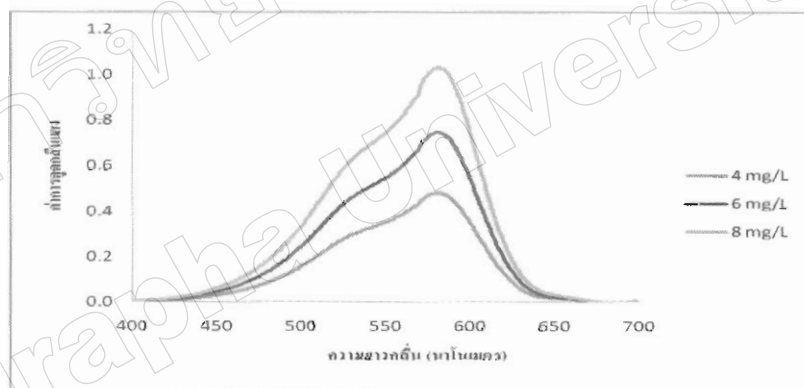


บทที่ 4

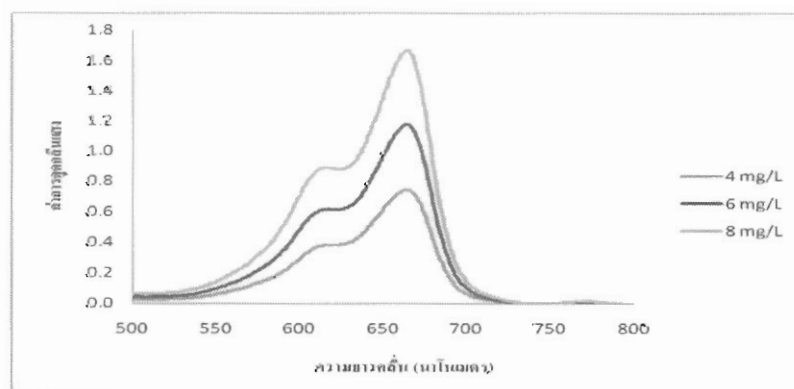
ผลการทดลองและอภิปราย

4.1 การดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์

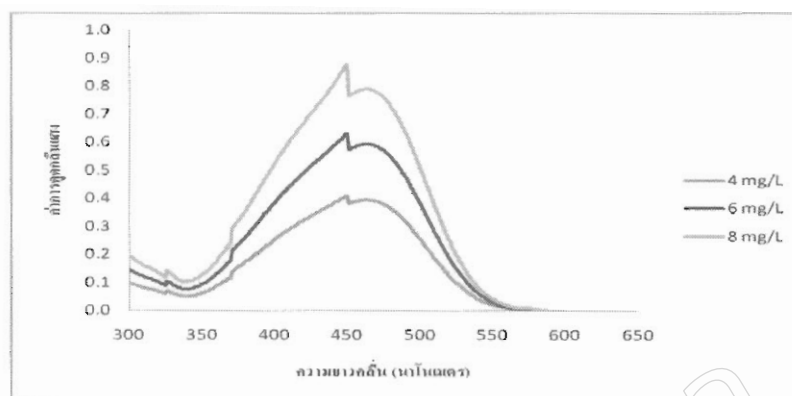
การดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าความยาวคลื่นที่ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด ($\lambda_{\max}$) ของสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ ทั้งสามความเข้มข้นอยู่ที่ 580 นาโนเมตรที่พีเอชมากกว่า 2.7, 665 นาโนเมตรที่พีเอชมากกว่า 4.5 และ 462 นาโนเมตรที่พีเอช 6.18 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4-1 ถึง 4-3



ภาพที่ 4-1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานของสีย้อมเมทิลไวโอเลต



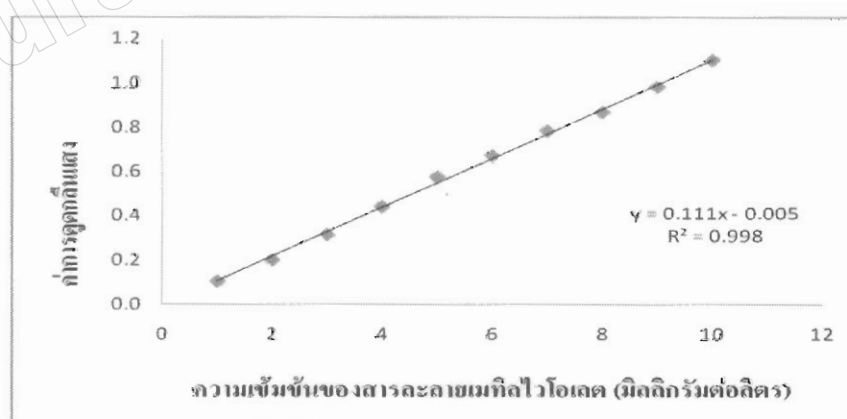
ภาพที่ 4-2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานของสีย้อมเมทิลีนบลู



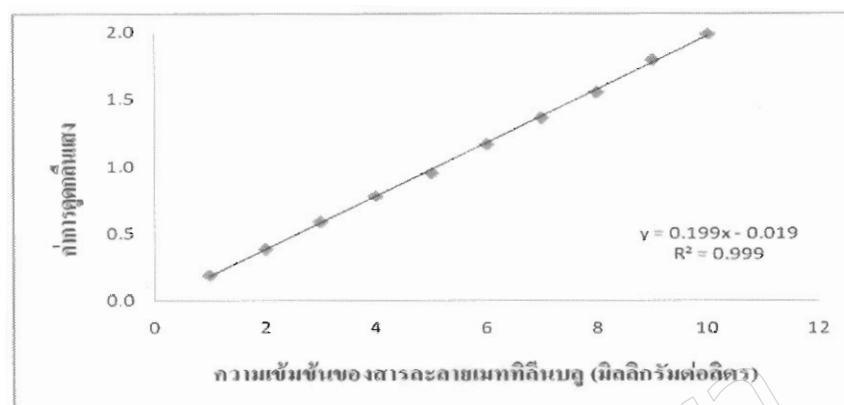
ภาพที่ 4-3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานของสีย้อมเมทิลออเรนจ์

4.2 การทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู และเมทิลออเรนจ์

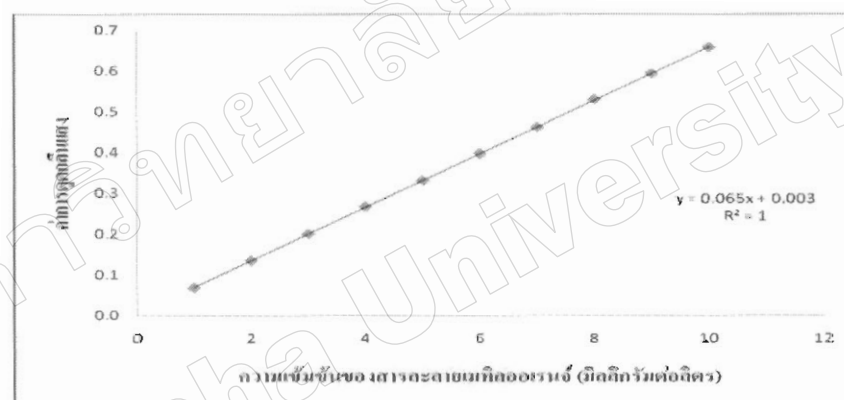
สร้างกราฟมาตรฐานของสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ สำหรับการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสีย้อมที่เหลือจากการดูดซับ โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของสีย้อมในช่วงความเข้มข้นระหว่าง 1-10 มิลลิกรัมต่อลิตรกับค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด 580, 665 และ 462 นาโนเมตร สำหรับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4-4 ถึง 4-6



ภาพที่ 4-4 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานสีย้อมเมทิลไวโอเลต



ภาพที่ 4-5 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานสีย้อมเมทิลีนบลู

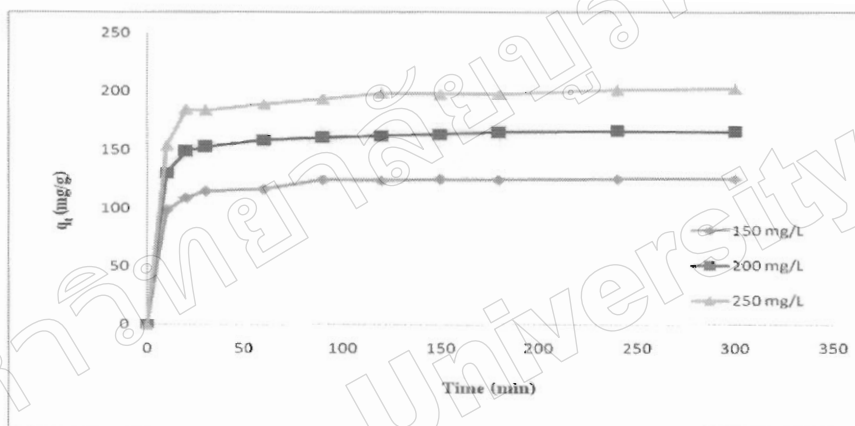


ภาพที่ 4-6 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานสีย้อมเมทิลออเรนจ์

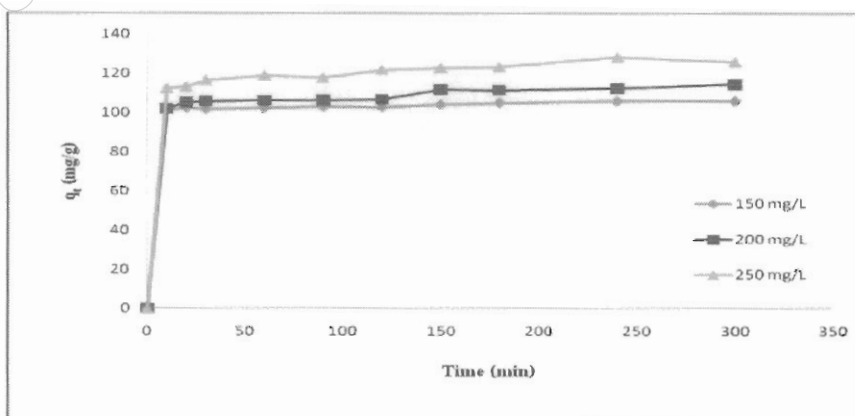
4.3 การศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู และเมทิลออเรนจ์ ที่มีผลต่อการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู และเมทิลออเรนจ์ ทำโดยการศึกษาการดูดซับสีย้อมที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้สารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้นต่างกัน 150, 200, 250 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู และ 20, 30, 50 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับเมทิลออเรนจ์ ปริมาณท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่ทราบน้ำหนักแน่นอนประมาณ 0.03 กรัม จากนั้นนำไปแขวนในอ่างควบคุมอุณหภูมิโดยปรับอุณหภูมิเท่ากับ 30 องศาเซลเซียสในช่วงระยะเวลาของการดูดซับที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 10 ถึง 300 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสีย้อมทั้งสามชนิดที่ถูกดูดซับ ณ เวลาใด ๆ

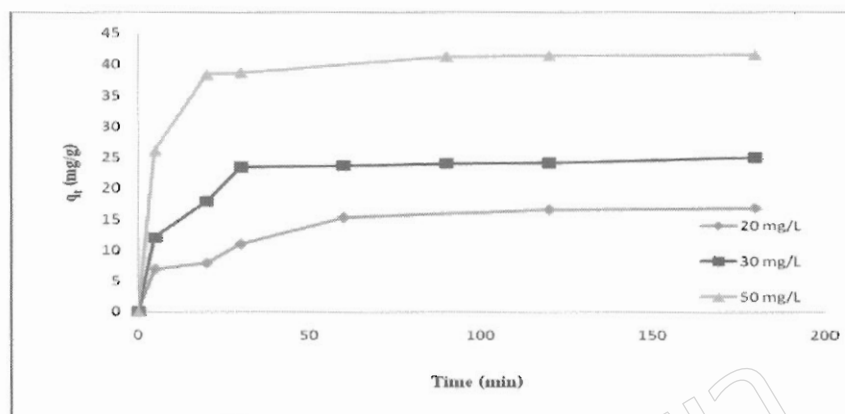
ผลของการศึกษาใช้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ พบว่าในช่วงระยะเวลาเริ่มต้นของกระบวนการดูดซับของสีย้อม ทั้งสามชนิดเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเมื่อเวลาผ่านไป การดูดซับจะค่อย ๆ คงที่จนกระทั่งเข้าสู่สมดุล โดยสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตเกิดขึ้นที่เวลาประมาณ 40 นาที สีย้อมเมทิลีนบลูเกิดขึ้นที่เวลาประมาณ 20 นาทีและสีย้อมเมทิลออเรนจ์เกิดขึ้นที่เวลาประมาณ 60 นาที และเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมทั้งสามชนิดเพิ่มขึ้น ปริมาณหรือความสามารถในการดูดซับสูงสุดเพิ่มขึ้น แสดง ดังภาพที่ 4-7 ถึง 4-9 ตามลำดับ



ภาพที่ 4-7 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลไวโอเลตต่อการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-8 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลีนบลูต่อการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

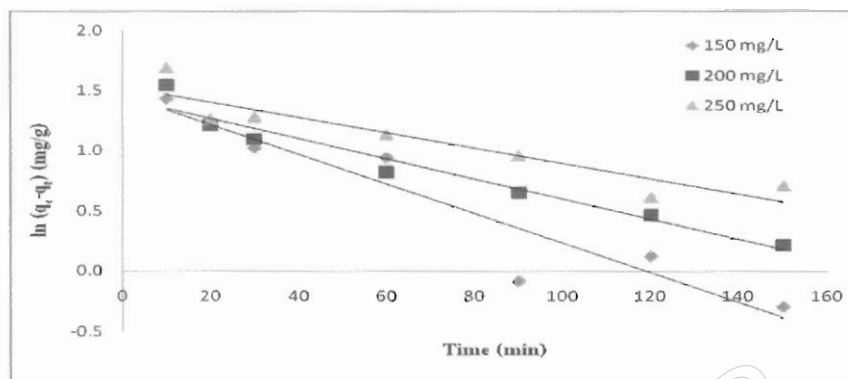


ภาพที่ 4-9 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ต่อการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

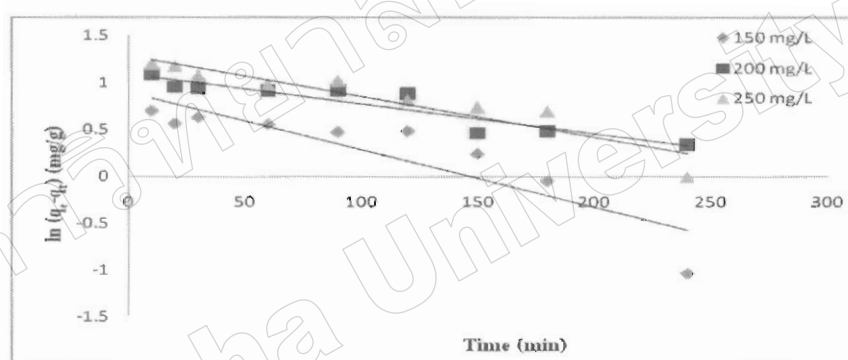
4.4 การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นในช่วงระยะเวลาสัมผัสที่แตกต่างกันสำหรับแต่ละความเข้มข้นของสีย้อมในสารละลายที่แตกต่างกันทำโดยเปรียบเทียบกับแบบจำลองจลนศาสตร์ 2 แบบ คือปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo-first-order-model) และปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (Pseudo-second-order-model) เพื่อศึกษาอันดับของจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อม ค่าคงที่อัตราของการดูดซับ นอกจากนี้ศึกษาแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาค (Intraparticle diffusion model) เพื่ออธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาของจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมแต่ละชนิด

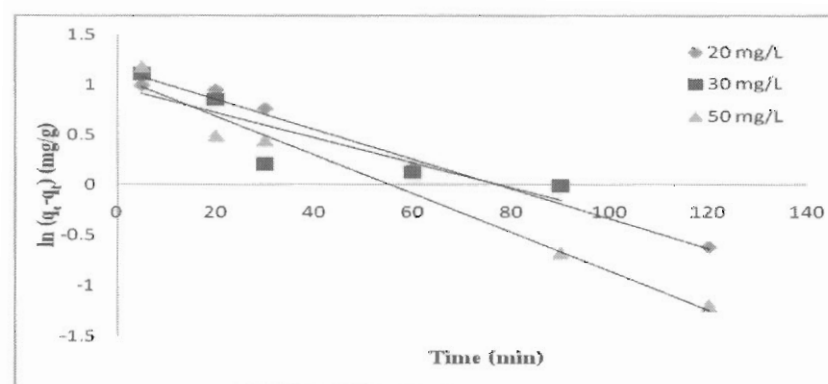
แบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนของสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ ศึกษาโดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t แสดงดังภาพที่ 4-10 ถึง 4-12 ตามลำดับ และปริมาณการดูดซับที่สมดุลที่ได้จากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) และค่าคงที่อัตราการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (k_1) สามารถหาได้จากค่าตัดแกน y และความชันของกราฟ ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองพบว่า ค่า R^2 มีค่าต่ำกว่า 0.99 โดยมีค่าระหว่าง 0.527-0.949, 0.608-0.869 และ 0.722-0.850 สำหรับเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ตามลำดับ และค่า q_e ที่ได้จากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) มีค่าแตกต่างกับค่า q_e ที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) อย่างมาก ดังแสดงในตารางที่ 4-1 ถึง 4-3 ตามลำดับ ดังนั้นจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นจึงไม่สอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน



ภาพที่ 4-10 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



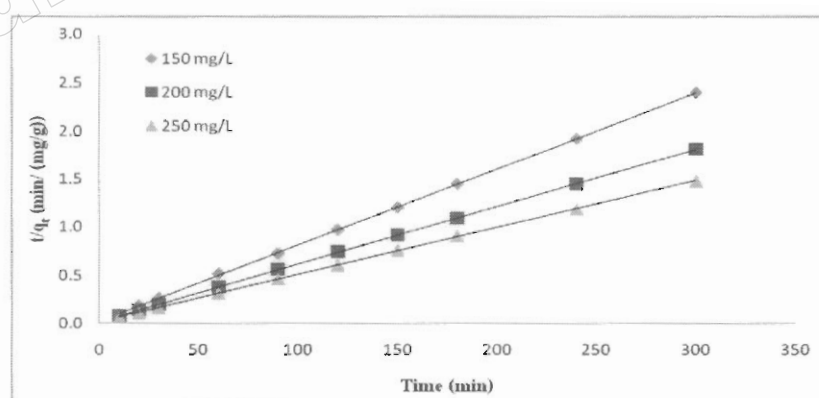
ภาพที่ 4-11 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลอินบลูตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-12 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์ตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

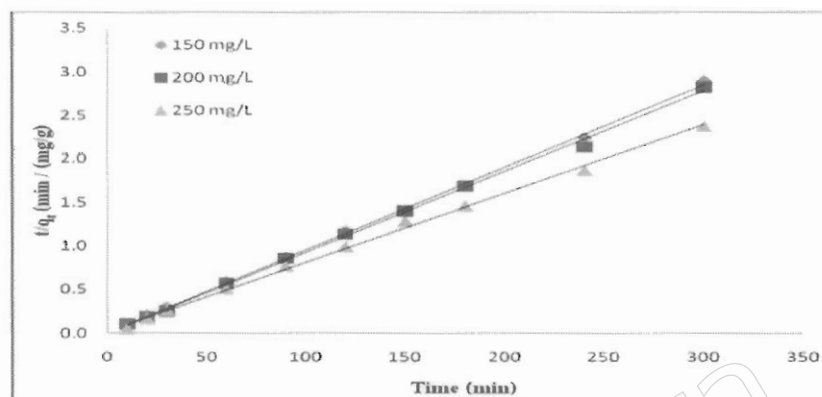
แบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคู่อันดับสองเหมือน ศึกษาโดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ กับ t แสดงดังภาพที่ 4-13 ถึง 4-15 ปริมาณการดูดซับที่สมดุลที่ได้จากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) และค่าคงที่อัตราการดูดซับของปฏิกิริยาคู่อันดับสองเหมือน (k_2) สามารถหาได้จากความชันของกราฟ และค่าตัดแกน y ตามลำดับ ค่า R^2 ของเส้นกราฟแต่ละความเข้มข้นมีค่ามากกว่า 0.99 ของสีย้อมสำหรับเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ ดังในตารางที่ 4-1 ถึง 4-3 ตามลำดับ แสดงว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง และเมื่อพิจารณาค่าการดูดซับที่สมดุลที่ได้จากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) ของแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคู่อันดับสองเหมือนมีค่าใกล้เคียงกับค่าการดูดซับที่สมดุลที่ได้จากการทดลอง ($q_{e,exp}$) และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเพิ่มขึ้น ค่า $q_{e,cal}$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เพราะการดูดซับสีย้อมอาจเข้าสู่สภาวะสมดุลของการดูดซับอิมตัวได้ดีกว่า จึงสรุปได้ว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับของสีย้อมเมทิลไวโอเลต, เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสสอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคู่อันดับสองเหมือนเป็นอย่างดี

ดังนั้นแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคู่อันดับสองเหมือนสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้เป็นอย่างดีสำหรับการดูดซับสีย้อมทั้งสามชนิดซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต (Yao et al., 2010) เมทิลีนบลู (Yao, Xu, Chen, & Zhu, 2010) และเมทิลออเรนจ์ (Yao, He, Xu, & Chen, 2011) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคู่อันดับสองเหมือนเช่นเดียวกัน

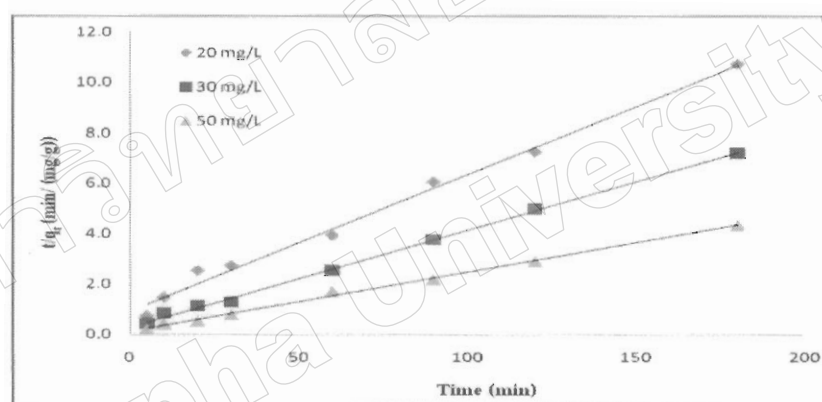


ภาพที่ 4-13 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตตาม

แบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคู่อันดับสองเหมือนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-14 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลอินโบตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-15 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลอินโบตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4-1 ผลของความเข้มข้นต่อพารามิเตอร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตตามแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน อันดับสองเสมือนและการแพร่ภายในอนุภาค

Dye	C_0	$q_{e,exp}^{(a)}$	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
			$k_1^{(b)}$	$q_{e,cal}^{(a)}$	R^2	$k_2^{(c)}$	$q_{e,cal}^{(a)}$	R^2	$k_i^{(d)}$	$C^{(a)}$	R^2
MV	150	125.09	0.044	87.70	0.527	2.04×10^{-3}	142.86	0.999	1.631	102.2	0.737
	200	164.81	0.018	27.04	0.949	2.00×10^{-3}	166.67	1.000	1.975	137.3	0.715
	250	202.61	0.012	30.62	0.897	8.89×10^{-4}	250.00	0.999	2.512	165.0	0.686

^(a) (mg g^{-1}) ^(b) (min^{-1}) ^(c) ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) ^(d) ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

ตารางที่ 4-2 ผลของความเข้มข้นต่อพารามิเตอร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูตามแบบจำลอง
จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน อันดับสองเสมือนและการแพร่ภายในอนุภาค

Dye	C_0	$q_{e,exp}^{(a)}$	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
			$k_1^{(b)}$	$q_{e,cal}^{(a)}$	R^2	$k_2^{(c)}$	$q_{e,cal}^{(a)}$	R^2	$k_i^{(d)}$	$C^{(a)}$	R^2
MB	150	105.93	9.21×10^{-3}	5.70	0.608	4.76×10^{-3}	111.11	0.999	0.355	99.85	0.928
	200	114.46	6.09×10^{-4}	12.45	0.869	1.88×10^{-3}	125.00	0.999	0.778	100.4	0.895
	250	128.51	6.09×10^{-4}	17.06	0.824	1.58×10^{-3}	142.86	0.999	1.066	109.6	0.930

(a) (mg g^{-1}) (b) (min^{-1}) (c) ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (d) ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

ตารางที่ 4-3 ผลของความเข้มข้นต่อพารามิเตอร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์ตามแบบจำลอง
จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน อันดับสองเสมือนและการแพร่ภายในอนุภาค

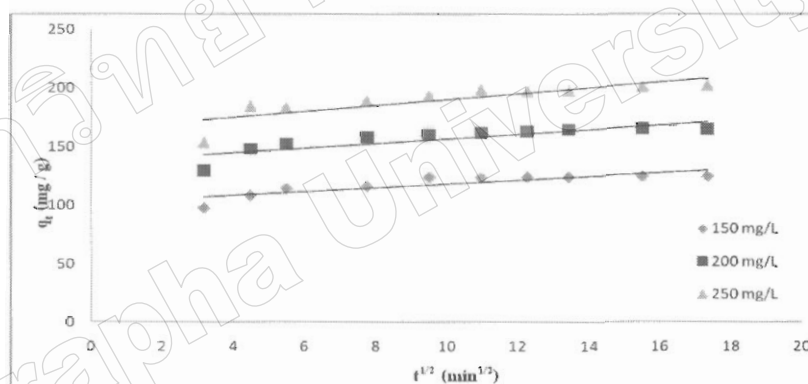
Dye	C_0	$q_{e,exp}^{(a)}$	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
			$k_1^{(b)}$	$q_{e,cal}^{(a)}$	R^2	$k_2^{(c)}$	$q_{e,cal}^{(a)}$	R^2	$k_i^{(d)}$	$C^{(a)}$	R^2
MO	20	16.81	8.29×10^{-2}	94.19	0.760	3.16×10^{-3}	18.52	0.991	1.124	2.642	0.946
	30	25.02	8.06×10^{-2}	70.96	0.722	5.05×10^{-3}	26.32	0.998	1.332	9.113	0.820
	50	41.43	4.38×10^{-2}	18.37	0.850	4.41×10^{-3}	43.48	0.996	1.519	23.04	0.669

(a) (mg g^{-1}) (b) (min^{-1}) (c) ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (d) ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

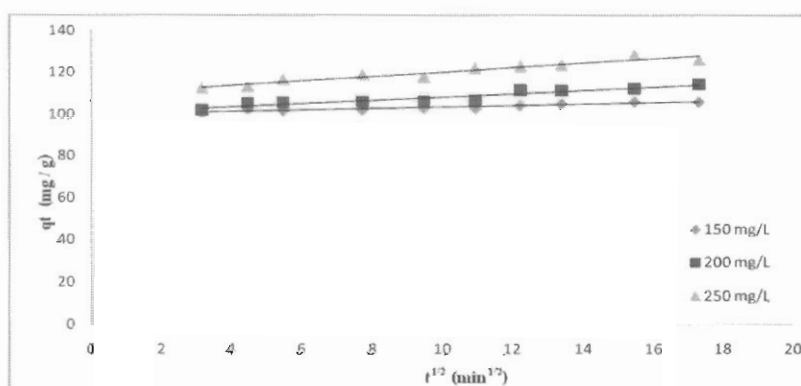
นอกจากการเปรียบเทียบกับแบบจำลองจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนและปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมกับแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคซึ่งเป็นการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากขั้นตอนที่กำหนดอัตราของจลนศาสตร์ของการดูดซับ โดยทั่วไปกลไกการดูดซับประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ขั้นตอนที่หนึ่ง เป็นการเคลื่อนที่ (Migration) ของสีย้อมจากสารละลาย (Bulk solution) ไปบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ขั้นตอนที่สอง เป็นการแพร่ (Diffusion) ของสีย้อมจากบริเวณผิวรอยต่อ (Boundary layer) หรือชั้นฟิล์มของเหลว (Liquid film) ไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวดูดซับ ขั้นตอนที่สาม เป็นการดูดซับ (Adsorption) ของสีย้อมที่บริเวณตำแหน่ง Active site บนพื้นผิวของตัวดูดซับ และขั้นตอนที่สี่ เป็นการแพร่ภายในอนุภาค (Intra-particle diffusion) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการแพร่ภายในอนุภาคของสีย้อมจากพื้นผิว

ภายนอกเข้าไปในรูพรุนของอนุภาคตัวถูกดูดซับ (Ma et al., 2012) หากเขียนกราฟระหว่าง q_t กับ $t^{1/2}$ ได้กราฟเส้นตรงที่มีค่า R^2 เข้าใกล้ 1.00 และผ่านจุดกำเนิด แสดงว่าแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคเป็นขั้นตอนกำหนดหรือควบคุมอัตราของจลนศาสตร์การดูดซับเพียงขั้นตอนเดียว แต่หากกราฟที่ได้เป็นเส้นตรงและไม่ผ่านจุดกำเนิด แสดงว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับเกี่ยวข้องกับแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคแต่อาจจะมีแบบจำลองการแพร่ระหว่างผิวรอยต่อเข้ามามีส่วนในการกำหนดหรือควบคุมอัตรา ดังนั้นแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคไม่ได้เป็นขั้นกำหนดหรือควบคุมอัตราของจลนศาสตร์ของการดูดซับเพียงอย่างเดียว แต่ยังมีแบบจำลองอื่นๆ ทางจลนศาสตร์อาจจะกำหนดหรือควบคุมอัตราของการดูดซับ ซึ่งเกิดขึ้นอย่างพร้อมๆ กัน (Özcan et al., 2006)

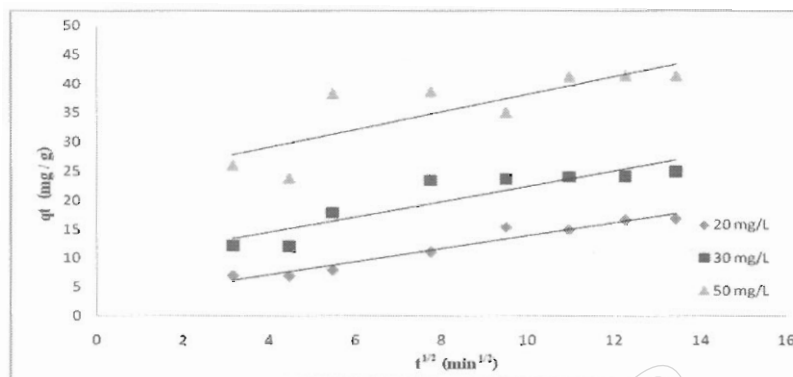
กราฟระหว่าง q_t กับ $t^{1/2}$ ของสีย้อมแต่ละชนิดแสดงดังภาพที่ 4-16 ถึง 4-18 ค่า C และค่าคงที่อัตราอันเนื่องมาจากการแพร่ภายในอนุภาค (k_i) ซึ่งสามารถหาได้จากค่าตัดแกน y และความชันของกราฟ ตามลำดับ



ภาพที่ 4-16 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตตามแบบจำลองแพร่ภายในอนุภาคที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-17 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลินบลูตามแบบจำลองแพร่ภายในอนุภาคที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-18 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์ตามแบบจำลองแพร่ภายในอนุภาคที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

จากการทดลองทุกความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมทั้งสามชนิด พบว่า ค่า R^2 มีค่าต่ำกว่า 0.99 โดยมีค่าระหว่าง 0.686-0.737, 0.895-0.930 และ 0.669-0.946 สำหรับเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู และเมทิลออเรนจ์ตามลำดับ และพบว่ากราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงแต่ไม่ผ่านจุดกำเนิด แสดงดังภาพที่ 4-16 ถึง 4-18 ดังนั้นจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเกี่ยวข้องกับแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาค แต่แบบจำลองดังกล่าวไม่ได้เป็นขั้นกำหนดอัตราเพียงอย่างเดียว เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมเพิ่มขึ้น ค่า C บ่งบอกถึงความหนาของชั้นฟิล์มผิวรอยต่อ (Boundary thickness) มีค่ามากขึ้น แสดงว่าอิทธิพลของ Boundary layer diffusion ต่อจลนศาสตร์ของการดูดซับเพิ่มมากขึ้น และค่าคงที่อัตราอันเนื่องมาจากการแพร่ภายในอนุภาค (k_p) มีค่ามากขึ้น แสดงดังในตารางที่ 4-1 ถึง 4-3 ซึ่งสอดคล้องเป็นอย่างดีกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ เรื่องการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอน (Yao et al., 2010) และสมดุลและจลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์บนท่อนาโนคาร์บอน (Yao, He, Xu, & Chen, 2011)

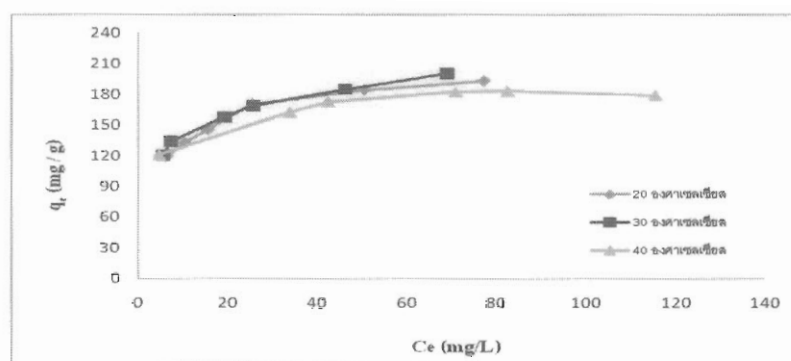
4.5 การศึกษาไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์

ในงานวิจัยศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ใด ๆ โดยใช้น้ำหนักของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น 0.03 กรัม แต่เปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมในแต่ละเบตซ์ให้ต่างกันอยู่ในช่วงระหว่าง 150 - 370 มิลลิกรัมต่อลิตร เวลาในการดูดซับ 24 ชั่วโมง เพื่อให้เข้าสู่สมดุลอย่างสมบูรณ์ (จากการทดลองก่อนหน้านี้ชี้ให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู

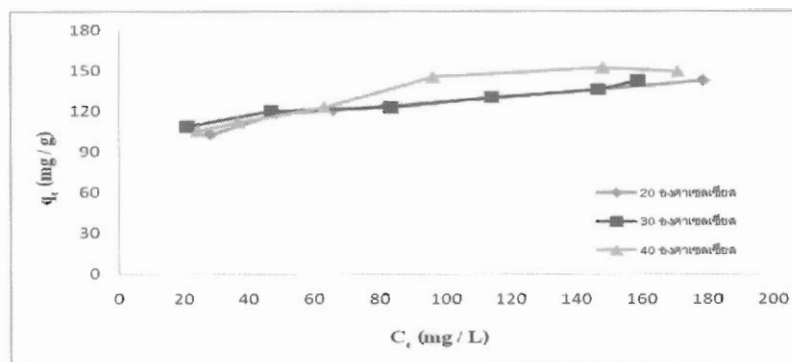
เข้าสู่สมดุลที่เวลาประมาณ 40, 20 นาที สำหรับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูตามลำดับ) โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 15, 30 และ 45 องศาเซลเซียส และการเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นระหว่าง 40 - 80 มิลลิกรัมต่อลิตร เวลาในการดูดซับ 1 ชั่วโมง 30 นาที สำหรับสีย้อมเมทิลออเรนจ์เพื่อให้เข้าสู่สมดุลอย่างสมบูรณ์ (จากการทดลองก่อนหน้านี้แสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์เข้าสู่สมดุลที่เวลาประมาณ 60 นาที) โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 และ 45 องศาเซลเซียส

โดยทั่วไปกระบวนการดูดซับ จะเกิดขึ้นไปเรื่อย ๆ โดยสารเกิดการดูดซับ (Adsorption) และเกิดการคายการดูดซับ(Desorption) ไปพร้อม ๆ กัน (จุฑพร วิทยาคุณ และอนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547) ซึ่งสมดุลการดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่ออัตราการดูดซับและอัตราการคายการดูดซับเท่ากัน จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนพื้นผิวตัวดูดซับและในสารละลายไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับ (Equilibrium adsorption isotherm) ใช้อธิบายข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับว่าเป็น Homogeneous หรือ Heterogeneous และอธิบายถึงการกระจายตัวของโมเลกุลของตัวถูกละลายในวัฏภาคของเหลว (สารละลาย) และวัฏภาคของแข็ง (ตัวดูดซับ) เมื่อกระบวนการดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุล

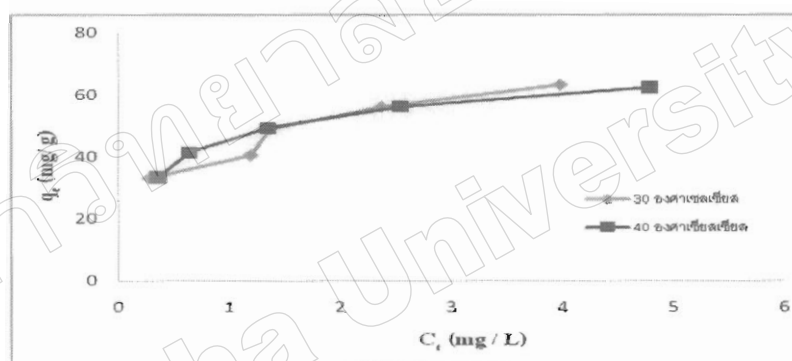
กราฟไอโซเทอร์มของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิ 15, 30 และ 45 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 4-19 ถึง 4-21 ตามลำดับ พบว่าปริมาณการดูดซับบนตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นที่สมดุลของสีย้อมทั้งสามชนิดเพิ่มขึ้น และเมื่อความเข้มข้นที่สมดุลสูงขึ้นเรื่อย ๆ จนค่า ๆ หนึ่ง ปริมาณการดูดซับบนตัวดูดซับมีค่าคงที่ซึ่งเกิดขึ้นที่ทุกอุณหภูมิ



ภาพที่ 4-19 ไอโซเทอร์มของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตบนท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ



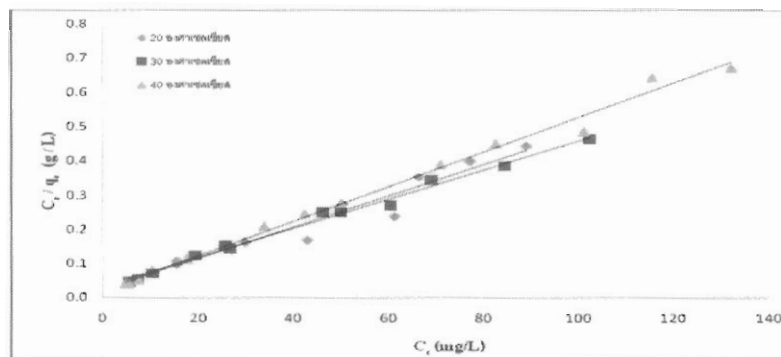
ภาพที่ 4-20 ไอโซเทอร์มของการดูดซับสีย้อมเมทิลอินบลูบนท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ



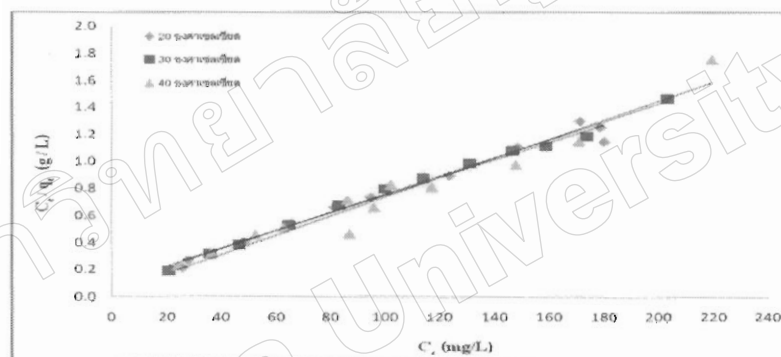
ภาพที่ 4-21 ไอโซเทอร์มของการดูดซับสีย้อมเมทิลอินบรูบนท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับแต่ละอุณหภูมิ โดยไอโซเทอร์มที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลอินบลูและเมทิลออเรนจันบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นคือไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) และไอโซเทอร์มของเทมกิน (Temkin isotherm) โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 15, 30 และ 40 องศาเซลเซียส

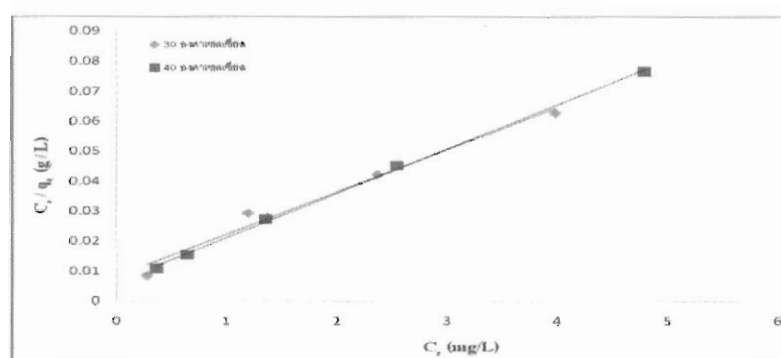
ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) โดยเขียนกราฟระหว่างค่า $\frac{C_e}{q_e}$ กับ C_e จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{q_{\max}}$ และมีค่าตัดแกน y เท่ากับ $\frac{1}{K_L q_{\max}}$ แสดงดังภาพที่ 4-22 ถึง 4-24 สำหรับสีย้อมแต่ละชนิด



ภาพที่ 4-22 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตบนท่อนาโนคาร์บอน ตามสมการไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์ ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียส

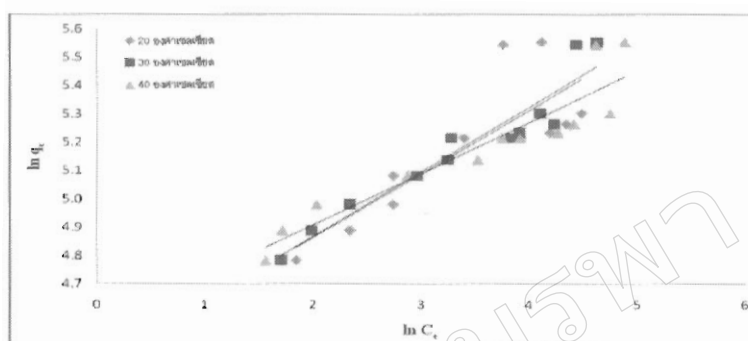


ภาพที่ 4-23 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลินบลูบนท่อนาโนคาร์บอน ตามสมการไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์ ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียส

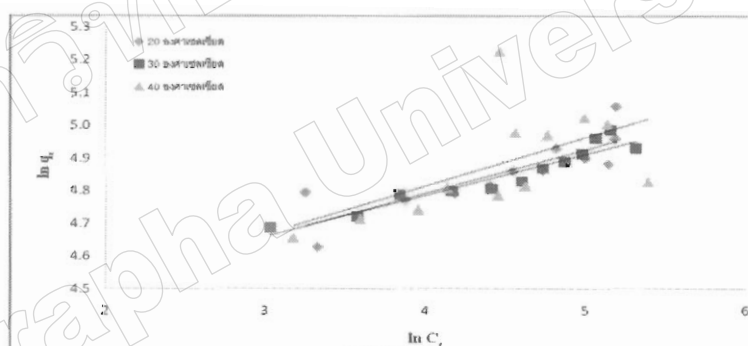


ภาพที่ 4-24 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์บนท่อนาโนคาร์บอน ตามสมการไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์ ที่อุณหภูมิ 30, 40 องศาเซลเซียส

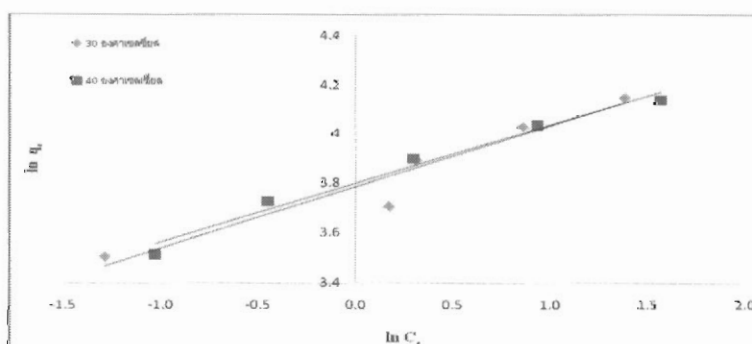
ไอโซเทอรัมของฟรอนด์ลิช (Freundlich isotherm) โดยเขียนกราฟระหว่าง $\ln q_e$ กับ $\ln C_e$ จะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{n}$ และค่าตัดแกน y เท่ากับ $\ln K_F$ แสดงดังภาพที่ 4-25 ถึง 4-27



ภาพที่ 4-25 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตบนท่อนาโนคาร์บอน ตามสมการไอโซเทอรัมของฟรอนด์ลิช ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียส

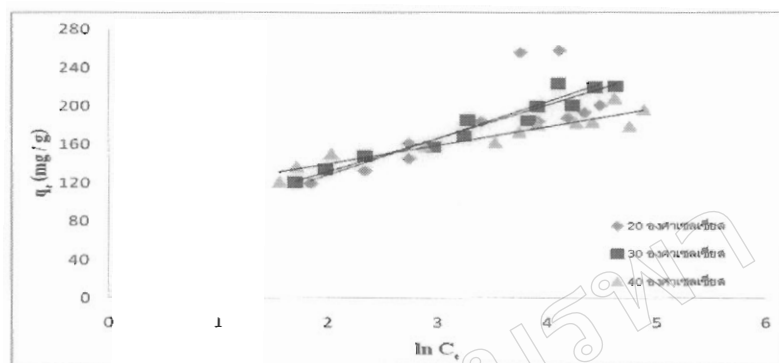


ภาพที่ 4-26 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอน ตามสมการไอโซเทอรัมของฟรอนด์ลิช ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียส

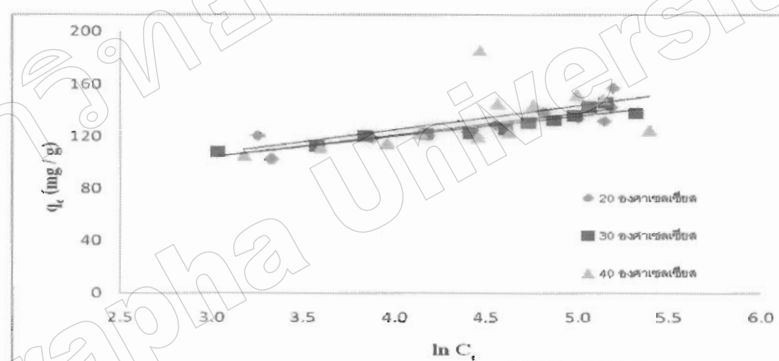


ภาพที่ 4-27 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจันบนท่อนาโนคาร์บอน ตามสมการไอโซเทอรัมของฟรอนด์ลิช ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียส

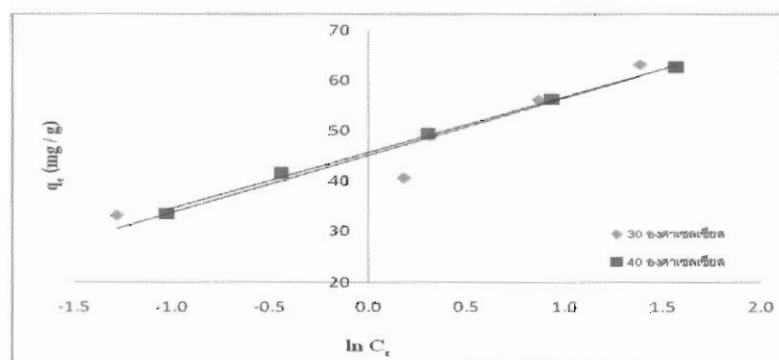
ไอโซเทอรั่มของเทมกิน (Temkin isotherm) โดยเขียนกราฟระหว่างค่า q_e กับ $\ln C_e$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ B_T และค่าตัดแกน y เท่ากับ $B_T \ln K_T$ แสดงดังภาพที่ 4-28 ถึง 4-30



ภาพที่ 4-28 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลไอโซเลคเบนท่อนานคาร์บอนตามสมการไอโซเทอรั่มของเทมกิน ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-29 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลอินบูเทนท่อนานคาร์บอนตามสมการไอโซเทอรั่มของเทมกิน ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-30 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์บนท่อนานคาร์บอนตามสมการไอโซเทอรั่มของเทมกิน ที่อุณหภูมิ 30, 40 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาพารามิเตอร์ต่างของแต่ละแบบจำลองไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู ที่อุณหภูมิ 20, 30, 40 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิ 30, 40 องศาเซลเซียสสำหรับเมทิลออเรนจ์ แสดงดังตารางที่ 4-4 ถึง 4-6 จะเห็นได้ว่าค่า R^2 ของไอโซเทอร์มของแลงเมียร์มีค่ามากกว่าไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชและไอโซเทอร์มของเทมกิน โดยค่า R^2 มีค่าอยู่ระหว่าง 0.951-0.992, 0.946-0.993, 0.978-0.998 สำหรับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ 1 แสดงว่าการดูดซับสีย้อมทั้งสามสอดคล้องกับสมการเชิงเส้นตรงของแบบจำลองไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ โดยจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์สามารถนำมาประยุกต์ใช้อธิบายการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต (Yao et al., 2010), เมทิลีนบลู (Yao, Xu, Chen, & Zhu, 2010; Ai et al., 2011; Wang et al., 2012; Li et al., 2013) และเมทิลออเรนจ์ (Yao, He, Xu, & Chen, 2011; Wang, Huang, & Zhang, 2013) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นได้เป็นอย่างดี

ตารางที่ 4-4 พารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

Langmuir	T (°C)	$q_{\max}^{(a)}$	$K_L^{(b)}$	$K_L^{(c)}$	R_L	R^2
isotherm	20	250	0.1739	68.43	0.0153	0.951
	30	250	0.1290	50.76	0.0205	0.992
	40	200	0.2380	93.65	0.0112	0.991
Freundlich	T (°C)	n	$K_F^{(d)}$		R^2	
isotherm	20	4.4642	82.599		0.680	
	30	4.9019	88.588		0.951	
	40	8.3333	109.508		0.886	
Temkin	T (°C)	K_T	B_T		R^2	
isotherm	20	1.091×10^{28}	0.015		0.585	
	30	5.148×10^{-28}	0.027		0.942	
	40	3.989×10^{-44}	0.045		0.883	

^(a) (mg g⁻¹) ^(b) (L mg⁻¹) ^(c) (L mmol⁻¹) ^(d) (mg/g(L/mg)^{1/n})

ตารางที่ 4-5 พารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

Langmuir isotherm	T (°C)	$q_{\max}^{(a)}$	$K_L^{(b)}$	$K_L^{(c)}$	R_L	R^2
	20	166.67	0.062	23.18	0.0418	0.980
	30	166.67	0.067	25.05	0.0388	0.993
	40	142.86	0.249	93.44	0.0107	0.946
Freundlich isotherm	T (°C)	n	$K_F^{(d)}$		R^2	
	20	7.5188	70.668		0.725	
	30	7.9365	70.385		0.913	
	40	6.8027	68.237		0.339	
Temkin isotherm	T (°C)	K_T	B_T		R^2	
	20	0.024	16.89		0.706	
	30	0.037	15.78		0.893	
	40	0.015	18.63		0.274	

(a) (mg g⁻¹) (b) (L mg⁻¹) (c) (L mmol⁻¹) (d) (mg/g(L/mg)^{1/n})

ตารางที่ 4-6 พารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มของสมดุลการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

Langmuir isotherm	T (°C)	$q_{\max}^{(a)}$	$K_L^{(b)}$	$K_L^{(c)}$	R_L	R^2
	30	74.43	1.679	549.6	0.0074	0.978
	40	74.43	2.239	777.7	0.0055	0.998
Freundlich isotherm	T (°C)	n	$K_F^{(d)}$		R^2	
	30	4.048	43.992		0.929	
	40	1.219	44.612		0.979	
Temkin isotherm	T (°C)	K_T	B_T		R^2	
	30	0.053	11.36		0.901	
	40	0.061	11.14		0.996	

(a) (mg g⁻¹) (b) (L mg⁻¹) (c) (L mmol⁻¹) (d) (mg/g(L/mg)^{1/n})

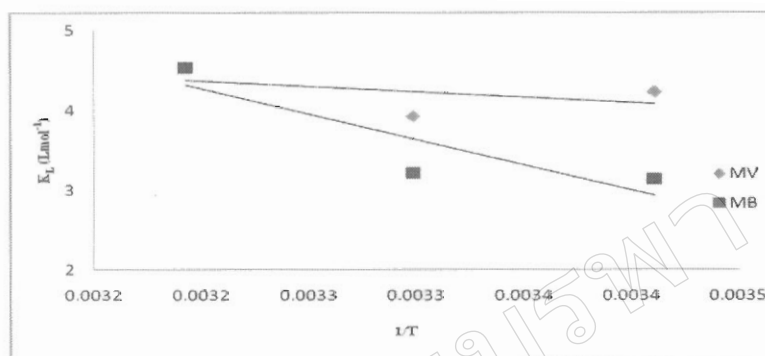
ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์สามารถอธิบายการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลู และเมทิลออเรนจ์ได้ดีทั้งสามอนุกรม แสดงว่าเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) ทุกบริเวณของตัวดูดซับมีความสามารถดูดตัวถูกดูดซับได้เท่ากันและโมเลกุลสีย้อมที่ถูกดูดซับที่ติดกันจะไม่เกิดอันตรกิริยาต่อกัน อีกทั้งค่า R_L อยู่ระหว่าง 0.01123-0.02052, 0.01071-0.04177 และ 0.0055-0.0074 สำหรับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ตามลำดับ ซึ่งค่า R_L อยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 หมายความว่า เป็นการดูดซับที่ดี (Favorable adsorption) (Ai et al., 2011) แสดงว่าไอโซเทอร์มของแลงเมียร์อธิบายการดูดซับสีย้อมบนท่อนาโนคาร์บอนได้เป็นอย่างดี

พิจารณาความสามารถในการดูดซับมากที่สุดทางทฤษฎีตามไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (q_{max}) แสดงดังตารางที่ 4-4 ถึง 4-6 พบว่าความสามารถของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นทางการค้าในการดูดซับมากที่สุด (q_{max}) ของสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ เท่ากับ 250, 167 และ 75 มิลลิกรัมต่อกรัม ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส แสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนแสดงความสามารถในการดูดซับสีย้อมแคโทอิก (เมทิลไวโอเลต และ เมทิลีนบลู) ได้สูงกว่าสีย้อมแอนไอออนิก (เมทิลออเรนจ์) นอกจากนี้ค่า K_L ที่ได้จากไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ของแต่ละอนุกรมของสีย้อมแต่ละชนิด พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่า K_L มีค่ามากขึ้น ยกเว้น สีย้อมเมทิลไวโอเลต ค่า K_L ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสสูงกว่า ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส แสดงว่าการดูดซับของสีย้อมทั้งสามชนิดบนท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

4.6 การศึกษาอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

การศึกษาอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น เป็นการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับพลังงาน เมื่อทำให้อุณหภูมิของสารเปลี่ยนแปลง อาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพหรือทางเคมี ซึ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานดังกล่าวจะทำให้พลังงานเปลี่ยนไป การติดตามการเปลี่ยนแปลงพลังงานสามารถใช้ทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นในงานวิจัยจึงศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH°) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG°) ที่สภาวะมาตรฐานของการดูดซับสีย้อมถูกคำนวณ โดยอาศัยพื้นฐานไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Yao, He, Xu & Cheng, 2011) เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln K_L$ กับ $1/T$ (K^{-1}) แสดงดังภาพที่ 4-31 ค่า ΔH° และ ΔS° คำนวณได้จากความชันเท่ากับ $-\Delta H^\circ/R$ และค่าตัดแกน y

เท่ากับ $\Delta S^\circ/R$ สำหรับค่า ΔG° คำนวณได้จาก $\Delta G^\circ = -RT \ln K_L$ พารามิเตอร์ต่างๆ ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมแต่ละชนิดบนท่อนาโนคาร์บอน แสดงดังตารางที่ 4-7



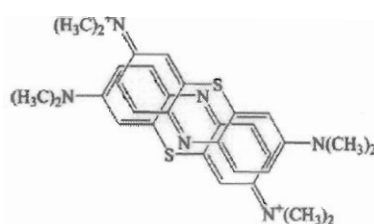
ภาพที่ 4-31 ความสัมพันธ์ของ $\ln K_L$ กับ $1/T$ ของสารละลายสีย้อมเมทิลไวโอเลต (MV) และเมทิลีนบลู (MB) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

ตารางที่ 4-7 ค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์สำหรับการดูดซับสีย้อมแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่างกัน

Dye	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			20 °C	30 °C	40 °C
MV	11.58	73.43	-9.95	-10.68	-11.42
MB	52.65	204.02	-7.15	-9.20	-11.24

จากข้อมูลในตารางที่ 4.7 พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH°) ของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลู มีค่าบวก ซึ่งเท่ากับ 11.58, 52.65 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ แสดงว่าการดูดซับสีย้อมทั้งสามชนิดเป็นแบบดูดความร้อน (Yao et al., 2010; Wang, Huang, Zhang, & Chai, 2012) ซึ่งการดูดซับสีย้อมมีการเปลี่ยนแปลงความร้อนน้อยกว่า 84 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้นการดูดซับสีย้อมทั้งสองบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นจึงเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Yu & Luo, 2014) สำหรับค่า ΔH° ของการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่ามากกว่าการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลต แสดงว่าการดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูใช้พลังงานความร้อนมากกว่า ซึ่งอาจเนื่องมาจากเมื่ออยู่ในสารละลายโมเลกุลสีย้อมเมทิลีนบลูมีลักษณะเป็นไดเมอร์ (dimer) (Yazdani et al., 2012) แสดงดังภาพที่ 4-32 ดังนั้นต้องใช้พลังงานความร้อนส่วนหนึ่งสำหรับการสลายโมเลกุลของสีย้อมให้อยู่ในรูปโมเลกุลเดี่ยวก่อนเกิดการดูดซับ สำหรับการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) มีค่าบวกสำหรับ

เมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูซึ่งเท่ากับ 73.43 และ 204.02 จูลต่อโมลต่อเคลวินตามลำดับ แสดงว่ากระบวนการดูดซับของสีย้อมทั้งสองชนิดบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นนำไปสู่ความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้นที่บริเวณผิวรอยต่อระหว่างพื้นผิวของแข็งกับสารละลายหรือมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสีย้อมและท่อนาโนคาร์บอน (Yao et al., 2010; Wang, Huang, Zhang, & Chai, 2012) โดยเฉพาะสีย้อมเมทิลีนบลูที่มีค่า ΔS° มากกว่า ซึ่งอาจเนื่องมาจากโดยทั่วไปในสารละลายโมเลกุลสีย้อมเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลสีย้อมแบบ π - π stacking อยู่ในรูปแบบไคเมอร์ที่มีความแข็งแรงมากกว่าและมีความเป็นระเบียบสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอันตรกิริยาแบบ π - π stacking ระหว่างโมเลกุลสีย้อมกับท่อนาโนคาร์บอนในกระบวนการดูดซับ ดังนั้นเมื่อเกิดการดูดซับนำไปสู่การเพิ่มองศาอิสระการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสีย้อมเพิ่มขึ้นและทำให้มีความไม่เป็นระเบียบสูงขึ้น เนื่องจากโมเลกุลสีย้อมอยู่ในรูปโมเลกุลเดี่ยว ดังนั้น ค่า ΔS° จึงมีค่าเป็นบวก สำหรับโมเลกุลเมทิลไวโอเลตจะมีความเกาะของโมเลกุลและโมเลกุลมีขนาดใหญ่ ดังนั้นเมื่อเกิดอันตรกิริยาในกระบวนการดูดซับจะนำไปสู่การเพิ่มองศาอิสระการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสีย้อมเพิ่มขึ้นและทำให้มีความไม่เป็นระเบียบสูงขึ้น เพราะฉะนั้น ΔS° จึงมีค่าบวก สำหรับการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ พบว่า ΔG° มีค่าติดลบทุกอุณหภูมิสำหรับสีย้อมทั้งสองชนิด แสดงว่าเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้ (Yao et al., 2010; Wang, Huang, Zhang, & Chai, 2012) และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่า ΔG° ติดลบมากขึ้น (ลดลง) แสดงว่าการดูดซับสีย้อมทั้งสองชนิดเกิดได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น (Yao et al., 2010) ซึ่ง ΔG° อยู่ระหว่าง -20 – 0 กิโลจูลต่อโมล (Wu, 2007) ดังนั้นการดูดซับสีย้อมทั้งสองบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นจึงเป็นข้อยืนยันว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ และเป็นกระบวนการดูดซับแบบดูดความร้อนที่เกิดขึ้นเองได้

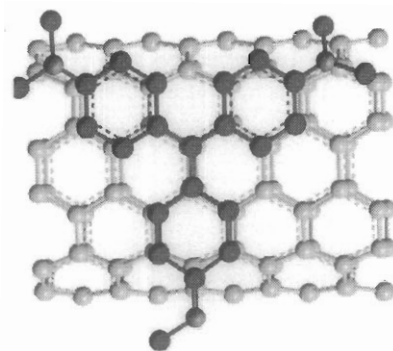


ภาพที่ 4-32 โครงสร้างที่อาจเป็นไปได้ในลักษณะรูปแบบไคเมอร์ของสีย้อมเมทิลีนบลูในสารละลาย (Yazdani et al., 2012)

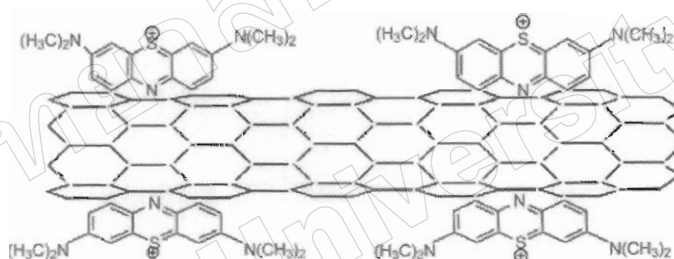
4.7 การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างสีย้อมเมทิลไวโอเลต เมทิลีนบลูและเมทิลออเรนจ์ กับท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

โดยทั่วไปอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารอินทรีย์กับตัวดูดซับมีความสำคัญในการอธิบายการดูดซับโมเลกุลของสารอินทรีย์บนตัวดูดซับ สำหรับวัสดุดูดซับที่เป็นนาโนคาร์บอน อันตรกิริยาที่อาจเป็นไปได้มี 5 รูปแบบ ได้แก่ อันตรกิริยาแบบไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic interaction) อันตรกิริยาแบบพันธะ π - π (π - π bonding interaction) อันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding interaction) อันตรกิริยาแบบพันธะโควาเลนต์ (Covalent bonding interaction) และอันตรกิริยาเนื่องจากประจุไฟฟ้า (Electrostatic interaction) โดยอันตรกิริยาดังกล่าวจะเกี่ยวข้องกับการดูดซับของโมเลกุลสารอินทรีย์บนพื้นผิวของอนุภาคระดับนาโนของคาร์บอน (Yang & Xing, 2010) จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Wang et al., 2012) แสดงให้เห็นว่าปัจจัยหลัก 2 ประการ ได้แก่ รูปร่างของโมเลกุลสีย้อมและประจุของโมเลกุลสีย้อมแสดงบทบาทที่สำคัญต่ออันตรกิริยาระหว่างสีย้อมกับท่อนาโนคาร์บอน โดยเสนอว่าโมเลกุลที่มีลักษณะโครงสร้างแบบแบนราบ (Planar) และมีประจุที่สูงกว่าเกิดการดูดซับได้ดีกว่า

ดังนั้นอันตรกิริยาของการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นอาจเป็นแบบ π - π stacking interaction แสดงดังภาพที่ 4-33 และ 4-34 เพราะสีย้อมเมทิลไวโอเลตมีโครงสร้างแบบเรโซแนนซ์ (Resonance) และเมทิลีนบลูมีโครงสร้างแบบแบนราบ (Planar) ซึ่งสามารถดูดซับกับท่อนาโนคาร์บอนได้ง่ายโดย π - π stacking interaction ระหว่างโครงโมฟอรัคอนจูเกตอะโรมาติกของสีย้อมและโครงสร้างหกเหลี่ยม (Hexagonal skeleton) ของท่อนาโนคาร์บอนโดยเกิดโครงรูปแบบ face-to-face conformation จึงทำให้อิเล็กตรอนแบบ π (π -electron) เกิดการดีโลคัลไลซ์ (Delocalization) ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั่วทั้งโมเลกุลทำให้เกิดการดูดซับได้ พิจารณาความสามารถของท่อนาโนคาร์บอนในการดูดซับสีย้อมเมทิลไวโอเลตสูงสุด มีค่ามากกว่าการดูดซับเมทิลีนบลูสูงสุด อาจเนื่องจากการเกิด π - π stacking interaction ที่เหมาะสมกว่าและแข็งแรงกว่า แสดงดังภาพที่ 4-33 และ 4-34 สำหรับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลสีย้อมเมทิลออเรนจ์กับท่อนาโนคาร์บอน ถึงแม้ว่าโครงสร้างโมเลกุลเมทิลออเรนจ์มีหมู่อะโรมาติกแต่การเกิด π - π stacking interaction เกิดได้ไม่แข็งแรงหรืออ่อนกว่า เมื่อเทียบกับสีย้อมเมทิลไวโอเลตและเมทิลีนบลูจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับสีย้อมเมทิลออเรนจ์มีค่าน้อยกว่า



ภาพที่ 4-33 อันตรกิริยาที่เป็นไปได้ของการดูดซับของสีย้อมเมทิลไวโอเลตบนท่อนาโนคาร์บอน
(Su & Zhitomirsky, 2013)



ภาพที่ 4-34 อันตรกิริยาที่เป็นไปได้ของการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลูบนท่อนาโนคาร์บอน
(Wang et al., 2012)

พิจารณาไอโซเทอร์มของแสงเมียร์ที่สอดคล้องกับการดูดซับสีย้อมทั้งสามชนิดบนท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากโมเลกุลสีย้อมมีขนาดใหญ่และมีโพรโมฟอร์คอนจูเกตอะโรมาติก ดังนั้นโมเลกุลที่มีรูปร่างแบนราบจะเกิดการดูดซับผ่าน face-to-face conformation โดยเกิดอันตรกิริยาของสีย้อมกับท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบ π - π interaction จึงทำให้โมเลกุลของสีย้อมสามารถดูดซับกับท่อนาโนคาร์บอนได้ในแนวระนาบหรือแบนราบเท่านั้น ซึ่งเหมาะสมกับการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) ที่เกิดขึ้น โดยทุกบริเวณของตัวดูดซับของท่อนาโนคาร์บอนมีความสามารถในการดูดซับตัวถูกดูดซับประเภทสีย้อมได้ทำกันและพื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวที่สม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอร์มของแสงเมียร์เป็นอย่างดี