

การสลายสารออกซีเตตราซัยคลินในน้ำด้วยกระบวนการเร่ง  
ปฏิกิริยาทางแสง

DEGRADATION OF OXYTETRACYCLINE IN WATER BY  
PHOTOCATALYTIC PROCESS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ในเชิงพาณิชย์  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงแก้ไขเอกสารฉบับนี้

ปีการศึกษา 2565

เจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEGRADATION OF OXYTETRACYCLINE IN WATER BY  
PHOTOCATALYTIC PROCESS



SUKANYA JOYNONGBUA  
SUKANYA SUWANNAWONG

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ACADEMIC YEAR 2022  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแบบลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หัวข้อโครงการพิเศษ	การสลายสารออกซีเตตราซัยคลินในน้ำด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง
ชื่อนักศึกษา	นางสาวสุกัญญา จ้อยหนองบัว รหัสนักศึกษา 62050343 นางสาวสุกัญญา สุวรรณวงษ์ รหัสนักศึกษา 62050344
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2565
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.เสาวภาคย์ อีราทรง

### บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา PVP-BiOBr@rGO ด้วยวิธีโซโวลเทอร์มอลเพื่อใช้ในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM), เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD), เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Surface area and porosity analyzer, BET) และเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV - Vis spectrophotometer) จากผลของ SEM วัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO พบว่าไม่โครสเฟียร์ของ PVP-BiOBr ที่มีขนาดเล็กกระจายตัวบนพื้นผิวที่มีรอยย่นของแผ่น rGO การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PVP-BiOBr@rGO พบว่า PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม ต่อ rGO 20 มิลลิกรัม เป็นอัตราส่วนที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินโดยสามารถย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน (ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร) ได้ 92% ภายใน 3 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยามาประยุกต์ใช้ร่วมกับระบบการไหลอย่างต่อเนื่อง โดยสามารถย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน (ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร) ได้ 96% ในระยะเวลา 34 นาที ระบบการไหลต่อเนื่องสามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วและเป็นอัตโนมัติ รวมถึงหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา PVP-BiOBr@rGO ในตัวอย่างน้ำหลังการบำบัด

**คำสำคัญ :** คอมโพสิตปิสม์สออกซีโบรไมด์กับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ โซโวลเทอร์มอล ออกซีเตตราซัยคลิน ปฏิกิริยาทางแสง ระบบการไหลอย่างต่อเนื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Title</b>	Degradation of Oxytetracycline in Water by Photocatalytic Process
<b>Students</b>	Miss Sukanya Joynongbua Student ID 62050343 Miss Sukanya Suwannawong Student ID 62050344
<b>Degree</b>	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
<b>Department</b>	Chemistry
<b>School</b>	Science
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
<b>Academic Year</b>	2022
<b>Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Saowapak Teerasong

### Abstract

The objective of this special project is to study the synthesis of the PVP-BiOBr@rGO catalyst by the solvothermal method for the degradation of oxytetracycline through a photocatalytic process. The synthesized catalysts were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffractometer (XRD), surface area and porosity analyzer (BET), and UV-Vis spectrophotometer. From the SEM results, the PVP-BiOBr flower-like microspheres dispersed on the wrinkled surface of the rGO sheet. It was found that the PVP-BiOBr@rGO with a ratio of 100 mg PVP-BiOBr : 20 mg rGO provided the most effective in degrading oxytetracycline (concentration = 10 mg/L, total volume = 40 mL), 92% decomposition within 3 hours. In this study, the catalyst was applied to a flow system. The results showed that oxytetracycline (concentration = 10 mg/L, total volume = 10 mL) was 96% degradable in 34 minutes. The flow system provided quick and automated degradation, as well as avoided contamination of the PVP-BiOBr@rGO catalyst in water sample after treatment.

**Keywords :** PVP-BiOBr@rGO, solvothermal, oxytetracycline, photocatalytic process, flow system

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องมาจากได้รับความกรุณาและความอนุเคราะห์จาก รศ.ดร.เสาวภาคย์ อีราทรง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาดูแลอย่างใกล้ชิดและให้ความช่วยเหลือในระหว่างการทำวิจัย รวมถึงให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงข้อบกพร่องในการจัดทำรูปเล่มโครงการพิเศษ ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้ และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ และ ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการสอบโครงการพิเศษ ที่ให้ข้อคิดเห็นและคำแนะนำให้โครงการพิเศษสำเร็จลุล่วงสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์ และ ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่ได้อนุเคราะห์รีดิวซ์กราฟิกนอกไซด์แก่ผู้วิจัย และห้องปฏิบัติการอาชีววิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี ที่เอื้อเพื่ออุปกรณ์วิทยาศาสตร์รวมถึงสารเคมี เพื่อใช้ในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ หน่วยวิจัยเคมีวิเคราะห์เชิงประยุกต์ และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเพื่อสถานที่และอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ รวมถึงสารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย รวมถึงขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ นักวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือ

ขอขอบพระคุณ บิดา-มารดา ที่ให้การสนับสนุนการศึกษา ตลอดจนคอยเลี้ยงดู อบรมสั่งสอน ให้กำลังใจและเป็นแรงผลักดันในการทำโครงการพิเศษ รวมถึงขอขอบพระคุณเพื่อน ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือเป็นอย่างดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าโครงการพิเศษเล่มนี้ จะเป็นประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจไม่มากนักน้อย และหากมีข้อผิดพลาดประการใด คณะผู้วิจัยขออภัยมา ณ ที่นี้

สุกัญญา จ้อยหนองบัว

สุกัญญา สุวรรณวงษ์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ณ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>5</b>
2.1 ออกซีเตตราซัยคลิน (Oxytetracycline; OTC).....	5
2.1.1 ข้อมูลทั่วไป.....	5
2.1.2 ประโยชน์ของออกซีเตตราซัยคลิน.....	6
2.1.3 ผลกระทบ.....	7
2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส (Photocatalysis).....	7
2.2.1 ชนิดของแคตตาลิสต์.....	9
2.2.2 กลไกปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส.....	9
2.3 บิสมัทออกซีโบรไมด์ (BiOBr).....	10
2.4 รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO).....	11
2.5 การใช้ระบบ Flow ในการกำจัดยาปฏิชีวนะที่ปนเปื้อนในน้ำ.....	12
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
2.7 งานวิจัยนี้.....	17
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>18</b>
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์.....	18
3.1.1 สารเคมี.....	18
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
3.2 การเตรียมสารละลายออกซีเตตราซัยคลินความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร .....	20
3.3 การสังเคราะห์วัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO.....	20
3.3.1 การสังเคราะห์ PVP-BiOBr.....	20
3.3.2 การสังเคราะห์ rGO.....	20
3.3.3 การสังเคราะห์ PVP-BiOBr@rGO .....	21
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์.....	21
3.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM).....	21
3.4.2 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง (Surface area and porosity analyzer; BET).....	22
3.4.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD)	22
3.4.4 ศึกษาค่าแถบพลังงาน (band gap energy) ด้วยเทคนิค UV-vis spectrophotometry .....	22
3.5 ศึกษาอัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO .....	23
3.5.1 อัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr .....	23
3.5.2 อัตราส่วนของ rGO .....	23
3.6 ศึกษาอัตราการย่อยสลายของออกซีเตตราซัยคลิน .....	23
3.7 ระบบการไหลเพื่อใช้ในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน .....	24
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....</b>	<b>25</b>
4.1 การศึกษาเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณวิทยาและรายละเอียดของพื้นผิว .....	26
4.1.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน .....	27
4.1.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก.....	28
4.1.4 ผลการวิเคราะห์ค่าแถบพลังงาน.....	29
4.2 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PVP-BiOBr@rGO .....	31
4.2.1 อัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr .....	31
4.2.2 อัตราส่วนของ rGO .....	31
4.3 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วย batch system .....	32
4.4 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วย flow system.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปเผยแพร่ในทางอื่น  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	34
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	34
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	35
เอกสารอ้างอิง .....	36
ภาคผนวก.....	39
ภาคผนวก ก.....	40



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของออกซีเตตราซัยคลิน .....	6
4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง .....	28



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทางเคมีของออกซีเตตราซัยคลิน.....	5
2.2 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์.....	8
2.3 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส.....	10
2.4 โครงสร้าง Bismuth oxybromide (BiOBr).....	11
2.5 กระบวนการสังเคราะห์ rGO.....	12
2.6 กลไกการทำงานของระบบ FIA.....	13
2.7 การทำงานของเพอร์ริสตาลติกบัม.....	13
2.8 โครงสร้างระบบ FIA.....	17
3.1 ชุดการทดลองเพื่อศึกษาการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน ด้วยปฏิกิริยาทางแสงโดยใช้ PVP-BiOBr@rGO.....	24
3.2 ระบบการไหลสำหรับใช้ย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วยปฏิกิริยาทางแสง โดยใช้ PVP-BiOBr@rGO.....	24
4.1 ลักษณะทางกายภาพของ PVP-BiOBr@rGO.....	25
4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ (a) BiOBr (b) PVP-BiOBr และ (c) PVP-BiOBr@rGO (กำลังขยาย 50,000 X).....	26
4.3 การวิเคราะห์ BET ของไอโซเทอมการดูดซับ-การคายไนโตรเจน (a) และการกระจายขนาดรูพรุน (b) ของวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO.....	28
4.4 XRD patterns ของวัสดุผสมบิโทออกซีโบรไมด์.....	29
4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง และช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุผสม (a) PVP-BiOBr และ (b) PVP-BiOBr@rGO.....	30
4.6 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินของวัสดุผสมที่มี PVP-BiOBr ในอัตราส่วน 50, 100 และ 200 มิลลิกรัม ต่อ rGO 5 มิลลิกรัม.....	31
4.7 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินของวัสดุผสมที่มี rGO ในอัตราส่วน 1, 5, 20 และ 50 มิลลิกรัม ต่อ PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม.....	32
4.8 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่างๆ.....	33
4.9 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วยวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO ใน flow system.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
OTC	Oxytetracycline
BiOBr	Bismuth Oxybromide
PVP	Polyvinyl Pyrrolidone
rGO	Reduced Graphene Oxide
SEM	Scanning Electron Microscope
UV-vis	UV-vis spectrophotometer
XRD	X-Ray Diffractometer
BET	Surface area and Porosity analyzer
FIA	Flow injection analysis
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standard

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำเป็นจำนวนมาก และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำเป็นการผลิตเพื่อทดแทนผลผลิตสัตว์น้ำที่ได้จากธรรมชาติ รวมทั้งความต้องการบริโภคสัตว์น้ำยังคงเพิ่มขึ้น ทำให้ในปัจจุบันกลุ่มยาปฏิชีวนะ (Antibiotic) ถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ เพื่อใช้ในการรักษาโรคติดเชื้อแบคทีเรีย ซึ่งการเลือกใช้ยาปฏิชีวนะอย่างมีประสิทธิภาพนั้น ต้องใช้ในปริมาณที่เหมาะสม รวมทั้งมีความถี่ในการให้ยาที่ถูกต้อง [1] จากสถิติการนำเข้ายาปฏิชีวนะของประเทศไทย พบว่ายาที่นิยมผสมในอาหารสัตว์หลาย ๆ ชนิด โดยเฉพาะในบ่อเลี้ยงกุ้ง คือ ออกซีเตตราซัยคลิน (Oxytetracycline; OTC) โดยถูกนำมาใช้เพื่อรักษาโรคติดเชื้อแบคทีเรียในสัตว์น้ำ เป็นตัวยาที่ใช้ได้ผลดีทำให้ได้ผลผลิตที่ดีเพียงพอกับความต้องการของผู้บริโภคที่เพิ่มสูงขึ้น

ออกซีเตตราซัยคลิน เป็นยาปฏิชีวนะที่ออกฤทธิ์ครอบคลุมแบคทีเรียในวงกว้างทั้งในแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบ เมื่อ OTC ปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจะส่งผลให้จุลินทรีย์บางชนิดเกิดการพัฒนาจนเป็นเชื้อดื้อยา โดยมีรายงานว่าการใช้ยาปฏิชีวนะผสมกับอาหารให้สัตว์น้ำกินนั้น สัตว์น้ำจะได้รับยาเพียง 20-30 % ของยาที่ผสมในอาหารเท่านั้น ส่วนที่เหลือจะสูญเสียลงสิ่งแวดล้อม และยังเกิดการปนเปื้อนทางอ้อมคือ OTC จะถูกขับออกมาทางปัสสาวะหรืออุจจาระของสัตว์น้ำ รวมถึงการใช้ยาเกินความจำเป็น ทำให้มีน้ำเสียที่ปนเปื้อน OTC เป็นจำนวนมากในการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ ดังนั้นน้ำเสียเหล่านี้จึงจำเป็นต้องมีการบำบัดอย่างเหมาะสมก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติเพื่อป้องกันปัญหาดังกล่าว [2] การบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อน OTC สามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ วิธีทางชีวภาพ เช่น การฟื้นฟูสภาพสิ่งแวดล้อมด้วยพืช (Phytoremediation) แต่มีข้อจำกัดคือเป็นการใช้พืชบำบัดมลพิษในบริเวณที่มีการปนเปื้อนไม่มาก และการดูดซับใช้ระยะเวลานาน [3] และวิธีการทางเคมี เช่น การใช้กระบวนการ Oxidation-Reduction ซึ่งเป็นกระบวนการในการใช้สารออกซิแดนซ์เพื่อสลายสารอินทรีย์ เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถบำบัดสารปนเปื้อนได้อย่างรวดเร็วและทำปฏิกิริยาในทันที อย่างไรก็ตามการฟื้นฟูน้ำที่ปนเปื้อน OTC ด้วยวิธีทางเคมีนั้นยังคงมีข้อจำกัดอยู่ คือ การเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งเกิดได้หลายปัจจัย เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่างของดินตะกอน ค่าความเข้มข้นและปริมาณของสารออกซิแดนซ์ไม่เพียงพอ รวมถึงระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เพียงพอ เป็นต้น [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง หรือที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis)” เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับคามสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใช้ต้นทุนไม่สูงมาก สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ปฏิกิริยานี้เป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ส่วนใหญ่จะเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  เนื่องจากมีประสิทธิภาพที่ดีในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง

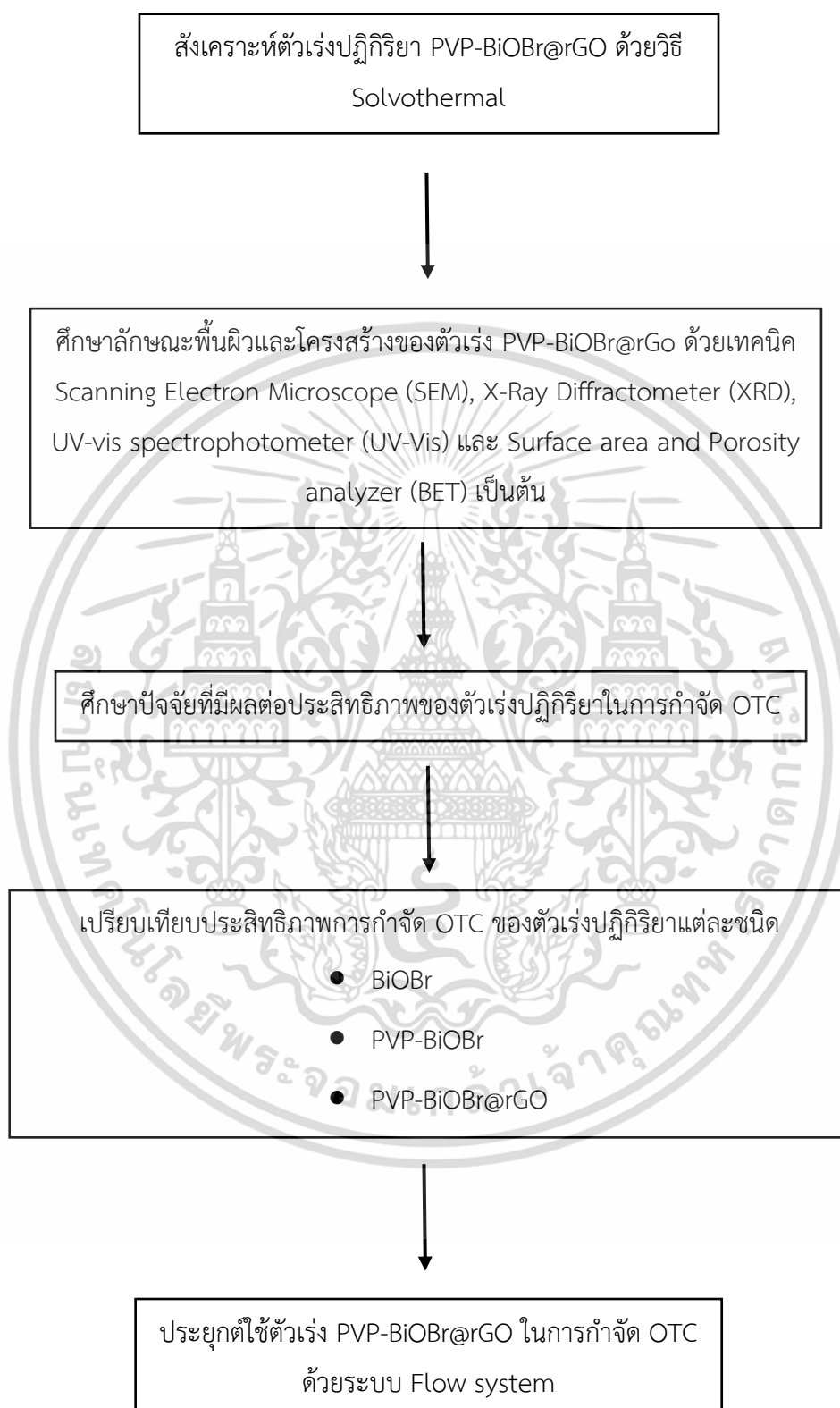
งานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์ (Bismuth Oxybromide; BiOBr) มาพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการกำจัด OTC โดยการสังเคราะห์ร่วมกับ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) และ Reduced Graphene Oxide (rGO) ใช้การสังเคราะห์อาศัยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal synthesis) เป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อน และความดันเข้ามาเกี่ยวข้อง ภายใต้ตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำ จากนั้นศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของ PVP-BiOBr@rGO โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ จะนำมาใช้ในการกำจัด OTC ภายใต้ระบบการไหล (flow system) โดยการบรรจุตัวเร่ง PVP-BiOBr@rGO ไว้ภายในคอลัมน์ขนาดเล็ก เพื่อให้ได้ระบบบำบัดที่มีความเป็นอัตโนมัติและทำงานได้อย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังเป็นการลดโอกาสการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำเสียหลังกระบวนการกำจัด

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์ PVP-BiOBr@rGO เพื่อใช้กำจัดออกซิเตตราซัยคลิน
- 2) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของ PVP-BiOBr@rGO ในการกำจัดออกซิเตตราซัยคลิน
- 3) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น มาประยุกต์ใช้ร่วมกับระบบการไหลในการกำจัดออกซิเตตราซัยคลิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา PVP-BiOBr@rGO ที่มีความเหมาะสมในการกำจัดออกซิเตตราซัยคลินที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- 2) ได้ระบบบำบัดแบบไหล เพื่อเป็นต้นแบบสำหรับประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ และอุตสาหกรรมอื่น ๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

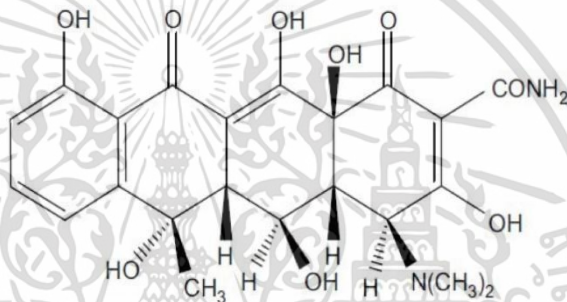
## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ออกซีเตตราซัยคลิน (Oxytetracycline; OTC)

#### 2.1.1 ข้อมูลทั่วไป [5]

ออกซีเตตราซัยคลิน เป็นอนุพันธ์ของยาปฏิชีวนะเตตราซัยคลินที่ผลิตจากเชื้อรา *Streptomyces rimosus* โครงสร้างของออกซีเตตราซัยคลินเป็นวงแหวน Octahydronaphthacene ดังรูปที่ 2.1 มีสูตรโมเลกุล คือ  $C_{22}H_{24}N_2O_9$  มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลือง รสขม ไม่มีกลิ่น มีความไวต่อแสง ค่อนข้างเสถียรภายใต้อุณหภูมิ และความดันปกติ สามารถละลายน้ำได้ง่าย



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของออกซีเตตราซัยคลิน

สมบัติทางเคมีของออกซีเตตราซัยคลิน คือ มีค่าการละลายน้ำ 230 – 52,000 มก./ลิตร และเมื่ออยู่ในรูป hydrochlorides จะละลายน้ำได้ดีกว่ารูปอื่น มีค่าการแตกตัวของสาร (pKa) อยู่ระหว่าง 3.3 – 9.9 สำหรับการออกฤทธิ์ของออกซีเตตราซัยคลิน พบว่า ออกซีเตตราซัยคลินสามารถออกฤทธิ์ได้ดีที่พีเอช (pH) ระหว่าง 5.5 – 6 แต่ระยะเวลาการออกฤทธิ์จัดอยู่ในกลุ่มที่ออกฤทธิ์สั้น คือ มีค่าครึ่งชีวิตประมาณ 6 – 9 ชั่วโมงเท่านั้น และในสภาพแวดล้อมทั่วไป คือ ในแหล่งน้ำ และดิน ออกซีเตตราซัยคลินมีค่าครึ่งชีวิตอยู่ในช่วง 2 – 270 วัน สมบัติทางกายภาพและเคมีของออกซีเตตราซัยคลิน แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของออกซีเตตราซัยคลิน

สมบัติทางกายภาพและเคมี	
สูตรโมเลกุล	$C_{22}H_{24}N_2O_9$
ลักษณะทั่วไป	ลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อนจนถึงสีน้ำตาล ไม่มีกลิ่นหรือ มีกลิ่นเล็กน้อย เสถียรภายใต้อุณหภูมิและความดันปกติ ไวต่อแสง สลายตัวได้ง่ายในสภาวะที่เป็นกรดและเบสแก่
รูปแบบยา	ยารับประทาน ยาฉีด ยาขี้ผึ้ง
ชื่อทางการค้า	Terramycin
จุดหลอมเหลว	183 องศาเซลเซียส
น้ำหนักโมเลกุล	496.9
ค่าการแตกตัวของสาร	3.3 – 9.9

ออกซีเตตราซัยคลินเป็นยาที่ออกฤทธิ์ได้ในขอบเขตกว้าง สามารถออกฤทธิ์ต่อแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบ นอกจากแบคทีเรียแล้ว ยังสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของ rickettsia และ protozoa บางชนิดได้อีกด้วย แต่ไม่มีผลต่อจุลินทรีย์พวกยีสต์ ราเมือก และเชื้อราอื่น ๆ จากการศึกษาประสิทธิภาพในการรักษาโรค และผลข้างเคียง พบว่า ออกซีเตตราซัยคลินมีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการรักษาโรคได้เป็นอย่างดี

### 2.1.2 ประโยชน์ของออกซีเตตราซัยคลิน [2]

ออกซีเตตราซัยคลินนิยมใช้ในการรักษาโรคสัตว์น้ำที่เกิดจากแบคทีเรีย ซึ่งได้ผลดีและเป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถออกฤทธิ์ครอบคลุมเชื้อแบคทีเรียแกรมบวกและแกรมลบหลายชนิด นิยมใช้ในการเลี้ยงปลาเพื่อรักษาการติดเชื้อแบคทีเรียในกลุ่ม Aeromonas และ Pseudomonas และยังใช้ในการเพาะเลี้ยงกุ้งทะเลเพื่อรักษาการติดเชื้อแบคทีเรียในกลุ่ม Vibrio วิธีการใช้ยาสามารถใช้ได้โดยการฉีด การแช่ การผสมกับอาหาร และการให้กินโดยตรง ออกซีเตตราซัยคลินละลายในไขมันได้ดี จึงสามารถแพร่กระจายไปได้เกือบทุกสภาพเนื้อเยื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

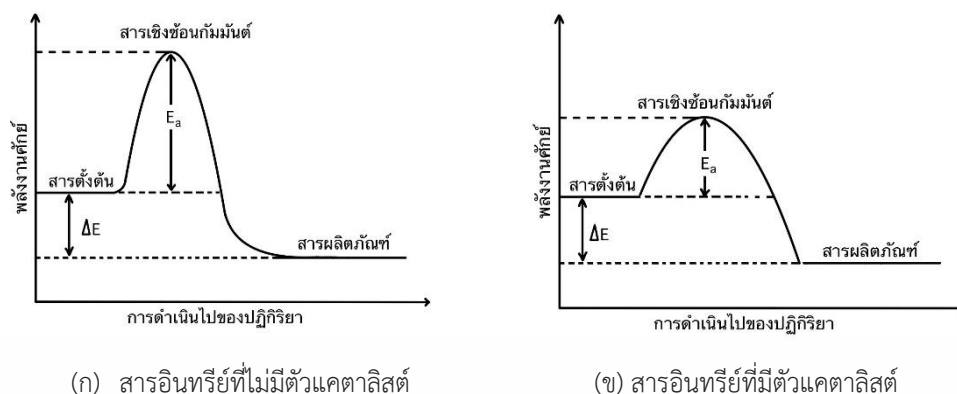
### 2.1.3 ผลกระทบ [2,6]

การใช้ยาในการรักษาโรคสัตว์น้ำโดยการฉีด การแช่ การผสมกับอาหาร และการให้กินโดยตรง เมื่อปลาสัตว์น้ำเป็นโรค หรือเกิดปรากฏการณ์ธรรมชาติอื่นๆ ปลาหรือสัตว์น้ำจะกินอาหารได้น้อยลงหรือไม่กินอาหาร ดังนั้นยาที่ผสมในอาหารจะไม่สามารถช่วยในการรักษาได้ การให้ยาโดยการผสมกับอาหารนั้นต้องคำนึงถึงสภาพแวดล้อมด้วย โดยเฉพาะอุณหภูมิ ถ้าหากมีการเปลี่ยนแปลงก็จะมีผลกระทบต่ออาการกินอาหารของปลา และการแพร่กระจายของยาออกสู่แหล่งน้ำ การผสมกับอาหารสัตว์น้ำจะได้รับยาเพียง 20-30% ของยาที่ผสมลงในอาหาร ในขณะที่อีก 70-80% จะสูญเสียลงในสิ่งแวดล้อม หรือตกค้างอยู่ในดินและน้ำ นอกจากนี้ยังสามารถเกิดการปนเปื้อนทางอ้อมได้ คือถูกขับออกมาปัสสาวะหรืออุจจาระของสัตว์น้ำลงสู่พื้นดิน การคงอยู่ของยาปฏิชีวนะในตะกอนพื้นบ่อและค่าครึ่งชีวิตของยาขึ้นอยู่กับอัตราการตกตะกอนของสารแขวนลอยที่อยู่ในบ่อ หากเกิดการตกค้างอยู่ที่พื้นดินเป็นเวลานานอาจทำให้แบคทีเรียที่มีอยู่ในดินเกิดการพัฒนาศายพันธุ์ที่ดื้อยาได้ สำหรับพืชที่ดูดซึมยาออกซีเตตราไซคลินเข้าไปจะทำให้พืชเจริญเติบโตช้าลงหรืออาจทำให้พืชถึงตายได้

## 2.2 ปฏิกริยาโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) [7]

กระบวนการเร่งปฏิกริยาเชิงแสง (Photocatalytic Process) เป็นการเร่งปฏิกริยาโดยใช้ตัวแคตาไลสต์ ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกริยาได้โดยการกระตุ้นด้วยแสง ตัวแคตาไลสต์นี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกริยา ภาพ 2.2 แสดงการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ของสารอินทรีย์ที่มีและไม่มีตัวแคตาไลสต์ ภาพที่ 2.2 (ก) แสดงพลังงานกระตุ้น (Activation Energy,  $E_a$ ) ของปฏิกริยาที่ไม่มี catalyst ซึ่งมีค่ามาก และพลังงานของผลิตภัณฑ์จะต่ำกว่าพลังงานของสารอินทรีย์ พลังงานกระตุ้นนี้จะลดลงในปฏิกริยาที่มีตัวแคตาไลสต์ ถึงแม้ว่าพลังงานของสารอินทรีย์และผลิตภัณฑ์ยังคงเท่าเดิม ดังภาพที่ 2.2 (ข) ตัวแคตาไลสต์นี้จะเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกริยา อีกทั้งตัวมันเองยังตอบสนองต่อแสงดังกล่าว คือ จะเกิดการกระตุ้นได้โดยการถ่ายทอดพลังงานที่มีมากกว่าพลังงานแบนด์แก๊ป (Band Gap)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## รูปที่ 2.2 พลังงานของการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสต้องมีองค์ประกอบ คือ

- 1) แคตตาลิสต์ เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
- 2) พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวแคตตาลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่น ๆ

การฉายแสงในกระบวนการของปฏิกิริยา photocatalytic นั้น เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอนมากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้ เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

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

- เมื่อ
- E คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy) , จูล
  - h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) =  $6.625 \times 10^{-34}$  , จูล-วินาที
  - v คือ ความถี่ของคลื่นแสง , เฮิร์ตซ์ หรือ วินาที<sup>-1</sup>
  - λ คือ ความยาวคลื่นแสง , นาโนเมตร
  - c คือ ความเร็วของคลื่นแสง =  $2.998 \times 10^8$  , เมตร/วินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.1 ชนิดของตัวแคตตาลิสต์

สารที่ใช้เป็นตัว catalyst ในปฏิกิริยา photocatalysis ได้แก่

- 1) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น
- 2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

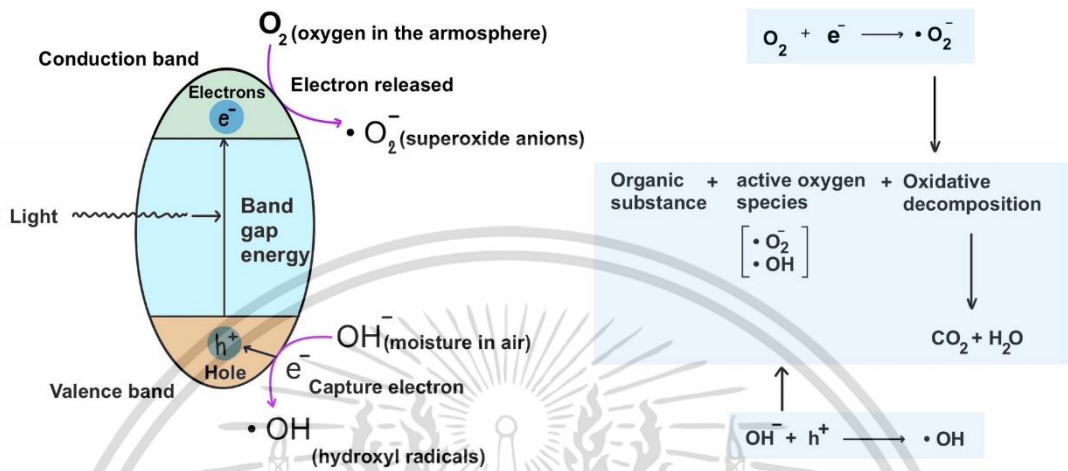
องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยเวเลนซ์แบนด์ (Valence Band) และคอนดักชันแบนด์ (Conduction Band) ในโลหะตัวนำจะมีเวเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำเวเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์จะไม่ติดกัน เกิดเป็นช่องว่างซึ่งเรียกว่า แบนด์แก๊ป (Band Gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron,  $e^-$ ) ที่อยู่ในเวเลนซ์แบนด์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะเดียวกันนี้ ที่บริเวณเวเลนซ์แบนด์จะเกิดโฮล (Hole,  $h^+$ ) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในเวเลนซ์แบนด์เกิดขึ้น ส่วนคอนดักชันแบนด์อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากเวเลนซ์แบนด์เคลื่อนที่อย่างอิสระทั่วคอนดักชันแบนด์เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน - โฮล (Electron - Hole Pairs,  $e^-/h^+$ ) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างเวเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายและรวดเร็ว เพราะไม่มีแบนด์แก๊ป เพราะเหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้  $e^-/h^+$  ในสารกึ่งตัวนำจะเกิดได้ยากกว่าโลหะตัวนำ เพราะว่ามีแบนด์แก๊ปคั่นอยู่ ทำให้คู่อิเล็กตรอน - โฮล แยกจากกันได้นานกว่า ข้อแตกต่างของพลังงานแบนด์แก๊ปของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน จึงขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ ระดับพลังงานแบนด์แก๊ป ระดับพลังงานคอนดักชันแบนด์ และระดับพลังงานเวเลนซ์แบนด์

### 2.2.2 กลไกปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวแคตตาลิสต์ ซึ่งพลังงานโฟตอนที่สูงกว่าพลังงานแบนด์แก๊ปของตัวแคตตาลิสต์ อิเล็กตรอน จะถูกกระตุ้นจากเวเลนซ์แบนด์ ให้เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ผลคือ ทำให้เกิด  $e^-/h^+$  ซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่เกิดบนผิวคอนดักชันแบนด์และปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลาย เกิดขึ้นดังนี้ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากคอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron Acceptor) ในสารละลายและจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ส่วนอีกด้านหนึ่ง คือ เวเลนซ์แบนด์ซึ่งมี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยตัวสารละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัดมีออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) ละลายน้ำอยู่ ออกซิเจนนี้ จะเป็นตัวรับ  $e^-$  เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็น Superoxide Radical ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนซ์ที่แรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ และในทางตรงข้าม  $h^+$  ก็ได้รับอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก  $\text{OH}^-$  ซึ่งได้จากการสลายตัวของน้ำที่เวเลนส์แบนด์เกิดเป็น Hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) ซึ่งก็เป็นตัวออกซิแดนท์ที่แรงมากเช่นกัน ทำให้สารอินทรีย์ที่อยู่ในสารละลายถูกกำจัดและสลายตัวกลายเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

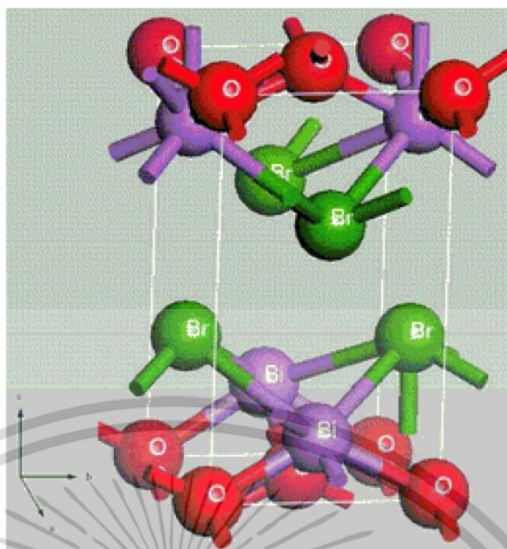


รูปที่ 2.3 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส

## 2.3 บิสมัทออกซิโบรไมด์ (BiOBr) [8]

Bismuth oxybromide (BiOBr) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า BiOBr ได้รับความสนใจอย่างมากจากการแสดงสมบัติโฟโตคะตาไลติกที่ดี ซึ่งมีคุณสมบัติ คือ ไม่มีความเป็นพิษ วิธีการเตรียมที่ง่าย มีความเสถียรทางเคมีในกระบวนการออกซิเดชันของโฟโตคะตาไลติก และมีพลังงานช่วงความถี่ที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 2.64 – 2.91 eV สำหรับการตอบสนองต่อแสงที่มองเห็นได้ โดย BiOBr มีโครงสร้างเป็น tetragonal ที่ประกอบด้วยแผ่นบวก  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  ซึ่งถูกแทรกด้วยแผ่นโบรไมด์สองชั้นเพื่อสร้างชั้น  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Br}_2$  ตามแกน c สนามไฟฟ้าสถิตถาวรระหว่างชั้น  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  และ  $\text{Br}_2$  สามารถแยกคู่อิเล็กตรอน - โฮลออกจากกัน ซึ่งจะเป็นการเพิ่มกิจกรรมโฟโตคะตาไลติกของวัสดุเหล่านี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



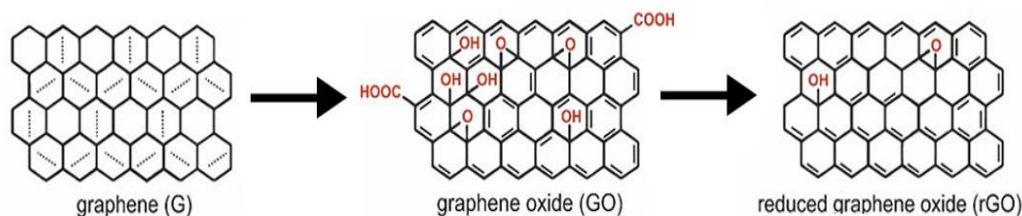
รูปที่ 2.4 โครงสร้าง Bismuth oxybromide (BiOBr)

Bismuth oxybromide (BiOBr) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตาลีซิสต์ที่ยืดหยุ่นและใช้งานได้อย่างกว้างขวางสำหรับการใช้งานด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การบำบัดน้ำเสีย การควบคุมมลพิษทางอากาศ และการแยกน้ำออกเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน อย่างไรก็ตาม ผลงานส่วนใหญ่ที่เผยแพร่เน้นไปที่การใช้ BiOBr สำหรับกระบวนการบำบัดน้ำเสีย

## 2.4 รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) [9,10]

รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduced Graphene oxide; rGO) สามารถสังเคราะห์ได้จากกราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide; GO) ซึ่งเป็นกราฟีนที่มีการดัดแปลงทางเคมีเตรียมจากกระบวนการปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์และลอกเป็นชั้นเดียวของกราฟีน มีสมบัติเป็น hydrophilic ละลายได้ดีในน้ำ แต่ไม่นำไฟฟ้า มาทำปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้อุณหภูมิสูง การใช้คลื่นไมโครเวฟหรือการใช้แสง เพื่อกำจัดออกซิเจนที่สร้างพันธะกับอะโรมาติกคาร์บอน (aromatic carbon) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า “รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์” อย่างไรก็ตามกราฟีนออกไซด์ยังมีสมบัติที่ด้อยกว่ากราฟีนในเรื่องของการนำไฟฟ้าและความร้อน เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่คาร์บอนิลที่อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งไปขัดขวางการเคลื่อนไหลของอิเล็กตรอน จึงจำเป็นที่จะต้องกำจัดหมู่ต่างๆ เหล่านี้ เพื่อให้ได้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ซึ่งมีคุณสมบัติต่างๆ คล้ายกับกราฟีน โดยเฉพาะสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนและการนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



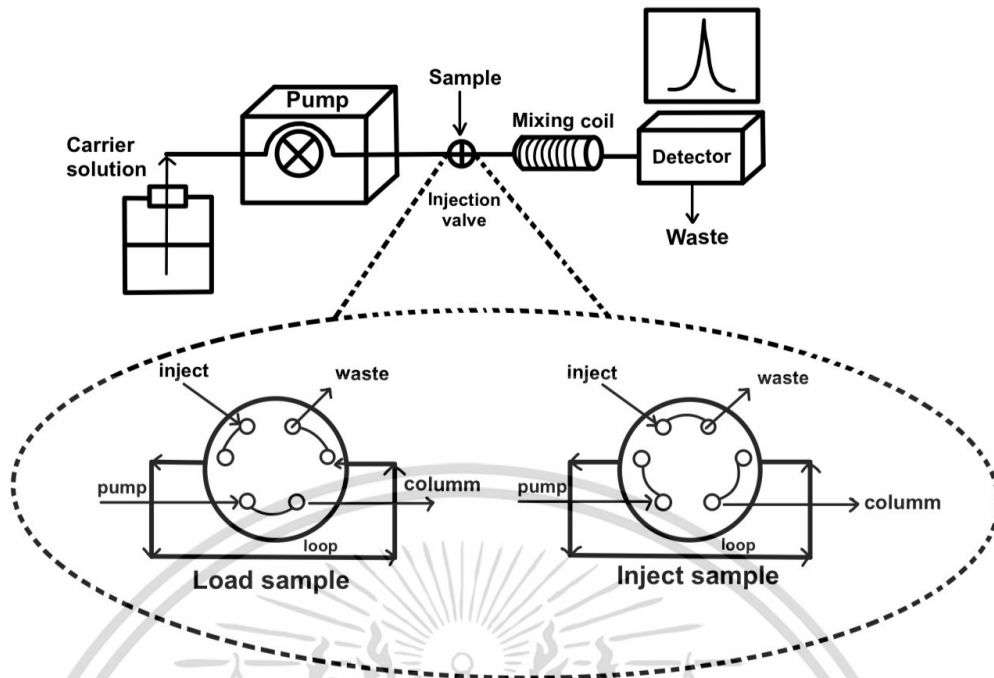
รูปที่ 2.5 กระบวนการสังเคราะห์ rGO

รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ลักษณะเป็นผง หรือสารแขวนลอยสีดำ มีสมบัติไม่ชอบน้ำเนื่องจากอัตราส่วน C/O ในโครงสร้างที่เพิ่มขึ้น ทำให้เพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำ มีสมบัติเชิงกลที่ดี นำไฟฟ้าได้ดี มีสมบัติการยับยั้งเชื้อโรค เชื้อไวรัส และเชื้อแบคทีเรีย นอกจากนี้ยังมีสมบัติเป็นฉนวนความร้อน ทนทานต่อความร้อนสูงและทนทานต่อสารเคมีต่างๆ ซึ่งสมบัติเหล่านี้ทำให้กราฟีนและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ได้รับความสนใจเพื่อใช้ในการพัฒนาวัสดุและนวัตกรรมสมัยใหม่

## 2.5 การใช้ระบบ Flow ในการกำจัดยาปฏิชีวนะที่ปนเปื้อนในน้ำ [11]

โพลินเจกชันอะนาลิซิส (Flow injection analysis; FIA) เป็นวิธีการวิเคราะห์แบบอัตโนมัติ โดยอาศัยหลักการพื้นฐานของการไหลอย่างต่อเนื่อง โดยฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสตัวพาซึ่งเป็นสารเคมีที่ไหลอย่างต่อเนื่องในท่อที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาดเล็ก มีอัตราการไหลคงที่ซึ่งควบคุมโดยการปั๊ม โดยมีจังหวะปั๊ม คลาย ทำให้สารเกิดการไหลได้ การฉีดสารตัวอย่างต้องเป็นช่วงเวลาที่เหมาะสมและสม่ำเสมอเท่ากันทุกครั้ง เพื่อให้ได้ residence time ที่เท่ากัน สารตัวอย่างจะผสมเข้ากับกระแสตัวพาบริเวณ mixing coil เป็นท่อที่ทำจากพลาสติกที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาดเล็ก เช่น tygon tube แล้วเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่างกับกระแสของตัวพา เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีต่างๆ และสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงของตัวอย่างได้ เช่น เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีการเปลี่ยนแปลงสี การเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชและกระแสไฟฟ้า แล้วไหลตามกระแสของตัวพาเข้าสู่โฟลธรูเซล (flow through cell) ของเครื่องตรวจวัด บันทึกได้โดยใช้เครื่องบันทึกสัญญาณ (recorder) หรือคอมพิวเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยชนิดของเครื่องบันทึกสัญญาณขึ้นอยู่กับชนิดและธรรมชาติของสารที่ทำกรวิเคราะห์ สัญญาณของสารละลายมาตรฐานและสารตัวอย่างสามารถศึกษาได้จากความสูงของพีค (peak height), ความกว้างของพีค (peak width), พื้นที่ใต้พีค (peak area) หรือจากพีคต่อพีค (peak to peak) หลังจากทีสารตัวอย่างและกระแสตัวพาทำปฏิกิริยากันเสร็จสิ้นแล้วจะผ่านเครื่องตรวจวัด จากนั้นสารละลายจะไหลออกมาเป็น waste

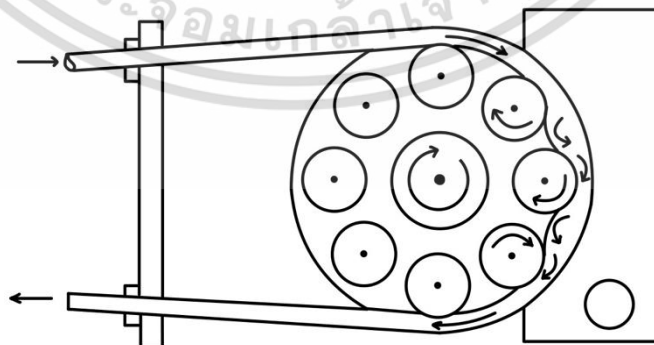
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 กลไกการทำงานของระบบ FIA

องค์ประกอบพื้นฐานของระบบ FIA

1. ระบบการขับเคลื่อน (Propelling system) ทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพาไปยังส่วนต่างๆของระบบ ระบบการขับเคลื่อนในอุดมคติจะต้องไม่เกิดพัลส์ (pulse-free) และต้องมีอัตราการไหลที่คงที่เพอร์ริสตาลติกปั๊ม (peristaltic pump) เป็นปั๊มที่นิยมใช้ในระบบเอฟไอเอ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการควบคุมอัตราการไหลที่คงที่ เพอร์ริสตาลติกปั๊มจะต้องใช้ท่อที่มีความยืดหยุ่นสูง เพราะจะถูกบีบ (squeeze) โดยลูกกลิ้ง (set of roller) ทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพาภายในท่อ



รูปที่ 2.7 การทำงานของเพอร์ริสตาลติกปั๊ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ระบบการฉีด (Injection system) เป็นส่วนที่นำสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสตัวพาที่กำลังไหลและควรมีควรมีสัมบัติดังนี้ ควรนำสารตัวอย่างที่มีปริมาณแน่นอนเข้าไปในกระแสตัวพาที่ไหลด้วยความแม่นยำสูง สารตัวอย่างต้องไม่เกิดการรบกวนต่อกระแสตัวพา การฉีดควรทำได้ง่ายและรวดเร็ว เพื่อให้ได้อัตราเร็วในการฉีดตัวอย่างสูง ในปัจจุบันนิยมใช้โรตารีวาล์ว (Rotary valve)
3. ระบบการขนส่ง (Transport system) ใช้เชื่อมองค์ประกอบต่างๆ และทำให้สารตัวอย่างเกิดการแพร่กระจายหรือเกิดการผสมเมื่อเคลื่อนที่ผ่านระบบขนส่งที่เหมาะสม เช่น mixing coil เป็นท่อที่ทำจากพลาสติกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก เช่น tygon tube เป็นส่วนที่สารตัวอย่างเข้าทำปฏิกิริยากับ reagent หากความยาวของท่อมาก จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยากันได้มากขึ้น
4. ระบบการตรวจวัด (Detection system) ทำการตรวจวัดปริมาณของสมบัติใดสมบัติหนึ่งของสารตัวอย่าง หรือสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง โดยให้ข้อมูลทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ สมบัติของเครื่องตรวจวัดในอุดมคติควรมีสัมบัติดังต่อไปนี้ มีการตอบสนองที่เร็ว มีความจำเพาะ มีสัญญาณรบกวนต่ำ และมีความไวสูง (sensitivity) มีความแม่นยำให้สัญญาณที่เสถียร มีรูปแบบที่ไม่ซับซ้อน

#### ข้อดีของระบบ FIA

1. สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว
2. Response time สั้น ตอบสนองได้อย่างรวดเร็ว
3. ใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อย
4. ลดการเกิดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการวิเคราะห์
5. เครื่องมือมีขนาดเล็ก พกพาสะดวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jiayi Chan และคณะ [12] ได้สังเคราะห์คอมโพสิต AgI/BiOBr/rGO ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอลตามด้วยกระบวนการตกตะกอนจากการสังเคราะห์ได้อนุภาคมีลักษณะเป็นแผ่นนาโน BiOBr/rGO ที่มีการกระจายตัวของ AgI อยู่บนพื้นผิว แล้วศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการใช้การสลายตัวของ tetracycline (TC) พบว่า สามารถกำจัด TC ได้ 94.2% หลังจากฉายแสงจำลอง 80 นาที ซึ่งแสดงกิจกรรมโฟโตคะตาไลติกได้ดีที่สุด เมื่อเทียบกับ BiOBr , AgI , BiOBr/rGO และ AgI/BiOBr นอกจากนี้ได้อาศัยระบบ z-scheme สำหรับการย่อยสลายโฟโตคะตาไลติกของ TC บนคอมโพสิต AgI/BiOBr/rGO พบว่า การก่อดั้วของ z-scheme ระหว่าง BiOBr และ AgI ช่วยเร่งการถ่ายโอนประจุและให้รีดอกซ์ที่ดี รวมทั้ง rGO ยังช่วยปรับปรุงการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ทำให้คอมโพสิต AgI/BiOBr/rGO แสดงกิจกรรมโฟโตคะตาไลติกที่เหนือกว่าและความเสถียรที่ดี

Yanhua Li และคณะ [13] ได้สังเคราะห์คอมโพสิต BiOBr/MoS<sub>2</sub>/GO ด้วยวิธีไฮโดรไลซิสจากการสังเคราะห์ได้อนุภาคมีลักษณะเป็นกระจุกกลาเมลลาร์คล้ายดอกไม้ (flower-like shape) ที่แตกต่างกัน แล้วศึกษาการดูดซับและการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการใช้การสลายตัวของ oxytetracycline (OTC) พบว่าอัตราการดูดซับนั้นสูงกว่า BiOBr , BiOBr/GO และ BiOBr/MoS<sub>2</sub> หลังจากผ่านไป 30 นาที ในที่มืด ต่อมาทำการฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 120 นาที พบว่าสามารถย่อยสลาย OTC ได้ 47.9% เมื่อรวมทั้งในที่มืดและสว่างได้อัตราการย่อยสลายรวม 93.4% ต่อมาได้ศึกษาความเสถียรและการนำกลับมาใช้ใหม่ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็น โดยการทดลองการย่อยสลายซ้ำ ๆ บนวัสดุคอมโพสิตเดียวกัน พบว่าอัตราการย่อยสลายลดลงเล็กน้อยหลังจาก 5 รอบ ซึ่งบ่งชี้ว่าคอมโพสิต BiOBr/MoS<sub>2</sub>/GO สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างดี

Teeradech Senasu และคณะ [14] ได้สังเคราะห์คอมโพสิต PVP/BiOBr ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล จากการสังเคราะห์ได้อนุภาคมีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like shape) แล้วศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการใช้การสลายตัวของยาปฏิชีวนะ ofloxacin (OFL) และ norfloxacin (NOR) พบว่าสามารถกำจัดยาปฏิชีวนะได้ 94% และ 99.8% ตามลำดับ หลังจากฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 240 นาที ซึ่งแสดงประสิทธิภาพการกำจัดที่สูงกว่า pure BiOBr โดยการใช้พอลิเมอร์ PVP ร่วมด้วยนั้นมีบทบาทสำคัญในการควบคุมสัญญาณวิทยา พื้นผิว และเพิ่มประสิทธิภาพของโฟโตคะตาไลติก จากการย่อยสลายใน 5 ครั้ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิต PVP/BiOBr ยังคงประสิทธิภาพเดิม แสดงถึงข้อดีของความเสถียรของโครงสร้างและการนำกลับมาใช้ใหม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Teeradech Senasu และคณะ [15] ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติก  $\text{BiVO}_4$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ได้อนุภาคมีลักษณะโครงสร้างแบบ monoclinic ที่มีแถบช่องพลังงานเท่ากับ 2.34 eV เมื่อนำไปตรวจสอบการย่อยสลายด้วยแสงของยาปฏิชีวนะ Oxytetracycline (OTC) พบว่า มีคุณสมบัติที่ตอบสนองต่อแสงธรรมชาติสูงกว่าแสงจำลองประสิทธิภาพการแยกตัวพาประจุที่ดี และมีค่า photoactivity อยู่ที่ 83% ต่อการย่อยสลายภายใต้แสงธรรมชาติเป็นเวลา 240 นาที

E.Dhanasekaran และคณะ [16] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง BiOBr และ Gd-BiOBr ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine-B (RhB) โดยใช้การวิเคราะห์ด้วย UV, XRD, SEM และ EDX ในการตรวจสอบประสิทธิภาพ พบว่าได้อนุภาคมีลักษณะคล้ายเกล็ดทรงกลม โดยพื้นผิวของ Gd-BiOBr ที่สังเคราะห์มีโครงสร้างรูพรุนสูงกว่าวัสดุ BiOBr บริสุทธิ์ และการศึกษาเชิงโฟโตคะตาไลติก พบว่า Gd-BiOBr (95%) มีประสิทธิภาพดีเยี่ยมกว่า BiOBr บริสุทธิ์ (48%) สำหรับการย่อยสลาย RhB ในน้ำภายใต้การฉายแสง UV

Weiwei Tie และคณะ [17] ได้สังเคราะห์คอมโพสิต BiOBr/Graphene ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และศึกษาโครงสร้างโดยใช้เทคนิค SEM, TEM, XRD, Raman และ XPS พบว่าเกล็ด BiOBr เชื่อมโยงโควาเลนต์กับแผ่นกราฟีนที่ประกอบเข้าด้วยกันผ่านพันธะ Bi-C เมื่อนำมาย่อยสลายสีย้อม Rhodamine-B (RhB) พบว่าสามารถกำจัด RhB ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงที่มองเห็นได้เพียง 15 นาที ซึ่งเร็วกว่า BiOBr บริสุทธิ์ถึงสามเท่า

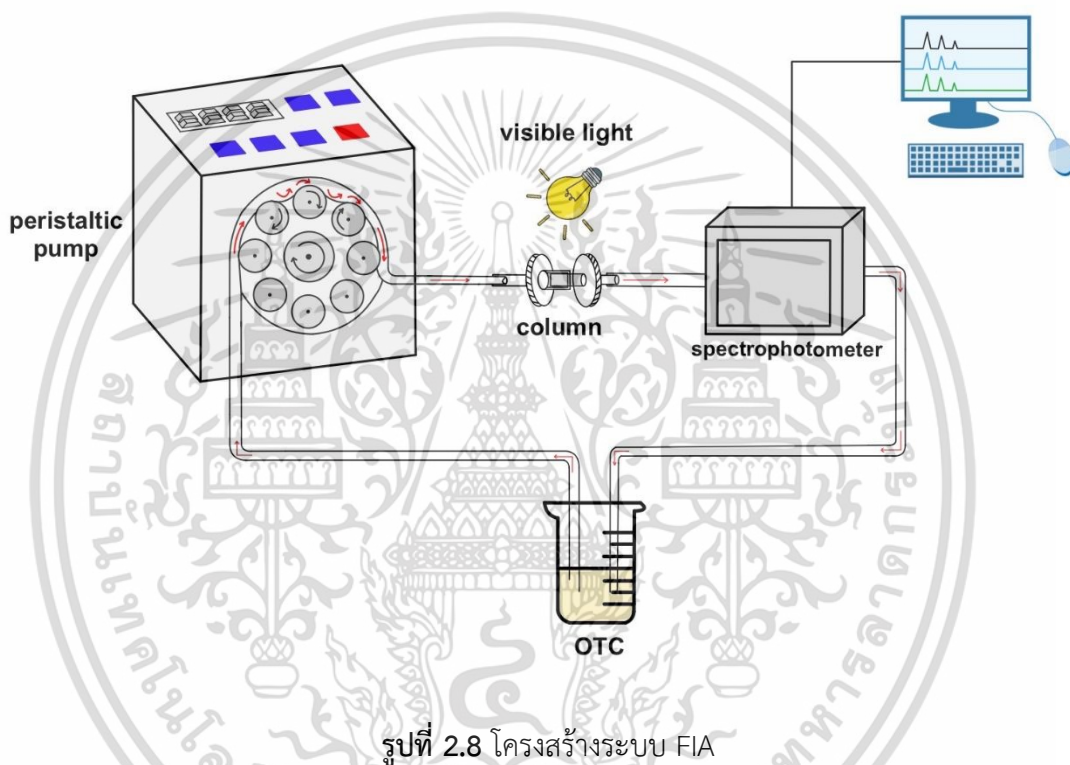
Abdusalam Uheida และคณะ [18] ได้ศึกษาการย่อยสลายโฟโตคะตาไลติกในระบบน้ำไหลต่อเนื่อง โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO NRs (zinc oxide nanorods) ที่ตรึงบนใยแก้ว มาบรรจุในหลอดแก้วและนำมาต่อกับท่อที่เชื่อมกับ peristaltic pump หมุนเวียนน้ำในระบบที่อัตราการไหล 300 มล./นาที เมื่อนำมาตรวจสอบการย่อยสลายด้วยแสงของโพลีโพรพิลีนไมโครพลาสติก พบว่าสามารถทำให้ปริมาตรอนุภาคเฉลี่ยลดลง 65% หลังจากฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 2 สัปดาห์

Guoli Xu และคณะ [19] ได้สังเคราะห์คอมโพสิต  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{ZnSe}$  ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน ได้อนุภาคมีลักษณะคล้ายเม่นทะเล (sea urchin-like) แล้วศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยใช้ระบบโฟโตคะตาไลติกแบบไหลต่อเนื่องในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine-B (RhB) พบว่าแสดงประสิทธิภาพการกำจัดเหนือกว่าระบบโฟโตคะตาไลติกแบบธรรมดา เนื่องจากการกระจายตัวของตัวเร่งที่สม่ำเสมอและการถ่ายโอนมวลที่ดี รวมทั้งยังอำนวยความสะดวกในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7 งานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการนำระบบ โฟลอินเจกชันอะนาไลซิส (Flow injection analysis; FIA) ดังรูปที่ 2.8 มาประยุกต์ใช้ร่วมกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic Process) เพื่อใช้ในการกำจัดยาปฏิชีวนะออกซีเตตราซัยคลิน (Oxytetracycline; OTC) ที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำ โดยในที่นี้ได้สังเคราะห์คอมโพสิต PVP-BiOBr@rGO ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล จากนั้นนำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM , XRD , BET และ UV เพื่อใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะและประสิทธิภาพของคอมโพสิตในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลซิสภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

## วิธีการดำเนินงานวิจัย

### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

#### 3.1.1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ยี่ห้อและประเทศผู้ผลิต
บิสมัท(III) ไนเตรต เพนตะไฮเดรต (Bismuth(III) nitrate pentahydrate)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, USA
โพลีไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	Sigma-Aldrich, USA
โพแทสเซียมโบรมाइด์ (Potassium Bromide)	KBr	Ajax Finechem, Australia
รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduced Graphene Oxide)	rGO	-
ออกซีเตตราซัยคลิน (Oxytetracycline hydrochloride)	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, USA
เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Sigma-Aldrich, Canada
เอทานอล (Ethanol)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck, Germany

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) ปีกเกอร์
- 2) กระจกบอทวง
- 3) ขวดวัดปริมาตร
- 4) ซ้อนตักสาร
- 5) กระจกบอทน้ำกลั่น
- 6) แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 7) เครื่องปั่นกวน (magnetic stirrer)
- 8) กระจกดาซกรอง
- 9) ตู้อบ
- 10) เครื่องกรองสุญญากาศ
- 11) เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 12) ไมโครปิเปต
- 13) กล้องสตูดิโอ
- 14) คิวเวตซ์ คิวเวท (quartz cuvette)
- 15) หม้อนึ่งความดันไอน้ำ (autoclave)
- 16) เครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอน (centrifuge)
- 17) เครื่องอัลตราโซนิก
- 18) ไซริงค์กรองสาร (syringe filter)
- 19) เพอร์ริสตาลติกปั๊ม (peristaltic pump)
- 20) หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์
- 21) สายยางพลาสติก
- 22) เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-vis spectrophotometer) ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น UV-2600
- 23) เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-vis spectrophotometer) ยี่ห้อ HITACHI รุ่น UV-2900
- 24) เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง (Surface area and porosity analyzer; BET) ยี่ห้อ RIGAKU รุ่น Smart lab
- 25) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope;

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวน SEM) ยี่ห้อ HITACHI รุ่น SU8000 เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

26) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD) ยี่ห้อ SHIMADZU/Japan รุ่น XRD-6100

### 3.2 การเตรียมสารละลายออกซีเตตราซัยคลินความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

ละลายออกซีเตตราซัยคลิน 0.0025 กรัม ด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวนเล็กน้อย แล้วเทใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ครบ 250 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน

### 3.3 การสังเคราะห์วัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO

#### 3.3.1 การสังเคราะห์ PVP-BiOBr [14]

- 1) ชั่งบิสมีท(III)ไนเตรต เพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 1.0907 กรัม เติมน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
- 2) ชั่งโพแทสเซียมโบรไมด์ 0.2546 กรัม เติมน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
- 3) นำสารละลายบิสมีท(III)ไนเตรต เพนตะไฮเดรต (ข้อ 1) ผสมกับสารละลายโพแทสเซียมโบรไมด์ (ข้อ 2)
- 4) เติมน้ำโพแทสเซียมโบรไมด์ 0.3010 กรัม จากนั้นปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 5) นำสารละลายเทลงในอุปกรณ์ปฏิกรณ์สังเคราะห์สาร (autoclave) นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนด ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
- 6) กรองตะกอนผ่านเมมเบรนขนาดรูพรุน  $0.45 \mu\text{m}$  ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำสลับกับเอทานอล 3-4 ครั้ง
- 7) อบตะกอนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง
- 8) เก็บตะกอนที่ได้ในโถดูดความชื้น (desiccator)

#### 3.3.2 การสังเคราะห์ rGO [20]

รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกด้วยวิธี Hummers ที่ผ่านการดัดแปลง โดยการออกซิไดซ์กราฟไฟต์ด้วยกรดแก่และตามด้วยปฏิกิริยารีดักชันซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้ นำผงกราฟไฟต์ 2 กรัม ผสมกับ  $\text{KMnO}_4$  6 กรัม ในบีกเกอร์ จากนั้นเทลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร และทำให้เย็นถึง 0 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่อยๆ เติมน้ำ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  46 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนและทำให้เย็นลง โดยรักษาอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 15 องศาเซลเซียส กวนของผสมที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมน้ำกลั่น 90 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ และให้ความร้อนจนถึง 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที เติมน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร และสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 มิลลิลิตร เพื่อให้ปฏิกิริยาหยุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้เพื่อการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกแยกออกโดยการหมุนเหวี่ยงและล้างด้วยสารละลาย HCl 5% เพื่อลดซัลเฟต จากนั้นกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้งจนกระทั่งค่า pH ของสารละลายมีค่าประมาณ 7 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกทำให้แห้งในเตาอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ผงกราไฟต์ออกไซด์ (GO) ที่สังเคราะห์ได้ 800 มิลลิกรัม ถูกกระจายตัวอีกครั้งในน้ำกลั่น 120 มิลลิกรัม ภายใต้การอัลตราโซนิคเป็นเวลา 90 นาที ตามด้วยการหมุนเหวี่ยง ในที่สุดก็จะได้ส่วนลอยของสารแขวนลอย GO ที่เป็นน้ำ ดังนั้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ได้จากสารแขวนลอย GO 2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ใน 100 มิลลิลิตร ผสมกับน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร แอมโมเนีย 1 มิลลิลิตร และสารละลายไฮดราซีนไฮเดรต 0.1 มิลลิลิตร จากนั้นทำให้ร้อนถึง 95 องศาเซลเซียส และกวนเป็นเวลา 45 นาที ในที่สุดจะได้สารแขวนลอยของ rGO โดยผง rGO ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จาก รศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์ และ ผศ.ดร.ชาวลย์ ศรีวงษ์

### 3.3.3 การสังเคราะห์ PVP-BiOBr@rGO [17]

- 1) ชั่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 0.02 กรัม เติมน้ำ 30 มิลลิลิตรของสารละลายเอทานอล:น้ำ อัตราส่วน 2:1 นำไปอัลตราโซนิค ระยะเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) เติมนิโวลินไฟโรลิโดน-บิสซัลโฟเนตไฮดรอกไซด์ 0.1 กรัม ปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3) นำสารละลายเทลงในอุปกรณ์ปฏิกรณ์สังเคราะห์สาร นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนด ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
- 4) กรองตะกอนผ่านเมมเบรนขนาดรูพรุน 0.45  $\mu\text{m}$  ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำสลับกับเอทานอล 3-4 ครั้ง
- 5) อบตะกอนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 3 ชั่วโมง
- 6) เก็บตะกอนที่ได้ในโถดูดความชื้น

## 3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์

### 3.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาและรายละเอียดของพื้นผิวตัวอย่าง วิธีการเตรียมตัวอย่าง คือ นำผงของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ BiOBr, PVP-BiOBr และ PVP-BiOBr@rGO ไปติดบน Stub โดยให้อนุภาคเรียงตัวในลักษณะชั้นเดียวไม่เกาะกลุ่มกัน เพื่อให้การฉาบผิวทำได้ทั่วถึง และไม่เกิดปัญหาการ Charge up จากนั้นนำตัวอย่างไปทำการเคลือบแพลทินัม แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 25,000 และ 50,000 เท่า โดยใช้เครื่องมือ HITACHI รุ่น SU8000 ส่งวิเคราะห์ที่มหาวิทยาลัยมหิดล

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.2 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง (Surface area and porosity analyzer; BET)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก วิธีการเตรียมตัวอย่าง คือนำผงของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ BiOBr, PVP-BiOBr และ PVP-BiOBr@rGO ประมาณ 0.005-0.1 กรัม ไปเผาที่ 350 องศา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นรอให้เย็นแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ที่อุณหภูมิ 300 องศา โดยใช้เครื่องยี่ห้อ RIGAKU รุ่น Smart lab ส่งวิเคราะห์ที่มหาวิทยาลัยขอนแก่น

### 3.4.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ สามารถแยกประเภทและชนิดของวัสดุได้ โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) ที่เป็นเอกลักษณ์ของวัสดุนั้นๆ ซึ่งสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ สแกนที่  $2\theta$  ตั้งแต่  $5-80^\circ$  ด้วยอัตราเร็ว  $2^\circ$  ต่อนาที โดยใช้เครื่องยี่ห้อ SHIMADZU/Japan รุ่น XRD-6100 ส่งวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือเพื่อการวิจัยทางวิศวกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### 3.4.4 ศึกษาค่าแถบพลังงาน (band gap energy) ด้วยเทคนิค UV-vis spectrophotometry

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง โดยนำตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงไปติดบน Stub แล้วนำไปวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น 250-650 nm จาก UV-vis spectra สามารถคำนวณหาค่าแถบพลังงาน ได้จากสมการ Plank โดยทำการลากเส้นตัดกราฟ absorption edge ของสารแต่ละตัว จะได้ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) และนำค่าไปคำนวณด้วยสมการ Plank ดังนี้

$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}}$$

โดยที่	$E_g$	คือ	ค่าแถบพลังงาน (eV)
	$h$	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.67 \times 10^{-34}$ J.s)
	$c$	คือ	ความเร็วแสง ( $3 \times 10^8$ m.s <sup>-1</sup> )
	$\lambda_{\text{onset}}$	คือ	ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคนี้วิเคราะห์ด้วยตนเองโดยใช้เครื่องยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น UV-2600 ที่ศูนย์เครื่องมือฯ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### 3.5 ศึกษาอัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO

ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PVP-BiOBr@rGO ในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน ที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำ โดยศึกษาอัตราส่วน ดังนี้

#### 3.5.1 อัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr

ปรับปริมาณของวัสดุ PVP-BiOBr เป็น 50, 100 และ 200 มิลลิกรัม ต่อรีดิวิจกราฟีน ออกไซด์ (rGO) 5 มิลลิกรัม

#### 3.5.2 อัตราส่วนของ rGO

ปรับปริมาณ rGO เป็น 5, 20 และ 50 มิลลิกรัม ต่อวัสดุผสม PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม

### 3.6 ศึกษาอัตราการย่อยสลายของออกซีเตตราซัยคลิน [21]

- 1) ตวงสารละลายออกซีเตตราซัยคลินความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 40 มิลลิตร ลงในบีกเกอร์ เติมตัวเร่งปฏิกิริยา PVP-BiOBr@rGO 0.01 กรัม จากนั้นนำไปปั่นกวนบนเครื่องปั่นกวนที่อยู่ภายในกล่องที่บดแสง
- 2) เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 15 นาที ที่ปริมาตร 3 มิลลิตร ด้วยไมโครปิเปต แล้วนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอนเป็นเวลา 3 นาที เพื่อแยกตะกอนของตัวเร่งออก
- 3) นำสารละลายส่วนใสที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 368 นาโนเมตร แล้วบันทึกผลค่าการดูดกลืนแสง
- 4) เมื่อครบ 1 ชั่วโมง เปิดไฟ โดยใช้ไฟชนิดฟลูออเรสเซนต์ ขนาด 24 วัตต์ จำนวน 2 หลอด เก็บสารตัวอย่างทุกๆ 15 นาที นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงจนครบ 2 ชั่วโมง
- 5) ทำซ้ำอีกครั้ง โดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาจาก PVP-BiOBr@rGO เป็น BiOBr และ PVP-BiOBr
- 6) ชุดการทดลองเพื่อศึกษาการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน ด้วยปฏิกิริยาทางแสง โดยใช้ PVP-BiOBr@rGO แสดงดังรูปที่ 3.1

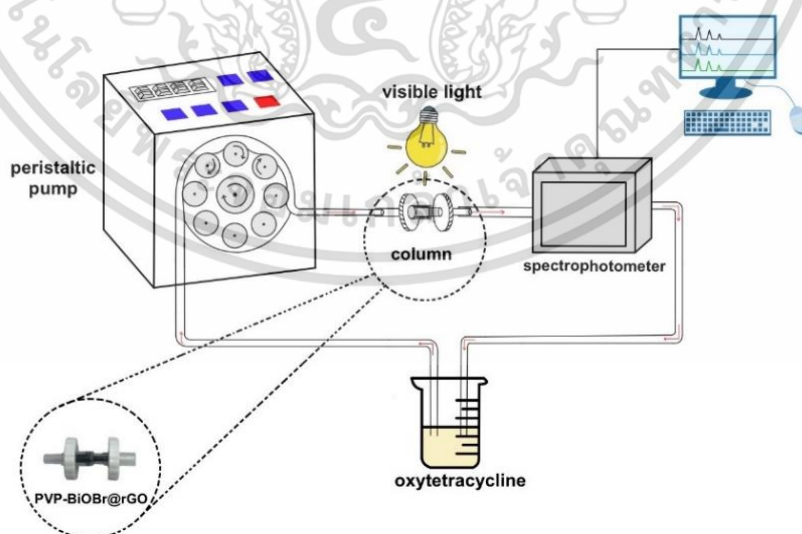
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 ชุดการทดลองเพื่อศึกษาการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน ด้วยปฏิกิริยาทางแสงโดยใช้ PVP-BiOBr@rGO

### 3.7 ระบบการไหลเพื่อใช้ในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน

นำสายยางพลาสติกมาเชื่อมต่อกับ syringe filter เพื่อทำเป็นคอลัมน์ สำหรับบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา และต่อกับเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ โดยมีปั๊มเพอร์ริสตาลติกเป็นตัวขนส่งสารละลาย รวมทั้งควบคุมอัตราการไหล เพื่อสร้างระบบการไหล (flow system) ดังรูปที่ 3.2 มาใช้ในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน โดยมีสภาวะการทดลองดังนี้ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01 กรัม ออกซีเตตราซัยคลินความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที วัดที่ความยาวคลื่น 368 นาโนเมตร



รูปที่ 3.2 ระบบการไหลสำหรับใช้ย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วยปฏิกิริยาทางแสง โดยใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง PVP-BiOBr@rGO ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล จากการสังเคราะห์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีดำที่มีความละเอียด ทึบแสง และมีน้ำหนักเบาต่อการฟุ้งกระจาย (รูปที่ 4.1) ในบทนี้ได้นำเสนอผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของ PVP-BiOBr@rGO ได้แก่ การทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การทดสอบด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (BET), เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Visible spectrophotometry)



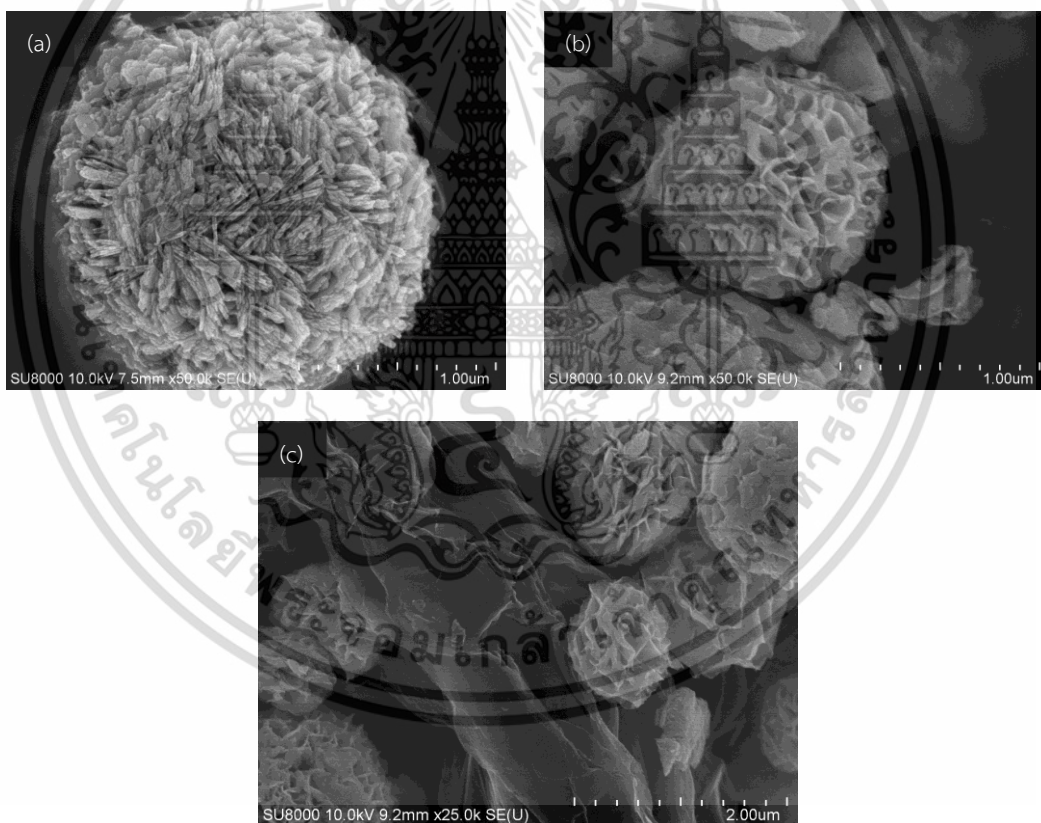
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของ PVP-BiOBr@rGO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.1 การศึกษาเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาและรายละเอียดของพื้นผิว

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 4.2 (a) - 4.2 (c) พบว่าอนุภาคของวัสดุผสม BiOBr และ PVP-BiOBr มีพื้นฐานวิทยาที่คล้ายคลึงกัน ได้ลักษณะโครงสร้างแบบลำดับชั้นคล้ายดอกไม้ (flower-like shape) ซึ่งสร้างโดยแผ่นนาโนบางๆ ที่สอดประสานกัน และไมโครสเฟียร์ของ PVP-BiOBr มีขนาดเล็กกว่าไมโครสเฟียร์ของ BiOBr เนื่องจาก PVP ทำให้ขนาดอนุภาคนั้นลดลงแผ่นนาโน 2 มิติที่มีขนาดเล็กกว่าทำให้มีหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวเพิ่มขึ้นและมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น เมื่อนำวัสดุผสม PVP-BiOBr เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) พบว่าไมโครสเฟียร์ของ PVP-BiOBr ที่มีขนาดเล็กกระจายตัวบนพื้นผิวที่มีรอยย่นของแผ่น rGO ส่งผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง

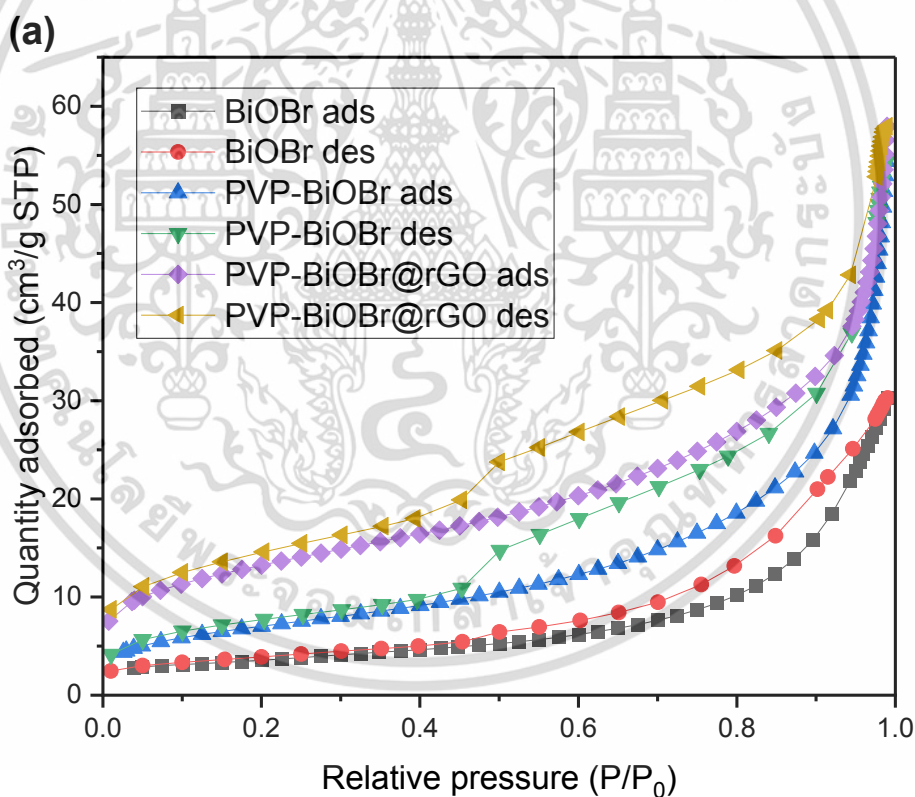


รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ (a) BiOBr (b) PVP-BiOBr และ (c) PVP-BiOBr@rGO (กำลังขยาย 50,000 X)

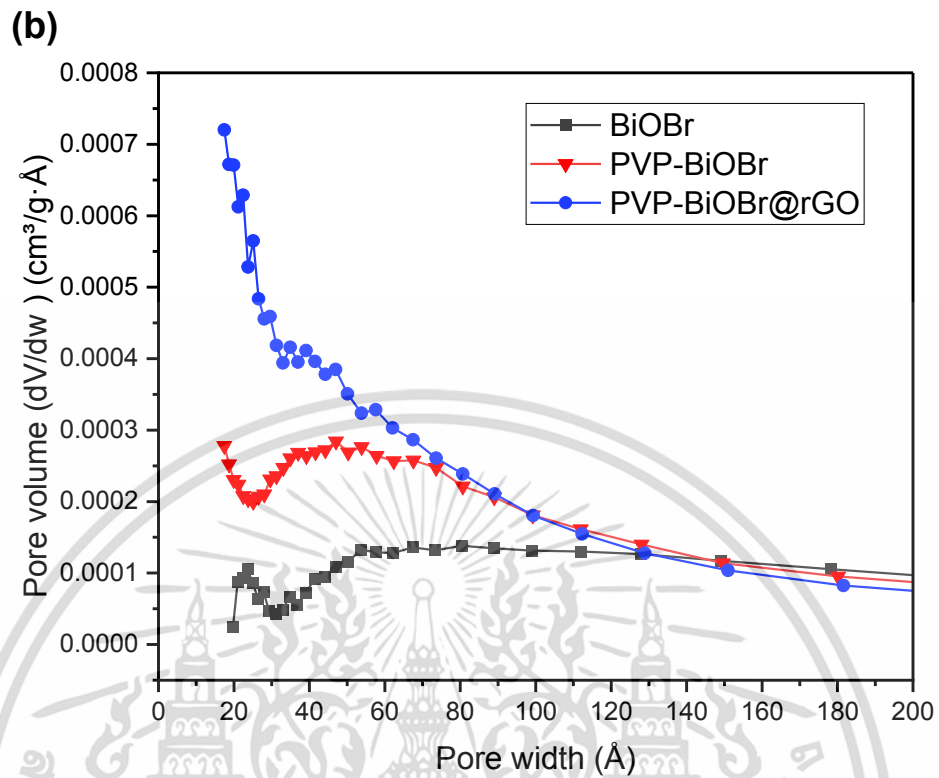
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน

จากรูปที่ 4.3 (a) พบว่าวัสดุผสม BiOBr, PVP-BiOBr และ PVP-BiOBr@rGO แสดงไอโซเทอมประเภทที่ 4 ตามการจัดหมวดหมู่ของ IUPAC มี hysteresis loop สูงชันในช่วงความดันสัมพัทธ์ระหว่าง ( $P/P_0$ ) 0.45-1.00 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุ mesoporous สำหรับการกระจายขนาดรูพรุนของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ยืนยันว่าขนาดของ mesoporous อยู่ในช่วงความกว้าง 17.5-181.6 Å โดยมีความกว้างสูงสุดเฉลี่ย 0.00072 Å สำหรับวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO มีความกว้างสูงสุด เมื่อเทียบกับ BiOBr และ PVP-BiOBr แสดงดังรูปที่ 4.3 (b) และการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงดังตารางที่ 4.1 พบว่าวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO มีพื้นที่ผิว BET ( $S_{BET}$ ) สูงที่สุด รองลงมา คือ PVP-BiOBr และ BiOBr มีค่าอยู่ที่ 47.591, 25.645 และ 12.465  $m^2 g^{-1}$  ตามลำดับ นอกจากนี้ปริมาตรรูพรุนที่ใหญ่ของ PVP-BiOBr@rGO ทำให้มีตำแหน่งที่แอคทีฟมากขึ้นสำหรับการเร่งปฏิกิริยาทางแสง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ BET ของไอโซเทอมการดูดซับ-การคายไนโตรเจน (a) และการกระจายขนาดรูพรุน (b) ของวัสดุผสม BiOBr, PVP-BiOBr และ PVP-BiOBr@rGO

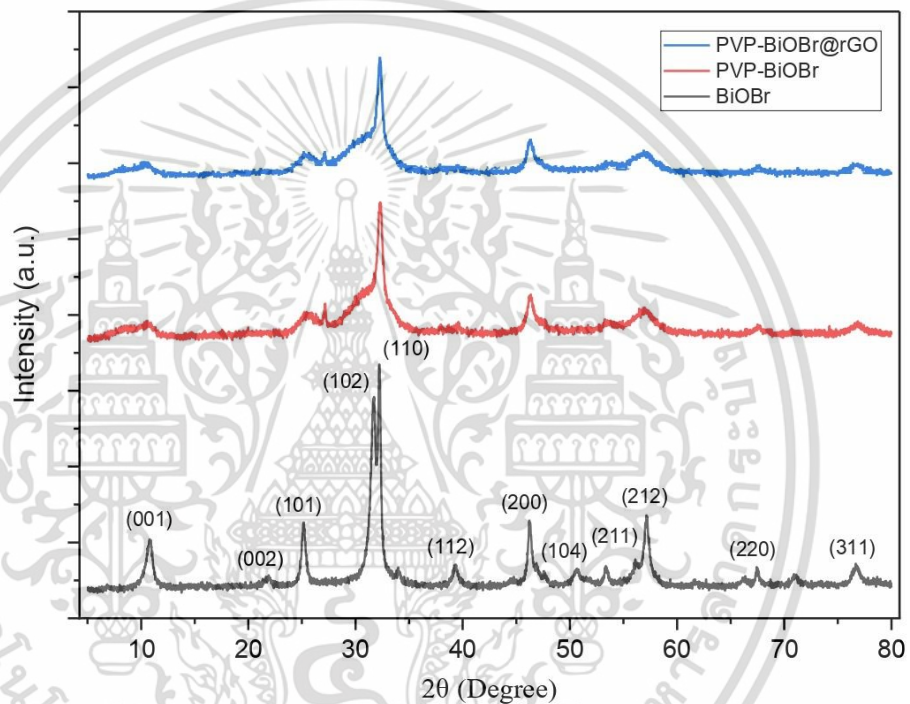
ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

Sample	$V_{\text{pore}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{pore}}$ (Å)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
BiOBr	0.046	126.601	12.465
PVP-BiOBr	0.084	91.630	25.645
PVP-BiOBr@rGO	0.084	57.362	47.591

#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

จากรูปที่ 4.4 แสดง XRD pattern ของ BiOBr ซึ่งตรงกับ XRD pattern ของสารมาตรฐาน บิทมัสออกซีโบรไมด์ (BiOBr) JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) หมายเลข 09-0393 (ภาคผนวก ก) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบ Tetragonal ตำแหน่งของ  $2\theta$  ที่ปรากฏคือ 10.9, 21.9, 25.2, 31.9, 32.2, 39.3, 46.3, 50.6, 53.4, 57.1, 67.5 และ 76.7 ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (001), (002), (101), (102), (110), (112), (200), (104), (211), (212), (220) และ (311)

ตามลำดับ สำหรับ XRD pattern ของ PVP-BiOBr จุดสูงสุดของระนาบ (110) อ่อนลงอย่างเห็นได้ชัด และจุดสูงสุดอื่นๆ เช่น (001), (101), (102), (112), (200) และ (212) ถูกยับยั้งในระดับที่แตกต่างกัน เนื่องจากการดูดซับแบบเลือกของ PVP ในระนาบเฉพาะบางระนาบ [22] สำหรับวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO พบว่ารูปแบบ XRD pattern เหมือนกับ PVP-BiOBr นอกจากนี้ไม่สามารถสังเกตเห็นจุดพีคของการเลี้ยวเบนทั่วไปของ rGO ในนาโนคอมโพสิตเนื่องจาก rGO มีปริมาณที่น้อยและมีส่วนที่เป็นอสัณฐานที่สูงมากเมื่อเทียบกับพีคเอกลักษณ์ของ PVP-BiOBr และจากรูปที่ 4.4 ไม่พบสิ่งเจือปนอื่นๆ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมีความบริสุทธิ์สูง

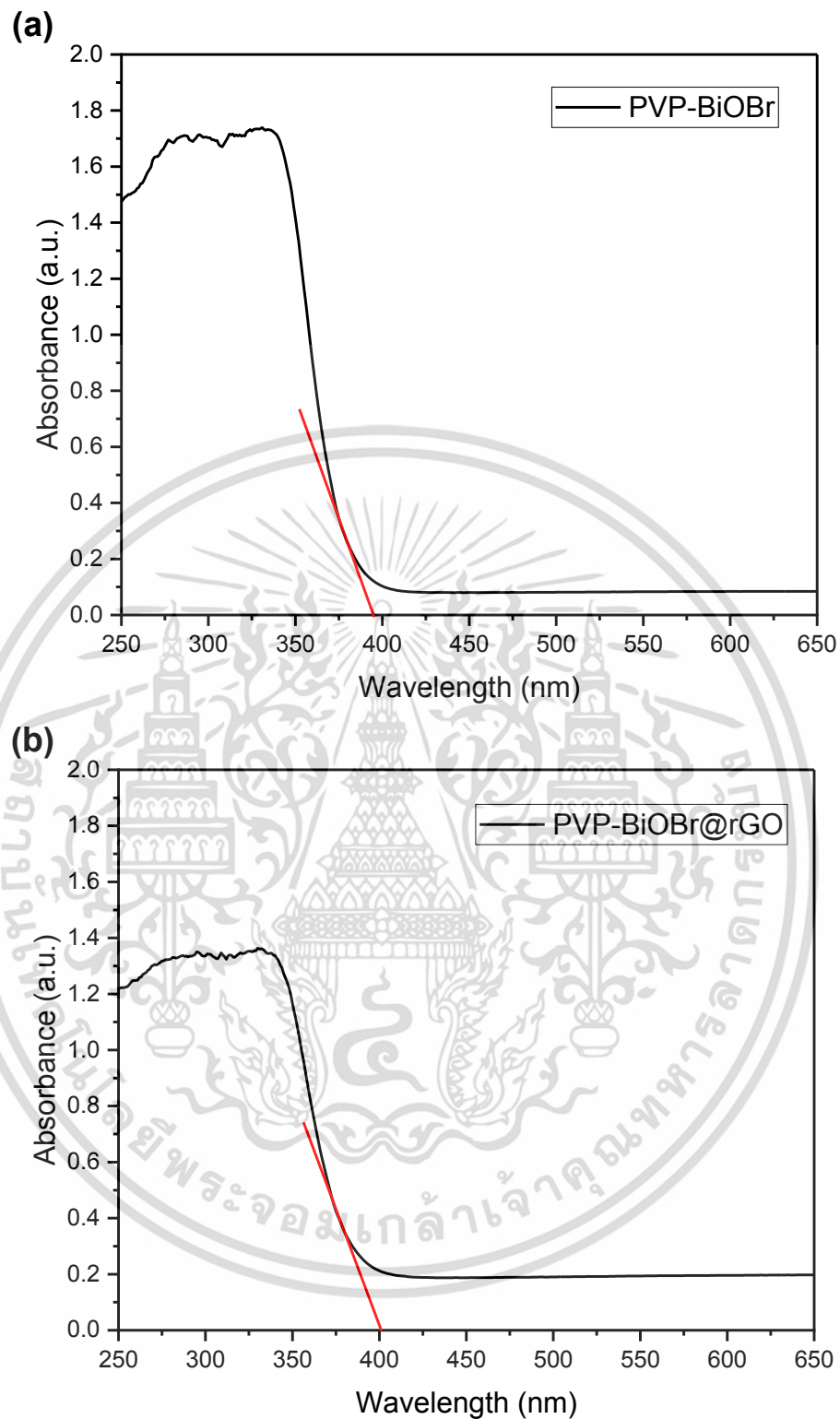


รูปที่ 4.4 XRD patterns ของวัสดุผสมบิทมัสออกซีโบรไมด์

#### 4.1.4 ผลการวิเคราะห์ค่าแถบพลังงาน

การศึกษาค่าแถบพลังงานของวัสดุผสมบิทมัสออกซีโบรไมด์ แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าวัสดุผสม PVP-BiOBr และ PVP-BiOBr@rGO แสดงค่าการดูดกลืนแสง 395.28 และ 400.02 nm ตามลำดับ เมื่อนำไปคำนวณด้วยสมการของพลังค์ พบว่าวัสดุผสม PVP-BiOBr และ PVP-BiOBr@rGO มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 3.13 และ 3.09 eV ตามลำดับ การลดลงของค่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอน-โฮลสร้างได้ง่ายขึ้น ดังนั้น PVP-BiOBr@rGO จึงมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุผสม (a) PVP-BiOBr และ (b) PVP-BiOBr@rGO

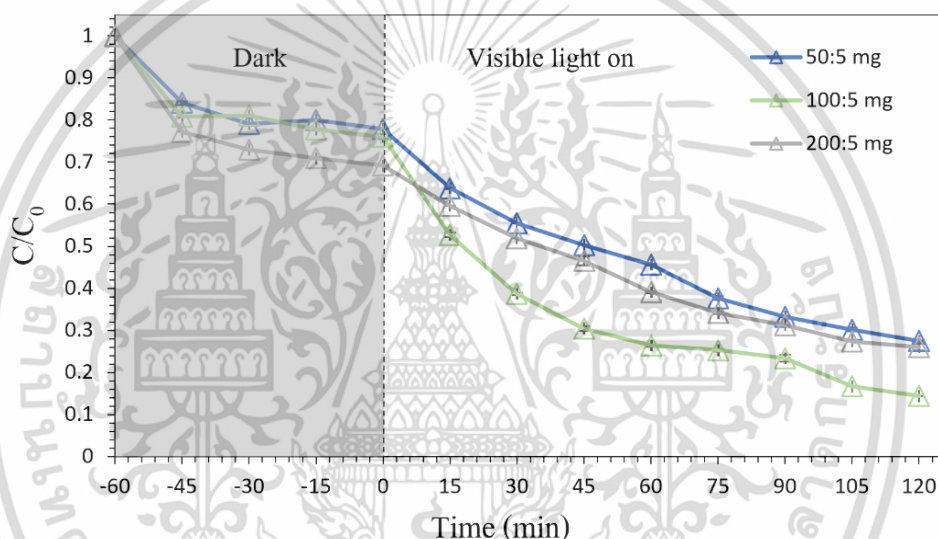
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PVP-BiOBr@rGO

ศึกษาอัตราส่วนของ PVP-BiOBr@rGO เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน โดยศึกษาที่อัตราส่วน ดังนี้

### 4.2.1 อัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr

ปรับอัตราส่วนของ PVP-BiOBr โดยใช้ปริมาณ 50, 100 และ 200 มิลลิกรัม ต่อรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) 5 มิลลิกรัม พบว่าที่อัตราส่วนของ PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม ต่อรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) 5 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินได้ดีที่สุด มีประสิทธิภาพในการกำจัด OTC คิดเป็น 86% ในระยะเวลา 3 ชั่วโมง

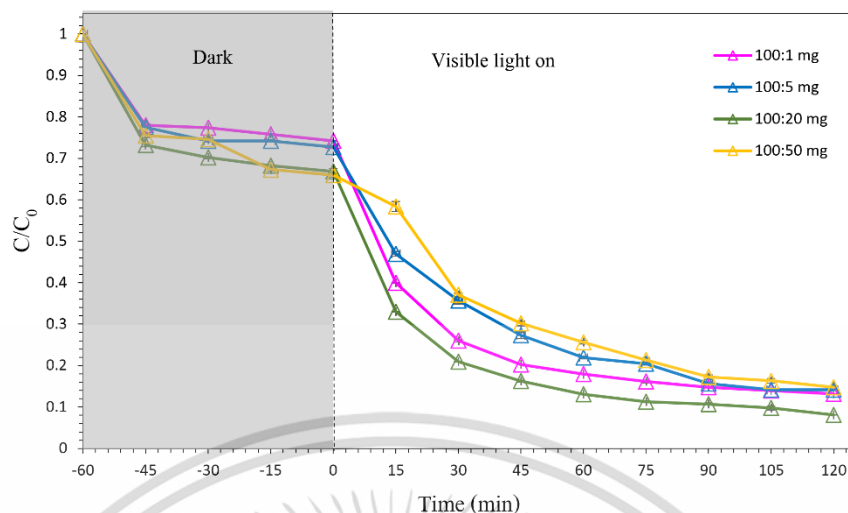


รูปที่ 4.6 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินของวัสดุผสมที่มี PVP-BiOBr ในอัตราส่วน 50, 100 และ 200 มิลลิกรัม ต่อ rGO 5 มิลลิกรัม

### 4.2.2 อัตราส่วนของ rGO

ปรับอัตราส่วนของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) โดยใช้ปริมาณ 1, 5, 20 และ 50 มิลลิกรัม ต่อ PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม พบว่าที่อัตราส่วนของ rGO 20 มิลลิกรัม ต่อ PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินได้ดีที่สุดในระยะเวลา 3 ชั่วโมง รองลงมาเป็นอัตราส่วน 100:1, 100:5, 100:50 มิลลิกรัม ได้ประสิทธิภาพในการกำจัด OTC 92, 87, 86 และ 85% ตามลำดับ โดยที่อัตราส่วน 100:50 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการกำจัด OTC ต่ำที่สุด เนื่องจาก rGO ที่มากเกินไป ทำให้พื้นผิวของตัวเร่งถูกบดบังส่งผลให้การย่อยสลาย OTC ภายใตแสงได้แยลง ถึงแม้ว่า adsorption จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่อัตราส่วน 100:20 มิลลิกรัม มี synergistic effect ที่ดี ทำให้การเกิด adsorption และ photocatalytic ดำเนินไปได้อย่างเหมาะสม

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



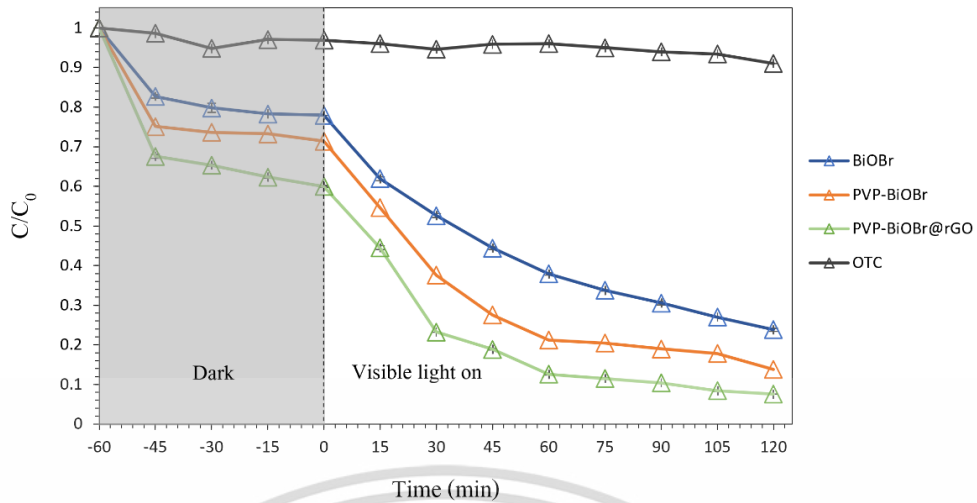
**รูปที่ 4.7** อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินของวัสดุผสมที่มี rGO ในอัตราส่วน 1, 5, 20 และ 50 มิลลิกรัม ต่อ PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม

จากการศึกษาอัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO พบว่าที่อัตราส่วน PVP-BiOBr ต่อ rGO ที่ 100:5 มิลลิกรัม และ 100:20 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกใช้อัตราส่วนของวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO ที่อัตราส่วน 100:20 มิลลิกรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน

#### 4.3 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วย batch system

ศึกษาอัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วย batch system โดยเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ BiOBr, PVP-BiOBr และ PVP-BiOBr@rGO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 10 มิลลิกรัมต่อออกซีเตตราซัยคลิน (10 มิลลิกรัม/ลิตร) ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ภายในระยะเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า PVP-BiOBr@rGO (อัตราส่วน 100:20) มีประสิทธิภาพในการสลายออกซีเตตราซัยคลินสูงสุดในระยะเวลา 3 ชั่วโมง รองลงมาคือ PVP-BiOBr และ BiOBr มีประสิทธิภาพในการกำจัด OTC 92, 86 และ 76% ตามลำดับ การเพิ่ม rGO ในวัสดุผสม ทำให้เกิดปฏิกิริยา photocatalytic ได้ดี เนื่องจาก rGO เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี ช่วยลด recombination ด้วยการถ่ายเทอิเล็กตรอนจาก conduction band ไปที่ rGO และยังช่วยในการ adsorption ได้ด้วย เพราะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา

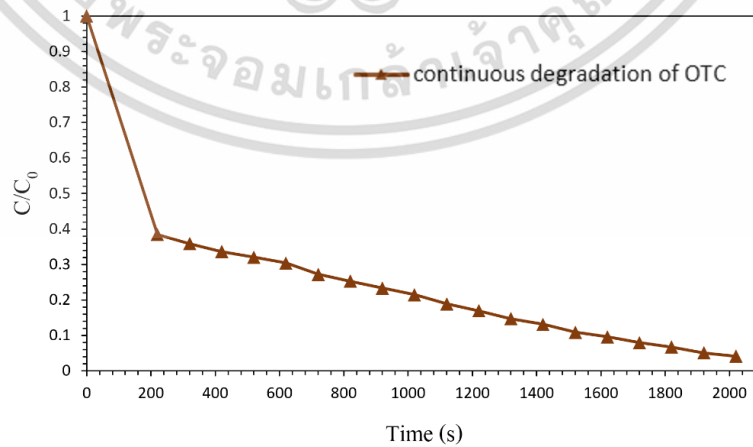
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงต่างๆ

#### 4.4 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วย flow system

ศึกษาอัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินใน flow system อย่างต่อเนื่อง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง PVP-BiOBr@rGO 10 มิลลิกรัม ต่อออกซีเตตราซัยคลินความเข้มข้น 10 มิลลิกรัม ต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิตร พบว่า PVP-BiOBr@rGO มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินใน flow system อย่างต่อเนื่อง 96% ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 34 นาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ระบบการไหลอย่างต่อเนื่องในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน เนื่องจากมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดี และไม่ก่อให้เกิดสิ่งปนเปื้อนลงในแหล่งน้ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุอยู่ในคอลัมน์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำและเป็นอันตรายต่อสัตว์น้ำ



รูปที่ 4.9 อัตราการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลินด้วยวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO ใน flow system

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำโดยไม่ขออนุญาต  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการสังเคราะห์วัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ลักษณะทางกายภาพของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นผงสีดำ จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีอนุภาคแบบลำดับชั้นคล้ายดอกไม้ (flower-like shape) กระจายตัวบนพื้นผิวรอยย่น rGO และทำการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว ด้วยเทคนิค BET ได้ค่าอยู่ที่  $47.591 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ซึ่งมีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับ BiOBr และ PVP-BiOBr จากนั้นวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในช่วงมุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 5-80 องศา สามารถระบุได้ว่าสารประกอบบิสมัทออกซีโบรไมด์มีโครงสร้างเป็น tetragonal ตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 09-0393 อีกทั้งวัสดุผสมที่สังเคราะห์ขึ้นยังมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากไม่พบสิ่งเจือปนอื่นๆ บน XRD pattern และจากการวิเคราะห์ค่าแถบพลังงาน พบว่าวัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 3.09 eV ซึ่งมีค่าน้อยกว่าวัสดุ PVP-BiOBr ที่มีค่าอยู่ที่ 3.13 eV

จากนั้นทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสม พบว่า ที่อัตราส่วนของ PVP-BiOBr 100 มิลลิกรัม ต่อ rGO 20 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายออกซีเตตราซัยคลิน (OTC) ได้ดีที่สุด จึงเลือกใช้วัสดุผสม PVP-BiOBr@rGO ที่อัตราส่วน 100:20 มิลลิกรัม นำไปศึกษาต่อใน batch system โดยได้ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย OTC สูงสุด รองลงมาคือ PVP-BiOBr และ BiOBr โดยคิดเป็น 92, 86 และ 76 % ตามลำดับ ในระยะเวลา 3 ชั่วโมง

จากนั้นได้พัฒนาวิธีการย่อยสลาย OTC โดยนำระบบการไหล (flow system) อย่างต่อเนื่อง มาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้ พบว่าสามารถย่อยสลาย OTC ได้ถึง 96 % ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เพียงแค่ 34 นาที ดังนั้น flow system ที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดี และยังลดโอกาสการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำเสียหลังกระบวนการกำจัด อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Photoluminescence (PL) เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมรวมตัวกันอีกครั้งระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล
2. ควรวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy เพื่อตรวจสอบการมีอยู่ของ rGO ในวัสดุผสม
3. ควรวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) เพื่อตรวจสอบ PVP เกิดการสลายตัวเป็นคาร์บอนหรือไม่
4. ควรศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง เช่น ค่า pH, ความเข้มข้นของสารละลาย และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] กองวิจัยและพัฒนาสุขภาพสัตว์น้ำ กรมประมง. 2566. แนวปฏิบัติการใช้ยาต้านจุลชีพอย่างมีเหตุผลในการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ. [Online]. Available :  
[https://www4.fisheries.go.th/local/file\\_document/20210716091451\\_1\\_file.pdf](https://www4.fisheries.go.th/local/file_document/20210716091451_1_file.pdf)
- [2] โสภณ อ่อนคง. 2545. “อาหารผสมยาออกซีเตตราซัยคลินกับการตกค้างของยาในการเลี้ยงกุ้งกุลาดำ (*Penaeus monodon fabricius*).” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวาริชศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [3] พรรณราย สิงห์เถื่อน. 2558. “ผลของทองแดงในการบำบัดน้ำที่มีออกซีเตตราซัยคลินโดยต้นรูดุญซี.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [4] ปวีณ ตั้งเจริญ และตุลวิทย์ สถาปนจารุ. 2563. การฟื้นฟูน้ำที่ปนเปื้อนยาปฏิชีวนะออกซีเตตราไซคลินด้วยการออกซีเดชันโดยเปอร์ซัลเฟต. [Online]. Available :  
<http://www.journalgrad.ssrui.ac.th/index.php/8thconference/article/view/2282>
- [5] วลีตา ไชยช่วย. 2558. “การสะสมออกซีเตตราซัยคลินในสาหร่าย *Chlorella vulgaris*.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [6] ชลธิชา เทพรักษ์. 2556. “การสะสมยาปฏิชีวนะออกซีเตตราซัยคลินจากน้ำของพีชน้ำ 3 ชนิด.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [7] ปนัดดา ปฏิพัทธ์ปัญญา. 2557. “การสังเคราะห์บิหม์ออกซีเฮไลต์ ( $\text{BiOX}$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) โครงสร้างนาโนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแสง.” รายงานปัญหาพิเศษวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [8] ดวงพร ประสิทธิ์กุล. 2559. “การสังเคราะห์และประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นของวัสดุเชิงประกอบฐานบิสมัทออกซีโบรไมด์.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [9] ชื่นกมล รัตนพันธ์. 2562. “การเตรียมขั้วไฟฟ้าจากพอลิเมอร์/รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โทรโครมิกหลากสี.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตร สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชา

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ยกเว้นกรณีที่มีเหตุอันสมควร และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [10] นพวรรณ พงษ์สนธิ, นัชชา จิรสุทธิสาร, น้ำตาล หอมนวล. 2558. “การใช้ไมโครเวฟช่วยในการสังเคราะห์แผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในน้ำโดยใช้โพลีไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวรักษาเสถียรภาพ.” โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [11] ธีรบุญ พจนการุณ. 2538. “การพัฒนาวิธีโพลีอินเจคชันอะนาไลซิสสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเหล็กและนิกเกิล.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [12] Chen, J. Xiao, X. Wang, Y. Lu, M. Zeng, X. 2019. “Novel AgI/BiOBr/reduced graphene oxide Z-scheme photocatalytic system for efficient degradation of tetracycline.” *Journal of Alloys and Compounds*. 800 : 88-98.
- [13] Li, Y. Lai, Z. Huang, Z. Wang, H. Zhao, C. Ruan, G. du, F. 2021. “Fabrication of BiOBr/MoS<sub>2</sub>/graphene oxide composites for efficient adsorption and photocatalytic removal of tetracycline antibiotics.” *Applied Surface Science*. 550 : 1-10.
- [14] Senasu, T. Chankhanittha, T. Hemavibool, K. Nanan, S. 2022. “Solvothetmal synthesis of BiOBr photocatalyst with an assistant of PVP for visible-light-driven photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics.” *Catalysis Today*. 384-386 : 1-19.
- [15] Senasu, T. Youngme, S. Hemavibool, K. Nanan, S. 2021. “Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO<sub>4</sub> photocatalyst.” *Journal of Solid State Chemistry*. 297 : 1-10.
- [16] Dhanasekaran, E. Sivakumar, N. Senthil, T.S. and Sriharan, N. 2020. “Fabrication Of Synergetic Photocatalysts – Biobr And Gd-Biobr And Study Of Its Photodegrative Efficiency Under Uv Light For Rhodamine-B.” *International Journal of Scientific & Technology research*. 9(4) : 2110-2115.
- [17] Tie, W. Bhattacharyya, S.S. Han, C. Qiu, S. He, W. and Lee, S.H. 2022. “Green Assembly of Covalently Linked BiOBr/Graphene Composites for Efficient Visible Light Degradation of Dyes.” *ACS Omega*. 7 : 35805–35813.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [18] Uheida, A. Mejia, H.G. Abdel-Rehim, M. Hamd, W. Dutta, J. 2021. "Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system." *Journal of Hazardous Materials*. 406 : 1-12.
- [19] Xu, G. Zhang, Z. Li, T. Du, M. Guan, Y. Guo, Chen. 2020. "Continuous high-efficient degradation of organic pollutants based on sea urchin-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/ZnSe heterostructures in photocatalytic magnetically fixed bed reactor." *Colloids and surfaces A*. 603 : 1-13.
- [20] Thongsamrit, W. Phrompet, C. Maneesai, K. Karaphun, A. Tuichai, W. Sriwong, C. Ruttanapun, C. 2020. "Effect of grain boundary interfaces on electrochemical and thermoelectric properties of a Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/reduced graphene oxide composites." *Materials Chemistry and Physics*. 250 : 1-15.
- [21] Wang, J. Chang, X. Zhao, Y. Xu, H. He, G. Chen, H. 2022. "A novel Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr/RGO photocatalyst for enhanced degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation: Performance, mechanism and toxicity evaluation." *Diamond & Related Materials*. 128 : 1-8.
- [22] Shi, X. Chen, X. Chen, X. Zhou, S. Lou, S. Wang, Y. Yuan, L. 2013. "PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity." *Chemical Engineering Journal*. 222 : 120–127.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก



T. Senasu et al.

Catalysis Today xxx (xxxx) xxx

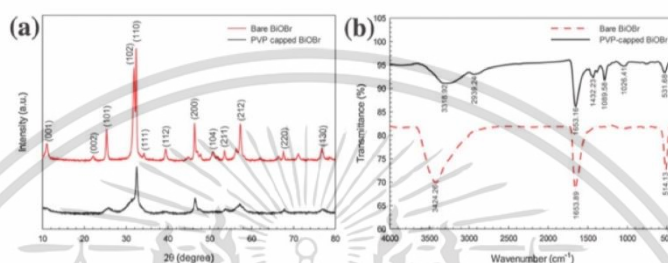


Fig. 1. XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of bare BiOBr and PVP capped BiOBr microstructure.

namely ciprofloxacin (CIP), ofloxacin (OFL) and norfloxacin (NOR). In a typical procedure, 50 mg of the prepared BiOBr photocatalyst was dispersed in the antibiotic solution (total volume = 200 mL, concentration = 10 mg L<sup>-1</sup>). Before photo irradiation, the suspension was magnetically stirred in the dark for 120 min to establish the adsorption-desorption equilibrium. At the given time intervals, after photo irradiation, about 5 mL of suspension was withdrawn and then the sample was centrifuged to separate the catalyst particles. The resulting supernatant was analysed using a UV-vis spectrophotometer. The photodegradation of CIP, NOR and OFL antibiotics was determined by monitoring the absorbance at its maximum wavelength ( $\lambda_{max}$ ) of 278, 273 and 293 nm, respectively. The photodegradation efficiency was calculated as follows.

$$\text{Photodegradation efficiency (\%)} = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (1)$$

where  $C_0$  represents the initial concentration (at time  $t = 0$ ) of pollutant aqueous solution and  $C$  represents the concentration of pollutant aqueous solution after different time ( $t$ ) of irradiation.

The photocatalytic degradation reaction of the antibiotics follows the pseudo-first order kinetic model as shown below.

$$\ln(C_0/C) = k_1 t \quad (2)$$

where  $k_1$  is the pseudo-first order rate constant.

The influence of some parameters including solution pH, photocatalyst content, and the pollutant concentration on photoactivity were also investigated.

#### 2.4.2. Photocatalytic degradation of NOR and OFL antibiotics under natural solar light irradiation

The photodegradation of NOR and OFL antibiotics after solar light illumination was also determined. In this case, however, the pollutant solution was exposed to sunlight (in April 2020) on the top roof of SC04 building, Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Thailand (longitude 16°28'33.7"N and latitude 102°49'26.2"E).

#### 2.4.3. Reuse of photocatalyst

The stability and reusability of the photocatalysts was also investigated. After the first run, the photocatalyst was separated from the suspension, washed with ethanol and water, and then dried at 60 °C for 6 h before use in the second run. Five cycles of photocatalytic study were examined.

#### 2.4.4. Reactive species measurement

To understand the reaction mechanism regarding photodegradation of NOR antibiotic, a series of inhibition experiments was carried out. Various scavengers namely 5 mM disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA-2Na), potassium dichromate (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), potassium iodide (KI), tert-butyl alcohol (*t*-butanol) and sodium azide (NaN<sub>3</sub>) were used for quenching of hole (h<sup>+</sup>), electron (e<sup>-</sup>), hole and hydroxyl radical on

the surface of photocatalyst (OH<sub>surface</sub>), hydroxyl radical (OH) and superoxide anion radical (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), respectively.

#### 2.4.5. Hydroxyl radical measurement

The quantitative trapping of hydroxyl radicals generated during the photocatalysis was investigated through terephthalic acid (TA) photoluminescence probe method. Typically, 50 mg of the photocatalyst was dispersed into TA solution (5 × 10<sup>-4</sup> M) under basic condition (2 × 10<sup>-3</sup> M NaOH solution). Before irradiation, the suspension was stirred in dark for 120 min to ensure the adsorption-desorption equilibrium. About 5 mL of the sample was withdrawn at different time intervals and then centrifuged to separate the catalyst from the suspension. The emission spectra of the sample were measured on a Shimadzu RF-5301PC spectrofluorometer ( $\lambda_{excitation}$  of 315 nm).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization

##### 3.1.1. Structural confirmation

The phase and crystalline structure of the bare BiOBr and the PVP capped BiOBr microstructures were examined using XRD method. The XRD patterns of both samples in Fig. 1a were well matched with the tetragonal structure (JCPDS File No. 09-0393) without the existence of any impurity peaks [21]. The diffraction peaks of the bare BiOBr catalyst were found at  $2\theta = 10.98^\circ, 22.09^\circ, 25.25^\circ, 31.83^\circ, 32.38^\circ, 34.25^\circ, 39.46^\circ, 46.33^\circ, 50.78^\circ, 53.51^\circ, 57.28^\circ, 67.56^\circ, 71.18^\circ$  and  $76.77^\circ$  corresponding to the reflection from (001), (002), (101), (102), (110), (111), (112), (200), (014), (211), (212), (220), (124) and (311) planes, respectively [22]. In the case of PVP capped BiOBr catalyst, however, the features peaks at  $2\theta = 25.74^\circ, 32.46^\circ, 46.48^\circ, 57.16^\circ, 67.58^\circ$  and  $77.01^\circ$ , corresponding to (101), (110), (200), (212), (220) and (311) diffraction planes, respectively, showed broader peak and weaker peak intensity indicating the smaller size of the PVP capped BiOBr catalyst in comparison to that of the bare BiOBr catalyst. The crystallite size ( $D$ ) of the samples was determined from the full width at half maximum (FWHM) of the most intense peak ( $2\theta = 32.38^\circ$  and  $32.46^\circ$  for bare BiOBr and PVP capped BiOBr, respectively) using Debye-Scherrer equation. The average crystallite sizes of the bare BiOBr and the PVP modified BiOBr were found to be 30.32 and 15.32 nm, respectively.

##### 3.1.2. Vibrational spectroscopy

The FT-IR spectra of the bare BiOBr and the PVP capped BiOBr microstructures were shown in Fig. 1b. The bare BiOBr microstructure obviously exhibited only three major vibrational bands. The two vibrational bands around 3424 cm<sup>-1</sup> and 1653 cm<sup>-1</sup> corresponded to O—H stretching of water and O—H bending vibration of water, respectively [20,23]. The sharp band at 514 cm<sup>-1</sup> was attributed to characteristic bond of Bi—O [20,21]. In the case of PVP capped BiOBr, the additional vibrational peaks found in FT-IR spectrum confirmed the

3



งานทะเบียนคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ

วันที่ 21 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2566

ข้าพเจ้า นางสาว สุกัญญา จ้อยหนองบัว

รหัสประจำตัว 62050343

นางสาว สุกัญญา สุวรรณวงษ์

รหัสประจำตัว 62050344

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม ภาควิชา เคมี ขอรับรองว่าโครงการพิเศษ เรื่อง การสลายสารออกซีเตตราไซคลินในน้ำด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Degradation of Oxytetracycline in Water by Photocatalytic Process) ปีการศึกษา 2565 เป็นผลงานวิจัยที่ได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อนเรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่มโครงการพิเศษฉบับสมบูรณ์แล้ว

โปรแกรม Turnitin 8 %

ลงชื่อ.....สุกัญญา จ้อยหนองบัว.....

ลงชื่อ.....สุกัญญา สุวรรณวงษ์.....

( สุกัญญา จ้อยหนองบัว )

( สุกัญญา สุวรรณวงษ์ )

นักศึกษา

นักศึกษา

ข้าพเจ้า รศ.ดร.เสาวภาคย์ ธีราทรง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ได้ตรวจสอบโครงการพิเศษของนักศึกษาข้างต้นแล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริงและมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึงลงชื่อไว้เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ.....bas.....

( รศ.ดร.เสาวภาคย์ ธีราทรง )

อาจารย์ที่ปรึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้