

จลนพลศาสตร์ของการกำจัดสาหร่ายด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก

Kinetic of Algae Removal by Photocatalytic Process

ธรรมศักดิ์ โรจน์วิรุฬห์¹ สัณญา สิริวิทยาปกรณ² อรวรรณ โรจน์วิรุฬห์³ ศิวกร อ่างทอง⁴ กชกร สุรเนาวรัตน์⁵
และณัฐพล ขาวสวน⁶

thammasak@rmutt.ac.th¹, fengsys@ku.ac.th², orawan_r@rmutt.ac.th³, sivakorn.a@en.rmutt.ac.th⁴,
fengkos@ku.ac.th⁵, natthaphon_not@hotmail.com⁶

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่ายและจลนพลศาสตร์ของการกำจัดสาหร่าย 2 ชนิด ได้แก่ *Microcystis aeruginosa* TISTR 8305 และ *Oscillatoria obscura* TISTR 8245 ด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มร่วมกับแหล่งกำเนิดแสง UVA-LED ที่มีความเข้มแสงต่ำเพียง $12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ พบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่ายด้วยกระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสาหร่าย *M. aeruginosa* TISTR 8305 และ *O. obscura* TISTR 8245 เท่ากับ 83.31% และ 73.87% ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้น 10^2 cells/mL โดยใช้ระยะเวลาในกระบวนการโฟโตแคทาลิติก เท่ากับ 180 min และเมื่อทำการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตแคทาลิติกในการกำจัดสาหร่ายทั้ง 2 ชนิด พบว่า จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับกระบวนการเป็นไปตามรูปแบบสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งสูงสุดเท่ากับ 0.0099 min^{-1} และ 0.0074 min^{-1} ที่ความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้น 10^2 cells/mL สำหรับ *M. aeruginosa* TISTR 8305 และ *O. obscura* TISTR 8245 ตามลำดับ

คำสำคัญ: โทริฟิเคชัน โฟโตออกซิเดชัน โซล-เจล ระบบผลิตน้ำประปา

^{1,3} อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

^{2,5} อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

⁴ อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

⁶ นักวิชาการการศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

Abstract

The objectives of this research are to study the removal efficiency and kinetics of *Microcystis aeruginosa* TISTR 8305 and *Oscillatoria obscura* TISTR 8245 by photocatalytic process with TiO_2 thin films photocatalyst under low intensity UVA-LED light sources of $12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. The results of algae removal by photocatalytic process showed that the highest removal efficiency for *M. aeruginosa* TISTR 8305 and *O. obscura* TISTR 8245 was 83.31% and 73.87%, respectively for initial cell density of 10^2 cells/mL at 180 minutes. Finally, the kinetics of photocatalytic process for algae removal could be explained by the first-order reaction equation. The first-order reaction rate constants in the photocatalytic process were 0.0099 min^{-1} and 0.0074 min^{-1} with initial cell density of 10^2 cells/mL for *M. aeruginosa* TISTR 8305 and *O. obscura* TISTR 8245, respectively.

Keywords: eutrophication, photooxidation, sol-gel, water supply

1. บทนำ

การเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของสาหร่ายในแหล่งน้ำเป็นปัญหาสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในวงกว้าง ไม่ว่าจะเป็นการส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศทางน้ำทำให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (Eutrophication) โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงออกซิเจน

ละลายในน้ำในช่วงเวลากลางวันและกลางคืนทำให้เกิดผลกระทบต่อการทำงานของสิ่งมีชีวิตต่างๆ ที่อาศัยในแหล่งน้ำเป็นสาเหตุของการสูญพันธุ์ การอพยพย้ายถิ่นของสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ส่งผลให้ความหลากหลายทางชีวภาพในระบบนิเวศทางน้ำลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าสาหร่ายบางประเภทที่สามารถผลิตสารพิษ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสภาพการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศทางน้ำเช่นเดียวกัน [1, 2] ในแง่ผลกระทบต่อกระบวนการผลิตน้ำประปา ปัญหาการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของสาหร่ายซึ่งส่งผลกระทบต่อคุณภาพน้ำดิบที่ใช้ในระบบผลิตน้ำประปาในหลายๆ พื้นที่ในประเทศไทย โดยพบว่าความ

หนาแน่นสาหร่ายในแหล่งน้ำดิบมีค่าสูงเกินกว่าเกณฑ์เฝ้าระวังของการประปานครหลวง [3] สาเหตุเนื่องมาจากการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของสาหร่ายหลายชนิด เช่น *M. aeruginosa*, *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Anabaena* sp. และ *Oscillatoria* sp. เป็นต้น [4-6]

การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นสาหร่ายในแหล่งน้ำดิบนอกจากจะทำให้เกิดสีและกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ในน้ำดิบ ยังส่งผลกระทบต่อระบบผลิตน้ำประปา (Conventional water treatment) โดยทำให้ประสิทธิภาพในกระบวนการก่อก้อน (Coagulation) และกระบวนการรวมตะกอน (Flocculation) ทำให้สิ้นเปลืองสารเคมีในการกำจัด รวมทั้งหากมีการตกค้างของสารเคมีที่เป็นอันตรายในกระบวนการผลิตอาจเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดปัญหาด้านสุขภาพได้ นอกจากนี้สาหร่ายยังเป็นสาเหตุทำให้ประสิทธิภาพในกระบวนการกรองลดลงเนื่องจากสาหร่ายติดค้างในช่องว่างของชั้นกรองเป็นสาเหตุให้ระบบการกรองเกิดการอุดตัน และ

อายุการใช้งานลดลง รวมทั้งสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาระบบ และทำให้ต้นทุนการผลิตน้ำประปาสูงขึ้น [7, 8]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีที่มีศักยภาพในการลดและกำจัดการสะสมของสาหร่าย 2 ชนิด ได้แก่ *M. aeruginosa* TISTR 8305 และ *O. obscura* TISTR 8245 รวมทั้งจลนพลศาสตร์ในการกำจัดสาหร่ายที่เป็นสาเหตุของปัญหาดังกล่าวข้างต้น โดยใช้กระบวนการโฟโตแคทาลิติก เป็นกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advance Oxidation Processes, AOPs) กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการทางเคมีฟิสิกส์ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสี สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ กลิ่นในวัสดุต่างๆ รวมทั้งจุลินทรีย์และเชื้อโรคที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย และในอากาศ กระบวนการดังกล่าวจะใช้แสงอัลตราไวโอเลตร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งมีคุณสมบัติต่างๆ ได้แก่ มีศักยภาพสูง ไม่เป็นพิษ อายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถนำมาใช้ซ้ำได้และราคาไม่แพง [9, 10] รวมทั้งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานกับงานต่างๆ ทางด้านวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี

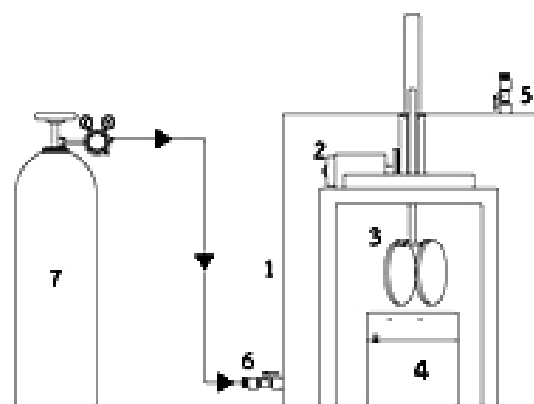
2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบาง

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางโดยวิธีโซลเจล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นไทเทเนียมเตตระไฮโดรพรอพอกไซด์ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, TTIP) ผสมกับสารละลายไอโซพโรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 1:15 และปรับ pH ให้มีค่าอยู่ในช่วง 2-3 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (HCl) กวนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันและไล่ ออกซิเจนใน

ภาชนะผสมด้วยแก๊สไนโตรเจน ปิดฝาภาชนะแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 1 hr ทำการเก็บที่อุณหภูมิ 4°C เป็นเวลา 24 hr [11, 12]

ทั้งนี้ขั้นตอนในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นลงบน Petri dish สามารถทำได้โดยวิธีจุ่มเคลือบผิว (Dip coating) ในอุปกรณ์เคลือบผิวดังรูปที่ 1 โดยทำการเคลือบผิวจำนวน 5 ชั้น ทั้งนี้หลังจากการจุ่มเคลือบในแต่ละชั้นของการเคลือบผิวแล้วจะนำ Petri dish ไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ 100, 200, 250, 350 และ 500°C นาน 1 hr ตามลำดับ



- | | |
|------------------------|------------------------------|
| 1. ตู้อุปกรณ์เคลือบผิว | 5. วาล์วทางออก N_2 |
| 2. มอเตอร์ไฟฟ้า | 6. วาล์วทางเข้า N_2 |
| 3. Petri dish | 7. ถัง N_2 |
| 4. ภาชนะบรรจุสารเคลือบ | |

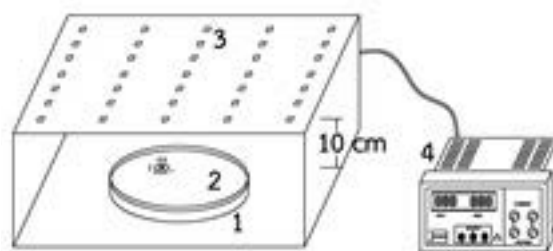
รูปที่ 1 อุปกรณ์เคลือบผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางที่ทำการศึกษาในพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ ลักษณะพื้นผิว ขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ยพื้นที่ผิวปรากฏ และขนาดช่องว่างแถบพลังงาน สำหรับรายละเอียดของวิธีวิเคราะห์ และอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ วิธีวิเคราะห์และอุปกรณ์

พารามิเตอร์	วิธีวิเคราะห์/อุปกรณ์
ลักษณะพื้นผิว	AFM/Asylum Research MFP-3DBIO
ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวปรากฏ ความขรุขระเฉลี่ย	Software/ Gwyddion V.2.22
ขนาดช่องว่าง แถบพลังงาน	UV-Vis spectrometer/ Lambda 650 Perkin Elmer



1. Petri dish เคลือบ TiO_2
2. สาหร่ายที่เตรียมในอาหาร BG 11
3. หลอด UVA-LED
4. แหล่งจ่ายไฟฟ้า

รูปที่ 2 ถึงปฏิบัติการทดสอบกระบวนการโฟโตแคทาลิติก

2.3 การหาประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่าย

ทำการเพาะเลี้ยงสาหร่าย *M. aeruginosa* TISTR 8305 และ *O. obscura* TISTR 8245 จากศูนย์จุลินทรีย์ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย เพาะเลี้ยงในอาหารสูตร BG-11 ในขวดรูปชมพู่ ให้แสงสลับกับไม่ให้แสงเป็นเวลา 12 hr ระดับ ความเข้มแสง 3,000 lux ที่อุณหภูมิ 28°C โดยให้มีจำนวนความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้นอยู่ในช่วงค่า 10^2 , 10^4 , 10^6 และ 10^8 cells/mL ในอาหารสูตร BG-11

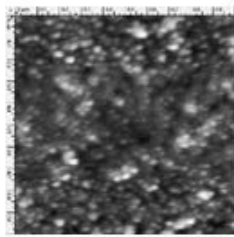
สำหรับการทดลองหาประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่าย โดยสาหร่ายที่เตรียมขึ้นซึ่งมีความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้นที่เตรียมไว้เติมลงใน Petri dish ที่เคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบาง ปริมาตร 30 mL และทำการให้แสงจากแหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตจากหลอด UVA-LED ที่มีพลังงานต่ำโดยมีความเข้มแสงเฉลี่ยเท่ากับ $12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ สำหรับชุดถึงปฏิบัติการสำหรับทดลองดังแสดงในรูปที่ 2

หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงจำนวนเซลล์ของสาหร่าย ที่เวลาต่างๆ 10, 30, 60, 120, 150 และ 180 min ตามลำดับ โดยใช้วิธีการนำเซลล์สาหร่ายมาแยกให้ออกจากกันเป็นเซลล์เดี่ยวๆ ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ยี่ห้อ GT Sonic รุ่น GT-2227QTS แล้วนำมานับจำนวนเซลล์โดยใช้ Haemocytometer และทำการนับจำนวนเซลล์ต่อหน่วยปริมาตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง Olympus รุ่น CX 22 ทั้งนี้การหาค่าประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่ายจะทดลองเปรียบเทียบกับชุดควบคุม 1 และ 2 ในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางแต่ไม่มีการให้แสง และสถานะควบคุมที่มีการเจริญเติบโตในอาหารสูตร BG-11 ตามลำดับ เพื่อใช้เปรียบเทียบกับผลการทดลองในชุดทดลอง

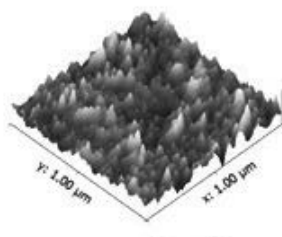
3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ลักษณะกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางด้วยอุปกรณ์ Atomic Force Microscopy (AFM) รุ่น Asylum Research MFP-3DBIO ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3



ก. ภาพถ่าย 2D



ข. ภาพถ่าย 3D

รูปที่ 3 ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางด้วยอุปกรณ์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเคลือบและยึดเกาะอยู่บนพื้นผิวตัวกลาง และอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณพื้นผิวของตัวกลาง โดยสามารถวิเคราะห์หาขนาดอนุภาค ความขรุขระเฉลี่ย (RMS) และพื้นที่ผิวปรากฏของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางได้โดยใช้โปรแกรมวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว Gwyddion version 2.22 ในส่วนของขนาดช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางสามารถวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ UV-Vis spectrometer รุ่น Lambda 650 Perkin Elmer และนำมาวิเคราะห์ด้วยสมการการถดถอยเชิงเส้นและนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$ ดังสมการที่ 1

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_{bg}) \quad (1)$$

โดย

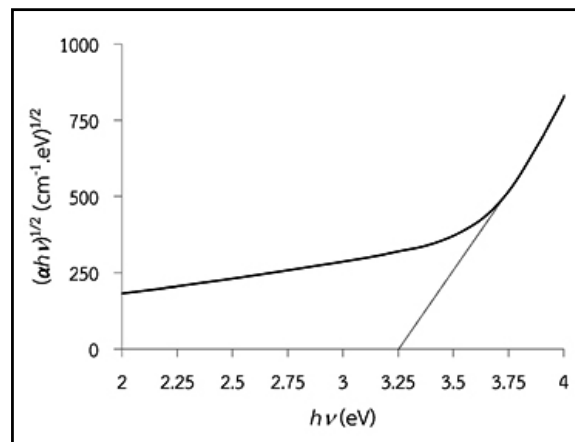
α = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (cm^{-1})

$h\nu$ = พลังงานโฟตอน (eV)

A = ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับวัสดุ

E_{bg} = ขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (eV)

จากสมการที่ 1 สามารถประมาณค่าขนาดช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางได้ด้วยวิธี Tauc plot โดยการลากเส้นสัมผัสกราฟดังกล่าวและตัดแกน $(\alpha h\nu) = 0$ [13, 14] ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$

ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวปรากฏและค่าความขรุขระเฉลี่ย (RMS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2

พารามิเตอร์	TiO_2 แบบฟิล์มบาง
ขนาดอนุภาค (nm)	30-70
พื้นที่ผิวปรากฏ (μm^2)	1.02
RMS (nm)	1.52
ขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (eV)	3.25

จากตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์ม พบว่า มี

ขนาดอนุภาคของ TiO_2 มีค่าอยู่ในช่วง 30-70 nm โดยมีพื้นที่ผิวปรากฏภายใต้พื้นที่ผิวพื้นที่ที่ทำการเคลือบผิวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางขนาด $1 \mu\text{m}^2$ เท่ากับ $1.02 \mu\text{m}^2$ ค่าความขรุขระเฉลี่ย เท่ากับ 1.52 nm รวมทั้งมีขนาดช่องว่างแถบพลังงาน เท่ากับ 3.25 eV ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพดังกล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่า สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 แบบฟิล์มบางที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนได้ ซึ่งลักษณะของฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยา มีความขรุขระต่ำเนื่องจากการอนุภาคของ TiO_2 ที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดใกล้เคียงกัน โดยมีพื้นที่ผิวปรากฏเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวกลาง เท่ากับ 1.02 เท่า ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงความเหมาะสมในทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคทาลิติก เนื่องจากอนุภาค TiO_2 มีขนาดที่เหมาะสมสำหรับการดูดกลืนคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ต และมีความสามารถในการกระเจิงแสงที่ดี ประกอบกับขนาดช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีค่าเท่ากับ 3.25 eV ส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำได้ดีขึ้น เนื่องจากขนาดช่องว่างแถบพลังงานดังกล่าวเป็นค่าที่อยู่ในช่วงที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ (Valance band) ถูกกระตุ้นไปสู่แถบกระตุ้นหรือแถบการนำ (Conduction band) และลดอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นกลไกหลักต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติก [15, 16]

3.2 ประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่าย

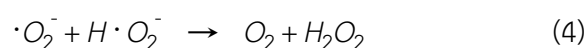
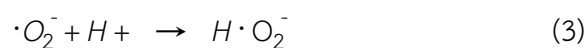
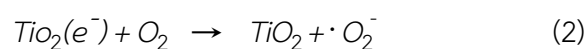
ผลการหาประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่าย ทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ *M. aeruginosa* TISTR 8305 และ

O. obscura TISTR 8245 ที่มีความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้นอยู่ในช่วงค่า 10^2 , 10^4 , 10^6 และ 10^8 cells/mL ในอาหาร BG-11 ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะลิติกแสดงให้เห็นว่า กระบวนการดังกล่าวส่งผลให้ความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายทั้ง 2 ชนิด มีจำนวนลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเวลาผ่านไป โดยจำนวนสาหร่ายลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะทดลองที่เกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิติกในเวลาที่ยาวขึ้น ซึ่งผลการหาประสิทธิภาพการกำจัดสาหร่าย *M. aeruginosa* TISTR 8305 ที่มีความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้นดังกล่าวข้างต้นด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก มีประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุด เท่ากับ 83.31%, 59.84%, 34.09% และ 15.17% ตามลำดับ ที่เวลา 180 min และสำหรับประสิทธิภาพในการกำจัดสาหร่าย *O. obscura* TISTR 8245 มีประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุด เท่ากับ 73.87%, 53.28%, 27.22% และ 14.18% ตามลำดับ ที่เวลา 180 min ในขณะที่การทดลองในชุดควบคุม 1 และ 2 พบว่า การทดลองในชุดควบคุมทั้ง 2 ชุด ไม่พบการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของสาหร่ายอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเวลาผ่านไป

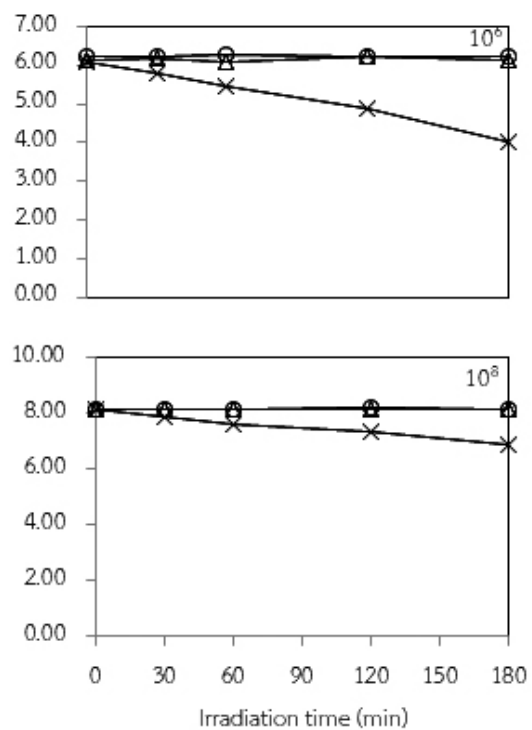
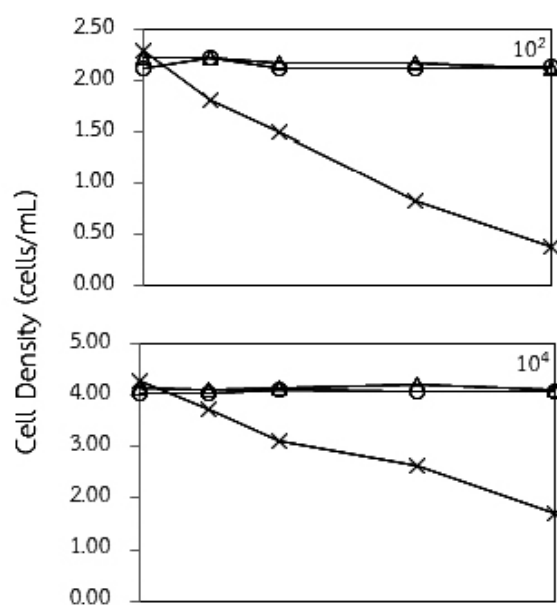
สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสาหร่าย *M. aeruginosa* TISTR 8305 และ *O. obscura* TISTR 8245 ที่เวลาใดๆ ภายใต้สภาวะทดลองที่เกิดกระบวนการโฟโตแคทาลิติกและชุดควบคุม 2 ชุด แสดงดังรูปที่ 5 และรูปที่ 6 ตามลำดับ

จากรูปที่ 5 และ 6 ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายทั้ง 2 ชนิดที่มีจำนวนลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งการลดลงของความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเกี่ยวข้องกับกลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการโฟโตแคทาลิติกแม้ว่าจะใช้แหล่งพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสง UVA-LED ซึ่งมีพลังงานเพียง $12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ซึ่งส่งผลให้เกิด

ผลกระทบต่อเซลล์สาหร่ายโดยกลไกดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากเนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เมื่อได้รับแสงที่มีพลังงานมากกว่าช่องว่างแถบพลังงานจะสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากแถบเวเลนซ์ (valance band) ไปสู่แถบการกระตุ้น (conduction band) ทำให้เกิดโฮล (hole) ที่แถบเวเลนซ์ ซึ่งผลของการที่อิเล็กตรอนหลุดออกไปทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ ดังแสดงในสมการที่ 2-5 [17, 18]

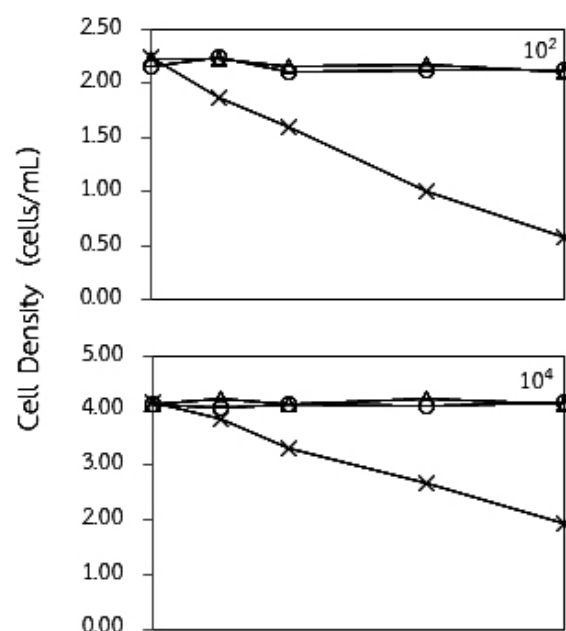


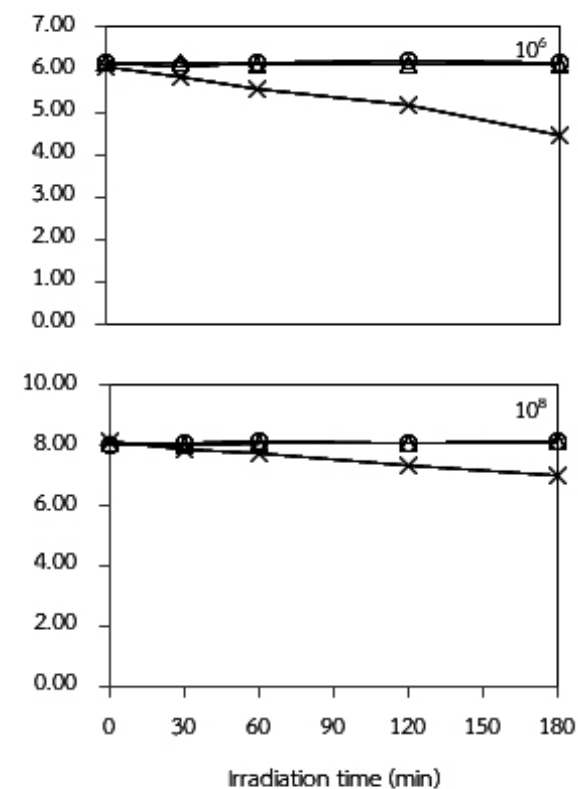
ผลจากปฏิกิริยาลูกโซ่ดังกล่าวทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงในรูปแบบต่างๆ ได้แก่ hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) และ superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) [19] ซึ่งทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับผนังเซลล์และไขมันในเยื่อหุ้มเซลล์ทำให้เกิดความเป็นพิษและเป็นอันตรายต่อเซลล์สาหร่ายได้ส่งผลให้ความหนาแน่นของสาหร่ายลดลง [18-21]



X ชุดทดลอง Δ ชุดควบคุม 1 O ชุดควบคุม 2

รูปที่ 5 อิทธิพลของความหนาแน่นของเซลล์สาหร่าย *M. aeruginosa* TISTR 8305 ต่อการกำจัดด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติก





× ชุดทดลอง Δ ชุดควบคุม 1 ○ ชุดควบคุม 2

รูปที่ 6 อิทธิพลของความหนาแน่นของเซลล์สาหร่าย *O. obscura* TISTR 8245 ต่อการกำจัดด้วย กระบวนการโฟโตแคทาลิติก

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5 และ 6 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของระหว่างความหนาแน่นของสาหร่ายเริ่มต้นกับเวลา ซึ่งชี้ให้เห็นว่าความหนาแน่นของสาหร่ายเริ่มต้นทั้ง 2 ชนิด มีผลโดยตรงกับประสิทธิภาพในการกำจัดสาหร่าย ซึ่งเป็นผลมาจากเกิดปัจจัยจำกัดของปฏิกิริยาจากความหนาแน่นของสาหร่ายเริ่มต้นที่มีค่าสูงซึ่งส่งผลต่อกระบวนการโฟโตแคทาลิติกที่ทำให้เกิด $\cdot\text{OH}$ และ $\cdot\text{O}_2^-$ ในปริมาณเท่าเดิมเนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาคงเดิมส่งผลให้ความหนาแน่นของสาหร่ายที่ถูกกำจัดมีปริมาณที่ลดลง [20, 22]

3.3 จลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตแคทาลิติก

ในการหาจลนพลศาสตร์ของการกำจัดสาหร่ายทั้ง 2 ชนิดด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติกสามารถนำสมการ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมาประยุกต์ใช้เพื่ออธิบาย ดังสมการที่ 6

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (6)$$

ทั้งนี้สมการที่ 6 สามารถอินทิเกรตและสามารถนำมาจัดรูปสมการใหม่ให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้ ดังสมการที่ 7 [23, 24]

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (7)$$

โดย

$\frac{dC}{dt}$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาใดๆ (cells/mL-min)

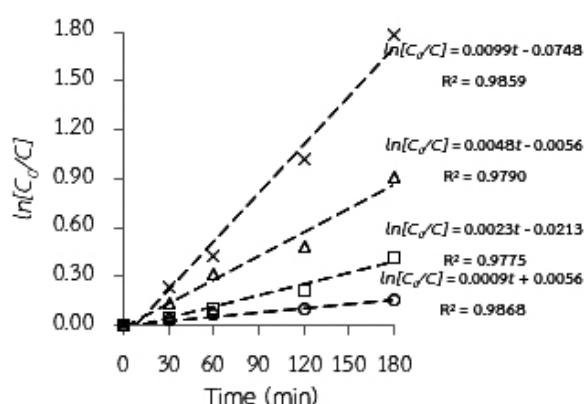
C_0 = ความหนาแน่นสาหร่ายที่เวลาเริ่มต้น (cells/mL)

C = ความหนาแน่นสาหร่ายที่เวลาใดๆ (cells/mL)

t = เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (min)

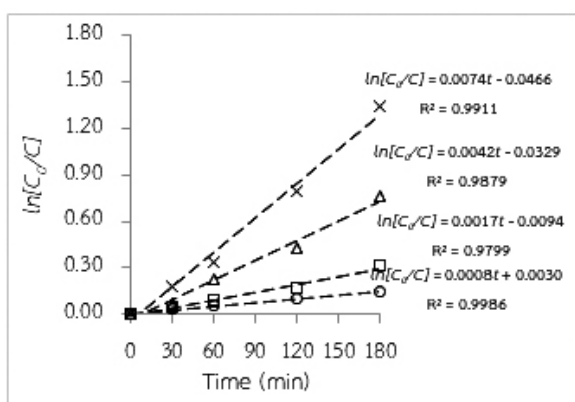
k_1 = ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (min⁻¹)

ทั้งนี้ในการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดสาหร่ายทั้ง 2 ชนิดด้วยกระบวนการดังกล่าวพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาในการกำจัดสาหร่ายมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้นมีค่าเท่ากันโดยพิจารณาจากค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโฟโตแคทาลิติกในการกำจัดสาหร่ายทั้ง 2 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 7 และ 8



× $C_0 = 10^2$ Δ $C_0 = 10^4$ □ $C_0 = 10^6$ ○ $C_0 = 10^8$

รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ สำหรับ
สาหร่าย *M. aeruginosa* TISTR 8305 กับเวลา



× $C_0 = 10^2$ Δ $C_0 = 10^4$ □ $C_0 = 10^6$ ○ $C_0 = 10^8$

รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$
สำหรับสาหร่าย *O. obscura* TISTR 8245 กับเวลา

ผลการหาจลนพลศาสตร์ของการกำจัด
สาหร่ายทั้ง 2 ชนิด โดยใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
ในการอธิบาย แสดงให้เห็นถึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับ
ความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายเริ่มต้นซึ่งมีผล
โดยตรงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ
โฟโตแคทาลิติก โดยเมื่อความหนาแน่นของเซลล์

สาหร่ายเริ่มต้นมีค่าสูงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา
มีค่าน้อยกว่าในกรณีที่ความหนาแน่นของเซลล์
สาหร่ายเริ่มต้นมีค่าต่ำ ซึ่งสามารถสังเกตได้จากค่า
คงที่การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการดังกล่าว เป็นผล
สืบเนื่องจากความหนาแน่นเริ่มต้นของเซลล์สาหร่าย
ที่มีปริมาณมากเพิ่มมากขึ้น

เมื่อพิจารณาความสามารถในการกำจัด
สาหร่ายในส่วนของสาหร่ายทั้ง 2 ชนิด ผลการ
ทดลองแสดงให้เห็นว่ากระบวนการโฟโตแคทาลิติก
สามารถกำจัดสาหร่าย *M. aeruginosa* TISTR 8305
ได้ดีกว่า *O. obscura* TISTR 8245 โดยพิจารณาจาก
ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาในการกำจัดสาหร่ายสูงสุด
เท่ากับ 0.0099 min^{-1} และ 0.0074 min^{-1} สำหรับ
aeruginosa TISTR 8305 และ *O. obscura* TISTR
8245 ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นของเซลล์สาหร่าย
เริ่มต้น 10^2 cells/mL ซึ่งเป็นผลมาจากลักษณะ
ทางกายภาพของเซลล์ที่มีความแตกต่างกันโดย
M. aeruginosa TISTR 8305 มีรูปร่างเซลล์ลักษณะ
กลม มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง $5-6 \mu\text{m}$
ในขณะที่ *O. obscura* TISTR 8245 มีรูปร่างเซลล์
เป็นสายยาวมีความกว้างประมาณ $3.5 \mu\text{m}$ และม
ีความยาวประมาณ $125 \mu\text{m}$ [25]

4. สรุป

ผลจากการทดลองในการศึกษาการกำจัด
สาหร่ายด้วยกระบวนการโฟโตแคทาลิติกแสดง
ให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เตรียมขึ้น
มีศักยภาพและมีความเหมาะสมสำหรับใช้ใน
กระบวนการโฟโตแคทาลิติกแม้จะใช้แหล่งกำเนิด
แสงที่มีความเข้มแสงเพียง เพียง $12 \mu\text{W/cm}^2$ โดย
สภาวะที่เหมาะสมที่ส่งผลให้เกิดการกำจัดสาหร่าย
ได้สูงสุด คือ สภาวะที่มีความหนาแน่นของสาหร่าย
เริ่มต้น 10^2 ซึ่งมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาสูงสุดผลการ

ทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ากระบวนการโฟโตแคทาไลติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นสามารถลดความหนาแน่นของเซลล์สาหร่ายได้อย่างเห็นได้ชัด

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อพัฒนาเชิงพื้นที่ ประจำปี พ.ศ. 2560 ซึ่งทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้ได้อย่างสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

- [1] Jacobs Loraine C.V., Peralta-Zamora P., Campos F. R., and Pontarolo R., 2013. "Photocatalytic Degradation of Microcystin-LR In Aqueous Solutions", **Chemosphere**. 90, 4: 1552-1557.
- [2] Tugaoen H.O., Garcia-Segura S., Hristovski K., and Westerhoff P., 2017. "Challenges in Photocatalytic Reduction of Nitrate As a Water Treatment Technology", **Science of The Total Environment**. 599: 1524-1551.
- [3] การประปานครหลวง, 2559. "รายงานประจำปี 2559 การประปาฯนครหลวง": 49.
- [4] สิริแพ พงษ์สวัสดิ์, สุทธวรรณ สุพรรณ, and วลีวรรณ แผ่งประเสริฐ, 2556. "การศึกษาประสิทธิภาพและผลกระทบของการใช้สารคอปเปอร์ซัลเฟตในการกำจัดสาหร่ายพิษในแหล่งน้ำของกองทัพอากาศที่ตั้งดอนเมือง", **วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา**. 18, 1: 153-156.
- [5] Pongswa S., Chaosuan N., and Kapphima W., 2017. "Removal of Harmful Blue-green Algae *Microcystis* spp. Using Agicultural and Aquacultural Waste", **Science and Technology RMUTT Journal**. 7, 1 (2017): 43-57.
- [6] Bai F., Liu R., Yang Y., Ran X., Shi J., and Wu Z., 2014. "Dissolved Organic Phosphorus Use by the Invasive Freshwater Diazotroph Cyanobacterium, *Cylindrospermopsis Raciborskii*", **Harmful Algae**. 39: 112-120.
- [7] Schoen M.E., Xue X., Wood A., Hawkins T.R., Garland J., and Ashbolt N.J., 2017. "Cost, Energy, Global Warming, Eutrophication and Local Human Health Impacts of Community Water and Sanitation Service Options", **Water Research**. 109: 186-195.
- [8] Olsen B.K., Chislock M.F., and Wilson A.E., 2016. "Eutrophication Mediates a Common Off-flavor Compound, 2-Methylisoborneol, In a Drinking Water Reservoir", **Water Research**. 92: 228-234.
- [9] Marien Cédric B. D., Cottineau T., Robert D., and Drogui P., 2016. "TiO₂ Nano-tube Arrays: Influence of Tube Length on the Photocatalytic Degradation of Paraquat", **Applied Catalysis B: Environmental**. 194: 1-6.

- [10] Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., and Daud W.M.A.W., 2017. "Application of Doped Photocatalysts for Organic Pollutant Degradation - a Review", **Journal of Environmental Management**. 198: 78-94.
- [11] Rojviroon T., Laobuthee A., and Sirivithayapakorn S., 2012. "Photocatalytic Activity of Toluene under UV-LED Light with TiO_2 Thin Films", **International Journal of Photoenergy**. 2012: 8.
- [12] Rojviroon T., Rojviroon O., and Sirivithayapakorn S., 2016. "Photocatalytic Decolourisation of Dyes Using TiO_2 Thin Film Photocatalysts", **Surface Engineering**. 32, 8: 562-569.
- [13] Mir F.A., 2014. "Transparent Wide Band Gap Crystals Follow Indirect Allowed Transition and Bipolaron Hopping Mechanism", **Results in Physics**. 4: 103-104.
- [14] Zimnyakov D.A., Sevrugin A.V., Yuvchenko S.A., Fedorov F.S., Tretyachenko E.V., Vikulova M.A., et al., 2016. "Data on Energy-Band-gap Characteristics of Composite Nanoparticles Obtained by Modification of the Amorphous Potassium Polytitanate In Aqueous Solutions of Transition Metal Salts", **Data in Brief**. 7: 1383-1388.
- [15] Bogatu C., Perniu D., Sau C., Iorga O., Cosnita M., and Duta A., 2017. "Ultrasound Assisted Sol-Gel TiO_2 Powders and Thin Films for Photocatalytic Removal of Toxic Pollutants", **Ceramics International**. 43, 11: 7963-7969.
- [16] Ola O. and Maroto-Valer M.M., 2015. "Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO_2 Photocatalysis for CO_2 Reduction", **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 24:16-42.
- [17] Srinivasan C. and Somasundaram N., 2003. "Bactericidal and Detoxification Effects of Irradiated Semiconductor Catalyst, TiO_2 ", **Current Science**. 85, 10: 1431-1438.
- [18] Martinez T., Bertron A., Escadeillas G., and Ringot E., 2014. "Algal Growth Inhibition on Cement Mortar: Efficiency of Water Repellent and Photocatalytic Treatments under UV/VIS Illumination", **International Biodeterioration & Biodegradation**. 89: 115-125.
- [19] Bai M., Zhang Z., Xue X., Yang X., Hua L., and Fan D., 2010. "Killing Effects of Hydroxyl Radical on Algae and Bacteria in Ship's Ballast Water and on Their Cell Morphology", **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. 30, 6: 831-840.

- [20] David M. Metzler, Minghua Li, Ayca Erdem, and C. P. Huang, 2011. "Responses of algae to photocatalytic nano-TiO₂ particles with an emphasis on the effect of particle size", **Chemical Engineering Journal**. 170, 2: 538-546.
- [21] Rodríguez-González V., Alfaro S.O., Torres-Martínez L.M., Cho S.H., and Lee S.W., 2010. "Silver-TiO₂ Nanocomposites: Synthesis and Harmful Algae Bloom Uv-Photoelimination", **Applied Catalysis B: Environmental**. 98, 3: 229-234.
- [22] Mehrotra K., Yablonsky G.S., and Ray A.K., 2003. "Kinetic Studies of Photocatalytic Degradation in a TiO₂ Slurry System: Distinguishing Working Regimes and Determining Rate Dependences", **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 42, 11: 2273-2281.
- [23] Guo Z., Guo A., Guo Q., Rui M., Zhao Y., Zhang H., et al., 2017. "Decomposition of Dexamethasone by Gamma Irradiation: Kinetics, Degradation Mechanisms and Impact on Algae Growth", **Chemical Engineering Journal**. 307: 722-728.
- [24] Ma Q., Ren J., Huang H., Wang S., Wang X., and Fan Z., 2012. "Kinetic and Mechanistic Study of Microcystin-LR Degradation by Nitrous Acid under Ultraviolet Irradiation", **Journal of Hazardous Materials**. 215: 75-82.
- [25] Whitton B.A. and Potts M. 2007. **The Ecology of Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space**: Springer Netherlands.