



การศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทิลีนบลูผ่านกระบวนการเร่งเชิงแสง ด้วยอนุภาคซิงค์แคดเมียมซัลไฟด์ภายใต้การฉายรังสียูวี

Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Zinc Cadmium Sulfide Particles under UV Irradiation

นรวิชัย ราชภูริพิบูลย์ และ ณัฐวิศิษฐ์ ยะสารวรรณ

Norawit Raatpiboon and Nuttawisit Yasarawan

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประเทศไทย

Chemistry Department, Faculty of Science, Burapha University, Thailand

Received : 20 February 2023

Revised : 23 May 2023

Accepted : 25 May 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคซิงค์แคดเมียมซัลไฟด์ที่มีอัตราส่วนโมลของ $Zn^{2+} : Cd^{2+}$ เท่ากับ 4 : 1 (ZCS1) และ 1 : 4 (ZCS2) ด้วยวิธีการฉายรังสีไมโครเวฟ อนุภาค ZCS1 และ ZCS2 ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทิลีนบลู (MB) ในน้ำที่อุณหภูมิห้อง ($27 \pm 1^\circ C$) ภายใต้การฉายรังสี UV โดยมีการศึกษาผลกระทบของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB ($8 - 12 \text{ mg L}^{-1}$) pH ($3 - 9$) และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ($0.06 - 0.12 \text{ g L}^{-1}$) ที่มีต่อจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV (%DEG) และประสิทธิภาพในการกำจัด MB (%REM) จากผลการทดลองพบว่าจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB เป็นไปตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่ง ที่ทุกสภาวะของการทดลอง ยกเว้นในกรณีของ ZCS2 ที่ pH = 3 ที่พบว่าปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ประพฤติตัวเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ค่าคงที่อัตรา ($k_{obs,1}$) ของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB มีค่าเพิ่มขึ้นตาม pH แต่ไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB มากนัก จากค่าของ $k_{obs,1}$ ที่ได้สรุปว่า ZCS2 ($0.0236 \text{ min}^{-1} \leq k_{obs,1} \leq 0.0283 \text{ min}^{-1}$) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเหนือกว่า ZCS1 ($0.0118 \text{ min}^{-1} \leq k_{obs,1} \leq 0.0212 \text{ min}^{-1}$) สภาวะที่เหมาะสมในการกำจัด MB ในงานวิจัยนี้ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 12 mg L^{-1} , pH = 9 และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.1 g L^{-1} โดยสภาวะดังกล่าวให้ค่า %DEG สูงสุด (91.5% และ 96.0% สำหรับ ZCS1 และ ZCS2 ตามลำดับ) และค่า %REM สูงสุด (95.4% และ 97.3% สำหรับ ZCS1 และ ZCS2 ตามลำดับ) ที่ระยะเวลาของการฉายรังสี UV เท่ากับ 120 นาที

คำสำคัญ : สารกึ่งตัวนำ ; ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ; เมทิลีนบลู ; ปฏิกิริยาการย่อยสลาย ; จลนศาสตร์



Abstract

Zinc cadmium sulfide (ZCS) nanoparticles with the $Zn^{2+} : Cd^{2+}$ mole ratios of 4 : 1 (ZCS1) and 1 : 4 (ZCS2) were synthesized using microwave irradiation method. Photocatalytic activity of ZCS1 and ZCS2 towards the degradation of methylene blue (MB) in water at room temperature ($27 \pm 1^\circ C$) under UV irradiation was investigated. The effects of parameters such as the initial MB concentration ($8 - 12 \text{ mg L}^{-1}$), pH (3 - 6) and catalyst dose ($0.06 - 0.12 \text{ g L}^{-1}$) on the reaction kinetics, MB degradation efficiency under UV irradiation (%DEG) and MB removal efficiency (%REM) were examined. The degradation kinetics of MB followed the first-order kinetic model under all conditions attempted, except for the case of ZCS2 at pH = 3 where the degradation of MB exhibited the zero-order reaction behavior. The rate constant ($k_{obs,1}$) for the degradation of MB was found to increase with increasing pH, but did not vary much with the initial MB concentration. Based on the values of $k_{obs,1}$, the photocatalytic activity of ZCS2 ($0.0236 \text{ min}^{-1} \leq k_{obs,1} \leq 0.0283 \text{ min}^{-1}$) was superior to that of ZCS1 ($0.0118 \text{ min}^{-1} \leq k_{obs,1} \leq 0.0212 \text{ min}^{-1}$). The optimal conditions for the MB removal in this work included the initial MB concentration of 12 mg L^{-1} , pH = 9 and the catalyst dose of 0.1 g L^{-1} . These conditions essentially led to the maximum values of both %DEG (91.5% and 96.0% for ZCS1 and ZCS2, respectively) and %REM (95.4% and 97.3% for ZCS1 and ZCS2, respectively) at the UV irradiation time of 120 minutes.

Keywords : semiconductor ; photocatalyst ; methylene blue ; degradation ; kinetics

บทนำ

สีย้อม (dyes) เป็นสารเคมีที่ใช้สำหรับย้อมสีผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม สีย้อมมักเป็นสารอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ ละลายน้ำได้ดี มีความเป็นพิษและย่อยสลายได้ยาก การปล่อยน้ำเสียที่มีสีย้อมลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจึงเป็นการทำลายระบบนิเวศในน้ำอย่างร้ายแรง ด้วยเหตุนี้การศึกษาและพัฒนาวิธีการกำจัดสีย้อมในน้ำจึงได้รับความสนใจจากทุกภาคส่วนของสังคม ก่อนหน้านี้นี้มีรายงานว่าอนุภาคสารกึ่งตัวนำ (semiconductors) อาทิ ZnS, CdS, ZnO, และ TiO₂ มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalysts) การเติมอนุภาคสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ลงในสารละลายสีย้อมภายใต้สภาวะที่มีแสงเป็นตัวกระตุ้นจะทำให้โมเลกุลของสีย้อมเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลาย (degradation) อย่างรวดเร็ว โดยไม่จำเป็นต้องเติมสารฟอกสีลงไปในการละลาย (Soltani *et al.*, 2012; Balcha *et al.*, 2016; Vasic *et al.*, 2016) ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalytic activity) ของอนุภาคสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (valence band electron, e⁻_{VB}) ของอนุภาคสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน (photon) จากแสงที่มีพลังงานพอเหมาะ e⁻_{VB} ที่ถูกกระตุ้นจะหลุดออกจากแถบวาเลนซ์ข้ามช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap, E_g) ขึ้นไปยังแถบการนำ (conduction band) ผลลัพธ์ดังกล่าวทำให้เกิดอิเล็กตรอนในแถบการนำ (conduction band electron, e⁻_{CB}) และหลุมอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (electron hole, h⁺_{VB}) h⁺_{VB} ซึ่งมีพฤติกรรมคล้ายกับอนุภาคประจุบวกจะไปออกซิไดซ์ OH⁻ และ H₂O ในสารละลายให้กลายเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล (hydroxyl radical, ·OH) ดังสมการ (Vasiljevic *et al.*, 2020)



จากนั้น ·OH ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ว่องไวจะทำหน้าที่ย่อยสลายโมเลกุลของสีย้อมให้กลายเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีขนาดเล็กลง สีของสารละลายจึงถูกฟอกจางอย่างรวดเร็ว และถ้า ·OH ที่เกิดขึ้นมีปริมาณมากพอก็จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของการย่อยสลายเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ไม่เป็นพิษ เช่น CO₂ และ H₂O (Vasiljevic *et al.*, 2020)

เมทิลีนบลู (methylene blue, MB) เป็นสีย้อมในตระกูลสีย้อมไทอะซีน (thiazine dye) ซึ่งอยู่ในรูปของเกลือคลอไรด์ (Figure 1) เมื่อเกลือชนิดนี้จะละลายน้ำจะแตกตัวให้โมเลกุลของ MB ที่มีประจุบวกกับคลอไรด์ไอออน ในปัจจุบันมีการนำ MB มาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ เช่น ใช้ย้อมผ้าและเส้นใยจากพืช ใช้ย้อมแบคทีเรียในปฏิบัติการทางชีวภาพ และใช้เป็นสารต้านพิษไซยาไนด์ (Sahoo *et al.*, 2012) อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยระบุว่า MB มีความเป็นพิษสูงและเป็นสารก่อมะเร็ง (Vasiljevic *et al.*, 2020)

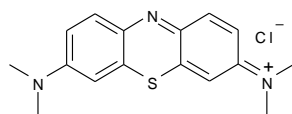


Figure 1 Molecular structure of methylene blue.



ก่อนหน้านี้มีการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ในน้ำผ่านกระบวนการเร่งเชิงแสงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอนุภาคสารกึ่งตัวนำหลายชนิด แสงที่ใช้ในการศึกษามีทั้งแสงที่มองเห็นได้ (visible light, 400 - 750 nm) รังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือ UV (UV radiation, 100 - 400 nm) และแสงอาทิตย์ (sunlight, 100 nm - 1 mm) (Soltani *et al.*, 2012; Chauhan *et al.*, 2013; Alkaykh *et al.*, 2020; Vasiljevic *et al.*, 2020) จากการศึกษาเหล่านี้พบว่าอัตราเร็วและประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ของอนุภาคสารกึ่งตัวนำขึ้นอยู่กับปัจจัยดังต่อไปนี้ (1) สภาพของสารละลาย เช่น ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB, pH และอุณหภูมิ (2) ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับแสง เช่น ความยาวคลื่นแสง ความเข้มแสง และความโปร่งแสงของสารละลาย และ (3) ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปริมาณอนุภาคในสารละลาย และสมบัติที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของอนุภาค เป็นที่ทราบกันดีว่าองค์ประกอบทางเคมีเป็นตัวกำหนดสมบัติต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของอนุภาคสารกึ่งตัวนำ เช่น ขนาดของอนุภาค สมบัติบนพื้นผิวของอนุภาค และขนาดของ E_g เป็นต้น ดังนั้นการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคจึงเป็นหนทางที่จะนำไปสู่การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพสูงได้ หนึ่งในวิธีการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก คือการเจือ (doping) สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ด้วยไอออนมลทิน (impurity ion) ปริมาณน้อย ๆ เช่น การเจือ ZnS ด้วย Co^{2+} หรือ Cu^{2+} (Poomohammadi-Ahandani & Habibi-Yangjeh, 2011; Wang *et al.*, 2016) ไอออนมลทินที่เจือลงไปจะเข้าไปแทนที่ไอออนของโลหะในโครงผลึกของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ งานวิจัยก่อนหน้าระบุว่า การตอบสนองต่อแสงและประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ของอนุภาคจะแปรเปลี่ยนไปตามสัดส่วนโมลของไอออนมลทินที่เจือลงไป

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคสารกึ่งตัวนำซิงค์แคดเมียมซัลไฟด์ (zinc cadmium sulfide, ZCS) ด้วยวิธีการฉายรังสีไมโครเวฟ (microwave irradiation method) ซึ่งเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว และประหยัดกว่าวิธีอื่น ๆ ก่อนหน้านี้มีรายงานว่าการฉายรังสีไมโครเวฟด้วยกำลังไฟและเวลาที่พอเหมาะสามารถกระตุ้นให้ไอออนในสารละลายตั้งต้นเกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคได้อย่างมีประสิทธิภาพ มีผลผลิตร้อยละของอนุภาคที่สูง (Soltani *et al.*, 2012) ระบบสารกึ่งตัวนำ ZnS และ CdS เหมาะที่จะนำมาประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นอย่างดี โดยอนุภาค ZnS บริสุทธิ์ ($E_g \sim 3.6 - 4.2$ eV) และ CdS บริสุทธิ์ ($E_g \sim 2.4 - 2.6$ eV) มีการตอบสนองที่ดีต่อรังสี UV และแสงที่มองเห็นได้ ตามลำดับ (Poomohammadi-Ahandani & Habibi-Yangjeh, 2011; Soltani *et al.*, 2012) สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค ZCS ในงานวิจัยนี้จะใช้น้ำเป็นตัวทำละลายซึ่งปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม และใช้อัตราส่วนโมลของ $Zn^{2+} : Cd^{2+}$ เท่ากับ 4 : 1 และ 1 : 4 เพื่อให้ได้อนุภาค ZCS ที่ต่างกันสองชนิด ได้แก่ ZnS ที่เจือด้วย Cd^{2+} (Cd^{2+} -doped ZnS) และ CdS ที่เจือด้วย Zn^{2+} (Zn^{2+} -doped CdS) ตามลำดับ อนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดจะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ในน้ำที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้การฉายรังสี UV โดยมีการศึกษาผลกระทบของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของการทดลอง ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB, pH และปริมาณอนุภาคในสารละลาย ที่มีต่อจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการกำจัด MB



วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent Grade) ได้แก่ zinc acetate dihydrate (ZAD) $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5% purity), Loba Chemie], cadmium acetate dihydrate (CAD) $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99% purity), Loba Chemie], thioacetamide (TAA) $[\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ (99% purity), Loba Chemie], methylene blue (MB) $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}]$ (99% purity), QRèC], ethanol 99.9% $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, QRèC], sodium hydroxide pellets $[\text{NaOH}$, Loba Chemie] และ nitric acid 69% $[\text{HNO}_3$, QRèC]

2. การสังเคราะห์อนุภาค ZCS ด้วยอัตราส่วนโมลของ $\text{Zn}^{2+} : \text{Cd}^{2+}$ เท่ากับ 4 : 1 (อนุภาค ZCS1)

(2.1) เตรียมสารละลาย TAA โดยละลาย TAA 5.5 g (0.073 mol S²⁻) ในน้ำปราศจากไอออน 200 mL

(2.2) เตรียมสารละลายผสมของ Zn^{2+} กับ Cd^{2+} โดยละลายของผสมของ ZAD 13 g (0.059 mol Zn^{2+}) กับ CAD 4 g (0.015 mol Cd^{2+}) ในน้ำปราศจากไอออน 200 mL

(2.3) เติมสารละลายในข้อ 2.1 ลงไปในสารละลายในข้อ 2.2 ที่ละน้อยด้วยหลอดหยด พร้อมกับกวนผสมสารละลายด้วย magnetic stirrer ที่อัตราเร็ว 100 rpm หลังจากเติมสารละลายในข้อ 2.1 ลงไปจนหมดแล้วให้กวนสารละลายต่อไปอีกประมาณ 10 นาที

(2.4) นำสารละลายในข้อ 2.3 ไปฉายรังสีไมโครเวฟ (Sharp R-3S56 Microwave Oven) ที่กำลังไฟ 70 W เป็นเวลา 20 นาที จะเกิดตะกอนสีเหลืองของ ZCS ทำการกรองแยกตะกอนออกมาด้วยชุดกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน 3 ครั้ง ตามด้วย ethanol อีก 3 ครั้ง จากนั้นนำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 100°C (SL Shel Lab 1375FX Hot Air Oven) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง

3. การสังเคราะห์อนุภาค ZCS ด้วยอัตราส่วนโมลของ $\text{Zn}^{2+} : \text{Cd}^{2+}$ เท่ากับ 1 : 4 (อนุภาค ZCS2)

ทำตามขั้นตอนการสังเคราะห์ในข้อ 2.1 - 2.4 เพียงแต่ในข้อ 2.2 ให้เปลี่ยนมาใช้ ZAD 3.3 g (0.015 mol Zn^{2+}) และ CAD 15.6 g (0.059 mol Cd^{2+})

4. การศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV ที่มีอนุภาค ZCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ในน้ำที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้การฉายรังสี UV ทำโดยเตรียมของผสมของอนุภาค ZCS (ตัวเร่งปฏิกิริยา) กับสารละลาย MB ที่เหมือนกันหลายๆ ชุด (batches) แต่ละชุดจะถูกนำมาฉายรังสี UV ด้วยระยะเวลาที่ต่างกัน จากนั้นจึงติดตามความเข้มข้นของ MB ที่เหลืออยู่ในสารละลายแต่ละชุดด้วยเทคนิค spectrophotometry ในการทดลองจะใช้สารละลาย MB ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นตั้งแต่ 8 - 12 mg L⁻¹, pH ของสารละลายตั้งแต่ 3 - 9 และปริมาณอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย (catalyst dose) ตั้งแต่ 0.06 - 0.12 g L⁻¹

ขั้นตอนทั่วไปของการทดลองจลนศาสตร์มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

(4.1) เตรียมสารละลาย MB ในน้ำ 1 L ให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ (หยด 0.01 M HNO_3 หรือ 0.01 M NaOH เมื่อต้องการปรับ pH ของสารละลาย)

(4.2) ผสมสารละลาย MB จากข้อ 4.1 ปริมาตร 100 mL กับอนุภาค ZCS ภายในกล่องฉายรังสี UV (Figure 2) โดยไม่ต้องเปิดสวิตช์หลอดรังสี UV พร้อมกับปิดฝาด้านบนของกล่องเพื่อให้ภายในกล่องมืดสนิท (หลอดรังสี UV อยู่ห่างจากผิวหน้าของสารละลายประมาณ 18 cm และสารละลายมีความลึกประมาณ 5 cm) ทำการกวนของผสมในกล่องที่มีติดตั้ง magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้อง ($27 \pm 1^\circ\text{C}$) เป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้การดูดซับของ MB บนอนุภาค ZCS เข้าสู่สมดุล

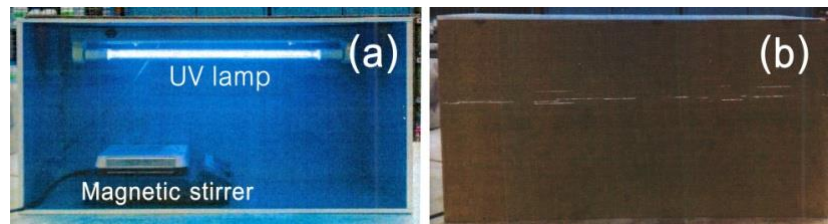


Figure 2 (a) UV irradiation box equipped with a 16 W UV lamp (Philips TUV 16 W G16T5, maximum emission at 254 nm). (b) UV irradiation box with the lid on.

(4.3) เปิดสวิตช์หลอด UV เพื่อฉายรังสีให้แก่ของผสมในข้อ 4.2 เมื่อได้ระยะเวลาของการฉายรังสีที่ต้องการ ให้ดูดเก็บสารละลายขึ้นมาแล้วนำไปเหียงแยกตะกอนด้วยเครื่องเซนทริฟิวจ์ (Sorvall TC-6 Centrifuge) ที่อัตราเร็ว 3500 rpm เป็นเวลา 5 นาที ดูดเก็บสารละลายเหนือตะกอนแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (Spekol 1500 UV-Vis Spectrophotometer) ที่ความยาวคลื่น 664 nm (λ_{max} ของ MB) นำค่าการดูดกลืนแสงไปคำนวณเป็นความเข้มข้นของ MB ด้วยสมการของกราฟมาตรฐาน

(4.4) ทำการทดลองซ้ำอีกครั้ง (ข้อ 4.2-4.3) แล้วหาค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของ MB จากการทดลองทั้งสองครั้ง

5. การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองจลนศาสตร์ด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์

ทำการวิเคราะห์หาความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างระยะเวลาของการฉายรังสี UV (irradiation time, t) กับความเข้มข้นของ MB ในสารละลาย ($[\text{MB}]_t$) ด้วยวิธีการพลอตกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับต่าง ๆ ดัง Table 1 (โดยอันดับในที่นี้หมายถึงอันดับของปฏิกิริยาเทียบกับ MB) แบบจำลองจลนศาสตร์ที่มีความสอดคล้องกับข้อมูลการทดลองมากที่สุด จะให้กราฟเส้นตรงที่มีค่า R^2 (regression coefficient) เข้าใกล้ 1 มากที่สุด ค่าคงที่อัตราที่สังเกตได้ (the observed rate constant, k_{obs}) สำหรับปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB อันดับต่าง ๆ สามารถคำนวณได้จากความชัน (slope) ของกราฟเส้นตรงตามที่ระบุไว้ใน Table 1



Table 1 Kinetic models, the corresponding x- and y-variables and the rate constant calculation (Sen *et al.*, 2022).

	Kinetic model	X-variable	Y-variable	Rate constant calculation
Zero-order :	$[MB]_t = [MB]_0 - k_{obs,0}t$	t	$[MB]_t$	$k_{obs,0} = -\text{slope}$
First-order :	$\ln [MB]_t = \ln [MB]_0 - k_{obs,1}t$	t	$\ln [MB]_t$	$k_{obs,1} = -\text{slope}$
Second-order :	$1/[MB]_t = (1/[MB]_0) + k_{obs,2}t$	t	$1/[MB]_t$	$k_{obs,2} = \text{slope}$

6. การคำนวณร้อยละของการกำจัด MB และร้อยละของการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV

เนื่องจาก MB ถูกกำจัดออกจากสารละลายผ่านกระบวนการที่ต่อเนื่องกัน 2 กระบวนการ ได้แก่ การดูดซับ MB บนพื้นผิวของอนุภาค ZCS ซึ่งเกิดขึ้นในที่มืด ตามด้วยปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV ดังนั้นประสิทธิภาพในการกำจัด MB (MB removal efficiency) ผ่านกระบวนการทั้งสองจะถูกประเมินจาก "ค่าร้อยละของการกำจัด MB (%REM)" ดังสมการ

$$\%REM = \frac{[MB]_i - [MB]_t}{[MB]_i} \times 100 \quad (3)$$

เมื่อ $[MB]_i$ และ $[MB]_t$ คือความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB ที่ใช้ทดลอง และความเข้มข้นของ MB ที่ระยะเวลาของการฉายรังสี UV เท่ากับ t ตามลำดับ สำหรับประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB (MB degradation efficiency) ภายใต้การฉายรังสี UV จะถูกประเมินจาก "ค่าร้อยละของการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV (%DEG)" ดังสมการ

$$\%DEG = \frac{[MB]_0 - [MB]_t}{[MB]_0} \times 100 \quad (4)$$

เมื่อ $[MB]_0$ คือความเข้มข้นของ MB ตอนเริ่มทำการฉายรังสี UV ให้แก่สารละลาย (เท่ากับความเข้มข้นของ MB เมื่อการดูดซับของ MB บนอนุภาค ZCS เข้าสู่สมดุล)

ผลการวิจัย

1. ผลผลิตร้อยละ สันฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาค ZCS ที่สังเคราะห์ได้

วิธีการสังเคราะห์อนุภาคโดยการกระตุ้นด้วยรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟ 70 W เป็นเวลา 20 นาที ในงานวิจัยครั้งนี้ให้ค่าผลผลิตร้อยละ (%yield) ของอนุภาค ZCS1 และ ZCS2 เท่ากับ 42.1% และ 62.9% ตามลำดับ จาก Figure 3 พบว่าอนุภาค ZCS1 ซึ่งมีสัดส่วนโมลของ Zn^{2+} เป็น 4 เท่าของ Cd^{2+} มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเหลืองอ่อน ในขณะที่อนุภาค ZCS2 ซึ่งมีสัดส่วนโมลของ Cd^{2+} เป็น 4 เท่าของ Zn^{2+} มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีส้ม

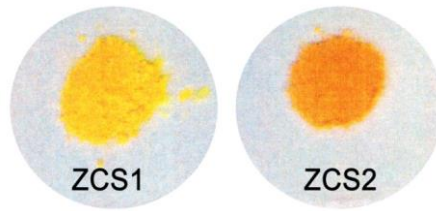


Figure 3 Photographs of ZCS1 and ZCS2 particles.

Figure 4a และ 4d แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [LEO 1450VP Scanning Electron Microscope (SEM)] ของอนุภาค ZCS1 และ ZCS2 ตามลำดับ ในขณะที่ Figure 4b และ 4e แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [Phillip Tecni 20 Transmission Electron Microscope (TEM)] ของอนุภาค ZCS1 และ ZCS2 ตามลำดับ จะเห็นว่าอนุภาคทั้งสองชนิดมีพื้นฐานค่อนข้างกลม พื้นผิวของอนุภาคเรียบ และไม่พบรูพรุนหรือช่องว่างในอนุภาค

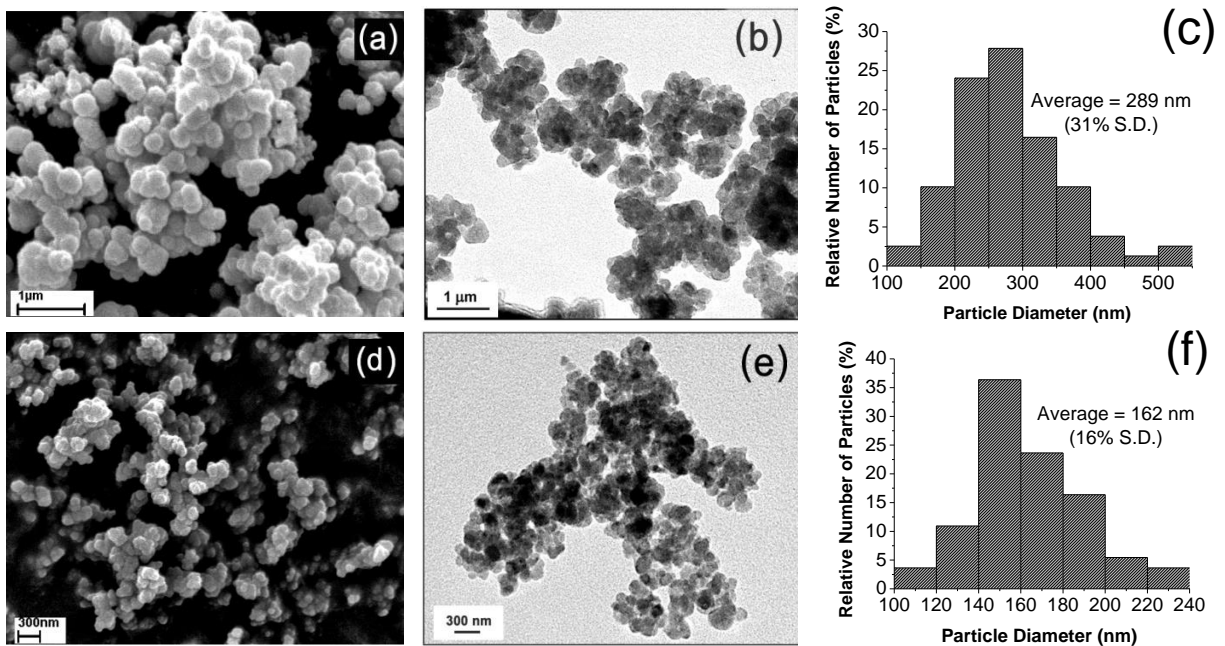


Figure 4 (a) SEM image of ZCS1. (b) TEM image of ZCS1. (c) Particle diameter distribution of ZCS1, (d) SEM image of ZCS2. (e) TEM image of ZCS2 and (f) Particle diameter distribution of ZCS2.

จากกราฟการกระจายของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่แสดงใน Figure 4c และ 4f พบว่าอนุภาค ZCS1 และ ZCS2 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 289 nm และ 162 nm ตามลำดับ อนุภาค ZCS1 จึงมีขนาดประมาณสองเท่าของอนุภาค ZCS2 และจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง จะได้ว่าอนุภาค ZCS1 (31% S.D.) มีการกระจายของขนาดอนุภาคในช่วงที่กว้างกว่าอนุภาค ZCS2 (16% S.D.) อย่างชัดเจน

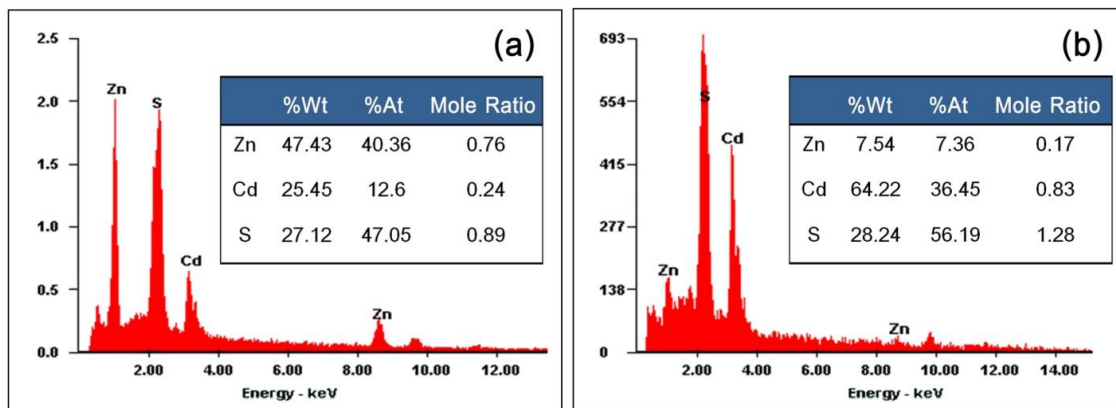


Figure 5 EDX spectra and chemical compositions of (a) ZCS1 and (b) ZCS2.

กล้อง SEM ซึ่งติดตั้ง X-ray detector สามารถวิเคราะห์สัดส่วนปริมาณของธาตุองค์ประกอบในอนุภาคได้ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy เมื่อพิจารณา EDX spectra ใน Figure 5a และ 5b จะพบพีคของธาตุองค์ประกอบที่เหมือนกันในอนุภาค ZCS ทั้งสองชนิด ได้แก่ พีคของ Zn (1.012 eV และ 8.630 eV), Cd (3.133 eV) และ S (2.307 eV) จากค่าร้อยละของจำนวนอะตอม (%At) จะได้สูตรเคมีของอนุภาค ZCS1 เป็น $Zn_{0.76}Cd_{0.24}S_{0.89}$ (สูตรที่คาดหวังตามทฤษฎีคือ $Zn_{0.8}Cd_{0.2}S$) และสูตรเคมีของอนุภาค ZCS2 เป็น $Zn_{0.17}Cd_{0.83}S_{1.28}$ (สูตรที่คาดหวังตามทฤษฎีคือ $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$) เนื่องจากสูตรเคมีที่วิเคราะห์ได้มีความคลาดเคลื่อนไปจากสูตรที่คาดหวังตามทฤษฎีเพียงเล็กน้อย จึงอาจกล่าวได้ว่าการกระตุ้นสารละลายด้วยรังสีไมโครเวฟเป็นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคที่มีประสิทธิภาพดี อนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ได้มีสัดส่วนโมลของ Zn^{2+} , Cd^{2+} และ S^{2-} เป็นไปตามที่ต้องการ

2. ผลการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV ที่มีอนุภาค ZCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Figure 6a แสดงความเข้มข้นของ MB ในสารละลายเมื่อระยะเวลาของการฉายรังสี UV มีค่าตั้งแต่ 0-120 นาที โดยความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB ที่ใช้ในการทดลอง = 12 mg L^{-1} , pH = 9 และปริมาณอนุภาค ZCS2 (ตัวเร่งปฏิกิริยา) = 0.1 g L^{-1} สังเกตว่าความเข้มข้นของ MB มีการลดลงในช่วง 60 นาทีแรก (ตั้งแต่ -60 ถึง 0 นาที) ประมาณ 30% เนื่องมาจากการดูดซับของ MB บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในที่มีมืด และในช่วง 120 นาทีถัดมา (ตั้งแต่ 0 ถึง 120 นาที) เป็นช่วงที่เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV ในกรณีของสารละลายที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การฉายรังสี UV ไม่ทำให้ความเข้มข้นของ MB เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัย Figure 6b แสดงตัวอย่างการฟิตข้อมูลการทดลองด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์

อันดับหนึ่ง โดยข้อมูลการทดลองมีความฟิตที่ดีกับแบบจำลอง ($R^2 = 0.9950$) Table 2 รายงานค่าคงที่อัตรา (k_{obs}) และ R^2 ที่ได้จากการฟิตข้อมูลการทดลองที่สภาวะต่าง ๆ ด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์ทั้งสามอันดับ เมื่อพิจารณาค่า R^2 และความเป็นเส้นตรงของกราฟที่ได้สรุปว่า ผลการทดลองที่สภาวะต่าง ๆ เกือบทุกสภาวะสอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งมากที่สุด ยกเว้นเพียงสภาวะเดียวที่ผลการทดลองสอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับศูนย์มากที่สุด ($R^2 = 0.9947$) นั่นคือที่ pH = 3 และมี ZCS2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

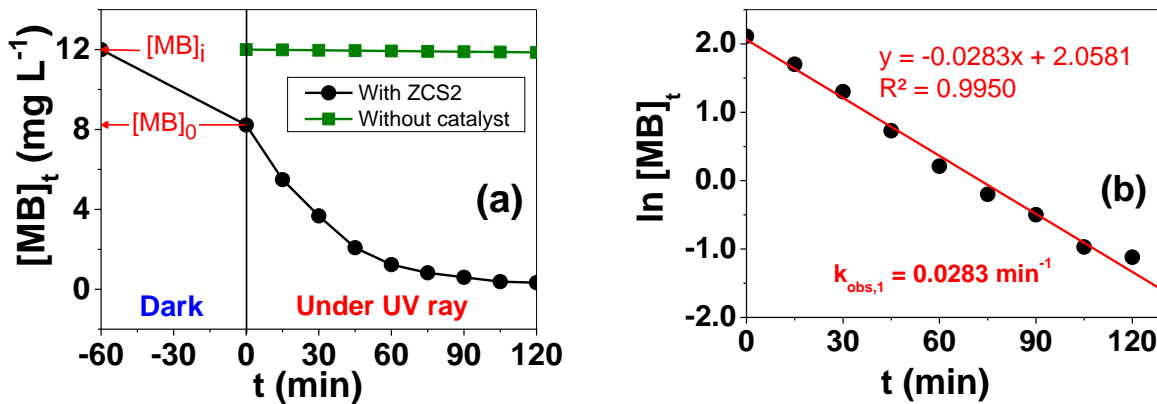


Figure 6 (a) Concentrations of MB plotted against UV irradiation time (t) for the solutions with ZCS2 ($0.1 g L^{-1}$) and without the catalyst [pH = 9 and the initial MB concentration = $12 mg L^{-1}$]. (b) Experimental data (points) that were fitted to the first-order kinetic model (straight line) [catalyst = ZCS2, pH = 9, the initial MB concentration = $12 mg L^{-1}$ and catalyst dose = $0.1 g L^{-1}$].

3. ประสิทธิภาพในการกำจัด MB และประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV

Figure 7 แสดงค่าร้อยละของการย่อยสลาย MB (%DEG) ที่ระยะเวลาของการฉายรังสี UV ตั้งแต่ 0-120 นาที สำหรับสารละลายที่มีอนุภาค ZCS1 [Figure 7(a)] และ ZCS2 [Figure 7(b)] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นว่า %DEG มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาของการฉายรังสี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะใช้ค่า %DEG และ %REM ที่ระยะเวลาของการฉายรังสีที่ยาวที่สุดที่ได้ทำการทดลองไว้ นั่นคือ 120 นาที เป็นเกณฑ์ในการประเมินประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Table 2 The values of k_{obs} and R^2 obtained from the curve fitting of experimental data with various kinetic models.

The catalyst dose was 0.1 g L^{-1} for all cases.

[MB] _i (mg L ⁻¹)	pH	Catalyst	Kinetic Model						Best-Fit Model Based on R ²
			Zero-Order		First-Order		Second-Order		
			$k_{obs,0}$ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	$k_{obs,1}$ (min ⁻¹)	R ²	$k_{obs,2}$ (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²	
8	6	ZCS1	0.0324	0.8692	0.0156	0.9889	0.0093	0.9654	first-order
		ZCS2	0.0437	0.9247	0.0240	0.9888	0.0207	0.8833	first-order
10	6	ZCS1	0.0466	0.9556	0.0154	0.9886	0.0063	0.8859	first-order
		ZCS2	0.0544	0.8839	0.0236	0.9912	0.0160	0.9025	first-order
12	3	ZCS1	0.0390	0.9679	0.0118	0.9899	0.0041	0.9217	first-order
		ZCS2	0.0400	0.9947	0.0110	0.9585	0.0034	0.8662	zero-order
	6	ZCS1	0.0542	0.9629	0.0154	0.9921	0.0067	0.8658	first-order
		ZCS2	0.0632	0.9306	0.0238	0.9920	0.0143	0.8413	first-order
	9	ZCS1	0.0500	0.9415	0.0212	0.9897	0.0131	0.8547	first-order
		ZCS2	0.0603	0.8125	0.0283	0.9950	0.0251	0.9041	first-order

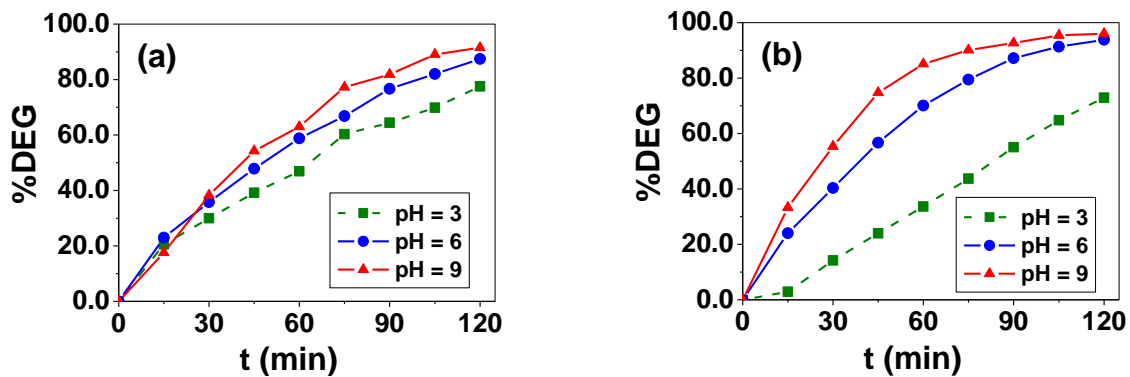


Figure 7 %DEG vs. UV irradiation time (t) for the MB solutions at pH between 3-9 with the catalyst:

(a) ZCS1 and (b) ZCS2 [the initial MB concentration = 12 mg L^{-1} and catalyst dose = 0.1 g L^{-1}].

Figure 8a และ 8b แสดงผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB ที่มีต่อ %REM (ตัวชี้วัดประสิทธิภาพในการกำจัด MB) และ %DEG (ตัวชี้วัดประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV) ตามลำดับ ที่สภาวะ pH = 6 ซึ่งเป็น pH ปกติของสารละลาย MB และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.1 g L^{-1} จะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นเริ่มต้น



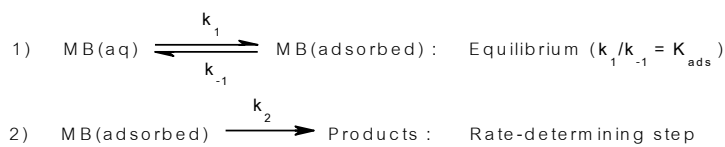
ของ MB ในช่วง 8-12 mg L⁻¹ ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัด MB และประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย โดย %REM และ %DEG มีค่าเพิ่มขึ้นไม่เกิน 1.4% และไม่เกิน 2.3% ตามลำดับ ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB เดียวกัน อนุภาค ZCS2 จะให้ค่า %DEG และ %REM สูงกว่าอนุภาค ZCS1 อย่างชัดเจน (ต่างกันเกิน 4%) ดังนั้นอนุภาค ZCS2 จึงมีประสิทธิภาพในการกำจัด MB และประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV สูงกว่าอนุภาค ZCS1 ค่อนข้างมาก

Figure 8c และ 8d แสดงผลกระทบของ pH ที่มีต่อ %REM และ %DEG ตามลำดับ ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 12 mg L⁻¹ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.1 g L⁻¹ จะเห็นว่า %REM และ %DEG มีค่าเพิ่มขึ้นตาม pH อย่างชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อ pH เพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 6 จะทำให้ %REM ของ ZCS1 และ ZCS2 มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 4% และ 10% ตามลำดับ ในขณะที่ %DEG ของอนุภาค ZCS1 และ ZCS2 จะเพิ่มขึ้นถึง 10% และ 20% ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการกำจัด MB และประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV ของอนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตาม pH ของสารละลาย งานวิจัยก่อนหน้าระบุว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ของอนุภาคสารกึ่งตัวนำหลายชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตาม pH ของสารละลายเช่นเดียวกัน (Soltani *et al.*, 2012; Sahoo *et al.*, 2012; Alkaykh *et al.*, 2020; Vasiljevic *et al.*, 2020)

วิจารณ์ผลการวิจัย

1. กฎอัตราของปฏิกิริยา และผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB และ pH ที่มีต่อจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียบกับ MB (ยกเว้นปฏิกิริยาที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS2 ที่สภาวะ pH = 3 จะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์เทียบกับ MB) สำหรับสาเหตุที่ปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งอาจเป็นเพราะปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไกทางจลนศาสตร์ที่มี 2 ขั้นตอนดังต่อไปนี้



โดยขั้นตอนที่ 1 คือการดูดซับของโมเลกุล MB บนตัวเร่งปฏิกิริยา (มีค่าคงที่สมดุลของการดูดซับเท่ากับ K_{ads}) และขั้นตอนที่ 2 คือการสลายตัวของโมเลกุล MB บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (มีค่าคงที่อัตราเท่ากับ k_2) ถ้าขั้นที่ 2 เป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step) อัตราของปฏิกิริยา (r) จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณ MB ที่ถูกดูดซับ ทำให้ได้กฎอัตราดังสมการ (Laidler *et al.*, 2003)

$$r = -\frac{d[\text{MB}]}{dt} = \frac{k_2 K_{\text{ads}} [\text{MB}]}{1 + K_{\text{ads}} [\text{MB}]} \quad (5)$$

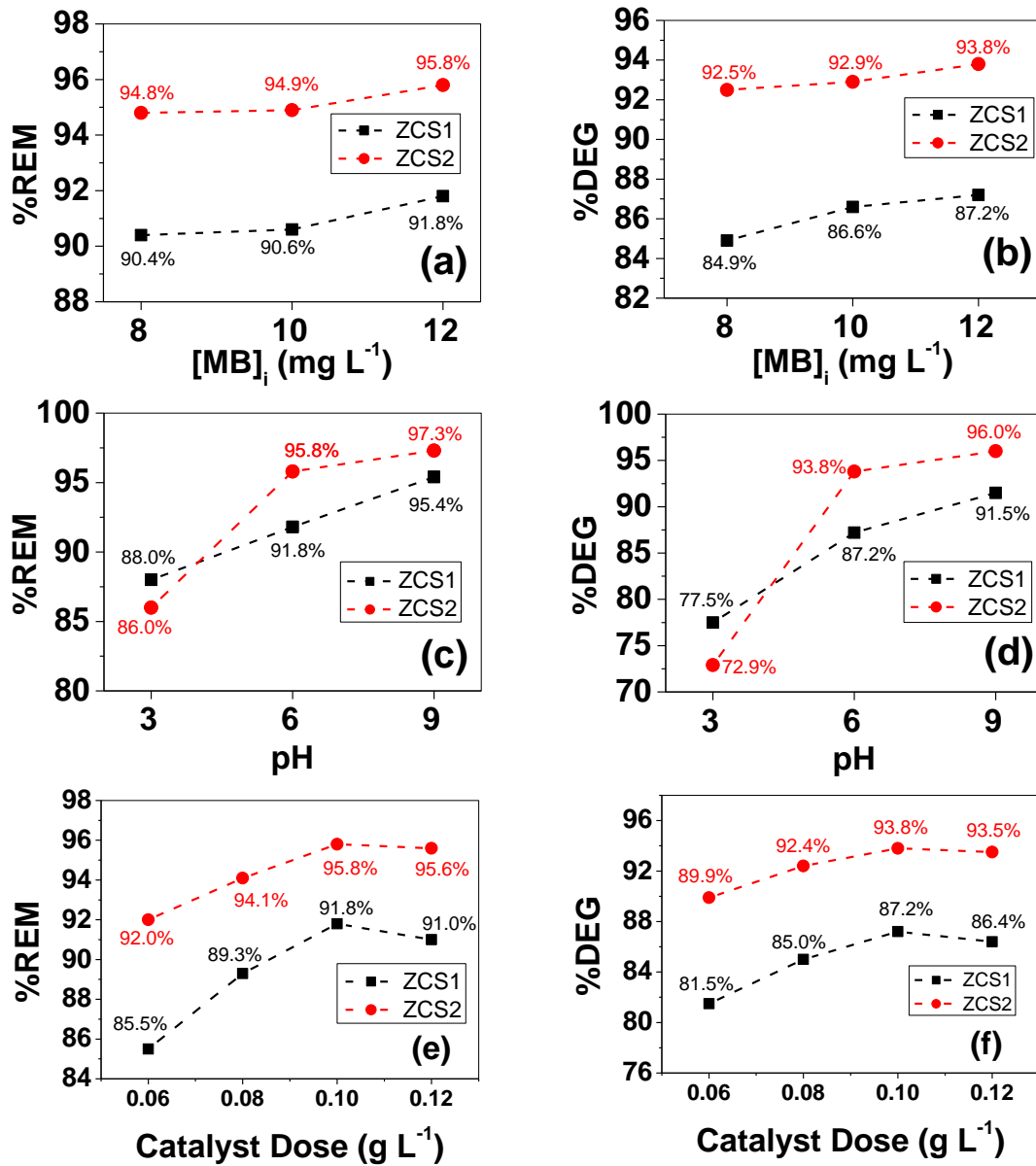


Figure 8 Effect of initial MB concentration on (a) %REM and (b) %DEG [the catalyst dose = 0.1 g L⁻¹ and pH = 6]; Effect of pH on (c) %REM and (d) %DEG [the initial MB concentration MB = 12 mg L⁻¹ and catalyst dose = 0.1 g L⁻¹]; Effect of catalyst dose on (e) %REM and (f) %DEG [the initial MB concentration MB = 12 mg L⁻¹ 0.2 and pH = 6]. Note: %REM and %DEG were evaluated at the UV irradiation time of 120 minutes.



ในสภาวะที่ $K_{ads}[MB] \ll 1$ กฎอัตราในสมการที่ 5 จะลดรูปกลายเป็นกฎอัตราอันดับหนึ่งดังสมการ

$$-\frac{d[MB]}{dt} \approx K_{ads} k_2 [MB] = k_{obs,1} [MB] \quad (6)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 6 ในช่วง $t = 0$ ถึง $t = t$ จะได้สมการเส้นตรงของแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่ง (Sahoo *et al.*, 2012)

$$\ln [MB]_t = \ln [MB]_0 - k_{obs,1} [MB] \quad (7)$$

อีกประเด็นหนึ่งที่น่าสนใจคือการพบว่าปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS2 มีอันดับเป็นศูนย์เทียบกับ MB ที่สภาวะ pH = 3 ก่อนหน้านั้น Vasiljevic และคณะใช้อนุภาคสารกึ่งตัวนำ Fe_2TiO_5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ภายใต้แสงอาทิตย์ และพบว่าข้อมูลการทดลองที่ pH ตั้งแต่ 7 - 9 สอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเป็นอย่างดี ด้วยค่า R^2 ตั้งแต่ 0.977 - 0.994 แต่การฟิตข้อมูลการทดลองที่ pH = 3 ด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งกลับให้ค่า R^2 เพียง 0.753 จึงมีความเป็นไปได้ที่ปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB บนอนุภาค Fe_2TiO_5 ที่ pH = 3 จะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์เทียบกับ MB อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าเสียดายที่ข้อมูลในงานวิจัยของ Vasiljevic และคณะถูกฟิตด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเพียงแบบจำลองเดียวเท่านั้น (Vasiljevic *et al.*, 2020) โดยปกติแล้วปฏิกิริยาอันดับศูนย์จะเกิดขึ้นในสภาวะที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการอิ่มตัว ทำให้การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำกัด อัตราของปฏิกิริยาจึงมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสีย้อมที่เป็นซับสเตรต (substrate) จากข้อมูลการทดลองพบว่าสัดส่วนของปริมาณ MB ที่ถูกดูดซับบนอนุภาค ZCS2 ในที่มีเป็นเวลา 60 นาที มีค่าประมาณ 31-32% ที่ pH = 6 และ 9 แต่กลับมีค่าสูงถึง 48% ที่ pH = 3 ผลลัพธ์ดังกล่าวบ่งชี้ว่าการดูดซับของ MB บนอนุภาค ZCS2 ที่ pH = 3 มีค่าคงที่สมดุล (K_{ads}) ที่สูงเป็นพิเศษ จากสมการที่ 5 ถ้า K_{ads} มีค่าสูงจนกระทั่ง $K_{ads}[MB] \gg 1$ กฎอัตราในสมการที่ 5 จะลดรูปกลายเป็นกฎอัตราอันดับศูนย์ดังสมการ

$$r \approx \frac{k_2 K_{ads} [MB]}{K_{ads} [MB]} = k_2 = k_{obs,0} \quad (8)$$

เมื่อพิจารณาค่า $k_{obs,1}$ ที่ pH = 6 ของอนุภาค ZCS ทั้งสองชนิด (Table 2) จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB ในช่วง 8-12 mg L⁻¹ ไม่ทำให้ค่า $k_{obs,1}$ เปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัย โดย $k_{obs,1}$ เฉลี่ยของ ZCS1 และ ZCS2 ที่ pH = 6 มีค่าเท่ากับ 0.0155 min⁻¹ (0.75% S.D.) และ 0.0238 min⁻¹ (0.84% S.D.) ตามลำดับ ผลลัพธ์ที่ได้บ่งชี้ว่าปฏิกิริยาที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS2 มีอัตราเร็วประมาณ 1.5 เท่าของปฏิกิริยาที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS1 ที่สภาวะ pH เดียวกัน ดังนั้นความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของอนุภาค ZCS2 จึงสูงกว่า ZCS1

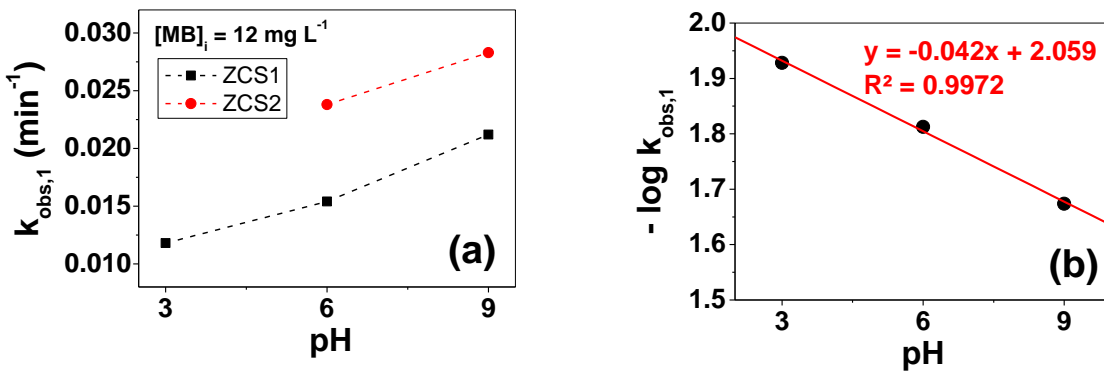


Figure 9 (a) $k_{obs,1}$ vs. pH for ZCS1 and ZCS2. (b) $-\log k_{obs,1}$ vs. pH for ZCS1

[the initial MB concentration MB = 12 mg L⁻¹ and catalyst dose = 0.1 g L⁻¹].

Figure 9(a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $k_{obs,1}$ กับ pH จะเห็นว่า $k_{obs,1}$ ของอนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตาม pH อย่างชัดเจน ดังนั้นความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นตามความเป็นเบสของสารละลาย อย่างไรก็ตามในกรณีของอนุภาค ZCS2 ซึ่งอันดับของปฏิกิริยาเป็นศูนย์ที่ pH = 3 เราจะเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ pH = 3 กับที่ pH ค่าอื่น ๆ โดยใช้อัตราของปฏิกิริยาตอนเริ่มต้นฉายรังสี UV (r_0) ค่า r_0 สำหรับอนุภาค ZCS2 ที่ pH = 6 และ 9 สามารถคำนวณได้จากกฎอัตราอันดับหนึ่ง

$$r_0 = k_{obs,1} [MB]_0 \quad (9)$$

ในขณะที่ค่า r_0 สำหรับอนุภาค ZCS2 ที่ pH = 3 จะเป็นไปตามกฎอัตราอันดับศูนย์

$$r_0 = k_{obs,0} = 0.0400 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (10)$$

จากผลการทดลองที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 12 mg L⁻¹ และตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ZCS2 พบว่าที่ pH = 6 มี $[MB]_0 = 8.17 \text{ mg L}^{-1}$ และ $k_{obs,1} = 0.0238 \text{ min}^{-1}$ และที่ pH = 9 มี $[MB]_0 = 8.22 \text{ mg L}^{-1}$ และ $k_{obs,1} = 0.0283 \text{ min}^{-1}$ ดังนั้นจากสมการที่ 9 จะได้ $r_{0, pH=6} = 0.194 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ และ $r_{0, pH=9} = 0.233 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ เมื่อเรียงลำดับค่า r_0 สำหรับอนุภาค ZCS2 ที่ pH ทั้งสามค่าจะได้ว่า $r_{0, pH=3} (0.0400 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}) < r_{0, pH=6} (0.194 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}) < r_{0, pH=9} (0.233 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$ ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS2 จะมีค่าเพิ่มขึ้นตาม pH ไม่ว่าจะอันดับของปฏิกิริยาเทียบกับ MB จะคงเดิมหรือเปลี่ยนไป

เนื่องจาก $k_{obs,1}$ มีค่าขึ้นกับ pH (นั่นคือขึ้นกับ $[H^+]$) ดังนั้นเราอาจเขียนความสัมพันธ์ของ $k_{obs,1}$ กับ $[H^+]$ ในรูปของ

$$k_{obs,1} = k_{app} [H^+]^n \quad (11)$$



เมื่อ k_{app} (apparent rate constant) เป็นค่าคงที่อัตราที่ไม่ขึ้นกับ $[H^+]$ และ n คืออันดับของปฏิกิริยาเทียบกับ H^+ เราสามารถแปลงสมการที่ 11 ให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$-\log k_{obs,1} = n \text{ pH} - \log k_{app} \quad (12)$$

จากสมการที่ 12 เมื่อพลอตกราฟระหว่าง pH (แกน x) กับ $-\log k_{obs,1}$ (แกน y) จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน = n และจุดตัดแกน y = $-\log k_{app}$ จาก Figure 9(b) พบว่ากราฟระหว่าง pH กับ $-\log k_{obs,1}$ สำหรับอนุภาค ZCS1 เป็นกราฟเส้นตรง ($R^2 = 0.9972$) สอดคล้องกับสมการที่ 12 โดยมี $n = -0.042$ และ $-\log k_{app} = 2.059$ (หรือ $k_{app} = 8.73 \times 10^{-3} \text{ M}^{0.042} \text{ min}^{-1}$) ดังนั้นกฎอัตราที่ขึ้นกับ $[MB]$ และ $[H^+]$ สำหรับอนุภาค ZCS1 ที่ pH ตั้งแต่ 3-9 เป็นดังสมการ

$$r = k_{app} [MB] [H^+]^{-0.042} \quad (13)$$

ในกรณีของอนุภาค ZCS2 อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับ H^+ (n) จะถูกคำนวณจากค่า $k_{obs,1}$ ที่ pH = 6 และ 9 โดยตรง (เนื่องจากการตัดค่า $k_{obs,0}$ ที่ pH = 3 ออกไปหนึ่งจุด) เมื่อแทนค่า $k_{obs,1}$ ที่ pH = 6 และ 9 ลงในสมการที่ 12 จะได้ความสัมพันธ์ $n = (1/3) \log (k_{obs,1 \text{ pH } 6} / k_{obs,1 \text{ pH } 9}) = (1/3) \log (0.0238 \text{ min}^{-1} / 0.0283 \text{ min}^{-1}) = -0.025$ จากค่า n ดังกล่าวจะได้ $-\log k_{app} = 1.773$ (หรือ $k_{app} = 1.69 \times 10^{-2} \text{ M}^{0.025} \text{ min}^{-1}$) ดังนั้นกฎอัตราที่ขึ้นกับ $[MB]$ และ $[H^+]$ สำหรับอนุภาค ZCS2 ที่ pH ตั้งแต่ 6-9 เป็นดังสมการ

$$r = k_{app} [MB] [H^+]^{-0.025} \quad (14)$$

การที่อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับ H^+ ที่ปรากฏในสมการที่ 13 และ 14 มีค่าเป็นลบบ่งชี้ว่า H^+ มีสมบัติเป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยา (inhibitor) ก่อนหน้านี้มีรายงานว่าการย่อยสลาย MB ที่เร่งด้วยอนุภาค TiO_2 มีอันดับของปฏิกิริยาเทียบกับ H^+ เป็นลบ (-0.080) เช่นกัน (Houas *et al.*, 2001) ทฤษฎีหนึ่งที่สามารถอธิบายสมบัติในการยับยั้งปฏิกิริยาของ H^+ มีใจความดังนี้ เมื่อสารละลายมีปริมาณ H^+ เพิ่มขึ้น ปริมาณ OH^- ย่อมลดลง ส่งผลให้ปริมาณ OH^- ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ OH^- (สมการที่ 1) ลดลงตามไปด้วย เนื่องจาก OH^- ซึ่งทำหน้าที่ย่อยสลาย MB มีปริมาณลดลง การย่อยสลาย MB จึงเกิดได้ช้าลง สำหรับการที่อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับ H^+ ไม่เป็นจำนวนเต็ม นั้น อาจมีสาเหตุมาจากการดูดซับแบบวิวิธภักดิ์ของ H^+ บนพื้นผิวของอนุภาค และ/หรือบทบาทที่ซับซ้อนอื่น ๆ ของ H^+ ที่มีต่อกลไกของการย่อยสลาย MB



Table 3 Comparison of the experimental results obtained in this work with some previous works.

	Catalyst	Catalyst Dose (g L ⁻¹)	Light Source	[MB] _i (mg L ⁻¹)	T (°C)	k _{obs,1} (x10 ⁻³ min ⁻¹)	%REM	%DEG
This work	ZCS	0.1	UV	10	27±1	15.4 (ZCS1)	90.6% (ZCS1)	86.6% (ZCS1)
			254 nm			23.6 (ZCS2)	94.9% (ZCS2)	92.9% (ZCS2)
			16 W			[pH = 6]	[120 min, pH = 6]	[120 min, pH = 6]
	ZnS	0.1	Visible	10	25	1.09	N/A	7%
			400-800 nm			[pH = 7]		[120 min, pH = 7]
			500 W					
Soltani <i>et al.</i> , 2012	CdS	0.1	Visible	10	25	2.98	N/A	33%
			400-800 nm			3.61	52% (pH = 7)	43%
			500 W			[pH = 7]	[120 min, pH = 7]	[120 min, pH = 7]
	ZnS-CdS mixture	0.1	Visible	10	25	3.61	43% (pH = 5)	
	[20%w/w ZnS + 80%w/w CdS]						52% (pH = 7)	43%
			400-800 nm			[pH = 7]	82% (pH = 10)	[120 min, pH = 7]
			500 W				[120 min]	
Chauhan <i>et al.</i> , 2013	Zn _{1-x} Fe _x S (x = 0.03-0.10)	1	UV	10	N/A	2.71 (x = 0.03)	N/A	30% (x = 0.03)
			365 nm			2.68 (x = 0.05)		29% (x = 0.05)
			125 W			2.60 (x = 0.10)		28% (x = 0.10)
						[pH = 6.5]	[120 min, pH = 6.5]	
Poormohammadi-Ahandani & Habibi-Yangjeh, 2011	Zn _{1-x} Cu _x S (x = 0.06-0.15)	0.4	Visible	8	25	2.14 (x = 0.06)	N/A	N/A
			400-800 nm			2.36 (x = 0.10)		N/A
			500 W			3.65 (x = 0.15)		N/A
						[pH = 6.5]		
Chauhan <i>et al.</i> , 2014	Zn _{1-x} Cu _x S (x = 0.03-0.10)	1	UV	10	N/A	2.38 (x = 0.03)	N/A	22% (x = 0.03)
			365 nm			2.31 (x = 0.05)		21% (x = 0.05)
			125 W			2.26 (x = 0.10)		20% (x = 0.10)
						[pH = 6.5]	[120 min, pH = 6.5]	
Wang <i>et al.</i> , 2016	Zn _{1-x} Co _x S (x = 0.04-0.46)	0.25	UV/Visible	20	N/A	N/A	N/A	78% (x = 0.04)
			320-780 nm					87% (x = 0.30)
								84% (x = 0.46)
							[80 min]	

2. การเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยก่อนหน้า

จากข้อมูลใน Table 3 งานวิจัยโดย Soltani และคณะ (Soltani *et al.*, 2012) พบว่าการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ ด้วยอนุภาค ZnS บริสุทธิ์, อนุภาค CdS บริสุทธิ์ และของผสมของอนุภาค ZnS (80%w/w) กับอนุภาค CdS (20%w/w) มีค่า k_{obs,1} (pH = 7) เท่ากับ 1.09 x 10⁻³ min⁻¹, 2.98 x 10⁻³ min⁻¹ และ 3.61 x 10⁻³ min⁻¹ ตามลำดับ สำหรับงานวิจัยนี้ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 10 mg L⁻¹ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.1 g L⁻¹ (เหมือนกับในงานวิจัยของ Soltani และคณะ) พบว่าอนุภาค ZCS1 และ ZCS2 มีค่า k_{obs,1} (pH = 6) เท่ากับ 0.0154 min⁻¹ และ 0.0236 min⁻¹ ตามลำดับ



จะเห็นว่าค่า $k_{obs,1}$ ในงานวิจัยนี้สูงกว่าในงานวิจัยของ Soltani และคณะหลายเท่า อนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดจึงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าอนุภาค ZnS และ CdS บริสุทธิ์ รวมทั้งของผสมของอนุภาค ZnS กับ CdS อย่างไรก็ตามอุณหภูมิและแหล่งกำเนิดแสงที่ต่างออกไปจากงานวิจัยก่อนหน้านี้อาจมีส่วนทำให้ค่า $k_{obs,1}$ สูงขึ้นได้ สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ด้วยอนุภาค ZnS ที่เจือด้วย Fe^{2+} ($Zn_{1-x}Fe_xS$) (Chauhan *et al.*, 2013) และ ZnS ที่เจือด้วย Cu^{2+} ($Zn_{1-x}Cu_xS$) (Poomohammadi-Ahandani & Habibi-Yangjeh, 2011; Chauhan *et al.*, 2014) ที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB ตั้งแต่ 8-10 mg L⁻¹ ภายใต้การฉายรังสี UV และแสงที่มองเห็นได้ มีค่า $k_{obs,1}$ (pH = 6.5) $\leq 4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ซึ่งต่ำกว่าค่าที่ได้จากอนุภาค ZCS ในงานวิจัยนี้มาก แม้ว่าปริมาณอนุภาคที่ใช้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้จะสูงถึง 0.4-1 g L⁻¹ (4-10 เท่าของปริมาณอนุภาคที่ใช้ในงานวิจัยนี้)

ภายใต้สภาวะของการทดลองที่เหมือนกับงานวิจัยนี้ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 10 mg L⁻¹ ปริมาณอนุภาค = 0.1 g L⁻¹ และระยะเวลาของการฉายแสง = 120 นาที พบว่าของผสมของอนุภาค ZnS กับ CdS มี %REM (5 \leq pH \leq 7) ตั้งแต่ 43% - 52% (Soltani *et al.*, 2012) ในขณะที่อนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดในงานวิจัยนี้มี %REM (pH = 6) > 90%

ในกรณีของ %DEG พบว่าอนุภาค ZnS, CdS และของผสมของ ZnS กับ CdS มี %DEG (pH = 7) \leq 43% (Soltani *et al.*, 2012) ส่วนอนุภาค ZnS ที่เจือด้วย Fe^{2+} และ Cu^{2+} มี %DEG (pH = 6) \leq 30% (Chauhan *et al.*, 2013; Chauhan *et al.*, 2014) ในขณะที่อนุภาค ZCS ในงานวิจัยนี้มี %DEG (pH = 6) > 90% โดยมีเพียงอนุภาค ZnS ที่เจือด้วย Co^{2+} ($Zn_{1-x}Co_xS$) ที่มี %DEG อยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้คือ 78% - 88% (Wang *et al.*, 2016)

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคสารกึ่งตัวนำซิงค์แคดเมียมซัลไฟด์ (zinc cadmium sulfide, ZCS) 2 ชนิด ได้แก่ $Zn_{0.8}Cd_{0.2}S$ (ZCS1) และ $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$ (ZCS2) ด้วยวิธีการฉายรังสีไมโครเวฟที่กำลังไฟ 70 W เป็นเวลา 20 นาที การฉายรังสีไมโครเวฟสามารถกระตุ้นให้อนุภาคก่อตัวขึ้นในสารละลายได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ อนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดแสดงสมบัติของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ในน้ำภายใต้สภาวะที่มีรังสี UV ความยาวคลื่น 254 nm และกำลังไฟ 16 W เป็นตัวกระตุ้น ในแง่ของจลนศาสตร์พบว่าปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียบกับ MB ที่ทุกสภาวะ (ยกเว้นที่สภาวะ pH = 3 ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาที่เร่งด้วยอนุภาค ZCS2 เป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์เทียบกับ MB) จากการทดลองพบว่าที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 12 mg L⁻¹ และปริมาณของอนุภาคในสารละลาย = 0.1 g L⁻¹ อัตราของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB (r) เป็นไปตามกฎอัตราที่มีรูปแบบดังนี้

$$r = k_{app} [MB] [H^+]^n$$

โดย $n = -0.042$ และ $k_{app} = 8.73 \times 10^{-3} \text{ M}^{0.042} \text{ min}^{-1}$ สำหรับอนุภาค ZCS1 ที่ pH ในช่วง 3 - 9

และ $n = -0.025$ และ $k_{app} = 1.69 \times 10^{-2} \text{ M}^{0.025} \text{ min}^{-1}$ สำหรับอนุภาค ZCS2 ที่ pH ในช่วง 6 - 9



ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการกำจัด MB ของอนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตาม pH อย่างชัดเจน ซึ่งเป็นผลสืบเนื่องมาจากการที่ H^+ ในสารละลายมีผลในการยับยั้งปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB

ในกรณีของอนุภาค ZCS2 ที่สภาวะ pH = 3 ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 12 mg L^{-1} และปริมาณของอนุภาคในสารละลาย = 0.1 g L^{-1} อัตราของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB จะเป็นไปตามกฎอัตราอันดับศูนย์ดังนี้

$$r = k_{\text{obs},0} = 0.0400 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

อนุภาค ZCS2 (อัตราส่วนโมลของ $Zn^{2+} : Cd^{2+} = 1 : 4$) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม MB สูงกว่าอนุภาค ZCS1 (อัตราส่วนโมลของ $Zn^{2+} : Cd^{2+} = 4 : 1$) สภาวะของการทดลองที่เหมาะสมในการกำจัด MB ในน้ำด้วยอนุภาค ZCS สำหรับงานวิจัยนี้ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB = 12 mg L^{-1} , pH = 9 และปริมาณอนุภาค = 0.1 g L^{-1} โดยสภาวะดังกล่าวจะให้ทั้งค่าคงที่อัตราของการย่อยสลาย MB สูงสุด [$k_{\text{obs},1}(\text{ZCS1}) = 0.0212 \text{ min}^{-1}$ และ $k_{\text{obs},1}(\text{ZCS2}) = 0.0283 \text{ min}^{-1}$] ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ภายใต้การฉายรังสี UV สูงสุด [%DEG (ZCS1) = 91.5% และ %DEG (ZCS2) = 96.0% ที่ระยะเวลาของการฉายรังสี UV เท่ากับ 120 นาที] และประสิทธิภาพในการกำจัด MB สูงสุด [%REM (ZCS1) = 95.4% และ %REM (ZCS2) = 97.3% ที่ระยะเวลาของการฉายรังสี UV เท่ากับ 120 นาที] เมื่อพิจารณาทั้งในแง่ของประสิทธิภาพและอัตราเร็วของการย่อยสลายสีย้อม อนุภาค ZCS ทั้งสองชนิดมีสมบัติของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีเยี่ยม โดยมีค่า %DEG, %REM และค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ที่สูงกว่าอนุภาคสารกึ่งตัวนำหลายชนิดที่มีพื้นฐานมาจาก ZnS และ CdS ในงานวิจัยก่อนหน้า

เอกสารอ้างอิง

- Alkaykh, S., Mbarek, A., & Ali-Shattle, E. E. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by $MnTiO_3$ nanoparticles under sunlight irradiation. *Heliyon*, 6(4), e03663(1-6).
- Balcha, A., Yadav, O. P., & Dey, T. (2016). Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 25485-25493.
- Chauhan, R., Kumar, A., & Chaudhary, R.P. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue with Fe-doped ZnS nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 250-256.
- Chauhan, R., Kumar, A., & Chaudhary, R. P. (2014). Photocatalytic degradation of methylene blue with Cu-doped ZnS nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 145, 6-12.



- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145–157.
- Laidler, K. J., Meiser, J. H., & Sanctuary, B. C. (2003). *Physical Chemistry*. (4th ed.). Boston: Houghton Mifflin.
- Poormohammadi-Ahandani, Z. & Habibi-Yangjeh, A. (2011). Microwave-assisted preparation of $Zn_{1-x}Cu_xS$ nanoparticles by a fast, green, and template-free method and photocatalytic activity. *Desalination*, 271(1-3), 273-278.
- Sahoo, C., Gupta, A. K., & Sasidharan Pillai, I. M. (2012). Photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution using silver ion-doped TiO_2 and its application to the degradation of real textile wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(10), 1428–1438.
- Sen, S., Das, C., Ghosh, N.N., Baildya, N., Bhattacharya, S., Khan, M.A., Sillanpää, M., & Biswas, G. (2022). Is degradation of dyes even possible without using photocatalysts ? - a detailed comparative study. *RSC Advances*, 12, 34335–34345.
- Soltani, N., Saion, E., Hussein, M. Z., Erfani, M., Abedini, A., Bahmanrokh, G., Navasery, M., & Vaziri, P. (2012). Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(12), 12242-12258.
- Vasic, M.B., Randjelovic, M.S., Momcilovic, M.Z., Matovic, B.Z., & Zarubica, A.R. (2016). Degradation of crystal violet over heterogeneous TiO_2 -based catalysts: the effect of process parameters. *Processing and Application of Ceramics*. 10(3), 189-198.
- Vasiljevic, Z. Z., Dojcinovic, M. P., Vujancevic, J. D., Jankovic-Castvan, I., Ognjanovic, M., Tadic, N. B., Stojadinovic, S., Brankovic, G. O., & Nikolic, M. V. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method. *Royal Society Open Science*, 7(9), 200708(1-14).



Wang, R. , Liang, H. , Hong, J. , & Wang, Z. (2016). Hydrothermal synthesis of cobalt-doped ZnS for efficient photodegradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 325, 62-67.