

การสลายสีย้อม Patent Blue V ด้วยการเร่งปฏิกิริยาดำแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนไททาเนียมไดออกไซด์

Photocatalytic degradation of Patent Blue V dye using Iron (Fe) supported titanium dioxide

เอกรัตน์ วงษ์แก้ว^{1*} นลินนิภา แก้ววงศ์เครือ¹ และ พัทปิยา ไสประดิษฐ์¹
Akkarat Wongkaew^{1*}, Nalinnipa Kaewwongkruea¹ and Patpiya Sopradit¹

บทคัดย่อ

น้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารที่ปนเปื้อนสี Patent Blue V จำเป็นต้องได้รับการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม เนื่องจากอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสภาพแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต งานวิจัยนี้ศึกษาการกำจัดสี Patent Blue V ด้วยการเร่งปฏิกิริยาดำแสง (photocatalytic reaction) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมด้วยวิธีอิมเพรเกนชันแบบแห้งในรูปแบบต่าง ๆ บนไททาเนียมไดออกไซด์ การทดสอบแสดงให้เห็นว่ามีการดูดซับสีด้วยแรงดึงดูดเชิงไฟฟ้าสถิตของ TiO_2 เพียงร้อยละ 10 ของความเข้มข้นเริ่มต้น ในการทดสอบการย่อยสลายสีด้วยการเร่งปฏิกิริยาดำแสง 4 ตัวอย่าง ได้แก่ $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ และ TiO_2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี 2 ชั่วโมงก่อนทดสอบการย่อยสลายสี และสภาวะที่ใช้ในการทดสอบคือ ที่ความเข้มข้นสี 1.201×10^{-5} โมลต่อลิตร ค่าความเป็นกรด-ด่าง 4.40 อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ 25 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัมต่อลิตร ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสี โดยสามารถกำจัดสีได้ร้อยละ 75 ของความเข้มข้นเริ่มต้นในเวลา 10 นาที การวิเคราะห์จลนศาสตร์ปฏิกิริยาดำแสงแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสีส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ rate law ด้วยวิธีอัตราเร็วเริ่มต้น พบว่าได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีค่าอันดับปฏิกิริยาเท่ากับ 1.0 และค่าคงที่ปฏิกิริยา 0.0473 นาที⁻¹

คำสำคัญ: การเร่งปฏิกิริยาดำแสง แสงยูวี Patent Blue V เฟอริกไอออน ไททาเนียมไดออกไซด์

Abstract

Effluents from the food industry contaminated with Patent Blue V dye require treatment before being discharged into the environment, as this dye may pose a threat to both the environment and living organisms. This research investigates the removal of Patent Blue V using photocatalysis, specifically with iron-based catalysts supported on titanium dioxide (TiO_2). Electrostatic adsorption of Patent Blue V dye solution on TiO_2 was conducted and the results showed that only 10% of dye was adsorbed on TiO_2 . In this work, the catalysts were prepared by dry impregnation and activated under UV light for 2 hours prior to conducting the dye degradation tests. Four samples were tested: $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$, and TiO_2 at a dye concentration of 1.201×10^{-5} M, pH 4.40, 25°C , and a catalyst dosage of 3 g/L in 160 cm³ of dye solution. The results showed that the $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$ catalyst exhibited the highest efficiency in dye removal, achieving 75% degradation of the initial concentration within 10 minutes. Kinetic analysis revealed that dye concentration influences the reaction rate, and rate law analysis using the initial rate method yielded a linear graph with a reaction order of 1.0 and a rate constant of 0.0473 min^{-1} .

Keywords: photocatalysis, UV light, Patent Blue V dye, Ferric ion, TiO_2 .

¹ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

¹ Faculty of Engineering, Burapha University

* Corresponding author. E-mail: akkarat@eng.buu.ac.th

บทนำ

Patent Blue V หรือ Brilliant Blue FCF หรือ Food Blue 5 เป็นสีสังเคราะห์ถูกนำมาใช้ในภาคอุตสาหกรรมหลายประเภท ได้แก่ อุตสาหกรรมการผลิตสิ่งทอ อุตสาหกรรมเครื่องหนัง อุตสาหกรรมอาหารโดยเฉพาะลูกอมและเครื่องดื่ม อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในด้านทางการแพทย์เพื่อหาตำแหน่งของต่อมน้ำเหลืองกลุ่มแรกที่เซลล์มะเร็งจะแพร่กระจายไป (sentinel lymph node mapping) (Olivier et al., 2021) และการตรวจสอบการรั่วของน้ำเหลืองจากท่อน้ำเหลืองบริเวณทรวงอก (Suzuki et al., 2022) อย่างไรก็ตามการใช้ Patent Blue V ต้องมีความระมัดระวัง เนื่องจากการได้รับปริมาณมากจะทำให้เกิดภาวะหัวใจเต้นผิดจังหวะและความไม่เสถียรของการไหลเวียนโลหิต สำหรับผู้ใช้งานบางคนอาจเกิดอาการแพ้ในระดับปานกลางถึงระดับสูงซึ่งอาจรุนแรงถึงชีวิต (Wu, 2021) ดังนั้นน้ำทิ้งจากภาคอุตสาหกรรมที่ปนเปื้อน Patent Blue V ควรได้รับการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ

การบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยสีสังเคราะห์ สามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การย่อยสลายทางกระบวนการชีววิทยา (Das et al., 2021) มีข้อเสียคือใช้เวลานานในการบำบัด จุลินทรีย์สามารถย่อยสลายสีบางชนิดได้เท่านั้น และต้องควบคุมสภาวะการทำงาน เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิ เป็นต้น ทำให้ไม่สะดวกต่อการใช้งานบางประเภท การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Mcyotto et al., 2020) มีข้อเสียคือสารเคมีที่ใช้ในการก่อตะกอนจะเป็นพวกอลูมิเนียมซัลเฟต หรือเฟอริกคลอไรด์ ซึ่งเป็นการเพิ่มสารปนเปื้อนให้กับของเสีย นอกจากนี้ในการใช้งานต้องมีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของสารเพื่อให้เกิดการก่อตะกอนในปริมาณมาก และสีบางชนิดไม่สามารถทำให้ตกตะกอนได้ การใช้โอโซน (Lanzetta et al., 2023) เป็นวิธีการที่ต้องใช้พลังงานจำนวนมากในการผลิตโอโซน โอโซนจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสี ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นพวกอัลดีไฮด์และสารประกอบอินทรีย์อื่น ๆ ที่มีความเป็นพิษ ดังนั้นต้องนำสารละลายที่ได้ไปผ่านกระบวนการบำบัดเพิ่มเติมต่อไป ซึ่งวิธีการใช้โอโซนจะมีราคาแพงเมื่อเทียบกับวิธีการอื่น ในปัจจุบันวิธีที่ได้รับความนิยมมากในการกำจัดสีย้อมคือการใช้ตัวดูดซับ (Nithettham et al., 2015; Soltani et al., 2021) วิธีการนี้ทำได้ง่าย ซึ่งเป็นการใช้ตัวดูดซับมาดูดซับสีออกไปจากน้ำเสีย โดยวิธีการนี้จะต้องมีกระบวนการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ (regeneration) จึงต้องมีการจัดการสีที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ ส่งผลให้ต้นทุนในการบำบัดสีสูงขึ้น

นอกจากวิธีดังกล่าวแล้วยังมีการบำบัดสีย้อมสังเคราะห์น้ำเสียด้วยวิธีการอื่น ๆ เช่น การใช้ปฏิกิริยาเฟนตัน (fenton process) วิธีการนี้จะใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และไอออนของเหล็ก (Fe^{2+} หรือ Fe^{3+}) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า Fenton's reagent มีหน้าที่สร้างไฮดรอกซิลแรดิคัล ($\bullet OH$, Hydroxyl free radical) ภายใต้สภาวะความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม โดยสีย้อมจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดการสลายตัวเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่ำ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยวิธีนี้มีข้อจำกัด 2 เรื่อง ได้แก่ สภาวะที่ใช้เพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง ต้องควบคุมสารละลายให้มีค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ระหว่าง 2-4 เป็นช่วงดำเนินงานที่แคบ และต้องใช้ Fe^{2+} หรือ Fe^{3+} ในปริมาณมากพอ ดังนั้นหลังปฏิกิริยาจะต้องมีกระบวนการแยกเหล็กไอออนส่วนเกินออกจากสารละลาย (Azimi & Shirini, 2021) จึงมีการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของแข็งเพื่อแก้ไขปัญหาการกำจัดไอออนส่วนเกิน ทำให้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายหลังการบำบัดได้ง่าย Ramirez et al., (2007) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยเหล็กร้อยละ 7 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนร่วมกับ H_2O_2 เพื่อกำจัด Azo-dye orange II ผ่านปฏิกิริยาเฟนตัน พบว่า Azo-dye orange II สลายตัวถึงร้อยละ 90 นอกจากคาร์บอนแล้วยังมีการนำซีโอไลต์มาทำเป็นตัวรองรับโดย Idel-Aouad et al., (2011) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe^{2+} บนซีโอไลต์ชนิด Y (Y-zeolite) ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน เพื่อกำจัด Azo dye C.I. acid red 14 ผ่านปฏิกิริยาเฟนตัน โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย อุณหภูมิ ความเข้มข้นของ H_2O_2 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่ความเข้มข้นของสีย้อม 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 8.70 มิลลิโมลาร์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 กรัมต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง 5.96 อุณหภูมิ

80 องศาเซลเซียส สามารถกำจัดสีได้ร้อยละ 99.30 ในเวลา 6 นาที และสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยการกรองซึ่งเป็นข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แยกออกมา สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จึงทำให้โลหะออกไซด์หลายชนิดได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายสี เช่น ซิลิกา ถ่านกัมมันต์ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นต้น โดย TiO_2 เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติการเร่งเชิงแสง (photocatalytic material) เมื่อนำ TiO_2 ไปกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลต จะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole) ส่งผลให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล ($\bullet\text{OH}$) และซูเปอร์ออกซิเจน (O_2^-) ที่เป็นสารตัวกลางที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เมื่อโมเลกุลสีสังเคราะห์ดูดซับลงบนพื้นผิว TiO_2 ที่ถูกกระตุ้น จะส่งผลให้สีสังเคราะห์เกิดการสลายตัวเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ (Tichapondwa et al., 2020; Rusinque et al., 2021) และ Saquib et al., (2008) ได้ทดลองกำจัดสี Patent blue V ด้วย TiO_2 พบว่าสีชนิดนี้มีความเสถียรในปฏิกิริยาการสลายสีต้องมีการใช้ร่วมกับตัวรับอิเล็กตรอนอื่นได้แก่ H_2O_2 และ KBrO_3 โดยความสามารถในการกำจัดสีขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย และระบุว่าค่าความเป็นกรด-ด่าง 4.40 เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสี Patent Blue V ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ TiO_2 สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้ด้วยการเติมโลหะโนเบิล เช่น Pt, Au, Pd เป็นต้น โลหะโนเบิลจะช่วยยับยั้งการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้มีสารตัวกลางที่ว่องไวมากพอที่จะสลายสี ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Vaiano et al., 2016) ทั้งนี้การใช้โลหะโนเบิลร่วมกับ TiO_2 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับขนาดของ TiO_2 , ปริมาณโลหะ การกระจายตัวของโลหะบน TiO_2 โดยที่โลหะโนเบิลที่มีขนาดผลึกระดับนาโนเมตร จะเพิ่มประสิทธิภาพ TiO_2 ให้สามารถเร่งปฏิกิริยากำจัดสีได้ดีขึ้น (Sescu et al., 2021)

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลถึงการกระจายตัวของอนุภาคโลหะ โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการอิมเพกเนชันแบบแห้ง (dry impregnation) เป็นวิธีที่มีเตรียมได้ง่ายและมีราคาถูก ซึ่งนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เหมาะกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเริ่มจากนำเกลือของโลหะ เช่น H_2PtCl_6 , PdCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นต้น ละลายน้ำและใช้ออกไซด์เป็นตัวรองรับ เติมสารละลายโลหะลงไปในรูพรุนของตัวรองรับและคนไปเรื่อย ๆ จนเปียกพอดี โดยใช้ไฮโดรเจนหรือออกซิเจนเพื่อกำจัดลิแกนด์ (Zhu et al., 2013) สารละลายโลหะดูดซับลงบนตัวรองรับด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต ซึ่งการกระจายตัวจะขึ้นอยู่กับประจุของสารละลายและประจุบนพื้นผิว วิธีการนี้มีข้อดีคือใช้ปริมาณตัวทำละลายน้อย และสามารถควบคุมปริมาณการเติมโลหะบนตัวรองรับได้ดี รวมถึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวอย่างดีบนตัวรองรับ (Munnik et al., 2015)

จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่าการสลายสีสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของแข็งโดยเฉพาะการใช้ TiO_2 ร่วมกับโลหะชนิดอื่นช่วยส่งเสริมความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 ถึงแม้จะมีการใช้ Pt และ Au ร่วมกับ TiO_2 ในการสลายสี Patent Blue V แต่ทั้ง Pt และ Au มีราคาสูงมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะใช้เหล็ก (Fe) ในรูปแบบต่าง ๆ ร่วมกับ TiO_2 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัด Patent Blue V โดยใช้วิธีอิมเพกเนชันแบบแห้งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยา (rate law) ด้วยวิธีความเข้มข้นเริ่มต้น (initial concentration method)

วิธีการศึกษา

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide), เหล็ก (III) ไนเตรต (iron (III) nitrate), Patent Blue V sodium, น้ำปราศจากไอออน (deionized water) ใช้วิธีการอิมเพกเนชันแบบแห้ง โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 4 แบบ ได้แก่ $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ TiO_2 กำหนดให้ปริมาณเหล็กคงที่ร้อยละ 4

โดยน้ำหนัก วิธีการอิมเพกเนชันแบบแห้งเตรียมได้ดังนี้ ซึ่งตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 3 กรัม หาปริมาณน้ำที่ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์เปียกพอดี จากนั้นซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์ตามปริมาณที่ศึกษาและหลักในเตรตตามน้ำหนักที่คำนวณได้ นำหลักในเตรตละลายน้ำในปริมาณที่ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์เปียกพอดี แล้วเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายหลักในเตรตผสมสารละลายและของแข็งให้เป็นเนื้อเดียวกัน นำของแข็งที่ได้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นเป็นเวลา 10 ชั่วโมง บดของแข็งที่ผ่านการอบให้ละเอียดและร่อนด้วยตะแกรงขนาด 80-100 เมช จะได้เป็น $4\%Fe(OH)_3/TiO_2$ เก็บของแข็งที่ได้ 1 กรัม ลงในขวดบรรจุสาร จากนั้นของแข็งอีก 2 กรัม ที่เหลือจะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้ของแข็งในรูป $4\%Fe_2O_3/TiO_2$ เก็บของแข็งที่ได้ 1 กรัม ไว้ในขวดบรรจุสารของแข็งที่เหลืออีก 1 กรัม จะถูกนำไปรีดิวซ์ด้วยแก๊สผสมที่ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 30 โดยปริมาตรและแก๊สฮีเลียมร้อยละ 70 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้หลักบนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ ($4.0\%Fe/TiO_2$)

2. วิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสีย้อมในน้ำสีสังเคราะห์ ทำการทดลองโดยเริ่มจากการเตรียมน้ำสีสังเคราะห์จาก Patent Blue V ที่ความเข้มข้น 1.201×10^{-5} โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเท่ากับ 4.40 อุณหภูมิในการทดลอง 25 องศาเซลเซียส นำสารละลายไปวิเคราะห์ความเข้มข้นด้วยเครื่องยูวีสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ โดยการวัดค่าดูดกลืนแสงของสี Patent Blue V ที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 300-500 นาโนเมตร (Vaiano et al., 2016) และพบว่าที่ 410 นาโนเมตรเป็นตำแหน่งที่การดูดกลืนแสงสูงสุด บันทึกเป็นความเข้มข้นที่เวลาเริ่มต้น ($t=0$) ในการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 3 กรัมต่อลิตร ก่อนทำการทดลองตั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทิ้งไว้ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกระตุ้นพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อครบ 2 ชั่วโมงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ใส่ลงในสารละลายสี กวนสารละลายตลอดเวลาภายใต้แสงยูวี เก็บตัวอย่างน้ำสีที่เวลา 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45 และ 60 นาที ตามลำดับ วัดความเข้มข้นของสีและบันทึกผลการทดลอง

ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสีในน้ำสีสังเคราะห์ด้วยเครื่องยูวีสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ จะต้องทำการพลาสอบเทียบ (calibration curve) ในการทดลองนี้ดำเนินการที่ความเข้มข้น 0 , 8.60×10^{-6} , 1.20×10^{-5} และ 2×10^{-5} โมลต่อลิตรตามลำดับ

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) รุ่น Bruker : Phaser D2 ซึ่งสามารถคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยของโลหะและโลหะออกไซด์ด้วยสมการ Scherrer ในการวิเคราะห์จะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 มิลลิกรัม วัดด้วยมุม 5 ถึง 85 องศา ใช้กระแสไฟฟ้า 40 แอมแปร์

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถในการกำจัด Patent Blue V ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาหลักบน TiO_2 โดยหลักจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันตามวิธีการเตรียม กำหนดให้ปริมาณหลักคงที่ที่ร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองและการอภิปรายผลแสดงตามลำดับ ดังนี้

1. สีและลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดง ดัง (Figure 1)

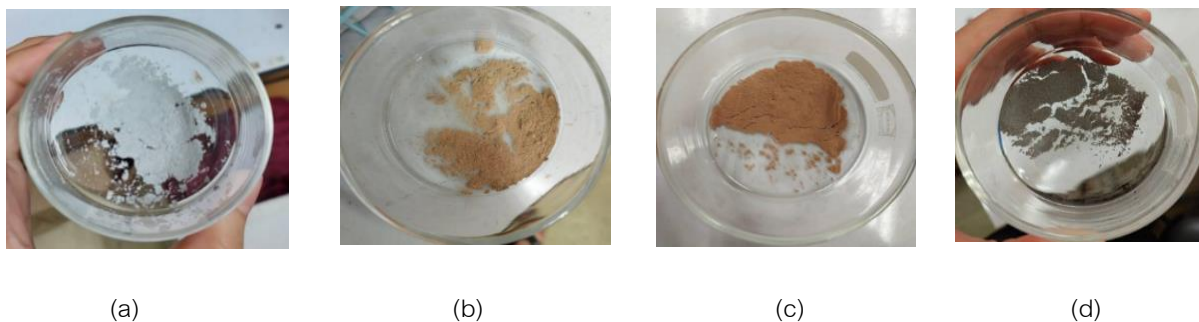


Figure 1 Catalysts appearances in different forms: (a) TiO_2 , (b) $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$, (c) $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, and (d) $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$.

จาก (Figure 1a) คือตัวรองรับ TiO_2 เมื่อนำเหล็ก (III) ในเตรต ละลายน้ำแล้วอิมเพกลงบน TiO_2 จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้น จะได้เป็น $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$ ดังแสดงใน (Figure 1b) นำสารใน (Figure 1b) ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะได้ของแข็ง $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ดัง (Figure 1c) นำ $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ไปรีดิวซ์ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ ดัง (Figure 1d) จะเห็นได้ว่าสีของสารที่ได้หลังจากการทดลองในสภาวะที่ต่างกันจะเปลี่ยนไป แสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเหล็กตามสภาวะที่กำหนด

2. โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ตัวอย่าง ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างหลักด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าลักษณะรูปแบบ XRD ของ $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ เหมือนกัน ดังนั้นจะรายงานผลเฉพาะรูปแบบ XRD ของ $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ และ TiO_2 ผลการวิเคราะห์แสดงดัง (Figure 2)

จาก (Figure 2) แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (Figure 2a) และ $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ (Figure 2b) จะเห็นได้ว่ารูปแบบ XRD ของสารตัวอย่างทั้งสองมีความคล้ายคลึงกันคือ พีคที่สังเกตเห็นในรูปตรงกับพีคมาตรฐาน TiO_2 เฟสอนาเทส (Figure 2d) และไม่พบพีคที่ตำแหน่งของ Fe (Figure 2c) หรือ Fe_2O_3 (Figure 2e) ในรูป (Figure 2b) ทั้งนี้อาจเกิดจาก Fe มีการกระจายอย่างดีบน TiO_2 ทำให้ขนาดผลึกมีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร จึงไม่สามารถเห็นพีคที่ตรงกับ Fe ในรูปแบบต่าง ๆ ได้ (Pongwan et al., 2012) อย่างไรก็ตาม Jozwiak et al., (2007) พบว่าภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เหล็กออกไซด์ (Hemetite, Fe_2O_3) สามารถเปลี่ยนเป็น Fe ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 380 องศาเซลเซียส ซึ่งในงานวิจัยนี้เหล็กออกไซด์ถูกรีดิวซ์ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาใน (Figure 1d) น่าจะอยู่ในรูปแบบ Fe/TiO_2

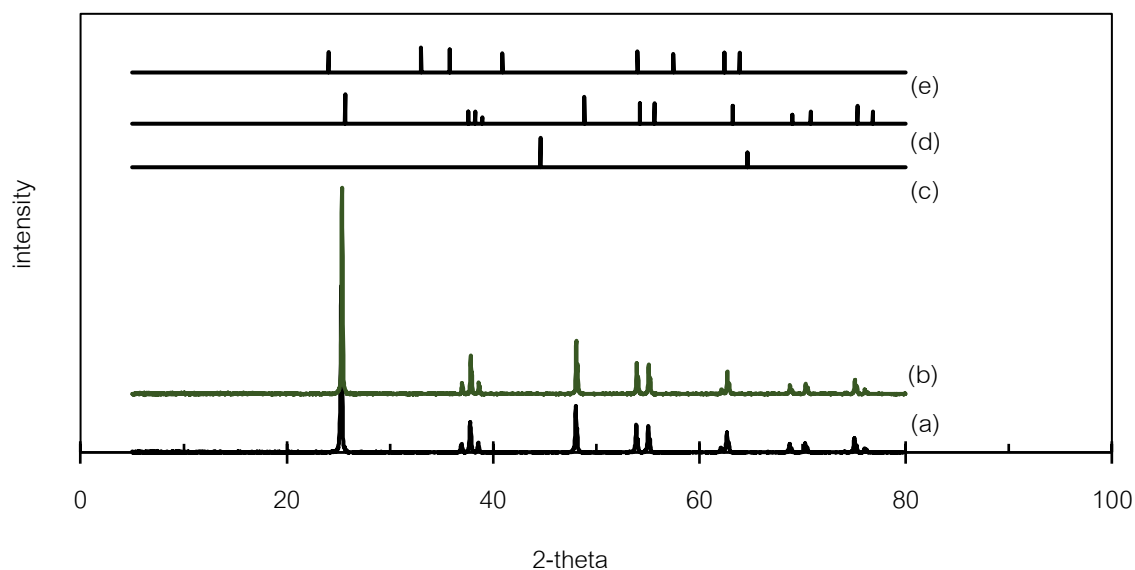


Figure 2 XRD patterns of: (a) TiO_2 , (b) $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$, (c) Standard XRD pattern of Fe, (d) Standard XRD pattern of TiO_2 anatase phase, and (e) Standard XRD pattern of Fe_2O_3 .

3. การทดสอบการดูดซับสี Patent blue V บน TiO_2

TiO_2 เป็นออกไซด์โลหะที่มีคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการทดสอบความสามารถในการดูดซับสีของ TiO_2 เพื่อเป็นแนวทางในการพิจารณาผลการกำจัดสีเป็นเชิงกายภาพหรือเชิงเคมี ทำได้โดยการนำ TiO_2 ไปไว้ในห้องมืดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อปรับสภาพพื้นผิวให้อยู่ในสภาวะเฉื่อย จากนั้นนำไปทดสอบการดูดซับด้วยแสงทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic adsorption) ในสารละลาย Patent Blue V ความเข้มข้น 1.201×10^{-5} โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปรับค่าความเป็นกรด ต่าง เท่ากับ 4.40 การทดลองนี้ดำเนินการในห้องมืดเพื่อหลีกเลี่ยงการถูกกระตุ้นด้วยแสง ผลการทดลองแสดงดัง (Figure 3)

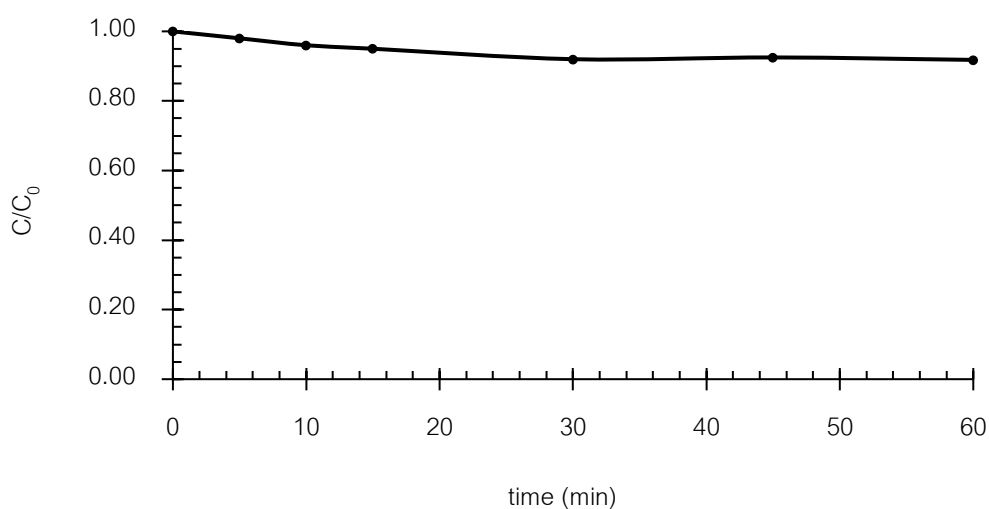


Figure 3 Concentration of Patent Blue V adsorbed on TiO_2 as a function of time.

ผลการทดสอบการดูดซับ Patent Blue V ในน้ำสีสังเคราะห์ด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ จาก (Figure 3) พบว่าความเข้มข้นของสีมีการลดลงอย่างช้าในช่วงเวลา 60 นาที แสดงว่ามีการดูดซับเชิงกายภาพเกิดขึ้น เมื่อพิจารณาจากค่า point of zero charge (PZC) ของไททาเนียมไดออกไซด์ ดัง (Figure 4)

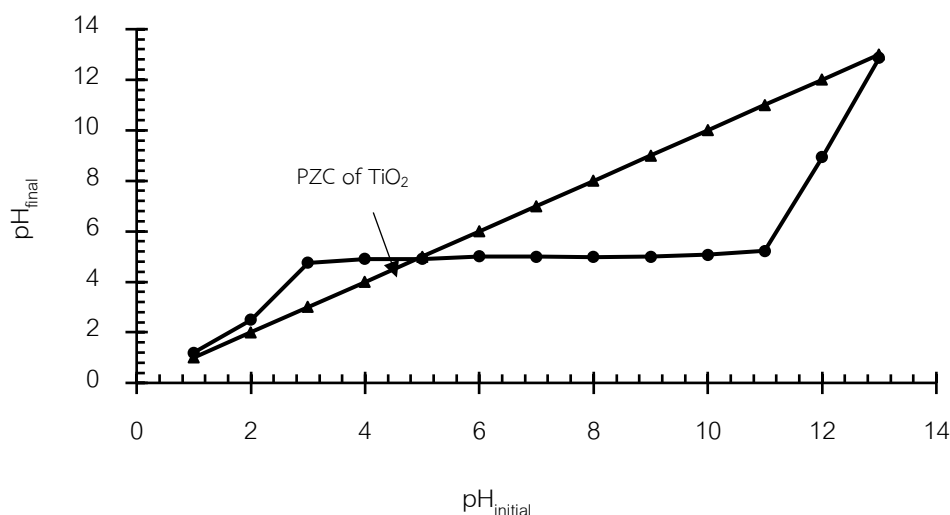


Figure 4 Point of zero charge of TiO_2 determined by the pH drift method.

จาก (Figure 4) เป็นผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด-ด่างที่ผลรวมของประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับเท่ากับศูนย์ ด้วยวิธี pH drift (Wongkaew et al., 2022) โดยการพิจารณาจุดตัดระหว่างข้อมูลการทดลอง pH drift (เส้น ●) และเส้นที่แสดงประจุบนพื้นผิว TiO_2 เป็นศูนย์คือเส้นที่ $\text{pH}_{\text{initial}}$ เท่ากับ pH_{final} (เส้น ▲) แสดงให้เห็นว่าค่าความเป็นกรด-ด่างที่ผลรวมของประจุบนพื้นผิว TiO_2 เท่ากับ 5 ในการทดลองได้กำหนดค่าความเป็นกรด-ด่างสารละลาย Patent Blue V ที่ 4.4 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า PZC ของไททาเนียมไดออกไซด์จะเห็นว่าที่ค่าความเป็นกรด-ด่างที่ต่ำกว่า 5 ส่งผลให้พื้นผิวไททาเนียมไดออกไซด์มีประจุบวกอ่อน (protonate) ในขณะที่ Patent Blue V sodium salt เมื่อละลายน้ำจะแสดงประจุเป็นลบ ส่งผลให้อิออนลบของสีเกิดการดูดซับลงบนไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยแรงเชิงไฟฟ้าสถิต (weak electrostatic adsorption) ซึ่งผลต่างของประจุค่อนข้างอ่อน ทำให้มีการดูดซับสีบน TiO_2 อย่างช้า ๆ ในปริมาณน้อย ประมาณร้อยละ 10 ของความเข้มข้นสีเริ่มต้น ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Abbas (2020) ศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย Congo red ต่อการดูดซับสีบน TiO_2 โดย Congo red เมื่อละลายน้ำจะแสดงประจุลบ จะเกิดการดูดซับบน TiO_2 เมื่อสารละลายมีค่าความเป็นกรดสูง ($\text{pH} \sim 1.5$) เมื่อความเป็นกรดลดลงหรือ pH สูงขึ้นปริมาณการดูดซับจะลดลง และไม่มีการดูดซับเมื่ออยู่ในสภาวะด่าง

4. การทดสอบการสลายตัวของสีด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ TiO_2 , $4\%\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ และ $4\%\text{Fe}/\text{TiO}_2$ ลักษณะ ดัง (Figure 1) ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการสลายสีด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง (photocatalysis) ก่อนทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นถูกเติมลงในสารละลาย Patent blue V ความเข้มข้น 1.201×10^{-5} โมลต่อลิตร ปริมาตร 160 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 4.40 ในปริมาณ 3 กรัมต่อลิตร ดำเนินการทดลองภายใต้แสงยูวี ผลการทดลองดัง (Figure 5)

จาก (Figure 5) แสดงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสีย้อมสังเคราะห์ Patent Blue V พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $4\%Fe/TiO_2$ (c) และ $4\%Fe_2O_3/TiO_2$ (d) ไม่สามารถกำจัดสีในน้ำสีสังเคราะห์ได้ ในขณะที่ TiO_2 (b) และ $4\%Fe(OH)_3/TiO_2$ (รูป a) สามารถกำจัดสีในน้ำสีสังเคราะห์ได้โดยความเข้มของสีลดลงเมื่อเวลาในการทดลองเพิ่มขึ้น สำหรับ TiO_2 จะเห็นว่าเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี จะสามารถกำจัดสีได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ (Figure 3) นั้นเป็นเพราะเมื่อ TiO_2 ถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี จะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้น ทำให้ H_2O ที่เกาะบนพื้นผิวไททาเนียมไดออกไซด์ เกิดการแตกตัวนำไปสู่การเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\bullet OH$) และซูเปอร์ออกซิเจน (O_2^-) ที่เป็นตัวกลางที่ว่องไวในการสลายสี เมื่อมีการเติม $Fe(OH)_3$ ลงบน TiO_2 พบว่าการกำจัดสีดีขึ้นโดยร้อยละ 75 ของความเข้มข้นเริ่มต้น สลายตัวไปในเวลา 5 นาทีแรก แสดงว่าการเติม $Fe(OH)_3$ ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งอาจเนื่องมาจากเหล็กไอออนช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลบนพื้นผิว TiO_2 ส่งผลให้ยังคงมีการสร้างตัวกลางที่ว่องไวอย่างต่อเนื่อง (Wang et al., 2007)

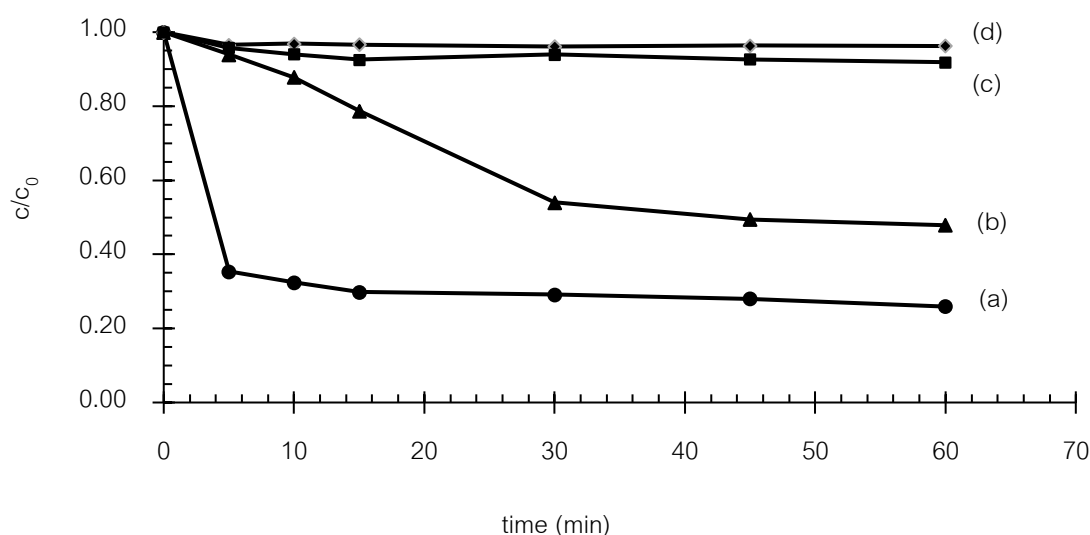


Figure 5 Photocatalytic degradation of Patent Blue V in the presence of different catalysts as a function of reaction time: (a) $4\%Fe(OH)_3/TiO_2$, (b) TiO_2 , (c) $4\%Fe/TiO_2$, and (d) $4\%Fe_2O_3/TiO_2$.

5. การวิเคราะห์ rate law ด้วยวิธี initial concentration

ในการทดลองนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $4\%Fe(OH)_3/TiO_2$ ทำการสลายสีที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 1.201×10^{-5} , 2.746×10^{-5} , 3.604×10^{-5} และ 5.149×10^{-5} โมลต่อลิตร โดยกำหนดให้ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าคงที่ปฏิกิริยา ปัจจัยดังกล่าว ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ที่ 3 กรัมต่อลิตร ปริมาตรสารละลายที่ใช้ 160 ลูกบาศก์เซนติเมตร, ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายกำหนดไว้ที่ 4.4, อุณหภูมิในการทดลองที่ 25 องศาเซลเซียส, ใช้หลอด UVA และระยะเวลาในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ผลการทดลอง ดัง (Figure 6)

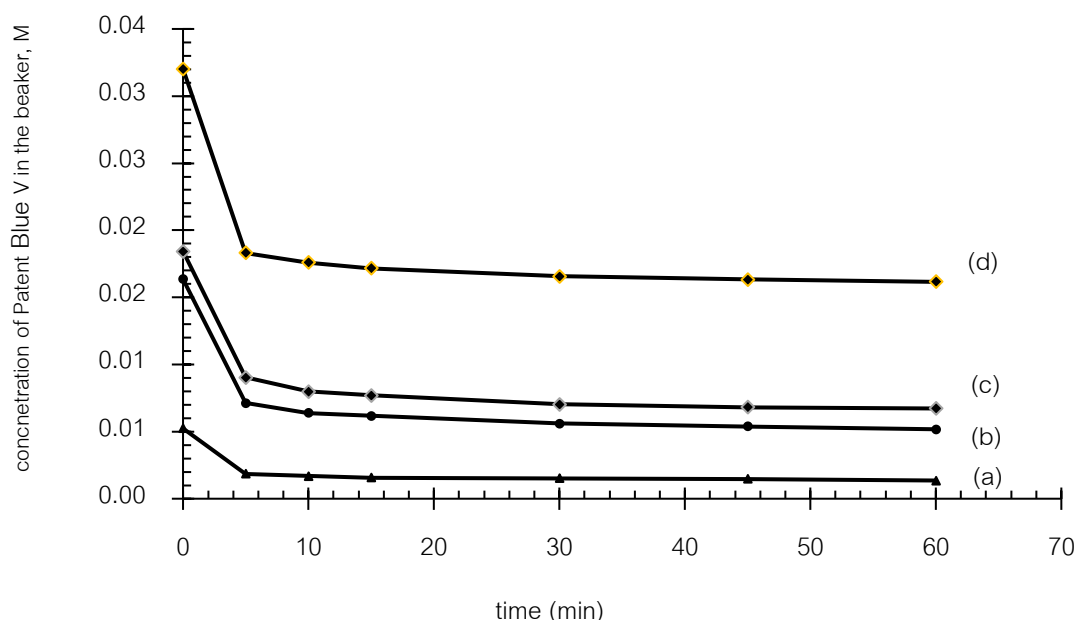


Figure 6 Initial dye concentrations as a function of time: (a) 1.201×10^{-5} M, (b) 2.746×10^{-5} M, (c) 3.604×10^{-5} M, and (d) 5.149×10^{-5} M.

จาก (Figure 6) แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมสังเคราะห์ในทุกความเข้มข้น ลดลงอย่างรวดเร็วในเวลา 5 นาทีแรก และเริ่มลดลงอย่างช้า ๆ เข้าสู่ค่าคงที่ที่เวลา 20 นาที การลดลงของความเข้มข้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสีเริ่มต้น ที่ค่าความเข้มข้นต่ำ ๆ จะเห็นว่าสามารถกำจัดได้ดี ทำให้เหลือสีเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงจะเหลือสีที่ไม่ถูกกำจัดในปริมาณที่มากกว่า เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (active sites) โดยในการทดลองกำหนดให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ พื้นที่กัมมันต์ซึ่งเป็นพื้นที่ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจึงมีจำนวนจำกัด ดังนั้นในสภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นสูงจึงกำจัดได้น้อยกว่าความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ เพื่อศึกษาจลนศาสตร์การสลายตัวของสี ผลการทดลองที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ rate law ด้วยวิธีอัตราเร็วเริ่มต้น สามารถคำนวณค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเริ่มต้น ดัง (Table 1) และนำข้อมูลใน (Table 1) ไปพล็อตกราฟตามสมการ initial rate method ดังสมการ (1)

Table 1 Initial dye concentration and initial rate of reaction.

initial dye concentration (C_{A0}) (g/L)	initial rate of reaction ($-r_{A0}$) (g/L · min)
0.005235	0.0006
0.016357	0.0017
0.018440	0.0018
0.032032	0.0026

$$\ln(-r_{A0}) = \ln k + \alpha \ln (C_{A0}) \quad (1)$$

เมื่อ k = ค่าคงที่ปฏิกิริยา และ α = อันดับปฏิกิริยา

โดยให้ $\ln (C_{A0})$ เป็นแกน x และ $\ln (-r_{A0})$ เป็นแกน y จะได้กราฟ ดัง (Figure 7)

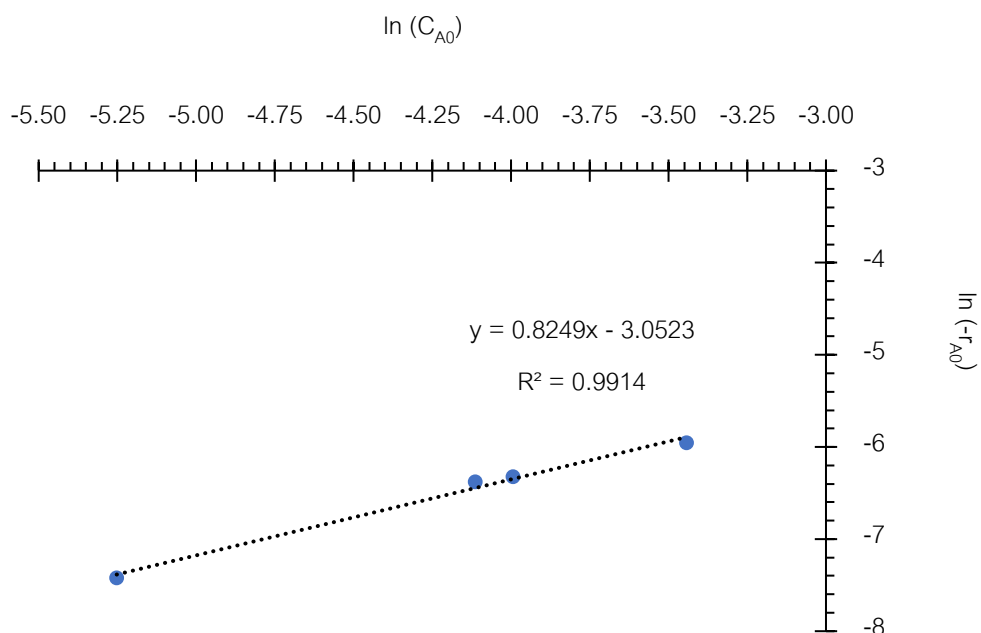


Figure 7 Plots of $\ln(-r_{A0})$ versus $\ln(C_{A0})$.

จาก (Figure 7) แสดงกราฟเพื่อคำนวณค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (k) และอันดับการเกิดปฏิกิริยา (α) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $\ln(-r_{A0})$ กับ $\ln(C_{A0})$ ด้วยวิธีอัตราเร็วเริ่มต้น พบว่าข้อมูลที่ได้สามารถประมาณด้วยสมการเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ 0.825 ซึ่งบ่งชี้ว่าอันดับปฏิกิริยา คือ 0.826 หรือประมาณ 1.00 โดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากค่าตัดแกน y ที่ -3.052 คือ 0.0473 นาที่⁻¹ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้สามารถประมาณได้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first-order reaction) ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ตามรูปแบบจลนศาสตร์ของ Langmuir-Hinshelwood model (Brahim et al., 2021; Tran et al., 2023)

สรุป

ผลการกำจัดสีย้อมจากน้ำเสียในภาคอุตสาหกรรมเป็นกระบวนการที่จำเป็นก่อนการปล่อยน้ำลงสู่แหล่งธรรมชาติ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$ ซึ่งมีคุณสมบัติเร่งปฏิกิริยาดำเนินไป เพื่อใช้ในการกำจัดสีย้อม Patent Blue V จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2$ สามารถกำจัดสีย้อมได้ถึงร้อยละ 75 ของความเข้มข้นเริ่มต้นในเวลาเพียง 10 นาที ซึ่งความสามารถในการกำจัดสีย้อมได้ดีนี้อาจเป็นผลมาจากการที่ TiO_2 มีคุณสมบัติในการกระตุ้นด้วยแสง และไอออนเหล็กช่วยลดการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล ทำให้สามารถเกิดสารตัวกลางที่ว่องไวนำไปสู่การสลายตัวของสีย้อม

การวิเคราะห์จลนศาสตร์ปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยความเข้มข้นเริ่มต้น พบว่าปฏิกิริยาสลายตัวของสีย้อมในช่วงความเข้มข้นต่ำเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม และมีค่าคงที่ปฏิกิริยาเท่ากับ 0.0473 นาที่⁻¹ ซึ่งเป็นไปตามรูปแบบจลนศาสตร์ของ Langmuir-Hinshelwood model ที่มีการรายงานในงานวิจัยอื่น ๆ อย่างไรก็ตาม ยังคงมีความจำเป็นในการตรวจสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ในระยะยาวและศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับสภาวะการทดลองที่เกี่ยวข้องกับเหล็กและเหล็กออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม Patent Blue V ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- Abbas, M. (2020). Experimental investigation of titanium dioxide as an adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution, equilibrium and kinetics modeling. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 10(3), 251-266. <https://doi.org/10.2166/wrd.2020.038>
- Azimi, S. C., & Shirini, F. (2021). Advanced oxidation process as a green technology for dye removal from wastewater: A review. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(5), 1467-1489. https://www.ijcce.ac.ir/article_43234_609151f9ce80b802104a8ac89c2d5d71.pdf
- Brahim, I. O., Belmedani, M., Hadoun, H., & Belgacem, A. (2021). The photocatalytic degradation kinetics of food dye in aqueous solution under UV/ZnO system. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 133, 1075-1095. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-021-02006-8>
- Das, L., Saha, N., Ganguli, A., Das, P., Bhowal, A., & Bhattacharjee, C. (2021). Calcium alginate-bentonite/activated biochar composite beads for removal of dye and biodegradation of dye-loaded composite after use: Synthesis, removal, mathematical modelling and biodegradation kinetics. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101955. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101955>
- Idel-Aouad, R., Valiente, M., Yaacoubi, A., Tanouti, B., & López-Mesas, M. (2011). Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 745-750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.056>
- Jozwiak, W. K., Kaczmarek, E., Maniecki, T. P., Ignaczak, W., & Maniukiewicz, W. (2007). Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, 326(1), 17-27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021>
- Lanzetta, A., Papirio, S., Oliva, A., Cesaro, A., Pucci, L., Capasso, E. M., Esposito, G., & Pirozz, F. (2023). Ozonation processes for color removal from urban and leather tanning wastewater, *Water*, 15(13), 2362. <https://doi.org/10.3390/w15132362>
- Mcyotto, F., Wei, Q., Macharia, D. K., Huang, M., Shen, C., & Chow, C. W. (2020). Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126674. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126674>
- Munnik, P., Jongh, P. E. de., & Jong, K. P. de. (2015). Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical Reviews*, 115(14), 6687-671. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500486u>
- Nithettham, S., Boonmala, A., & Chaiyasit, O. (2015). Preparation of polyurethane foam based-activated carbons by K₂CO₃ chemical activation for dye adsorption. *RMUTSB Academic Journal*, 3(1), 8-18. <https://li01.tci-thaijo.org/index.php/rmutsb-sci/article/view/99286/77158> (in Thai)
- Olivier, F., Courtois, A., Jossa, V., Bruck, G., Aouachria, S., Coibion, M., & Jerusalem, G. (2021). Sentinel lymph node mapping with patent blue dye in patients with breast cancer: a retrospective single institution study. *Gland Surgery*, 10(9), 2600-2607. <https://doi.org/10.21037/gs-21-415>
- Pongwan, P., Inceesungvorn, B., Wetchakun, K., Phanichahant, S., & Wetchakun, N. (2012). Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ nanoparticles. *Engineering Journal*, 16, 143-151. <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.3.143>

- Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 312-323. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.003>
- Rusique, B., Escobedo, S., & Lasa, H. de. (2021). Hydrogen production via Pd-TiO₂ photocatalytic water splitting under near-UV and visible light: Analysis of the reaction mechanism. *Catalysts*, 11(3), 405. <https://doi.org/10.3390/catal11030405>
- Saquib, M., Tariq, M. A., Faisal, M., & Muneer, M. (2008). Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination*, 219(1-3), 301-311. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.06.006>
- Sescu, A. M., Favier, L., Lutic, D., Soto-Donoso, N., Ciobanu, G., & Harja, M. (2021). TiO₂ doped with noble metals as an efficient solution for the photodegradation of hazardous organic water pollutants at ambient conditions. *Water*, 13(1), 19. <https://doi.org/10.3390/w13010019>
- Soltani, A., Faramarzi, M., & Parsa, S. A. M. (2021). A review on adsorbent parameters for removal of dye products from industrial wastewater. *Water Quality Research Journal*, 56(4), 181-193. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2021.023>
- Suzuki, Y., Yamana, K., Ishizawa, H., Kawai, H., Matsuda, Y., Kato R., Takagi, Y., & Hoshikawa, Y. (2022). Successful thoracic duct identification with patent blue V during thoracic duct ligation for chylothorax: a case report. *General Thoracic and Cardiovascular Surgery Cases*, 1(7), 1-5. <https://gtcscases.biomedcentral.com/articles/10.1186/s44215-022-00010-5>
- Tichapondwa, S. M., Newman, J. P., & Kubheka, O. (2020). Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 118-119, 102900. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900>
- Tran, H. D., Nguyen, D. Q., Do, P. T., & Tran, U. N. P. (2023). Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC Advances*, 13, 16915-16925. <https://doi.org/10.1039/D3RA01970E>
- Vaiano, V., Iervolino, G., Sannino, D., Murcia, J. J., Hidalgo, M. C., Ciambelli, P., & Navío, J. A. (2016). Photocatalytic removal of Patent Blue V dye on Au-TiO₂ and Pt-TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 134-146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.001>
- Wang, N., Zhu, L. H., Li, J., & Tang, H. G. (2007). A novel Fe(OH)₃/TiO₂ nanoparticles and its high photocatalytic activity. *Chinese Chemical Letters*, 18(10), 1261-1264. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2007.08.020>
- Wongkaew, A., Teptong, N., & Mongkol, R. (2022). Synthesis of platinum over CeO₂-Al₂O₃ by sequential-strong electrostatic adsorption method. *RMUTSB Academic Journal*, 10(2), 187-201. <https://li01.tci-thaijo.org/index.php/rmutsb-sci/article/view/255868/175558> (in Thai)
- Wu, A. (2021). Potential Patent Blue V overdose in a patient undergoing free-flap breast reconstruction: *Case report*, 15(3). https://journals.lww.com/aacr/fulltext/2021/03000/potential_patent_blue_v_overdose_in_a_patient.10.aspx
- Zhu, X., Cho, H., Pasupong, M., & Regalbuto, J. R. (2013). Charge-enhanced dry impregnation: A Simple way to improve the preparation of supported metal catalysts. *ACS Catalysis*, 3, 625-630. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs3008347>