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการเฟนตันในการฟอกสีสารละลายเมทิลีนบลู สารละลายเมทิลออเรนจ์ และสารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ จากภาพที่ 3 พบว่ากระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ และแสงยูวีมีประสิทธิภาพในการฟอกสีย้อมเดี่ยว และสีย้อมผสมได้ดีกว่ากระบวนการเฟนตัน เนื่องจากกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์และแสงยูวีเป็นกระบวนการที่นำแสงมาใช้ร่วมกับปฏิกิริยาเฟนตัน ทำให้สามารถเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ในปริมาณที่สูงขึ้น โดยไฮดรอกซิลเรดิคัลเกิดจากการทำปฏิกิริยาของกระบวนการเฟนตัน ดังสมการ (4) และเมื่อมีการฉายแสงให้กับกระบวนการเฟนตัน

นอกจากจะเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลแล้วยังทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปของเฟอร์ริคไอออน (Fe^{3+}) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการฟenton กลับมาเป็นเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ด้วยกระบวนการโฟโตรีดักชันของเฟอร์ริคไอออนอีกด้วย ดังสมการ (5) (Baver & Fallmann, 1997)



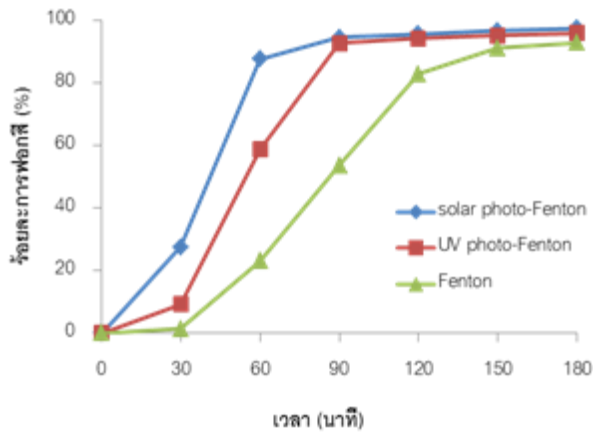
ไฮดรอกซิลเรดิคัลเข้าไปสลายโมเลกุลเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ได้ดังที่ Houas *et al.*, (2001) เสนอกลไกการสลายโมเลกุลเมทิลีนบลู ซึ่งเริ่มต้นจากการแตกของหมู่ $C-S^+=C$ นอกจากนี้ Ou *et al.*, (2005) เสนอกลไกการสลายโมเลกุล เมทิลออเรนจ์เริ่มต้นจากการแตกของพันธะเอโซ ($N=N$ หรือบางส่วนของพันธะ $N-C$) เมื่อสิ้นสุดการสลายจะได้ CO_2 H_2O NO_x^- และ SO_4^{2-}

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างแสงยูวีกับแสงอาทิตย์ พบว่าการใช้แสงอาทิตย์ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการฟอกสีสูงกว่าการใช้แสงยูวี เนื่องจากหลอดกำเนิดแสงยูวีที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความยาวคลื่น 366 นาโนเมตร (Random *et al.*, 2004) ซึ่งอยู่ในช่วงของรังสียูวีเอ ในขณะที่แสงอาทิตย์ แม้จะมีองค์ประกอบจากแสงยูวีต่ำแต่ก็ครอบคลุมช่วงแสงยูวีที่กว้างกว่าคือในช่วงรังสียูวีเอ ยูวีบี และยูวีซี จึงทำให้พลังงานจากแสงอาทิตย์ที่ใช้ในกระบวนการมีค่ามากกว่า ดังนั้นเมื่อเราใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ จึงทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลในปริมาณที่มากกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการฟอกสีสูงขึ้น (Melgoza *et al.*, 2009)

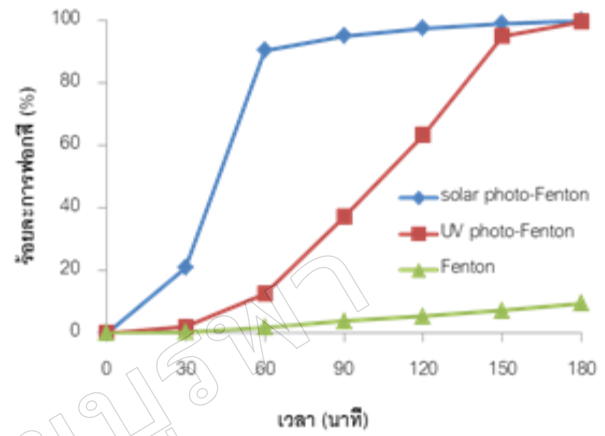
2. การศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย

ผลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมศึกษา ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2.5×10^{-5} M 5×10^{-5} M 7.5×10^{-5} M และ 1×10^{-4} M ต่อการฟอกสีด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการยูวีโฟโตเฟนตัน และกระบวนการฟenton ที่เวลา 150 นาที แสดงดังภาพที่ 4

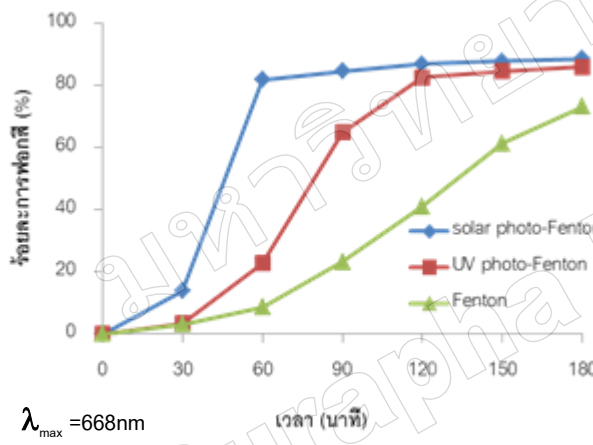
ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมเดี่ยว คือ สารละลายเมทิลีนบลู และสารละลายเมทิลออเรนจ์ และสารละลายสีย้อมผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ ต่อการฟอกสีด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการฟenton พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมเพิ่มขึ้น การฟอกสีจะลดลง เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเพิ่มขึ้นทำให้ โฟตอนผ่านสารละลายได้ลดลง มีผลทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลน้อยลงจึงทำให้การฟอกสีลดลง (Daneshvar *et al.*, 2008) นอกจากนี้ยังพบว่าความสามารถในการฟอกสีสารละลายสีย้อมผสมจะน้อยกว่าการฟอกสีสารละลายสีย้อมเดี่ยว อาจเนื่องจากเกิดการแข่งขันระหว่างเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ในการจับกับไฮดรอกซิลเรดิคัล จึงทำให้ความสามารถในการฟอกสีลดลงได้



(ก) สารละลายเมทิลินบิล

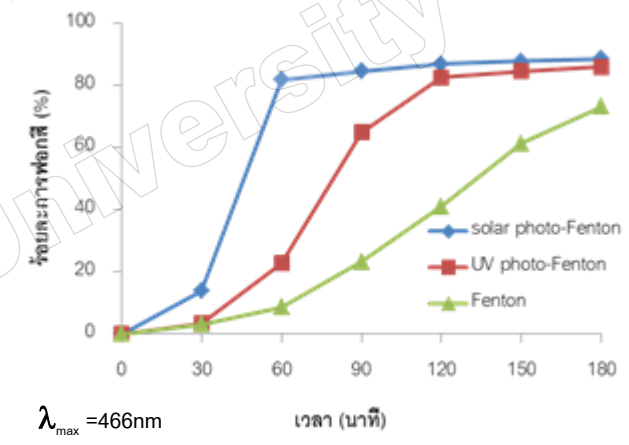


(ข) สารละลายเมทิลอลเรนจ์



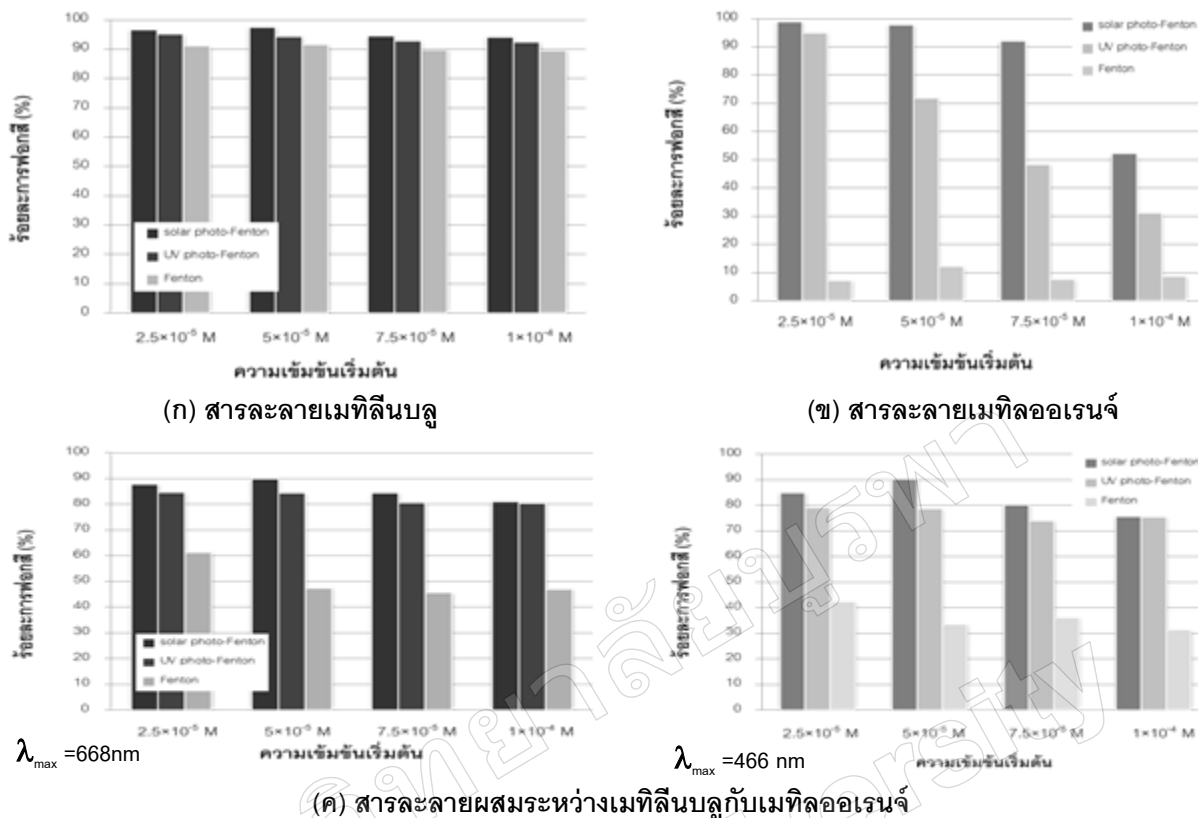
$\lambda_{max} = 668nm$

(ค) สารละลายผสมระหว่างเมทิลินบิลกับเมทิลอลเรนจ์



$\lambda_{max} = 466nm$

ภาพที่ 3 ผลการฟอกสี (ก) สารละลายเมทิลินบิล (ข) สารละลายเมทิลอลเรนจ์ และ (ค) สารละลายผสมระหว่างเมทิลินบิลกับเมทิลอลเรนจ์ ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการเฟนตัน



ภาพที่ 4 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อการฟอกสี (ก)สารละลายเมทิลีนบลู, (ข)สารละลายเมทิลออเรนจ์ และ(ค)สารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และ กระบวนการเฟนตัน ที่เวลา 150 นาที

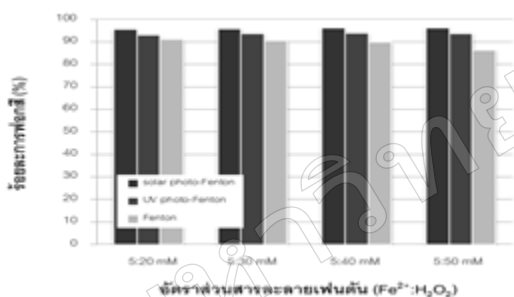
3. การศึกษาอัตราส่วนของสารละลายเฟนตัน ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$)

ผลของอัตราส่วนของสารละลายเฟนตัน ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) ศึกษาที่อัตราส่วน 5:20 mM 5:30 mM 5:40 mM และ 5:50 mM ในการฟอกสีสารละลายสีย้อมเดี่ยว คือ สารละลายเมทิลีนบลู และสารละลายเมทิลออเรนจ์ และสารละลายสีย้อมผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการเฟนตัน ที่เวลา 150 นาทีแสดงดังภาพที่ 5(ก)-5(ค)

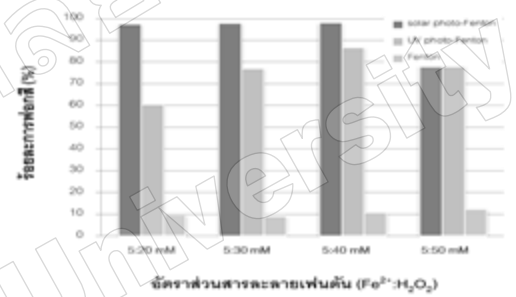
ผลการศึกษาอัตราส่วนของสารละลายเฟนตัน ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) ในการฟอกสีสารละลายสีย้อมเดี่ยว และสารละลายสีย้อมผสม พบว่าผลการฟอกสีเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น และเมื่อถึงความเข้มข้นค่าหนึ่งการฟอกสีจะเริ่มคงที่หรือลดลงเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ไฮดรอกซิลเรดิคอลบางส่วนไปเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิดเป็น $\cdot\text{OH}_2$ ดังสมการ (6) (Neyens & Baeyens, 2003) ซึ่ง $\cdot\text{OH}_2$ จะมีความว่องไวน้อยกว่าไฮดรอกซิลเรดิคอล (Galindo *et al.*, 2001) หรืออาจเกิดจากไฮดรอกซิลเรดิคอลบางส่วนทำปฏิกิริยากันเอง เกิดเป็น H_2O_2 ดังสมการ (7) จึงทำให้ประสิทธิภาพในการฟอกสีลดลง



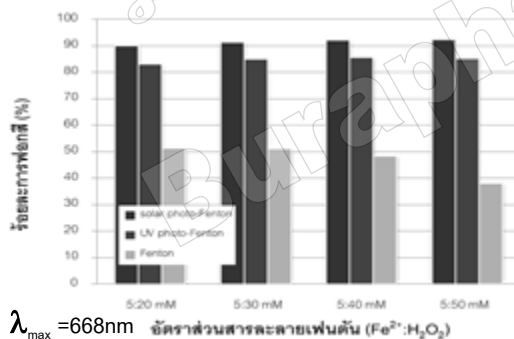
นอกจากนี้หากเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการฟอกสีระหว่างเมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์พบว่ากระบวนการเฟนตัน และกระบวนการโฟโตเฟนตันสามารถฟอกสีเมทิลีนบลูได้ดีกว่าเมทิลออเรนจ์ ทั้งนี้เนื่องจาก เมทิลีนบลูเป็นสีย้อม ดิสเพิร์ส (Disperse dyes) ซึ่งสีย้อมประเภทนี้โครงสร้างประกอบด้วย anthraquinone และ sulfide นอกจากนี้ยังประกอบด้วยกลุ่ม $-\text{C}=\text{O}$ $-\text{NH}-$ และ แอโรมาติก ในขณะที่เมทิลออเรนจ์เป็นสีย้อมรีแอคทีฟ (Reactive dyes) ซึ่งมีหมู่แอโซ ($-\text{N}=\text{N}-$) เป็นโครโมฟอร์ นอกจากนี้ยังประกอบด้วยกลุ่ม $-\text{SO}_3$ $-\text{COO}-$ และ $-\text{OH}$ ทำให้สีย้อมประเภทรีแอคทีฟ นี้มีความเสถียรมากกว่าสีย้อมประเภทดิสเพิร์ส จึงทำให้การฟอกสีเมทิลออเรนจ์ด้วยกระบวนการเฟนตันและกระบวนการโฟโตเฟนตัน มีประสิทธิภาพน้อยกว่าการฟอกสีเมทิลีนบลู (Kim *et al.*, 2004)



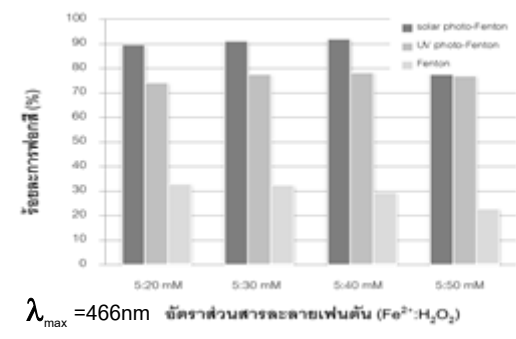
(ก) สารละลายเมทิลีนบลู



(ข) สารละลายเมทิลออเรนจ์



(ค) สารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์



ภาพที่ 5 ผลของอัตราส่วนของสารละลายเฟนตัน ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) ต่อการฟอกสี (ก) สารละลายเมทิลีนบลู (ข) สารละลายเมทิลออเรนจ์ และ (ค) สารละลายผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการเฟนตัน ที่เวลา 150 นาที

สรุปผลการวิจัย

การฟอกสีสารละลายสีย้อมเดี่ยว คือ สารละลายเมทิลีนบลู และสารละลายเมทิลออเรนจ์ และสารละลายสีย้อมผสมระหว่างเมทิลีนบลูกับเมทิลออเรนจ์ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการเฟนตันรีเอเจนท์ โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลดังนี้คือ

ผลของแสงพบว่าเมื่อใช้กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงอาทิตย์จะมีค่าประสิทธิภาพในการฟอกสีสูงที่สุด รองลงมาคือ กระบวนการโฟโตเฟนตันที่ใช้แสงยูวี และกระบวนการเฟนตันรีเอเจนท์ ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม ผลของอัตราส่วนสารละลายเฟนตัน พบว่า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการฟอกสีจะลดลง และการศึกษาผลของอัตราส่วนสารละลายเฟนตันพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของสารละลายเฟนตันจะทำให้ประสิทธิภาพในการฟอกสีเพิ่มขึ้น แต่เมื่อถึงความเข้มข้นค่าหนึ่งประสิทธิภาพในการฟอกสีจะมีค่าคงที่หรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยได้รับการสนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือจาก ภาควิชาเคมี และศูนย์วิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่

เอกสารอ้างอิง

- ชำนาญ ราษฎร (2544). *การศึกษาสมบัติทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอินทรีย์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Bauer, R. and Fallmann, H. (1997). The photo-fenton oxidation-a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.*, 23, 341-354.
- Bejarano-Perez, N. J . and Suarez-Herrera, M. F. (2007). Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO₂ as a catalyst. *Ultrasonic Sonochemistry* .,14, 589-595.
- Chacón, Leal, M. T., Sánchez, M. Bandala, E. R. (2006). Solar photo catalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, 69, 144-150.
- Daneshvar, N., Oladeraragoze, A., Djafarzadeh, N. (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, B129, 116-122.
- Ding, S., Wang, L., Zhang, S., Zhou, Q., Ding, Y., Liu, S. and Kang, Q. (2003). Hydrothermal synthesis, structure and photocatalytic property of nano-TiO₂-MnO₂. *Science in China (Series B)*, 46, 542-548.
- Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A. (2001). Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 47-56.

- Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., and Bouchy, M. (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*, 49, 117-125.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J.-M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145-147.
- Kanna, M. and Wongnawa, S. (2008). Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method : characterization and photocatalytic study. *Materials Chemistry and Physics*. 110, 166-175.
- Kim, T-H., Park, C., Yang, J., Kim, S. (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials B*. 112, 95-103.
- Melgoza, D., Hernandez, R., Peralta, J.M. (2009). Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton' s and photo – Fenton' s reactions. *Photochemistry and Photobiology*, 8, 596 – 599.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I. and Kettrup, A. (2003). Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-fenton and fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 87–93.
- Neyens, E. and J. Baeyens. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33-50.
- Ou, Y., Lin, J.-D., Zou, H.-M., Liao, D.-W. (2005). Effects of surface modification of TiO₂ with ascorbic acid on photocatalytic decolorization of an azo dye reactions and mechanisms. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241, 59–64
- Patricia, A., Raquel, F., Maria, V. (2007). Homogeneous photodegradation of C.I. reactive blue 4 using a photo–fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*. 74, 127 – 132.
- Random, C., Wongnawa, S., Boonsin, P. (2004). Bleaching of methylene blue by hydrated titanium dioxide. *ScienceAsia*, 30, 149-156.
- Shu, H.Y, Chang, M.C., and Fan, H.J. (2004). Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. *Journal Hazardous Materials*, 113, 201-208.
- Tanaka, K., Padermpole, K., and Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, 34, 327-333.
- Will, I.B.S., Moraes, J.B.F., Teixeira, A.C.S.C., Guardani, R., Nascimento, C.A.O. (2004). Photo-fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, 34, 51-57.