



การกำจัดสีย้อมคริสตัลไวโอเล็ตในสารละลายน้ำโดยการดูดซับ บนตัวดูดซับที่ได้จากเปลือกถั่วลิสง

Removal of Crystal Violet Dye in Aqueous Solution by Adsorption onto Adsorbents Derived from Peanut Shells

ณัฐวิศิษฐ์ ยะสารวรรณ

Nuttawisit Yasarawan

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Chemistry Department, Faculty of Science, Burapha University

Received : 19 May 2021

Revised : 9 August 2021

Accepted : 17 August 2021

บทคัดย่อ

ทำการทดลองแบบกะเพื่อศึกษาการดูดซับคริสตัลไวโอเล็ตบนตัวดูดซับที่ได้จากเปลือกถั่วลิสงที่ปรับสภาพด้วยกรด (APS) และเปลือกถั่วลิสงที่ไม่ปรับสภาพ (UPS) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในช่วง 10.7 – 15.4 μM อุณหภูมิในช่วง 27 – 47 °C และปริมาณของตัวดูดซับต่อปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 1.2 g L^{-1} ภายใต้สภาวะของการทดลองเหล่านี้พบว่ากระบวนการดูดซับเข้าสู่สมดุลได้ภายในระยะเวลา 35 นาทีของการสัมผัส การปรับสภาพด้วยกรดช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของตัวดูดซับได้อย่างมีนัย โดย UPS และ APS มีค่าร้อยละของการกำจัดสีย้อมสูงสุดเท่ากับ 96.37% และ 99.96% ตามลำดับ ข้อมูลทางจลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับสมการอันดับสองเสมอ โดยพลังงานกระตุ้นของการดูดซับบน UPS และ APS มีค่าเท่ากับ 21.04 และ 25.35 kJ mol^{-1} ตามลำดับ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณดูดซับกับความเข้มข้นของสีย้อมที่สมดุลเป็นไปตามไอโซเทอรัมของแลงเมียร์สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว จากการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ตามสมการของแวนท์ฮอฟฟ์พบว่า การดูดซับบน UPS และ APS มีค่าเอนทาลปีเท่ากับ 14.8 kJ mol^{-1} (ดูดความร้อน) และ $-22.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (คายความร้อน) ตามลำดับ พลังงานกิบส์ของการดูดซับมีค่าเป็นลบดังนั้นการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เองเมื่อสารละลายสีย้อมสัมผัสกับตัวดูดซับ

คำสำคัญ : การดูดซับ ; สีย้อม ; คริสตัลไวโอเล็ต ; อุณหพลศาสตร์ ; จลนศาสตร์



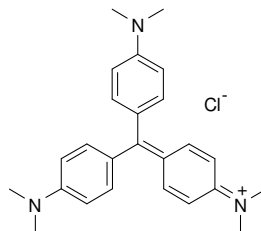
Abstract

Batch experiments were carried out to study the adsorption of crystal violet onto the adsorbents derived from acid-treated peanut shells (APS) and untreated peanut shells (UPS), at the initial dye concentrations of 10.7 – 15.4 μM and the temperatures of 27 – 47 $^{\circ}\text{C}$, with the adsorbent dosage being kept at 1.2 g L^{-1} . Under all conditions attempted, the adsorption equilibrium was achieved within 35 minutes of the contact time. Acid treatment significantly promoted the dye removal efficiency of the adsorbent. The maximum dye removal percentages were 96.37% and 99.96% for UPS and APS, respectively. All kinetic data for the adsorption fit well to the pseudo-second-order equation. The activation energies for the adsorption onto UPS and APS were 21.04 and 25.35 kJ mol^{-1} , respectively. The relationship between the adsorption quantity and the dye concentration at equilibrium followed the Langmuir isotherm for the monolayer adsorption. According to the thermodynamic analysis based on the van 't Hoff equation, the enthalpies of adsorption onto UPS and APS were 14.8 kJ mol^{-1} (endothermic type) and $-22.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (exothermic type), respectively. As the Gibbs energies of adsorption were all negative, the adsorption process could spontaneously take place when the dye solution was in contact with the adsorbent.

Keywords : adsorption ; dye ; crystal violet ; thermodynamics ; kinetics

บทนำ

สีย้อม (dyes) เป็นสารเคมีให้สีที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายทั้งในโรงงานอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการ โมเลกุลสีย้อมมักเป็นสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ยากและเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต การปล่อยน้ำที่มีสีย้อมปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจึงเป็นการทำลายสิ่งแวดล้อมโดยตรง สีที่ผิดปกติกของแหล่งน้ำก่อให้เกิดมลภาวะทางสายตา และความทึบแสงของน้ำที่มีสีย้อมเจือปนยังเป็นอุปสรรคต่อการระบายนการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืชน้ำและแพลงก์ตอนจนอาจนำไปสู่ปัญหาหน้าผาเสียได้ การดูดซับสีย้อมด้วยตัวดูดซับเป็นวิธีกำจัดสีย้อมในน้ำที่ได้รับความนิยมอย่างสูง เพราะทำได้ง่าย ประหยัดและมีประสิทธิภาพ การดูดซับเกิดขึ้นได้เพราะโมเลกุลสีย้อมเกิดแรงดึงดูดกับพื้นผิวของตัวดูดซับ เมื่อแรงดึงดูดมีความแข็งแรงมากพอจะทำให้การยึดเกาะของโมเลกุลสีย้อมบนพื้นผิวของตัวดูดซับมีความเสถียร วัสดุสังเคราะห์อินทรีย์ที่สามารถดูดซับสีย้อมได้ดีมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด อาทิเช่น ซีโอไลต์ อะลูมินา ซิลิกา ท่อนาโนคาร์บอน และอนุภาคออกไซด์ของโลหะ (Machado *et al.*, 2011; Yagub *et al.*, 2014) อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์วัสดุเหล่านี้มักมีขั้นตอนที่ยุ่งยาก มีค่าใช้จ่ายสูงและสิ้นเปลืองสารเคมี นอกจากนี้สารเคมีหรือโลหะหนักที่เจือปนอยู่ในวัสดุสังเคราะห์เหล่านี้อาจหลุดออกมาปะปนอยู่ในน้ำ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการนำวัสดุธรรมชาติ เช่น ขยะทางการเกษตร ซึ่งมีอยู่มากมายในประเทศเกษตรกรรม อาทิเช่น ชานอ้อย ชังข้าวโพด แกลบ กากกาแฟ และเปลือกผลไม้ชนิดต่าง ๆ มาแปรรูปเป็นตัวดูดซับชีวภาพ (Yagub *et al.*, 2014) การนำขยะทางการเกษตรกลับมาใช้ประโยชน์เป็นการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า ช่วยลดต้นทุน ลดการใช้สารเคมีที่เป็นพิษ และลดขั้นตอนในการผลิตตัวดูดซับ งานวิจัยในปัจจุบันค่อนข้างเน้นไปที่การดัดแปลงตัวดูดซับชีวภาพด้วยวิธีทางเคมีและกายภาพต่าง ๆ อาทิเช่น การปรับสภาพตัวดูดซับด้วยกรด เบส สารลดแรงตึงผิว ไมโครเวฟ และคลื่นเหนือเสียง (Hameed & Tan, 2010; Chakraborty *et al.*, 2011; Danish *et al.*, 2015; Hirata *et al.*, 2002; Mohammadabadi & Javanbakht, 2020) เพื่อให้ตัวดูดซับมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นหรือมีสมบัติการดูดซับที่เฉพาะเจาะจงต่อชนิดของสารเคมี ขยะทางการเกษตรซึ่งอุดมไปด้วยเซลลูโลสยังเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตตัวดูดซับคุณภาพสูงที่มีคาร์บอนเป็นพื้นฐาน เช่น ถ่านกัมมันต์ (Aljeboree *et al.*, 2014; Nazifa *et al.*, 2017) ตัวดูดซับที่มาจากพืชมักมีศักยภาพที่ดีในการดูดซับสีย้อมประจุบวก (cationic dyes) เพราะพื้นผิวของตัวดูดซับเหล่านี้จะมีประจุลบอ่อน ๆ เมื่ออยู่ในน้ำ ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุของโมเลกุลสีย้อมกับพื้นผิวของตัวดูดซับ โมเลกุลสีย้อมบางชนิดมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ไฮดรอกซิลบนเส้นใยเซลลูโลสได้ การยึดเกาะของโมเลกุลสีย้อมบนพื้นผิวของตัวดูดซับจึงมีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้น (Chakraborty *et al.*, 2011; Mashkoor *et al.*, 2018)



ภาพที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของคริสตัลไวโอเลต



คริสตัลไวโอเลต (crystal violet) เป็นสีย้อมในกลุ่มไตรเอริลมีเทน (triarylmethane dye) ซึ่งอยู่ในรูปของเกลือคลอไรด์ ดังภาพที่ 1 เมื่อเกลือชนิดนี้จะละลายน้ำจะแตกตัวให้โมเลกุลสีย้อมประจุบวก คริสตัลไวโอเลตถูกนำมาใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย อาทิเช่น ใช้ย้อมแบคทีเรีย ย้อมฝ้ายและไหม ใช้ผลิตหมึกพิมพ์ และน้ำยาฆ่าเชื้อบนผิวหนัง (Chakraborty *et al.*, 2011; Aljeboree *et al.*, 2014) การกำจัดสีย้อมชนิดนี้ด้วยวิธีดูดซับจึงได้รับความสนใจค่อนข้างมาก ก่อนหน้านี้มีรายงานการนำขยะทางการเกษตรหลายชนิดมาดัดแปลงเป็นตัวดูดซับคริสตัลไวโอเลต (Yagub *et al.*, 2014) สำหรับงานวิจัยนี้ได้้นำเปลือกถั่วลิสงซึ่งหาได้ง่ายตามท้องตลาด มาแปรรูปเป็นตัวดูดซับชีวภาพต้นทุนต่ำเพื่อใช้ในการกำจัดสีย้อมคริสตัลไวโอเลตในน้ำ งานวิจัยก่อนหน้าระบุว่าตัวดูดซับจากเปลือกถั่วลิสงสามารถดูดซับสีย้อมประจุบวกได้หลายชนิด อาทิเช่น เมทิลีนบลู (methylene blue) บริลเลียนท์ครีซิลบลู (brilliant cresyl blue) และนิวทรัลเรด (neutral red) (Gong *et al.*, 2005)

การทดลองในงานวิจัยนี้ถูกออกแบบขึ้นเพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมที่มีต่อสมบัติการดูดซับต่าง ๆ อาทิเช่น ปริมาณดูดซับที่สมดุลของสีย้อม ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม และอัตราการดูดซับ ทำให้ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อม นอกจากนี้ยังได้มีการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองด้วยแบบจำลองทางทฤษฎีต่าง ๆ เพื่อให้เกิดความเข้าใจในธรรมชาติของกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งในด้านจลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ มีงานวิจัยก่อนหน้าจำนวนไม่น้อยที่อ้างว่าการปรับสภาพตัวดูดซับด้วยสารเคมีช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ ทั้งนี้ได้รายงานสมบัติการดูดซับของตัวดูดซับที่ไม่ปรับสภาพ การขาดหลักฐานเชิงประจักษ์ย่อมทำให้เกิดการตั้งคำถามถึงประโยชน์และความคุ้มค่าของการนำตัวดูดซับมาปรับสภาพด้วยสารเคมีก่อนนำไปใช้งาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มีการวิเคราะห์และเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากตัวดูดซับที่ปรับสภาพด้วยกรดกับตัวดูดซับที่ไม่ปรับสภาพ

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีและวัตถุดิบ

สารเคมีที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (analytical reagent grade) ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37% w/w (HCl, PanReac AppliChem) และคริสตัลไวโอเลต ($C_{25}H_{30}N_3Cl$, Ajax Finechem) เปลือกถั่วลิสงได้มาจากร้านค้าในจังหวัดชลบุรี

การเตรียมตัวดูดซับ

นำเปลือกถั่วลิสงแห้ง 300 g มาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำมาอบให้แห้งในตู้อบ (SL Shel Lab; 1375FX) ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 7 ชั่วโมง นำเปลือกถั่วลิสงที่แห้งแล้วมาสับให้แตกพอประมาณ จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่องบด (IKA Labortechnik; IKA-M20) แล้วร่อนผ่านตะแกรงขนาด 30 mesh จะได้ตัวดูดซับที่ไม่ปรับสภาพพร้อมใช้งาน การเตรียมตัวดูดซับที่ปรับสภาพด้วยกรดทำโดยผสมตัวดูดซับที่ไม่ปรับสภาพ 120 g กับสารละลาย 0.5 M HCl ปริมาตร 600 mL แล้วคนด้วยเครื่องคนแม่เหล็ก (Framo-Gerätetechnik; M21/1) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หยุดคนแล้วตั้งทิ้งไว้อีกประมาณ 24 ชั่วโมง จากนั้นรินสารละลายกรดทิ้งไปแล้วเติมน้ำกลั่นลงไปแทนที่ คนต่ออีกประมาณ 1 นาที แล้วรินน้ำทิ้งเพื่อล้างกรดส่วนเกินออกไป เปลี่ยนน้ำเพื่อล้างซ้ำอีกหลาย ๆ ครั้ง จนน้ำล้างมี pH เป็นกลาง กรองตัวดูดซับด้วยผ้าขาวบางแล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง บดตัวดูดซับที่จับตัวเป็นก้อนด้วยโกรบด แล้วนำไปร่อนผ่านตะแกรงขนาด 30 mesh จะได้ตัวดูดซับที่ปรับสภาพพร้อมใช้งาน จากนั้นเป็นต้นไปเพื่อความสะดวกจะใช้อักษรย่อแทนชื่อเต็มของสีย้อมและตัวดูดซับดังต่อไปนี้ : CV = คริสตัลไวโอเลต (crystal violet);



UPS =เปลือกถั่วลิสงที่ไม่ปรับสภาพ (untreated peanut shells); APS = เปลือกถั่วลิสงที่ปรับสภาพด้วยกรด (acid-treated peanut shells)

การหาความเข้มข้นของ CV ในสารละลายและปริมาณดูดซับ

นำสารละลาย CV ไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่น 590 nm ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Agilent Technologies; 8453E) นำค่าการดูดกลืนแสงไปคำนวณเป็นความเข้มข้นด้วยสมการของกราฟมาตรฐาน ปริมาณดูดซับที่สมดุล (q_e) และปริมาณดูดซับที่เวลา t ใด ๆ ของการสัมผัสของตัวดูดซับกับสารละลาย (q) คำนวณได้ดังนี้

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{และ} \quad q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

เมื่อ C_0 คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม, C_t คือความเข้มข้นของสีย้อมที่เวลา t ของการสัมผัสกับตัวดูดซับ, C_e คือความเข้มข้นของสีย้อมที่สมดุลของการดูดซับ, V คือปริมาตรของสารละลายสีย้อมที่สัมผัสกับตัวดูดซับ และ m คือมวลของตัวดูดซับ (ปริมาณดูดซับที่ถูกรายงานในงานวิจัยนี้ทั้งหมดเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง โดยครั้งที่ 2 มีค่าต่างจากครั้งที่ 1 ไม่เกิน 1%)

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ

เตรียมตัวอย่างสารละลาย CV 1 ชุด ที่มีความเข้มข้นต่างกันตั้งแต่ 10.7-15.4 μM แล้วไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (Heto Lab Equipment; DT Hethotherm) จนมีอุณหภูมิ 27 °C จากนั้นเปิดสารละลายตัวอย่างละ 25.00 mL ลงไปผสมกับตัวดูดซับมวล 0.03 g พร้อมกับจับเวลาทันที แกว่งของผสมในอ่างควบคุมอุณหภูมิ เมื่อถึงเวลาของการสัมผัสที่ต้องการให้กรองของผสมด้วยกระดาษกรอง (Whatman เบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 mm) นำสารละลายที่กรองได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อหาความเข้มข้นต่อไป จากนั้นทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนมาใช้ตัวอย่างสารละลาย CV ชุดใหม่ที่มีความเข้มข้นเท่ากันที่ 10.7 μM แต่ควบคุมอุณหภูมิของแต่ละตัวอย่างให้ต่างกันตั้งแต่ 37-47 °C

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณดูดซับ (q) กับเวลาของการสัมผัส (t) จะถูกวิเคราะห์ด้วยสมการจลนศาสตร์ต่อไปนี้

- สมการอันดับหนึ่งเสมือน (pseudo first-order equation) (Mashkoo *et al.*, 2018)

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

เมื่อ k_1 คือค่าคงที่อัตราตามสมการอันดับหนึ่งเสมือน

- สมการอันดับสองเสมือน (pseudo second-order equation) (Mashkoo *et al.*, 2018)

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

เมื่อ k_2 คือค่าคงที่อัตราตามสมการอันดับสองเสมือน



การหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่าคงที่พรีเอ็กซีโพเนนเชียล (A) ของการดูดซับ ทำได้โดยพลอตกราฟระหว่าง $1/T$ (T คืออุณหภูมิเคลวิน) กับ $\ln k$ (k คือค่าคงที่อัตรา) ตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังนี้ (Saha *et al.*, 2012)

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

เมื่อ R คือค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) กราฟที่ได้จะมีความชัน $= -E_a/R$ และจุดตัดแกน $y = \ln A$

การคำนวณร้อยละของการกำจัดสีย้อม ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ และพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์

ร้อยละของการกำจัด (%rem) คำนวณได้จาก (Saha *et al.*, 2012)

$$\%rem = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ (K_{ads}) คือสัดส่วนของปริมาณสีย้อมที่อยู่บนตัวดูดซับเทียบกับในสารละลายที่สภาวะสมดุล K_{ads} คำนวณได้จาก (Goksu & Tanaydin, 2017)

$$K_{ads} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (6)$$

พลังงานกิบส์ของการดูดซับ (ΔG°) คำนวณได้จากค่า K_{ads} ดังนี้ (Goksu & Tanaydin, 2017)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ads} \quad (7)$$

การหาค่าเอนทาลปีของการดูดซับ (ΔH°) และเอนโทรปีของการดูดซับ (ΔS°) ทำได้โดยพลอตกราฟระหว่าง $1/T$ กับ $\ln K_{ads}$ ตามสมการของแวนต์ฮอฟฟ์ (van 't Hoff equation) ดังนี้ (Goksu & Tanaydin, 2017)

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

กราฟที่ได้จะมีความชัน $= -\Delta H^\circ/R$ และจุดตัดแกน $y = \Delta S^\circ/R$



การวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับ

ความสัมพันธ์ระหว่าง q_e กับ C_e จะถูกวิเคราะห์ด้วยไอโซเทอร์มการดูดซับต่อไปนี้

- ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) (Saha *et al.*, 2012)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (9)$$

เมื่อ q_m คือความจุของการดูดซับแบบชั้นเดียว และ K_L คือค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์

ค่าคงที่ของการแยก (separation factor, R_L) เป็นพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากค่า K_L ดังสมการ

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (10)$$

ค่า R_L บอกได้ว่าการดูดซับเกิดได้ดี (favorable : $0 < R_L < 1$) หรือเกิดได้ไม่ดี (unfavorable : $R_L > 1$) (Aljeboree *et al.*, 2014)

- ไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) (Saha *et al.*, 2012)

$$\log q_e = -\frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (11)$$

เมื่อ $1/n$ และ K_f คือพารามิเตอร์การดูดซับของฟรุนดลิช

- ไอโซเทอร์มของดูบินิน-ราดซเชวิช (Dubinin-Radushkevich isotherm) (Saha *et al.*, 2012)

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (12)$$

เมื่อ q_m คือปริมาณดูดซับอิ่มตัว, β คือค่าคงที่ของดูบินิน-ราดซเชวิช และ ε คือค่าศักย์การดูดซับซึ่งคำนวณได้จาก

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

- ไอโซเทอร์มของเทมคิน (Temkin isotherm) (Nazifa *et al.*, 2017)

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (14)$$

เมื่อ A คือค่าคงที่การยึดเหนี่ยวของเทมคิน และ B คือค่าคงที่ซึ่งเป็นสัดส่วนกับความร้อนของการดูดซับ

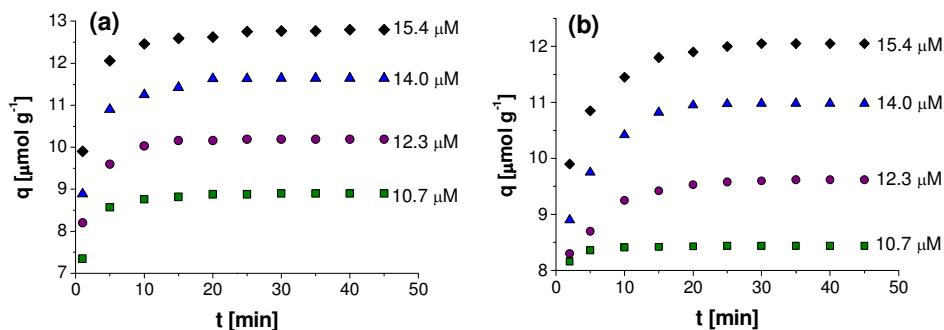
การหาค่า pH_{pzc} ของตัวดูดซับ

เมื่อตัวดูดซับอยู่ในน้ำที่มี pH เท่ากับ pH_{pzc} (point of zero charge) พื้นผิวของตัวดูดซับจะไม่มีประจุ การทดลองเพื่อหาค่า pH_{pzc} ของตัวดูดซับด้วยวิธีการเลื่อน pH (pH drift method) (Dai *et al.*, 2016) มีขั้นตอนดังนี้ เตรียมตัวอย่างน้ำกลั่นที่มี pH ต่างกันตั้งแต่ 2-10 (ปรับ pH ด้วยการหยด 0.1 M NaOH หรือ 0.1 M HCl) วัด pH ของน้ำด้วยพีเอชมิเตอร์ (Mettler-Toledo; FiveEasy Plus FEP20) แล้วบันทึกค่าเป็น pH_i (initial pH) ผสมน้ำตัวอย่างละ 25.00 mL กับตัวดูดซับ 0.03 g ในขวดแก้วที่มีฝาปิด คนของผสมด้วยเครื่องคนแม่เหล็กเป็นเวลา 20 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้โดยไม่คนอีก 48 ชั่วโมง วัดค่า pH ของน้ำในของผสม แล้วบันทึกค่าเป็น pH_f (final pH) เมื่อพลอตกราฟระหว่าง pH_i (แกน x) และ $pH_f - pH_i$ (แกน y) จะได้จุดตัดแกน x = pH_{pzc}

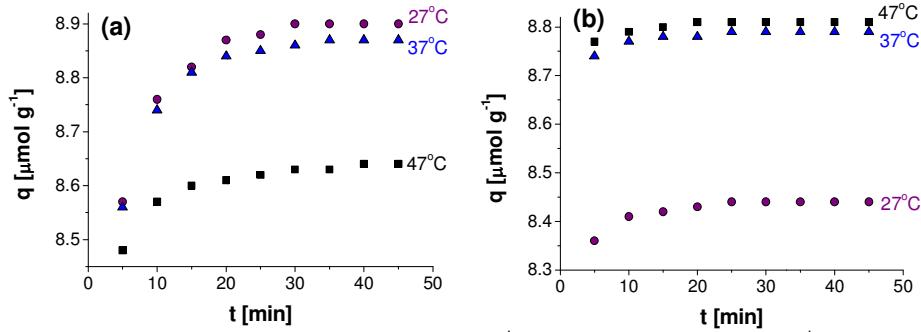
ผลการวิจัย

การเข้าสู่สมดุลการดูดซับและประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม

ภาพที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณดูดซับของ CV (q) ที่อุณหภูมิ 27 °C กับเวลาของการสัมผัส (t) เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0) ต่างกัน และภาพที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q กับ t เมื่อสารละลายมี C_0 เดียวกัน แต่อุณหภูมิต่างกัน จากภาพที่ 2-3 ในทุกกรณีพบว่า q จะเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่สูงในช่วงแรก (เพราะยังมีที่ว่างจำนวนมากบนพื้นผิวของตัวดูดซับ) จากนั้นอัตราการเพิ่มขึ้นของ q จะลดลง จนในที่สุด q จะมีค่าคงที่ (การดูดซับอยู่ในสภาวะสมดุล) ปริมาณดูดซับที่สมดุล (q_e) ที่สภาวะต่างๆ ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 1 โดยภาพรวมจะเห็นว่า การดูดซับ CV บน APS และ UPS เข้าสู่สมดุลได้ภายในระยะเวลาไม่เกิน 35 นาที



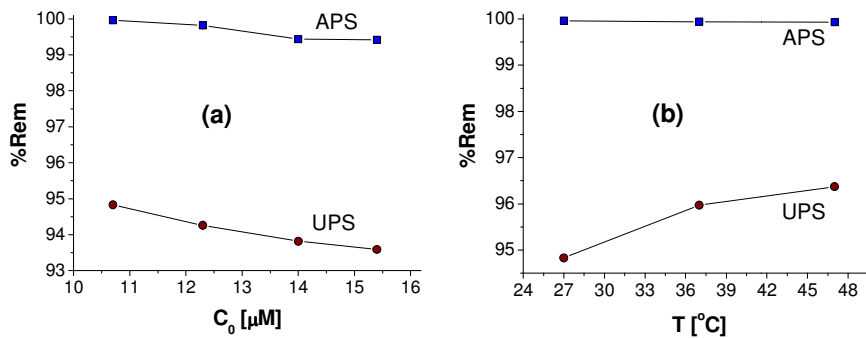
ภาพที่ 2 ปริมาณดูดซับของ CV บน (a) APS และ (b) UPS ที่ระยะเวลาของการสัมผัสต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 10.7 - 15.4 μM และอุณหภูมิ 27 °C



ภาพที่ 3 ปริมาณดูดซับของ CV บน (a) APS (a) และ (b) UPS ที่ระยะเวลาของการสัมผัสต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 10.7 μM และอุณหภูมิ 27 - 47 °C

ภาพที่ 2 แสดงให้เห็นว่า q_e ของตัวดูดซับทั้งสองชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตาม C_0 และที่ค่า C_0 เดียวกัน q_e ของ APS (ภาพที่ 2(a)) จะสูงกว่า q_e ของ UPS (ภาพที่ 2(b)) อยู่ราว 6% จากภาพที่ 3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น q_e ของ APS จะลดลง แต่ q_e ของ UPS จะเพิ่มขึ้น จึงสันนิษฐานว่าการดูดซับ CV บน APS และ UPS เป็นแบบคายความร้อนและดูดความร้อนตามลำดับ

ร้อยละของการกำจัดสีย้อม (%rem) เป็นค่าที่บอกถึงประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของตัวดูดซับ เพราะเป็นส่วนหนึ่งของปริมาณของสีย้อมที่ถูกกำจัดเทียบกับปริมาณเริ่มต้นของสีย้อมในสารละลาย %rem ที่ได้จากการทดลองถูกแสดงไว้ในตารางที่ 1



ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง (a) %rem กับความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV ที่อุณหภูมิ 27 °C และ (b) %rem กับอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 10.7 μM

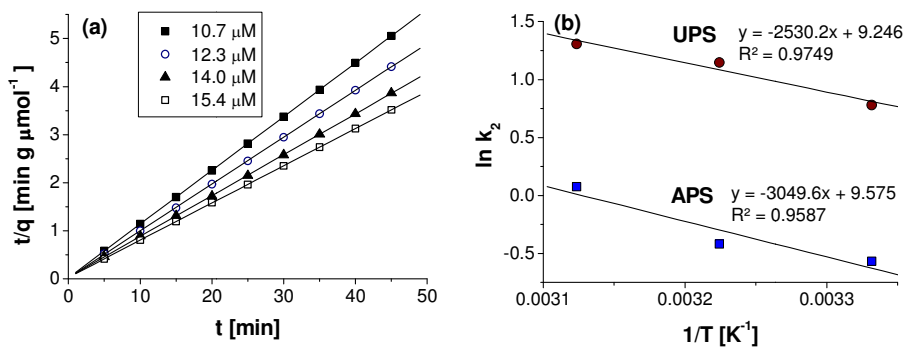
ภาพที่ 4(a) แสดงผลของ C_0 ที่มีต่อ %rem ในกรณีของ APS พบว่าเมื่อ C_0 เพิ่มขึ้นจาก 10.7-14.0 μM %rem จะลดลงเล็กน้อย (ประมาณ 0.5%) และในช่วง $C_0 \geq 14.0$ μM %rem จะคงที่ที่ประมาณ 99.4% ค่าเฉลี่ยของ %rem คือ 99.66% โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (relative standard deviation, RSD) เพียง 0.27% ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของ C_0 มีผลเพียงเล็กน้อยต่อประสิทธิภาพในการกำจัด CV ของ APS แต่ในกรณีของ UPS %rem จะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อ C_0 เพิ่มขึ้นจาก 10.7-15.4 μM

(ตลอดช่วง C_0 ที่ทดลอง) โดยมีขนาดของการลดลงเท่ากับ 1.2% (2.4 เท่าของ APS) ค่าเฉลี่ยของ %rem คือ 94.13% โดยมี RSD เท่ากับ 0.58% (2.15 เท่าของ APS) ดังนั้นผลกระทบของ C_0 ต่อประสิทธิภาพในการกำจัด CV ของ UPS จึงเด่นชัดกว่าของ APS

ภาพที่ 4(b) แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อ %rem ในกรณีของ APS พบว่า %rem เปลี่ยนแปลงน้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทดลอง ค่าเฉลี่ยของ %rem คือ 99.94% โดยมี RSD ที่ต่ำเพียง 0.02% การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจึงมีผลน้อยมากต่อประสิทธิภาพของ APS แต่ในกรณีของ UPS พบว่า %rem เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอย่างมีนัย โดยจะเพิ่มขึ้นประมาณ 1% ในช่วง 27-37 °C และเพิ่มขึ้นอีก 0.4% ในช่วง 37-47 °C ค่าเฉลี่ยของ %rem ของ UPS คือ 95.72% โดยมี RSD เท่ากับ 0.83% (41.5 เท่าของ APS) อุณหภูมิจึงเป็นสภาวะที่มีอิทธิพลอย่างมากต่อประสิทธิภาพในการกำจัด CV ของ UPS

จลนศาสตร์ของการดูดซับ

พารามิเตอร์จากการฟิตข้อมูลจลนศาสตร์ (q กับ t) ด้วยสมการจลนศาสตร์ทั้ง 2 อันดับ ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 1 จะเห็นว่าสมการอันดับสองเสมือนให้ค่า R^2 (0.9995 – 0.9999) สูงกว่าสมการอันดับหนึ่งเสมือน (0.5485 – 0.9904) อย่างชัดเจน ภาพที่ 5a แสดงตัวอย่างข้อมูลการทดลองที่ฟิตด้วยสมการอันดับสองเสมือน เส้นแนวโน้มที่ได้จากสมการอันดับสองเสมือนมีความสอดคล้องกับจุดข้อมูลเป็นอย่างดี จากตารางที่ 1 q_e ที่ได้จากการคำนวณ [q_e (cal)] ตามสมการอันดับสองเสมือนมีค่าใกล้เคียงกับ q_e ที่ได้จากการทดลอง [q_e (exp)] โดยมีค่าคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (% q_e) ต่ำกว่า 1.5% ในขณะที่ q_e (cal) ที่ได้จากสมการอันดับหนึ่งเสมือนมี % q_e สูงถึง 27.8 – 98.9% ค่าคงที่อัตราการดูดซับ (k_2) มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ (T) จากกราฟความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสในภาพที่ 5(b) จะได้ค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของการดูดซับบน UPS และ APS เท่ากับ 21.04 และ 25.35 kJ mol⁻¹ ตามลำดับ และค่าคงที่พรีเอ็กซิโพเนนเชียล (A) ของ UPS และ APS เท่ากับ 1.037×10^4 และ 1.439×10^4 $\mu\text{mol}^{-1}\text{g min}^{-1}$ ตามลำดับ



ภาพที่ 5 (a) กราฟจลนศาสตร์อันดับสองเสมือนของการดูดซับ CV บน APS ที่ 27 °C และความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 10.7 - 15.4 μM และ (b) กราฟความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส สำหรับการดูดซับ CV บน APS และ UPS ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV 10.7 μM



ตารางที่ 1 ปริมาณดูดซับที่สมดุล ร้อยละของการกำจัด และพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของการดูดซับ CV บน APS และ UPS

T [°C]	C ₀ [μM]	PS	Experiment		Pseudo-first-order equation				Pseudo-second-order equation			
			q _e (exp) [μmol g ⁻¹]	%rem	k ₁ [min ⁻¹]	q _e (cal) [μmol g ⁻¹]	%q _e ^(a)	R ²	k ₂ [μmol ⁻¹ g min ⁻¹]	q _e (cal) [μmol g ⁻¹]	%q _e ^(a)	R ²
27	10.7	APS	8.90	99.96	0.225	2.57	71.1	0.8618	0.570	8.95	0.56	0.9999
		UPS	8.44	94.83	0.233	1.12	86.7	0.7346	2.185	8.45	0.12	0.9999
	12.3	APS	10.2	99.82	0.293	4.56	55.3	0.9048	0.440	10.25	0.49	0.9999
		UPS	9.62	94.26	0.184	3.92	59.3	0.9394	0.194	9.76	1.46	0.9998
	14.0	APS	11.6	99.44	0.279	6.68	42.4	0.9282	0.230	11.76	1.38	0.9999
		UPS	11.0	93.82	0.269	7.94	27.8	0.9904	0.160	11.15	1.36	0.9999
	15.4	APS	12.8	99.42	0.153	3.21	74.9	0.8687	0.210	12.91	0.86	0.9998
		UPS	12.1	93.59	0.197	5.93	51.0	0.9385	0.138	12.24	1.16	0.9999
37	10.7	APS	8.87	99.94	0.203	0.95	89.3	0.8894	0.725	8.91	0.45	0.9997
		UPS	8.79	95.97	0.102	0.12	98.6	0.8668	3.150	8.80	0.11	0.9999
47	10.7	APS	8.64	99.93	0.242	0.67	92.2	0.8347	1.078	8.66	0.23	0.9999
		UPS	8.81	96.37	0.099	0.10	98.9	0.5485	3.694	8.82	0.11	0.9995

(a) ค่าคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ของ q_e(cal) = 100 · |q_e(cal) - q_e(exp)| / q_e(exp)

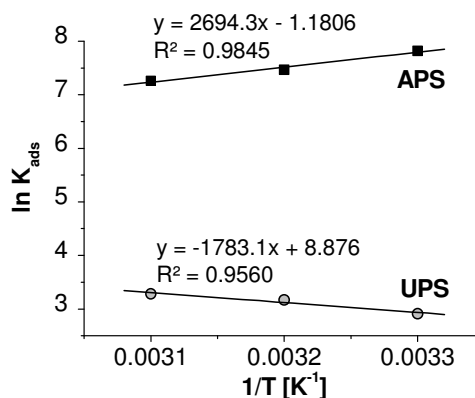


อุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ

จากตารางที่ 2 จะเห็นว่าค่า $\ln K_{ads}$ ของ APS สูงกว่าของ UPS อยู่ประมาณ 4-5 หน่วย ที่อุณหภูมิเดียวกัน (นั่นคือ K_{ads} ของ APS \gg K_{ads} ของ UPS) ดังนั้นโมเลกุลของ CV ยึดเกาะบนพื้นผิวของ APS ได้ดีกว่า UPS เนื่องจาก $\Delta G^\circ < 0$ ดังนั้นการดูดซับจึงเกิดขึ้นได้เองเมื่อสารละลายสัมผัสกับตัวดูดซับ จากกราฟความสัมพันธ์ของแวนต์ฮอฟฟ์ในภาพที่ 6 จะได้ว่าค่า ΔH° ของการดูดซับบน APS และ UPS เท่ากับ $-22.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (คายความร้อน) และ 14.8 kJ mol^{-1} (ดูดความร้อน) ตามลำดับ และจากเครื่องหมายของ ΔS° จะได้ว่า การดูดซับบน APS ทำให้ระบบมีความไม่เป็นระเบียบลดลง ($\Delta S^\circ < 0$) ส่วนการดูดซับบน UPS ทำให้ระบบมีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น ($\Delta S^\circ > 0$)

ตารางที่ 2 ค่าคงที่สมดุลและพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ CV บน APS และ UPS

	T (°C)	$\ln K_{ads}$	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
APS	27	7.82	-19.50			0.9845
	37	7.47	-19.25	-22.4	-9.82	
	47	7.26	-19.32			
UPS	27	2.91	-7.26			0.9560
	37	3.17	-8.17	14.8	73.8	
	47	3.28	-8.73			



ภาพที่ 6 กราฟความสัมพันธ์ของแวนต์ฮอฟฟ์สำหรับการดูดซับ CV บน APS และ UPS ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CV = 10.7 μM

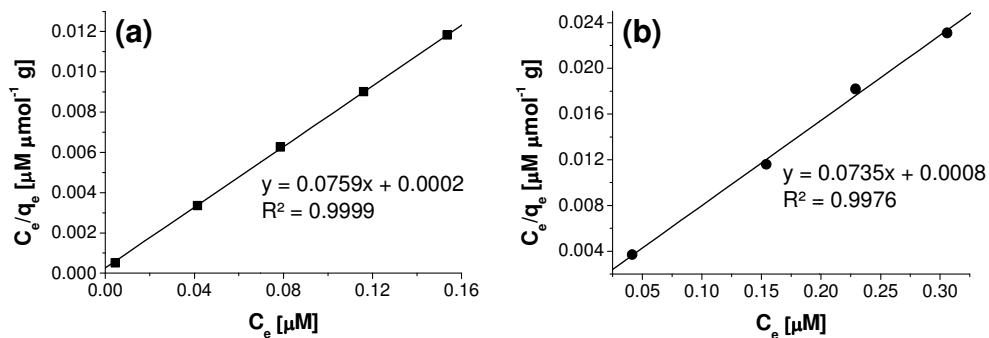
ไอโซเทอรั่มของการดูดซับ

ตารางที่ 3 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากสมการไอโซเทอรั่มการดูดซับรูปแบบต่าง ๆ จากค่า R^2 จะได้ว่าข้อมูลการทดลองสอดคล้องกับไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์มากที่สุด ($R^2 = 0.9976 - 0.9999$) กราฟไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์ถูกแสดงไว้ในภาพที่ 7 APS มีค่าความจุของการดูดซับแบบชั้นเดียว (q_m) ต่ำกว่า UPS เพียง $0.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ แต่มีค่าคงที่ของแลงเมียร์ (K_L) สูงเป็น 3.8 เท่าของ UPS ค่าคงที่ของการแยก (R_L) สำหรับทั้ง APS (2.65×10^{-4}) และ UPS (1.02×10^{-3}) อยู่ในเกณฑ์ของการดูดซับที่เกิดได้ดี ($0 < R_L < 1$)

ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ของไอโซเทอรั่มการดูดซับสี่อ้อม CV บน APS และ UPS ที่อุณหภูมิ 27 °C

	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm			
	1/n	$K_F [\mu\text{mol g}^{-1} \mu\text{M}^{-1/n}]$	R^2	$q_m [\mu\text{mol g}^{-1}]$	$K_L [\mu\text{M}^{-1}]$	R_L	R^2
APS	0.114	16.65	0.9458	13.18	352.4	2.65×10^{-4}	0.9999
UPS	0.113	15.35	0.7821	13.61	91.95	1.02×10^{-3}	0.9976

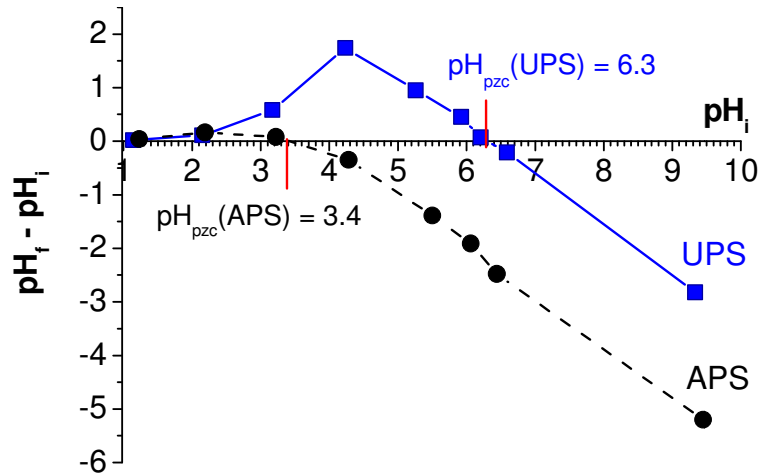
	Temkin isotherm			Dubinin-Radushkevich isotherm		
	A [μM^{-1}]	B [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	R^2	$q_m [\mu\text{mol g}^{-1}]$	$\beta [\text{J}^2 \text{mol}^{-2}]$	R^2
APS	3.47×10^5	1.223	0.9554	14.04	2.55×10^{-9}	0.9863
UPS	8.41×10^4	1.319	0.7943	14.06	4.25×10^{-9}	0.8134



ภาพที่ 7 กราฟไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์สำหรับการดูดซับ CV บน (a) APS และ (b) UPS ที่อุณหภูมิ 27 °C

pH_{pzc} ของตัวดูดซับ

จากกราฟในภาพที่ 8 พบว่า pH_{pzc} ของ APS และ UPS มีค่าเท่ากับ 3.4 และ 6.3 ตามลำดับ ดังนั้นพื้นผิวของ APS และ UPS จะมีประจุลบที่ pH > 3.4 และ pH > 6.3 ตามลำดับ หรืออีกนัยหนึ่งคือพื้นผิวของ APS มีความสามารถในการให้โปรตอนแก่น้ำ (ความเป็นกรด) สูงกว่าพื้นผิวของ UPS



ภาพที่ 8 การวิเคราะห์ด้วยกราฟเพื่อหาค่า pH_{pzc} ของ UPS และ APS ตามวิธีการเลื่อน pH (pH drift method)

วิจารณ์ผลการวิจัย

จากผลการทดลองพบว่าที่สภาวะเดียวกัน APS มี %rem สูงกว่า UPS อยู่ 3.56 – 5.13% การปรับสภาพตัวดูดซับด้วยกรดจึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัด CV สูงขึ้นอย่างมีนัย ประสิทธิภาพในการกำจัด CV ของ APS คงอยู่ในระดับที่สูงเกินกว่า 99% ได้ภายในช่วงอุณหภูมิและ C_0 ที่กว้าง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและ C_0 มีผลกระทบต่อ %rem ของ APS ต่างจากในกรณีของ UPS ที่ตัวแปรสภาวะทั้งสอง (โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุณหภูมิ) มีอิทธิพลอย่างมากต่อ %rem จากข้อมูลในตารางที่ 4 พบว่าทั้ง APS และ UPS มีค่า %rem ที่เทียบเคียงหรือสูงกว่าตัวดูดซับที่มาจากพืชหลายชนิดในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ดังนั้น ประสิทธิภาพในการกำจัด CV ของตัวดูดซับทั้งสองชนิดในงานวิจัยนี้จึงอยู่ในระดับที่น่าพอใจ

ในแง่ของจลนศาสตร์พบว่า E_a สำหรับการดูดซับบน APS และ UPS มีขนาดต่ำกว่า 40 kJ mol^{-1} ซึ่งบ่งชี้ว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) (Aljeboree *et al.*, 2014) หมายถึงการดูดซับอันเนื่องมาจากแรงดึงดูดที่ไม่ใช่พันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวดูดซับ เช่น พันธะไฮโดรเจน หรือแรงระหว่างประจุ เป็นต้น ข้อสรุปนี้สมเหตุสมผลเนื่องจากการเชื่อมกันของโมเลกุล CV กับพื้นผิวของตัวดูดซับทั้งสองชนิดด้วยพันธะเคมีไม่น่าที่จะเป็นไปได้ภายใต้สภาวะที่ทดลอง งานวิจัยก่อนหน้านี้ระบุว่าอะตอมไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) และคาร์บอกซิลิก ($-COOH$) บนผิวของตัวดูดซับที่มาจากพืชสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมไนโตรเจนในหมู่เอมีน ($-N(CH_3)_2$) ของโมเลกุล CV ได้ (Chakraborty *et al.*, 2011; Saha *et al.*, 2012; Mashkoor *et al.*, 2018)



ตารางที่ 4 ร้อยละของการกำจัดสีย้อม CV (%rem) ในน้ำด้วยตัวดูดซับที่มาจากพืช และเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ (t_0)

ตัวดูดซับ	%rem	t_0 [min]	ตัวดูดซับ	%rem	t_0 [min]
APS (งานวิจัยนี้)	99.96	20 - 35	เมล็ดมะขาม (Patel & Vashi, 2010)	95	240
UPS (งานวิจัยนี้)	96.37	20 - 25	ชานอ้อย (Chakraborty <i>et al.</i> , 2012)	93.21	180
ซีดีออย (Mashkoor <i>et al.</i> , 2018)	95	180	รากผักตบชวา (Kulkarni <i>et al.</i> , 2017)	99.36	120
เปลือกอัลมอนด์ (Goksu & Tanaydin, 2017)	99	180	ใบขนุน (Saha <i>et al.</i> , 2012)	98	120
ฟางข้าว (Chowdhury <i>et al.</i> , 2013)	97.49	360	รำข้าว (Wang <i>et al.</i> , 2008)	96	120
แกลบที่ปรับสภาพด้วยเบส (Chakraborty <i>et al.</i> , 2011)	99	90	ถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วลิสง (Zhang & Ou, 2013)	99.46	100
เปลือกไม้สน (Ahmad, 2009)	99.5	120	ถ่านกัมมันต์จากชั่งข้าวโพด (Nazifa <i>et al.</i> , 2017)	99.5	240
เปลือกของผลเกรปฟรุ้ต (Saeed <i>et al.</i> , 2010)	96	60	ถ่านกัมมันต์จากแกลบ (Mohanty <i>et al.</i> , 2006)	96.6	120
เส้นใยจากเมล็ดปาล์ม (El-Sayed, 2011)	96.3	60	ถ่านกัมมันต์จากกานมะพร้าว (Aljeboree <i>et al.</i> , 2014)	99.5	60
ถ่านกัมมันต์จากปอ (Porkodi & Vasanth Kumar, 2007)	95.93	180	ถ่านกัมมันต์จากดอกมะพร้าว (Senthilkumaar <i>et al.</i> , 2006)	96.8	180-220

จากการเปรียบเทียบค่า E_a และ A ของ APS กับ UPS สรุปได้ว่าการปรับสภาพตัวดูดซับทำให้ E_a เพิ่มขึ้น 20.5% และ A เพิ่มขึ้น 39% โดยอัตราส่วนระหว่าง k_2 ของ APS กับ k_2 ของ UPS ที่อุณหภูมิ T เดียวกัน ตามสมการของอาร์เรเนียสคือ

$$\frac{k_2(\text{APS})}{k_2(\text{UPS})} = \frac{A(\text{ASP})}{A(\text{UPS})} \cdot e^{\frac{E_a(\text{UPS}) - E_a(\text{APS})}{RT}} = 1.389 \cdot e^{-\frac{519.34 \text{ K}}{T}} \quad (15)$$

ในช่วงอุณหภูมิที่ทดลอง (27-47 °C) อัตราส่วนในสมการที่ 15 จะมีค่าน้อยกว่า 1 (ระหว่าง 0.2-0.3) แสดงว่าการดูดซับถูกหน่วงให้ช้าลง (k_2 มีค่าลดลง) หลังการปรับสภาพตัวดูดซับ ในกรณีนี้การเพิ่มขึ้นของ E_a (ซึ่งเปรียบเทียบเนื่องค่าแรงแคตักซ์ของการดูดซับ) มีอิทธิพลสูงกว่าการเพิ่มขึ้นของ A จึงส่งผลให้ k_2 มีค่าลดลง การดูดซับ CV บน APS และ UPS ใช้เวลาค่อนข้างไม่นาน (ไม่เกิน 35 นาที) ในการเข้าสู่สมดุลเมื่อเทียบกับตัวดูดซับที่มาจากพืชในงานวิจัยก่อนหน้า (ดูตารางที่ 4) ทั้งนี้เนื่องจาก k_2 ของตัวดูดซับในงานวิจัยนี้มีค่าสูง ยกตัวอย่างกรณีของ APS ที่มีค่า k_2 (27 °C) ต่ำสุดเท่ากับ $0.210 \mu\text{mol}^{-1} \text{g} \text{min}^{-1}$ ซึ่งเท่ากับ $5.15 \times 10^{-4} \mu\text{g}^{-1} \text{g} \text{min}^{-1}$ (อยู่ในระดับขนาด $10^{-4} \mu\text{g}^{-1} \text{g} \text{min}^{-1}$) ในขณะที่ตัวดูดซับที่มาจากพืชในงานวิจัยก่อนหน้ามีค่า k_2 (30 °C) อยู่ในระดับขนาดที่ต่ำกว่า ($10^{-6} \mu\text{g}^{-1} \text{g} \text{min}^{-1}$) เช่น ตัวดูดซับจากฟางข้าว ($3.67 \times 10^{-6} \mu\text{g}^{-1} \text{g} \text{min}^{-1}$) (Chowdhury *et al.*, 2013) แกลบที่ปรับสภาพด้วยเบส ($1.35 \times 10^{-6} \mu\text{g}^{-1} \text{g} \text{min}^{-1}$) (Chakraborty *et al.*, 2011) และตัวดูดซับจากเปลือกของผลเกรปฟรุ้ต ($5 \times 10^{-6} \mu\text{g}^{-1} \text{g} \text{min}^{-1}$) (Saeed *et al.*, 2010) เป็นต้น

ความสัมพันธ์ระหว่าง q_e กับ C_e เป็นไปตามไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ ดังนั้นการดูดซับ CV มีพฤติกรรมตามทฤษฎีของแลงเมียร์ เช่น การดูดซับเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว (monolayer adsorption) บริเวณที่ดูดซับได้ (active sites) ทุกบริเวณบนพื้นผิวมีสมบัติการดูดซับที่เหมือนกัน และแต่ละบริเวณที่ดูดซับได้รองรับโมเลกุลสีย้อมได้เพียงหนึ่งโมเลกุล เป็นต้น การปรับสภาพตัวดูดซับด้วยกรดทำให้ q_m ลดลงเพียง 3.3% ในขณะที่ K_L เพิ่มขึ้นเกือบ 4 เท่า ดังนั้นการที่ APS มีค่า q_e สูงกว่า UPS จึงเป็น



อิทธิพลของ K_L ที่เพิ่มขึ้นหลังการปรับสภาพตัวดูดซับ โดยปกติแล้ว q_m เป็นสัดส่วนกับขนาดพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ (Itodo *et al.*, 2011) ในขณะที่ K_L ขึ้นกับความสามารถในการยึดเกาะของโมเลกุลบนพื้นผิวของตัวดูดซับ จึงเป็นไปได้ว่าการปรับสภาพด้วยกรดอาจมีผลกระทบต่อขนาดพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ แต่มีผลกระทบอย่างมากต่ออันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับกับโมเลกุลสีย้อม เนื่องจากสารละลาย CV ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้มี pH (6.5 ± 0.2) สูงกว่า pH_{pzc} ของทั้ง APS (3.4) และ UPS (6.3) ดังนั้นโปรตอนจะถูกถ่ายเทจากพื้นผิวของตัวดูดซับไปยังสารละลายเพื่อรักษาสมดุล ทำให้พื้นผิวของตัวดูดซับทั้งสองมีประจุลบ อย่างไรก็ตามเนื่องจาก APS มีค่า pH_{pzc} ต่ำกว่า UPS อยู่ถึง 2.9 ดังนั้นปริมาณโปรตอนที่หลุดออกจากพื้นผิวของ APS ย่อมมากกว่า UPS ส่งผลให้พื้นผิวของ APS มีประจุลบที่สูงกว่า UPS และเนื่องจากขนาดของแรงแรงระหว่างประจุจะเพิ่มขึ้นตามขนาดของประจุ ดังนั้นความสามารถในการดูดซับ (K_{ads} และ K_L) ที่เพิ่มขึ้นของตัวดูดซับหลังการปรับสภาพจึงเป็นผลเนื่องมาจากแรงแรงระหว่างประจุของโมเลกุลสีย้อมกับพื้นผิวตัวดูดซับที่แข็งแรงขึ้นนั่นเอง งานวิจัยก่อนหน้ายังระบุว่าพื้นผิวของตัวดูดซับที่มาจากพีซีที่มีหมู่ $-COOH$ และ $-OH$ ที่เป็นกรดอ่อนจึงสามารถแตกตัวให้โปรตอนได้ ขนาดของประจุลบบนพื้นผิวของตัวดูดซับจึงขึ้นกับความยากง่ายของการให้โปรตอนของหมู่ดังกล่าว (Mashkoor *et al.*, 2018) การปรับสภาพตัวดูดซับด้วยกรดอาจช่วยกำจัดองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่ละลายน้ำ เช่น ลิกนิน ออกไปจากพื้นผิวของตัวดูดซับ เปิดโอกาสให้หมู่ $-COOH$ และ $-OH$ ได้สัมผัสกับน้ำมากขึ้นและแตกตัวให้โปรตอนได้ดีขึ้น ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักของผนังเซลล์พืช โดยเปลือกถั่วลิสงแห้งมีปริมาณลิกนินสูงถึง 30-35% โดยน้ำหนัก (Martin *et al.*, 2007; Obasi, 2015)

ในแง่ของอุณหพลศาสตร์พบว่า ΔH° ของการดูดซับบน APS ($-22.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) และ UPS (14.8 kJ mol^{-1}) มีขนาดต่ำกว่า ΔH° สำหรับการดูดซับทางเคมี (chemisorption, $\Delta H^\circ \approx 80 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Lian *et al.*, 2009) ดังนั้นการดูดซับ CV บน APS และ UPS ควรเป็นการดูดซับทางกายภาพ อีกประเด็นที่น่าสนใจคือการพบว่า ΔH° ของ APS และ UPS มีเครื่องหมายตรงข้ามกันในทางทฤษฎีแล้ว ΔH° ของการดูดซับเท่ากับผลรวมของ ΔH° อันเนื่องมาจากการสลายดั้งเดิม (ดูดความร้อน, $\Delta H^\circ > 0$) และการสร้างแรงดึงดูด (คายความร้อน, $\Delta H^\circ < 0$) โดยแรงดึงดูดที่ต้องสลาย ได้แก่ แรงแรงระหว่างโมเลกุลสีย้อม (สีย้อม-สีย้อม) แรงแรงระหว่างโมเลกุลสีย้อมกับน้ำ (สีย้อม-น้ำ) และแรงแรงระหว่างโมเลกุลของน้ำกับตัวดูดซับ (น้ำ-ตัวดูดซับ) ส่วนแรงดึงดูดที่ต้องสร้าง คือแรงแรงระหว่างโมเลกุลสีย้อมกับตัวดูดซับ (สีย้อม-ตัวดูดซับ) สำหรับระบบที่มีสีย้อมชนิดเดียวกัน แต่มีตัวดูดซับต่างกัน ความแตกต่างของ ΔH° ของระบบย่อมเกิดจากแรงอันเนื่องมาจากตัวดูดซับ นั่นคือแรงน้ำ-ตัวดูดซับ และแรงสีย้อม-ตัวดูดซับ ในกรณีของระบบ CV-APS ที่ $\Delta H^\circ < 0$ เป็นเพราะปริมาณความร้อนที่คายออกมาจากการสร้างแรงสีย้อม-ตัวดูดซับสูงกว่าปริมาณความร้อนที่ดูดเข้าไปเพื่อสลายแรงน้ำ-ตัวดูดซับ ซึ่งหมายความว่าแรงสีย้อม-ตัวดูดซับนั้นแข็งแรงกว่าแรงน้ำ-ตัวดูดซับ และในทางกลับกันระบบ CV-UPS มี $\Delta H^\circ > 0$ เพราะแรงน้ำ-ตัวดูดซับแข็งแรงกว่าแรงสีย้อม-ตัวดูดซับนั่นเอง

หากพิจารณาความสัมพันธ์ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ จะได้ว่าสาเหตุที่การดูดซับบน APS ($\Delta H^\circ < 0$) เกิดขึ้นได้เอง เนื่องจากเทอม $T\Delta S^\circ$ ที่ติดลบเพียงเล็กน้อย ไม่สามารถเอาชนะอิทธิพลของเทอม ΔH° ที่ติดลบมากกว่า จึงทำให้ $\Delta H^\circ < T\Delta S^\circ$ (ดังนั้น $\Delta G^\circ < 0$) การดูดซับบน APS จึงเป็นกระบวนการที่ขับเคลื่อนโดยเอนทัลปี (enthalpy-driven process) จากการคำนวณพบว่า การดูดซับบน APS จะเกิดเองไม่ได้ ($\Delta G^\circ > 0$) ที่ $T > 2281 \text{ K}$ (2008°C) ซึ่งเป็นสภาวะที่เป็นไปไม่ได้สำหรับการดูดซับ ในกรณีของ UPS ($\Delta H^\circ > 0$) การดูดซับเกิดขึ้นได้เองเพราะเทอม $T\Delta S^\circ$ ที่เป็นบวกสูงมีอิทธิพลเหนือกว่า ΔH° ที่เป็นบวกน้อยกว่า ทำให้ $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$ (ดังนั้น $\Delta G^\circ < 0$) การดูดซับบน UPS จึงเป็นกระบวนการที่ขับเคลื่อนโดยเอนโทรปี (entropy-driven process) การดูดซับบน UPS จะเกิดเอง



ไม่ได้ ($\Delta G^\circ > 0$) ที่ $T < 201 \text{ K}$ ($-72 \text{ }^\circ\text{C}$) ซึ่งดำเนินไปในทางปฏิบัติ เครื่องหมายของเอนโทรปี (ΔS°) มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดได้เองของการดูดซับ สำหรับการดูดซับบน APS ที่มี $\Delta S^\circ < 0$ (เอนโทรปีของระบบลดลง) เป็นเพราะการดูดซับเป็นจำกัดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสีย้อม ทำให้เอนโทรปีของโมเลกุลสีย้อมลดลง เอนโทรปีของทั้งระบบจึงลดลงไปด้วย สำหรับการดูดซับบน UPS ที่มี $\Delta S^\circ > 0$ (เอนโทรปีของระบบเพิ่มขึ้น) จะต้องพิจารณาเอนโทรปีของโมเลกุลของน้ำด้วย เนื่องจากการดูดซับสีย้อมไม่ว่าในกรณีใดย่อมทำให้เอนโทรปีของโมเลกุลสีย้อมลดลง จากที่ได้กล่าวไปแล้วว่าสำหรับ UPS แรงดึงดูดน้ำ-ตัวดูดซับจะแข็งแกร่งกว่าแรงดึงดูดสีย้อม-ตัวดูดซับ จึงอนุมานได้ว่าก่อนที่การดูดซับจะเกิดขึ้นโมเลกุลของน้ำจำนวนมากที่ล้อมรอบพื้นผิวของ UPS จะถูกดึงเอาไว้บนพื้นผิวค่อนข้างดีหรือมีการจัดระเบียบ (เอนโทรปีต่ำ) เมื่อการดูดซับเกิดขึ้นโมเลกุลของน้ำเหล่านี้จะหลุดออกจากพื้นผิวและถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลสีย้อม เอนโทรปีของโมเลกุลของน้ำจึงเพิ่มขึ้น และถ้าเอนโทรปีที่เพิ่มขึ้นนี้สามารถเอาชนะเอนโทรปีที่ลดลงของโมเลกุลสีย้อมได้ เอนโทรปีของทั้งระบบก็จะเพิ่มขึ้นได้

สรุปผลการวิจัย

สภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัดสีย้อมคริสตัลไวโอเล็ตสำหรับ APS คือที่อุณหภูมิ $27 \text{ }^\circ\text{C}$ และความเข้มข้นเริ่มต้น $10.7 \text{ } \mu\text{M}$ (ร้อยละของการกำจัด = 99.96%) และสำหรับ UPS คือที่อุณหภูมิ $47 \text{ }^\circ\text{C}$ และความเข้มข้นเริ่มต้น $10.7 \text{ } \mu\text{M}$ (ร้อยละของการกำจัด = 96.37%) ประสิทธิภาพของตัวดูดซับทั้งสองชนิดจะลดลงเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมสูงขึ้น ข้อดีของ APS คือมีประสิทธิภาพสูงกว่า 99% ในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้างคือตั้งแต่ $27\text{-}47 \text{ }^\circ\text{C}$ ในขณะที่ UPS มีประสิทธิภาพต่ำกว่า 97% ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน การปรับสภาพตัวดูดซับที่มาจากเปลือกถั่วลิสงด้วยกรดช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมของตัวดูดซับได้อย่างมีนัย ความสามารถในการดูดซับที่สูงขึ้นเป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของประจุลบบนพื้นผิวของตัวดูดซับหลังการปรับสภาพด้วยกรด แม้ว่าการปรับสภาพตัวดูดซับจะทำให้อัตราการดูดซับลดลง แต่ก็ไม่ได้ทำให้การเข้าสู่สมดุลของการดูดซับช้าลงจนเกินไป การดูดซับของคริสตัลไวโอเล็ตทั้งบน APS และ UPS ใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลไม่เกิน 35 นาที ภายใต้สภาวะที่ทดลอง

เอกสารอ้างอิง

- Ahmad, R. (2009). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 767-773.
- Aljeboree, A. M., Alkaim, A. F., & Al-Dujaili, A. H. (2014). Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk-based activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 53(13), 3656-3667.
- Annadurai, G., Juang, R., & Lee, D. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 263-274.



- Chakraborty, S., Chowdhury, S., & Saha, P. D. (2011). Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH- modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1533-1541.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., & Saha, P. D. (2012). Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto sugarcane bagasse: central composite design for optimization of process variables. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2(1), 55-65.
- Chowdhury, S., Chakraborty, S., & Saha, P. D. (2013). Adsorption of crystal violet from aqueous solution by citric acid modified rice straw. equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Separation Science and Technology*, 48(9), 1339-1348.
- Dai, Y., Zhang, D., & Zhang, K. (2016). Nitrobenzene-adsorption capacity of NaOH-modified spent coffee ground from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 232-238.
- Danish, M., Ahmad, T., Hashim, R., Hafiz, M. R., Ghazali, A., Sulaiman, O., & Hiziroglu, S. (2015). Characterization and adsorption kinetic study of surfactant treated oil palm (*Elaeis guineensis*) empty fruit bunches. *Desalination and Water Treatment*, 57(20), 9474-9487.
- El-Sayed, G. O. (2011). Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalination*, 272, 225-232.
- Goksu, Ali, & Tanaydin, M. K. (2017). Adsorption of hazardous crystal violet dye by almond shells and determination of optimum process conditions by Taguchi method. *Desalination and Water Treatment*, 88, 189-199.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y., & Chen, J. (2005). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 121, 247-250.
- Hameed, B. H., & Tan, I. A. W. (2010). Nitric acid-treated bamboo waste as low-cost adsorbent for removal of cationic dye from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 21, 357-363.
- Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., & Tanada, S. (2002). Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254(1), 17-22.



- Itodo, A., Itodo, H., & Gafar, M. (2011). Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 14(4), 141-145.
- Kulkarni, M. R., Revanth, T., Acharya, A., & Bhat, P. (2017). Removal of crystal violet dye from aqueous solution using water hyacinth: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Resource-Efficient Technologies*, 3(1), 71-77.
- Lian, L., Guo, L., Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 126-131.
- Machado, F. M., Bergmann, C. P., Fernandes, T. H. M., Lima, E.C., Royer, B., Calvete, T., & Fagan, S.B. (2011). Adsorption of reactive red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 19, 1122-1131.
- Mashkoor, F., Nasar, A., Inamuddin, & Asiri, A. M. (2018). Exploring the reusability of synthetically contaminated wastewater containing crystal violet dye using tectona grandis sawdust as a very low-cost adsorbent. *Scientific Reports*, 8, 1-16.
- Martin, C., Aliksson, B., Sjöde, A., Nilvebrant, N.-O., & Jönsson, L. J. (2007). Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137-140(1-12), 339-352.
- Mohammadabadi, S. I., & Javanbakht, V. (2020). Ultrasonic assisted hydrolysis of barley straw biowastes into construction of a novel hemicellulose-based adsorbent and its adsorption properties for lead ions from aqueous solutions. *Renewable Energy*, 161, 893-906.
- Mohanty, K., Naidu, J. T., Meikap, B. C., & Biswas, M. N. (2006). Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(14), 5165-5171.
- Nazifa, T. H., Habba, N., Salmiati, Aris, A., & Hadibarata, T. (2017). Adsorption of procion red MX-5B and crystal violet dyes from aqueous solution onto corncob activated carbon. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65(2), 259-270.
- Obasi, H. C. (2015). Peanut husk filled polyethylene composites: Effects of filler content and compatibilizer on properties. *Journal of Polymers*, 2015, 1-9.



Patel, H., & Vashi, R. T. (2010). Adsorption of crystal violet dye onto tamarind seed powder. *E-Journal of Chemistry*, 7(3), 975–984.

Porkodi, K., & Vasanth Kumar, K. (2007). Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 311-327.

Saeed, A., Sharif, M., & Iqbal, M. (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 564-572.

Saha, P. D., Chakraborty, S., & Chowdhury, S. (2012). Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus Heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 262-270.

Senthilkumar, S., Kalaamani, P., & Subburaam, C. (2006). Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 800-808.

Wang, X. S., Liu, X., Wen, L., Zhou, Y., Jiang, Y., & Li, Z. (2008). Comparison of basic dye crystal violet removal from aqueous solution by low-cost biosorbents. *Separation Science and Technology*, 43(14), 3712-3731.

Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., & Ang, H.M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.

Zhang, J. X., & Ou, L. L. (2013). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of crystal violet by activated carbon from peanut shells. *Water Science and Technology*, 67(4), 737–744.