

การใช้เส้นใยและผงไทเทเนียมไดออกไซด์กำจัดสปอร์ ของ *Bacillus subtilis* ในน้ำ

Usages of Titanium Dioxide Fiber and Powder for Inactivating *Bacillus subtilis* Spores in Water

ชญฐิศา ประพันธ์พจน์ และภารดี ช่วยบำรุง*

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

สิทธิสุนทร สุโพธิณะ

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Chantisa Prapunpoj and Paradee Chuaybamroong*

Department of Environmental Science, Faculty of Science and Technology,

Thammasat University, Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Sitthisuntorn Supothina

National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development

Agency, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลซิสที่มาจากการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25) ความเข้มข้น 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 และ 0.1 กรัมต่อลิตร และการใช้เส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นไทเทเนียมไอโซพโรพอกไซด์และพอลิไวนิลไพโรลิโดนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงสำหรับกำจัดสปอร์ของ *Bacillus subtilis* ในน้ำ เส้นใยที่สังเคราะห์ได้นำไปเผาในช่วงอุณหภูมิ 400-640 องศาเซลเซียส เพื่อหาสัดส่วนโครงสร้างผลึกอนาเทกไซต์ที่เอื้อต่อการกำจัดสปอร์ คือ สัดส่วน 100:0, 70:30, 50:50 และ 30:70 จากนั้นหาปริมาณเส้นใยต่อน้ำที่เหมาะสม ได้แก่ 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5 และ 2 กรัมต่อลิตร เปรียบเทียบกับผง Degussa P25 ในความเข้มข้นที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุด สุดท้ายนำเส้นใยมาใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้ง เพื่อสังเกตประสิทธิภาพของการนำกลับมาใช้งานใหม่ โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ทำให้เส้นใยแห้งก่อนนำไปใช้ซ้ำ 3 อุณหภูมิ คือ 100, 350 และ 570 องศาเซลเซียส โดยแต่ละครั้งอบนาน 1 ชั่วโมง การทดลองกระทำภายใต้แสงจากดวง

*ผู้รับผิดชอบบทความ : paradee@tu.ac.th

อาทิศย์ นาน 4 ชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่า ผง Degussa P25 0.005 กรัมต่อลิตร สามารถกำจัดสปอร์ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 90-120 นาที ขณะที่เส้นใยสัสดส่วนโครงสร้างผลึกอนาเทสต่อรูไทล์ 70 : 30 กำจัดสปอร์ได้มากที่สุด โดยปริมาณที่เหมาะสม คือ 1.5 กรัมต่อลิตร กำจัดสปอร์ได้ 80-99 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เวลา 210 นาที ส่วนประสิทธิภาพของการใช้ซ้ำพบว่าเส้นใยที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพที่เหนือกว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เล็กน้อย โดยทั้งคู่สามารถใช้งานซ้ำ 3 ครั้ง ขณะที่การอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพต่ำสุด

คำสำคัญ : ปฏิกริยาโฟโตคะตะไลซิส; อนาเทส; รูไทล์; เส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

Abstract

This study compared photocatalysis reactions from titanium dioxide powder (Degussa P25), concentrations of 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 and 0.1 g/L, with nano-titanium dioxide fibers for inactivation of *Bacillus subtilis* spores. The fibers were synthesized from titanium (IV) isopropoxide and polyvinylpyrrolidone using electrospinning technic and calcined at the temperatures of 400-640 °C to obtain anatase to rutile ratio of 100:0, 70:30, 50:50 and 30:70. The fiber concentrations of 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5 and 2 g/L were studied and concurrently compared with the best concentration of Degussa P25. Finally, the usage repetition of fibers for 5 times was investigated. The fiber-regeneration was conducted by heating at 100, 350, and 570 °C for 1 hour before each re-use. The experiment was conducted for 4 hours under sunlight irradiation. The results revealed that Degussa P25 at a concentration of 0.005 g/L yielded 100 % efficiency within 90-120 min, while a 1.5 g/L of the fiber with anatase to rutile ratio of 70 : 30 gave the highest efficiency, 80- 99 %, within 210 min. For the usage repetition, regeneration temperature of 570 °C slightly yielded better efficiency than that of 350 °C. Both temperatures could regenerate fibers for 3 times of usage. However, the regeneration temperature of 100 °C showed the least efficiency rate.

Keywords: photocatalysis; anatase; rutile; nano-titanium dioxide fiber

1. บทนำ

ปฏิกริยาโฟโตคะตะไลซิส (photocatalysis) เป็นปฏิกริยาออกซิเดชันขั้นก้ำวหน้าที่นิยมนำมาใช้กำจัดสารมลพิษและจุลชีพที่ก่อให้เกิดโรค [1] กระบวนการเกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นสารกึ่งตัวนำร่วมกับรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากหลอดไฟยูวีหรือแสงจากดวงอาทิตย์ เมื่อตัวเร่งปฏิกริยาได้รับ

พลังงานจากแสงในขนาดที่มากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy) อิเล็กตรอนจะอยู่ในสถานะถูกกระตุ้นและข้ามไปอยู่ในชั้นพลังงานที่สูงกว่าได้ (ชั้นคอนดักชัน) และไปทำปฏิกริยากับออกซิเจนกลายเป็นอนุมูลอิสระออกซิเจนแอนไอออน ($^{\circ}\text{O}_2$) ส่วนชั้นพลังงานเดิม (ชั้นวาเลนซ์) ที่อิเล็กตรอนหลุดออกไปจะเกิดรูว่างที่มีประจุบวก (hole⁺) สามารถ

ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ (OH) กลายเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($^{\circ}\text{OH}$) รวมถึงยังอาจเกิดเปอร์ไฮดรอกซิล (HOO°) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และอื่น ๆ ที่เป็นตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ที่รุนแรง ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้เป็นตัวการสำคัญในการสลายสารมลพิษดังกล่าว [2] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากมีราคาถูก หาได้ง่าย และมีความเป็นพิษต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น เช่น แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) หรือซิงค์ออกไซด์ (ZnO) การนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของผง (powder) หรือฟิล์มบาง (thin film) แต่ในรูปของผงมีข้อเสีย คือ ทำให้น้ำขุ่นแยกออกจากน้ำได้ยาก จึงไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ ส่วนฟิล์มบางเป็นการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนตัวกลาง ทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากต้องใช้พื้นที่ผิวบางส่วนยึดเกาะกับตัวกลาง และมีโอกาสหลุดออกจากตัวกลางได้ [3] รวมถึงพบปัญหาการดึงดูดสารอินทรีย์ในน้ำ เช่น กรดฮิวมิก ให้มาเกาะติดบนผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำจนเกิดเป็นแผ่นโคลน (cake layer) ขึ้น โดยยิ่งเพิ่มปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ยิ่งเหนียวหนาให้เกิดการเกาะติดมากขึ้น ทำให้สูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพในการกำจัดสารพิษลดลง [4] เทคโนโลยีในปัจจุบันจึงพัฒนาไปเป็นการผลิตสารกึ่งตัวนำในรูปของเส้นใยขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรเพื่อให้มีพื้นที่ผิวสำหรับเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าเดิม โดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) เส้นใยนี้สามารถมีพื้นที่ผิวได้ตั้งแต่ 100 ไปจนถึง 1000 ตารางเมตรต่อกรัม กรณีที่ทำเป็นแผ่นเมมเบรนสามารถควบคุมรูพรุนได้ตั้งแต่หลักสิบไปจนถึงหลักร้อยนาโนเมตร [5] ซึ่งงานวิจัยที่เปรียบเทียบการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของเส้นใยกับฟิล์มบางในการสลายสี rhodamine B พบว่า เส้นใยให้ประสิทธิภาพ 72 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่

ฟิล์มบางให้ประสิทธิภาพ 44 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเส้นใยมีพื้นที่ผิวมากกว่าฟิล์มบาง 10-100 เท่า รวมถึงเส้นใยนั้นยังมีลักษณะเป็นรูพรุนจึงสามารถดูดซับสีได้ดีกว่าฟิล์มบาง ตลอดจนอิเล็กตรอนและรูว่างที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับการกระตุ้นจากแสง สามารถเคลื่อนตัวมาที่ผิวของเส้นใยในระยะทางที่สั้นกว่าจึงทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและไฮดรอกไซด์ได้อย่างรวดเร็วกว่าการใช้ฟิล์มบาง [6]

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกได้หลายรูปแบบ แต่ที่นิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์คือ แบบอนาเทส (anatase) และแบบรูไทล์ (rutile) โครงสร้างผลึกอนาเทสมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่มากกว่ารูไทล์ รวมถึงมีแถบช่องว่างพลังงาน (3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) ที่มากกว่ารูไทล์ (3.03 อิเล็กตรอนโวลต์) ทำให้ระยะเวลาในการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pair) นานกว่า อนาเทสจึงมีสมบัติเป็นสารโฟโตคะตะลิสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ [7,8] แต่หลายงานวิจัยพบว่าโครงสร้างผลึกผสมให้ประสิทธิภาพในการกำจัดมลพิษได้ดีกว่าโครงสร้างใดโครงสร้างหนึ่งเพียงอย่างเดียว เช่น ชนิดสรา [9] ใช้เส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสัดส่วนอนาเทสต่อรูไทล์ 100:0, 80:20, 70:30, 50:50 และ 30:70 สลายสารกำจัดรา (คาร์เบนดาซิม) ตกค้างในใบกุยช่าย พบว่าสัดส่วน 70:30 ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด ขณะที่ Ohno และคณะ [10] ใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25) ที่มีสัดส่วนอนาเทสต่อรูไทล์ 75:25 กำจัดแบคทีเรียเปรียบเทียบกับการใช้อนาเทสอย่างเดียว 100 เปอร์เซ็นต์และรูไทล์อย่างเดียว 100 เปอร์เซ็นต์ รวมถึงใช้ผลึกบริสุทธิ์ของอนาเทสผสมกับรูไทล์ในสัดส่วน 3:1 ผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดแบคทีเรียจากการใช้ Degussa P25 และผลึกบริสุทธิ์ผสมกันในส่วน 3:1 นั้น ดีกว่าผลึกชนิดใดชนิดหนึ่งเพียงอย่างเดียว งานวิจัยนี้จึงสนใจนำเส้นใยนาโนไทเทเนียม

ไดออกไซด์มาใช้กำจัดสปอร์ของแบคทีเรีย *Bacillus subtilis* ในน้ำเปรียบเทียบกับการใช้ผง Degussa P25 โดยศึกษาสัดส่วนโครงสร้างผลึกผสมของอนาเทสต่อรูไทล์ของเส้นใย (100:0, 70:30, 50:50 และ 30:70) ที่ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด ภายใต้การกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสด้วยแสงอาทิตย์ เนื่องจากประเทศไทยตั้งอยู่ใกล้เส้นศูนย์สูตร มีแสงแดดจัดตลอดปี จึงสามารถประหยัดต้นทุนในเรื่องของพลังงานและเหมาะต่อการนำไปใช้ในภาวะที่ไม่สามารถใช้ไฟฟ้าได้ โดย *B. subtilis* เป็นแบคทีเรียแกรมบวกที่สามารถผลิตเอนโดสปอร์ ทำให้อยู่รอดในสภาพแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม เช่น ความร้อน ความแห้งแล้ง สารเคมีสำหรับฆ่าเชื้อ และรังสี การลดความสามารถในการมีชีวิตของสปอร์ (viability) ลงจำนวน 1-log ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ในสภาวะร้อน-ชื้น ต้องใช้เวลานานถึง 20-30 นาที แต่ถ้าเป็นสภาวะที่ร้อน-แห้งความสามารถในการมีชีวิตของสปอร์จะเพิ่มขึ้นอีกถึง 1000 เท่า [11] อีกทั้งการใช้คลอรีนความเข้มข้นสูงถึง 100 ส่วนในล้านส่วน ยังไม่สามารถกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* ได้ [12] ดังนั้น หากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในการศึกษานี้สามารถกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* ย่อมหมายความว่าจุลินทรีย์ก่อโรคชนิดอื่น ๆ ที่มีความทนทานต่ำกว่ามาก ย่อมถูกกำจัดได้เช่นเดียวกัน ผลการศึกษาที่ได้จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำเพื่อความปลอดภัยในการอุปโภคบริโภคของประชาชนต่อไป

2. อุปกรณ์และวิธีการศึกษา

2.1 การสังเคราะห์เส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เส้นใย คือ ไทเทเนียมไอโซพโรพอกไซด์ผสมกับพอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน การเตรียมเริ่มจากผสมพอลิไวนิลไพโร

ลิโดน 5.04 กรัม กับเอทิลแอลกอฮอล์ 48 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก 1 ชั่วโมง จากนั้นนำปิกเกอร์มาอีกใบ ผสมเอทิลแอลกอฮอล์ 16 มิลลิลิตร กับกรดอะซิติก 24 มิลลิลิตร และไทเทเนียมไอโซพโรพอกไซด์ 9.6 มิลลิลิตร กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาจึงเทปิกเกอร์ที่สองผสมลงในปิกเกอร์แรกและกวนต่ออีก 12 ชั่วโมง จากนั้นเทสารใส่หลอดฉีดยาพลาสติก สวมเข็มฉีดยาเบอร์ 21 ต่อเข้ากับปั๊มควบคุมอัตราการไหล (syringe pump) ให้ปลายเข็มฉีดยาอยู่ห่างจากอุปกรณ์รับเส้นใย 15 เซนติเมตร (รูปที่ 1) เปิดเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแรงสูงที่ต่ออยู่กับปลายเข็มฉีดยาขนาด 14 กิโลโวลต์ หลังจากได้เส้นใยบนอุปกรณ์รับเส้นใยหนาพอสมควรแล้วจึงแกะเส้นใยออก นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-640 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง ในอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อให้ได้โครงสร้างผลึกอนาเทสต่อรูไทล์สัดส่วน 100:0, 70:30, 50:50 และ 30:70 ตามต้องการ [ทราบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง x-ray diffractometer (XRD)]

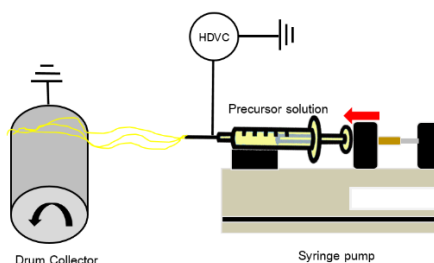


Figure 1 Synthesis of nano-TiO₂ fibers

2.2 การเตรียมสปอร์ของ *Bacillus subtilis*

แบคทีเรีย *B. subtilis* (TISTR 1460) จัดซื้อมาจากศูนย์ความหลากหลายทางชีวภาพ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย นำมาเพาะบน nutrient agar เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้

เกิดสปอร์ จากนั้นเชื้อสปอร์ใส่หลอดทดลองที่มีสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 0.85 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ต้มที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 10 นาที เพื่อกำจัดตัวเซลล์ของแบคทีเรีย (vegetative cell) ให้เหลือแต่สปอร์ซึ่งมีความทนทานสูง แล้วจึงถ่ายใส่หลอดหมวนเหวี่ยงและหมวนเหวี่ยงที่ความเร็ว 2,500 รอบต่อนาที นาน 15 นาที นำเฉพาะน้ำส่วนใสไปปรับความขุ่นให้เท่ากับ 0.5 McFarland standard ซึ่งเปรียบเทียบกับความขุ่นเชื้อ 10^4 โคโลนี/มิลลิลิตร

2.3 การกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* ด้วยผง Degussa P25

ใช้บีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร บรรจุน้ำกลั่นที่ผ่านการฆ่าเชื้อ 200 มิลลิลิตร ผสมกับสปอร์ของ *B. subtilis* จากข้อ 2.2 ใส่ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ Degussa P25 (Evonik) ให้มีความเข้มข้น 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 และ 0.1 กรัมต่อลิตร เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่ไม่มีการใส่ผง Degussa P25 จากนั้นดูดน้ำตัวอย่าง 0.1 มิลลิลิตร มาเกลี่ยเพาะเชื้อบน nutrient agar (Himedia) บ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส นาน 12-24 ชั่วโมง เพื่อให้ทราบจำนวนโคโลนีเริ่มต้น แล้วจึงนำบีกเกอร์ทั้งหมดไปวางไว้บนดาดฟ้าภายใต้แสงจากดวงอาทิตย์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทุก 30 นาที ดูดน้ำตัวอย่างมาเกลี่ยเพาะเชื้อในลักษณะเดิม และวัดความเข้มรังสีอัลตราไวโอเลตเอ บี และซีรวมทั้งอุณหภูมิของน้ำ พร้อมวัดค่าความขุ่นของน้ำ หลังสิ้นสุดการทดลองด้วยเครื่องวัดความขุ่น ทดลองทั้งหมด 3 ซ้ำ

2.4 การกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* ด้วยเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์

ทดลองในลักษณะเดียวกับข้อ 2.3 ทุกประการ เพียงแต่เปลี่ยนจากการใส่ผง Degussa P25 เป็นเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์สัดส่วนโครงสร้างผลึกอนาเทสโตรูไทล์ 100:0, 70:30, 50:50 และ 30

: 70 แทน ทดลองทั้งหมด 3 ซ้ำ หลังจากทราบสัดส่วนที่ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสปอร์สูงสุดแล้ว จึงหาปริมาณของเส้นใยต่อน้ำ (เลือกเฉพาะสัดส่วนผลึกอนาเทสโตรูไทล์ที่ดีที่สุด) ในความเข้มข้น 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5 และ 2 กรัมต่อลิตร เปรียบเทียบกับการใช้ผง Degussa P25 ทดลองทั้งหมด 3 ซ้ำ และลำดับสุดท้ายเป็นการศึกษาการใช้ซ้ำของเส้นใยที่ยังคงให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสปอร์ โดยใช้เส้นใยชุดเดิมซ้ำไปเรื่อย ๆ เป็นเวลา 5 วัน หรือ 5 ซ้ำ ครึ่งละ 4 ชั่วโมง จากนั้นในแต่ละวันมีการกระตุ้นประสิทธิภาพของเส้นใย (regenerate) ด้วยการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และ 570 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อศึกษาอุณหภูมิของการกระตุ้นที่เหมาะสมก่อนนำไปใช้ซ้ำใหม่ด้วย

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 ประสิทธิภาพในการกำจัดสปอร์ของผง Degussa P25

การใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ Degussa P25 ความเข้มข้น 0.001-0.1 กรัมต่อลิตร ในการกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* ภายใต้แสงจากดวงอาทิตย์ จำนวน 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 2 โดยแกน y เป็นสัดส่วนของจำนวนโคโลนีที่ยังหลงเหลืออยู่ที่เวลาใด ๆ (C) เปรียบเทียบกับจำนวนที่เวลาเริ่มต้น (C_0) ชุดควบคุม (control) หมายถึง บีกเกอร์ทดลองนั้นไม่มีเฉพาะสปอร์ของ *B. subtilis* โดยไม่มีผง Degussa P25

รูปที่ 2 พบว่า ผง Degussa P25 ความเข้มข้น 0.005-0.01 กรัมต่อลิตร ให้ประสิทธิภาพสูงสุดทั้ง 3 ครั้ง โดยครั้งที่ 2 และ 3 กำจัดสปอร์ได้ดีกว่าความเข้มข้นอื่น ๆ อย่างชัดเจน เมื่อทดสอบความแตกต่างระหว่างความเข้มข้น 0.005 และ 0.01 กรัมต่อลิตร ทางสถิติด้วย Student's paired t-test พบว่า

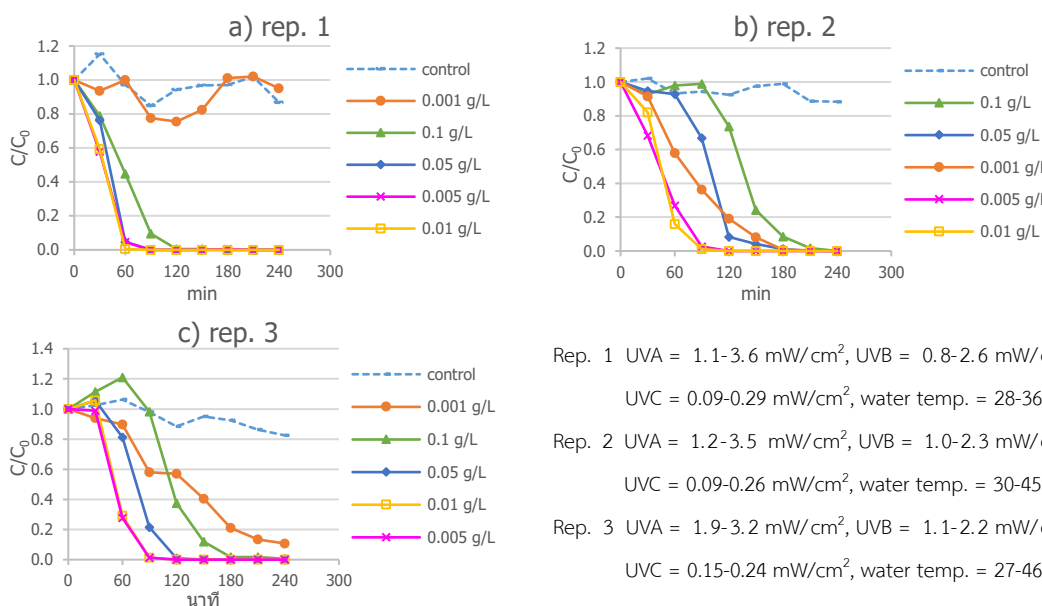
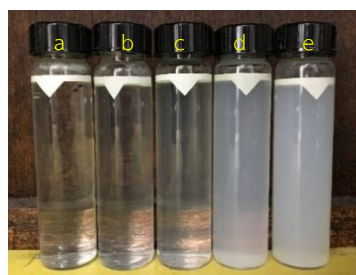


Figure 2 Inactivation of *B. subtilis* spores in water using different Degussa P25 concentrations.

ความแตกต่างในแต่ละซ้ำนั้นไม่มีความสำคัญ (p-value = 0.25-0.95 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์) ในที่นี้จึงสรุปว่าความเข้มข้น 0.005 กรัมต่อลิตร เหมาะสมที่สุด สามารถกำจัดสปอร์จนหมดภายในเวลา 90-120 นาที ซึ่งต่างจากงานวิจัยของ Rincón และ Pulgarin [13] ที่พบว่าผง Degussa P25 ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร เหมาะสมที่สุดในการกำจัด *E. coli* K12 ความเข้มข้น 10⁷ โคโลนีต่อมิลลิลิตร ภายใต้แสงจากหลอดไฟความเข้ม 40 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร โดยเป็นไปได้ว่าในงานดังกล่าวใช้ความเข้มข้นของแบคทีเรียมากกว่าการศึกษานี้ และใช้หลอดไฟในการกระตุ้นปฏิกิริยา ซึ่งการศึกษานี้ใช้แสงจากดวงอาทิตย์ที่มีทั้งรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ บี และซี รวมถึงมีความร้อนที่ช่วยให้อุณหภูมิน้ำสูงถึง 36-46 องศาเซลเซียส เป็นปัจจัยช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส จึงไม่จำเป็นต้องใช้ความเข้มข้นของผง Degussa P25 สูงถึง 1 กรัมต่อลิตร ทั้งนี้ความเข้มข้นที่น้อยเกินไปจะทำให้อนุภาคลิโธสที่ปฏิกิริยาโฟโตคะ

ตะไลซิสผลิตได้มีไม่มากพอ ส่วนความเข้มข้นที่มากเกินไป จะทำให้น้ำมีความขุ่นจนบดบังการส่องผ่านของแสง อนุภาคลิโธสก็จะผลิตได้น้อยลงเช่นกัน [14] ซึ่งความเข้มข้นที่ปรากฏจากการใช้ผง Degussa P25 ความเข้มข้นต่างกันเรียงจากน้อยไปมากแสดงได้ดังรูปที่ 3

รูปที่ 3 เห็นได้ว่าความเข้มข้น 0.001 กรัมต่อลิตร (ขวด a) มีปริมาณผง Degussa P25 ที่น้อยมาก



	a	b	c	d	e
Concentration (g/L)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Water turbidity (NTU)	19.2	37.2	43.8	353	465

Figure 3 Water turbidity using different Degussa P25 concentrations

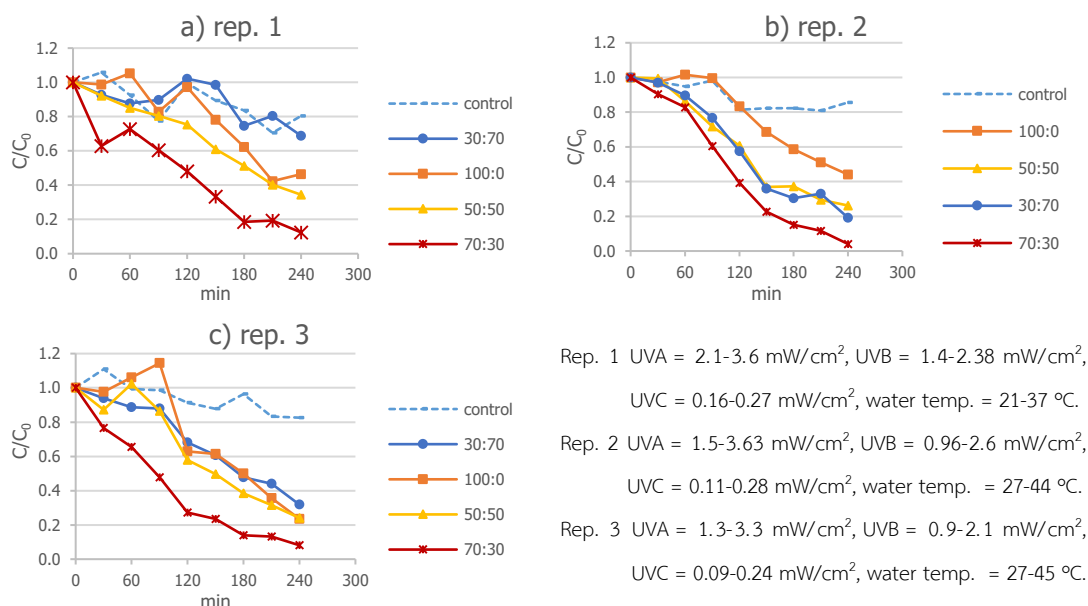


Figure 4 Inactivation of *B. subtilis* spores in water using different anatase/rutile ratio of TiO₂ fibers

ก่อให้เกิดความขุ่นเพียง 19.2 NTU ขณะที่ความเข้มข้น 0.05 กรัมต่อลิตร (ขวด d) และ 0.1 กรัมต่อลิตร (ขวด e) ก่อให้เกิดความขุ่นอย่างชัดเจน (353 และ 465 NTU ตามลำดับ) ทั้งนี้ในครั้งที่ 1 พบว่าการใช้ผง Degussa P25 0.001 กรัมต่อลิตร แทบจะไม่สามารถกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* น่าจะมาจากการกระจายตัวของ Degussa P25 เกิดขึ้นไม่ดีพอ โดยวัดความขุ่นได้เพียง 6.9 NTU (ความขุ่นน้อยกว่าในชุดรูปที่ 3) ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุให้การผลิตอนุภาคนิวเคลียสเกิดขึ้นน้อยเกินไปและทำให้การกำจัดสปอร์จึงน้อยด้วย

3.2 ประสิทธิภาพในการกำจัดสปอร์ของเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์

สัดส่วนโครงสร้างผลึกอนาเทสต่อรูไทล์มี 4 สัดส่วน ได้แก่ 100:0, 70:30, 50:50 และ 30:70 ในการกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* รวม 3 ซ้ำ ได้ผลดังรูปที่ 4 โดยชุดควบคุม (control) หมายถึง ปีกเกอร์ทดลองมีเฉพาะสปอร์ของ *B. subtilis* โดยไม่มีเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์

รูปที่ 4 พบว่าสัดส่วนโครงสร้างผลึกที่กำจัดสปอร์ได้ดีที่สุดทั้ง 3 ซ้ำ ของการทดลอง คือ อนาเทสต่อรูไทล์ 70:30 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ใกล้เคียงกับผง Degussa P25 ที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แล้วพบว่า เป็นสัดส่วน 80:20 ทั้งนี้การมีผลึกของรูไทล์ผสมไปเกาะติดกับพื้นผิวของอนาเทสจะช่วยให้การถ่ายเทอิเล็กตรอนจากชั้นวาเลนซ์ไปยังชั้นคอนดักชันกระทำได้ง่ายขึ้น เนื่องจากรูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงานที่น้อยกว่าอนาเทส นอกจากนี้อิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์ของอนาเทสยังสามารถข้ามไปยังชั้นคอนดักชันของรูไทล์ด้วย ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลได้มากขึ้น ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจึงเพิ่มขึ้นกว่าการใช้อนาเทสอย่างเดียว (100:0) อย่างไรก็ตาม สัดส่วนของรูไทล์ที่มีมากจนเกินไปก่อให้เกิดการสะสมของอิเล็กตรอนที่ข้ามไปอยู่บนชั้นคอนดักชันของรูไทล์อย่างหนาแน่น อิเล็กตรอนบางส่วนจึงกลับมายังรูว้าง (hole⁺) ในชั้นวาเลนซ์ของอนาเทสหรือเกิด recombination ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาจึงลดลง [15]

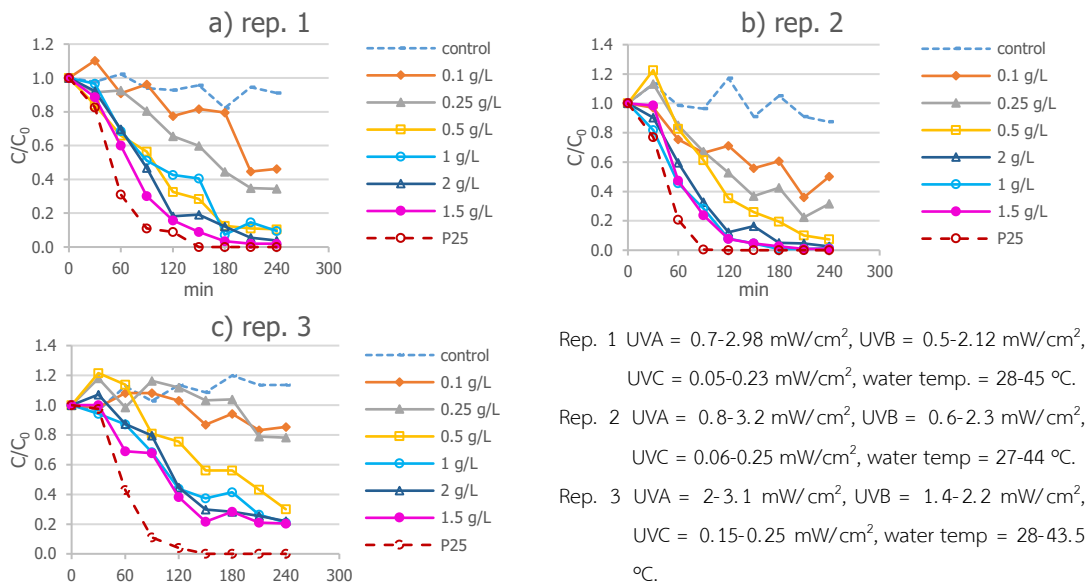


Figure 5 Inactivation of *B. subtilis* spores in water using different TiO_2 fiber concentrations

[15] ซึ่งการศึกษาทั้ง 3 ขั้ว สัดส่วน 50:50 ให้ประสิทธิภาพลดลงมา แต่สัดส่วนที่ให้ประสิทธิภาพต่ำที่สุดนั้นยังไม่ชัดเจนว่าเป็นสัดส่วน 30:70 หรือ 100:0 แสดงว่าอัตราการเกิด recombination นั้นน่าจะแตกต่างกันไปในแต่ละขั้ว

3.3 ปริมาณเส้นใยต่อน้ำที่เหมาะสม

หลังจากทราบวาสัดส่วนอนาเทสต่อรูโกล 70:30 ให้ประสิทธิภาพสูงสุด จึงได้ศึกษาปริมาณเส้นใยต่อน้ำหรือความเข้มข้นที่เหมาะสมในช่วง 0.1-2 กรัมต่อลิตร ของเส้นใยสัดส่วนโครงสร้างผลึกดังกล่าวเปรียบเทียบกับการใช้ผง Degussa P25 ความเข้มข้น 0.005 กรัมต่อลิตร จำนวน 3 ขั้ว ได้ผลดังรูปที่ 5 โดยชุดควบคุม (control) หมายถึงมีแต่เฉพาะสปีร์ของ *B. subtilis* โดยไม่มีเส้นใย

ผลการศึกษาพบว่าเส้นใย 1.5 กรัมต่อลิตร ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสปีร์สูงสุดทั้ง 3 ครั้งของการทดลองใกล้เคียงกับการใช้เส้นใย 1 และ 2 กรัมต่อลิตร โดยเฉพาะอย่างยิ่งในครั้งที่ 2 และ 3 ซึ่งเมื่อ

ทดสอบทางสถิติระหว่างเส้นใย 1, 1.5 และ 2 กรัมต่อลิตร ทั้ง 3 ครั้ง ด้วย ANOVA พบว่าความแตกต่างนั้นไม่นัยสำคัญทางสถิติ ($p = 0.75-0.95$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %) และความสามารถในการส่องผ่านของแสงนั้นใกล้เคียงกันเนื่องจากความขุ่นที่พบนั้นแทบไม่ต่างกันโดยอยู่ในช่วงของ 4.2-8.8 NTU (รูปที่ 6 ก่อนกรอง) ขณะที่เส้นใยปริมาณ 0.1-0.5 กรัมต่อลิตร ให้ประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าเนื่องจากปริมาณเส้นใยนั้นจะน้อยเกินไป อนุโมลิสระที่เกิดขึ้นจึงน้อยตามไปด้วย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใส่เส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์และผง Degussa P25 ในการกำจัดสปีร์ พบว่าเส้นใยให้ประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าในช่วง 180 นาทีแรก (ครั้งที่ 1 และ 2) สาเหตุน่าจะมาจากลักษณะทางกายภาพของเส้นใยที่เป็นแผ่น (รูปที่ 7) จึงมีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสปีร์ในน้ำน้อยหากเทียบกับผง Degussa P25 ที่กระจายตัวในน้ำได้อย่างทั่วถึงมากกว่า โดยต้องใช้เวลา 210 นาที การกำจัดสปีร์ของเส้นใยจึงจะเทียบเท่ากับการใช้ผง Degussa

P25 ได้ ขณะที่ในครั้งที่ 3 การใช้เส้นใยไม่สามารถเทียบเท่ากับการใช้ผง Degussa P25 ได้ภายในเวลา 240 นาที ซึ่งสาเหตุอาจจะมีมาจากขนาดแผ่นของเส้นใยที่ใหญ่กว่าในครั้งที่ 1 และ 2 เนื่องจากผู้วิจัยไม่ได้ควบคุมขนาดของแผ่นที่ใช้ให้เท่า ๆ กัน (ควบคุมเฉพาะน้ำหนักของเส้นใย) พื้นที่ผิวของแผ่นเส้นใยจึงน้อยกว่าการสัมผัสกับสปอร์จึงน้อยลงเช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากการใช้ผง Degussa P25 นั้นยากต่อการกำจัดออกจากน้ำหลังจากการบำบัดเสร็จสิ้น การกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman® เบอร์ 1 ยังคงพบความขุ่นของน้ำ หากเทียบกับการใช้เส้นใย แสดงถึงการหลุดรอด

ออกไปของผง Degussa P25 ได้ (รูปที่ 6) การใช้เส้นใยจึงมีความเหมาะสมมากกว่าแม้ว่าประสิทธิภาพจะด้อยกว่าก็ตาม ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาอื่นที่ใช้เส้นใยสังเคราะห์จากสารตั้งต้นชนิดเดียวกันและให้ผลสอดคล้องกัน เช่น การศึกษาของชนิดตรา [9] ที่ใช้เส้นใย 0.5, 1 และ 2 กรัมต่อลิตร สลายสารกำจัดราคาร์เบนดาซิมที่ตกค้างในใบกุยช่ายภายใต้แสงจากหลอดไฟแบล็คไลท์ความเข้ม 4 ± 1 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัมต่อลิตร ให้ประสิทธิภาพสูงสุด (96.7-98.5 เปอร์เซ็นต์)



		a	b	c	d	e	
Degussa P25	Concentration (g/L)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	
	Water turbidity before filtration (NTU)	30.5	504	371	375	510	
	Water turbidity after filtration (NTU)	16.7	16.8	24	25	145	
		a	b	c	d	e	f
TiO ₂ fiber	Concentration (g/L)	0.1	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0
	Water turbidity before filtration (NTU)	4.2	8.8	6.3	4.3	4.4	6.3
	Water turbidity after filtration (NTU)	1.6	2.1	1.4	1.7	1.2	1.9

Figure 6 Water turbidity before and after filtration of Degussa P25 and TiO₂ fibers



Figure 7 TiO_2 fiber and Degussa P25 used in the experiment.

3.4 ความสามารถในการใช้ซ้ำ

ใช้เส้นใย 1.5 กรัมต่อลิตร เฉพาะสัดส่วน อนุภาคน้ำ 70 : 30 โดยทดลองทั้งหมด 5 ครั้ง

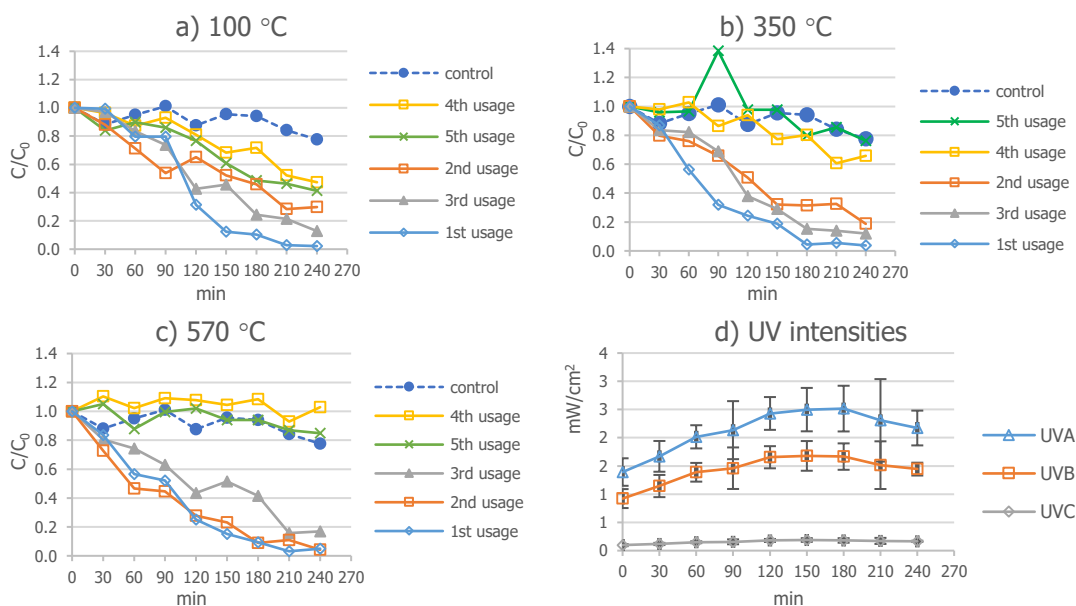


Figure 8 Reusability of TiO_2 fibers after dryness at different temperatures

รูปที่ 8 พบว่าการใช้เส้นใยครั้งที่ 1 ในรูป 8a ถึง 8c มีประสิทธิภาพในการกำจัดสเปกโตรไลท์เคียงกัน ขณะที่การใช้ซ้ำในครั้งที่ 2 พบว่าเฉพาะการให้ความร้อนเส้นใยที่อุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียส (รูป 8c) เท่านั้นที่ให้ประสิทธิภาพเกือบจะคงเดิม ส่วนที่อุณหภูมิ 100 และ 350 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพ

ภาพลดลง และเมื่อใช้ซ้ำเป็นครั้งที่ 3 พบว่าประสิทธิภาพของการกำจัดสเปกโตรไลท์เคียงกลุ่มใกล้เคียงกับการใช้ครั้งที่ 1 และ 2 แต่เมื่อใช้ซ้ำเป็นครั้งที่ 4 และ 5 พบว่าการให้ความร้อนเส้นใย 350 และ 570 องศาเซลเซียส แทบไม่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสเปกโตรไลท์เคียงกลุ่ม 100 องศาเซลเซียส ยังคงพบการลดลง

ของสปอร์อยู่บ้างเมื่อเทียบกับชุดควบคุม เมื่อทดสอบทางสถิติด้วย ANOVA พบว่าการใช้ซ้ำ 3 ครั้ง มีความแตกต่างที่ไม่มีนัยสำคัญ ($p = 0.49-0.71$) ทั้ง 3 อุณหภูมิที่ศึกษา โดยเป็นไปได้ว่าการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงซ้ำ ๆ อาจทำให้โครงสร้างของเส้นใยเสียหายมากกว่าการให้ความร้อนต่ำ ๆ โดยการใช้ซ้ำแต่ละครั้งพบว่าการใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียเส้นใย 3-13 % การใช้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียเส้นใย 1-17 % และการใช้อุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียเส้นใย 1-15 % เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาของ Liu และคณะ [16] ที่ใช้เส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์จากเตตระบิวทิลไททาเนต (tetra-n-butyl titanate) และพอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน แล้วเคลือบด้วยเงินในการกำจัด *E. coli* ภายใต้หลอดไฟที่จำลองแสงจากดวงอาทิตย์ความเข้ม 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตรนาน 1 ชั่วโมง พบว่าเส้นใยสามารถใช้ซ้ำได้ 5 ครั้ง โดยที่ประสิทธิภาพยังคงเดิม ทั้งนี้ในการศึกษาดังกล่าวใช้การล้างเส้นใยด้วยน้ำกลั่นเพียงอย่างเดียวก่อนนำไปใช้งานใหม่ ระยะเวลาการฉายแสงที่สั้นกว่า (1 ชั่วโมง) โดยไม่มีการให้ความร้อนเส้นใยก่อนการใช้งานใหม่ น่าจะเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ความสามารถในการใช้ซ้ำนานกว่าการศึกษานี้ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาของ Doh และคณะ [16] ที่ใช้เส้นใยไทเทเนียมไอโซพรอพอกไซด์เช่นกัน แต่ใช้พอลิเมอร์พอลิไวนิลอะซิเตทกำจัดสี basic blue 26 ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงจากหลอดไฟแบล็คไลท์ขนาด 60 วัตต์ (ไม่ได้รับบุความเข้ม) นาน 3 ชั่วโมง รวม 5 ครั้ง หลังสิ้นสุดการศึกษาในแต่ละครั้ง ให้ความร้อนแก่เส้นใยที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที พบว่าการใช้งานเส้นใยซ้ำ ๆ ให้ประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกันแม้ว่าประสิทธิภาพจะลดลงเล็กน้อยก็ตาม ซึ่งการศึกษานี้ให้ความร้อนที่นานกว่า คือ 1 ชั่วโมง จึงน่าจะเป็นปัจจัย

ให้เส้นใยเสื่อมสภาพเร็วกว่าการศึกษาดังกล่าว โดยอุณหภูมิและระยะเวลาในการให้ความร้อนของเส้นใยที่เหมาะสมก่อนนำไปใช้งานใหม่อาจต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

4. สรุปผลการศึกษา

การใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25) ความเข้มข้น 0.005 กรัมต่อลิตร ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* ในน้ำ โดยกำจัดสปอร์ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 90-120 นาที แต่การแยกผงออกจากน้ำที่บำบัดแล้วกระทำได้ยากมาก การใช้เส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นจึงเหมาะสมกว่า โดยเส้นใยที่มีโครงสร้างผลึกอนาเทสต่อรูโกล์ 70 : 30 ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสปอร์ของ *B. subtilis* สูงสุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้ในปริมาณ 1.5 กรัมต่อลิตร สามารถกำจัดสปอร์ได้ 80-99 เปอร์เซ็นต์ ภายในระยะเวลา 210 นาที ในแง่ของการใช้ซ้ำพบว่าเส้นใยที่ให้ความร้อน 350 และ 570 องศาเซลเซียส ในการทำให้แห้งก่อนนำไปใช้งานใหม่ สามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้ง ที่ยังคงประสิทธิภาพในการกำจัดสปอร์ที่ใกล้เคียงกัน โดยที่ความต่างนั้นไม่มีนัยสำคัญทางสถิติ

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สวทช. ที่อนุเคราะห์การใช้เครื่อง x-ray diffractometer และนางสาวชัญญิตา ประพันธ์พจน์ ได้รับการสนับสนุนทุนบัณฑิตเรียนดีเพื่อการศึกษาต่อระดับบัณฑิตศึกษา จากคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ประจำปีการศึกษา 2557

6. References

[1] Zhang, L., Yan, J.H., Zhou, M.J., Yu, Y.P.,

- Liu, Y. and Liu, Y.N., 2014, Photocatalytic degradation and inactivation of *Escherichia coli* by ZnO/ ZnAl₂O₄ with heteronanostructures, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24: 743-749.
- [2] Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., Dunlop, P. S. M. and Brown, N. M. D., 2008, Photo-oxidation of water using nanocrystalline tungsten oxide under visible light, Int. J. Photoenergy, 5 p., Article ID 185479.
- [3] Li, L., Yalcin, B., Nguyen, B. N., Meador, M. A. B. and Cakmak, M., 2009, Flexible nanofiber- reinforced aerogel (xerogel) synthesis, manufacture, and characteriza- tion, ACS Appl. Mater. Interfaces 1: 2491-2501.
- [4] Lee, S. A., Choo, K. H., Lee, C. H., Lee, H. I., Hyeon, T., Choi, W. and Kwon, H. H., 2001, Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO₂ photocatalysts in drinking water treatment, Ind. Eng. Chem. Res. 40: 1712-1719.
- [5] Chandrasekar, R., Zhang, L., Howe, J. Y., Hedin, N. E., Zhang, Y. and Fong, H., 2009, Fabrication and characterization of electrospun titania nanofibers, J. Mater. Sci. 44: 1198-1205.
- [6] Zhang, X. W., Xu, S. Y. and Han, G. R., 2009, Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ nanofiber membrane, Mater. Lett. 63: 1761-1763.
- [7] Yang, J., Li, D., Wang, X., Yang, X. and Lu, L., 2002, Rapid synthesis of nanocrystal line TiO₂/ SnO₂ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange, J. Solid State Chem. 165: 193-198.
- [8] Kakuma, Y., Nosaka, A. Y. and Nosaka, Y., 2015, Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water, Phys. Chem. Chem. Phys. 17: 18691-18698.
- [9] Ngamsakpasert, C. , 2015, Synthesis of Titanium Dioxide Fibers with Electrospinning for Carbendazim Residue Removal from Chinese Chives Using Photocatalysis, M.S. Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, 145 p. (in Thai)
- [10] Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. and Matsumura, M., 2001, Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P- 25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, J. Catal. 203: 82-86.
- [11] Nicholson, W. L., Munakata, N., Horneck, G., Melosh, H. J. and Setlow, P., 2000, Resistance of *Bacillus* endospores to extreme terrestrial and extraterrestrial environments, Microbiol. Mol. Biol. Rev. 64: 548-572.
- [12] Nawarat, S., Supothina, S. and Chuaybam roong, P., 2010, Removal of *Bacillus subtilis* from wastewater using photocatalysis and ultraviolet-C, Thai Environ. Eng. J., 24(3): 33-42. (in Thai)
- [13] Rincón, A. G. and Pulgarin, C., 2003, Photo catalytical inactivation of *E. coli*: effect of

- (continuous- intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO_2 concentration, Appl. Catal. B: Environ. 44: 263-284.
- [14] Pelizzetti, E., Pramauro, E., Minero, C. and Serpone, N., 1990, Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, Waste Manage. 10: 65-71.
- [15] Liu, Z., Zhang, X., Nishimoto, S., Jin, M., Tryk, D. A., Murakami, T., Fujishima, A., 2007, Anatase TiO_2 nanoparticles on rutile TiO_2 nanorods: A heterogeneous nano structure via layer- by- layer assembly, Langmuir 23: 10916-10919.
- [16] Doh, S.J., Kim, C., Lee, S.G., Lee, S.J. and Kim, H., 2008, Development of photocatalytic TiO_2 nanofibers by electro spinning and its application to degradation of dye pollutants, J. Haz. Mat. 154: 118-127.