

ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนของดินเหนียว  
K-10 มอนต์โมริลโลไนต์เพื่อใช้ตรวจจับไอออนทองแดง  
The Colorimetric Sensor Adsorption Efficiency of K-10  
Montmorillonite Clay for Copper Ion Detection

วันดี มณีขวัญ และ ดวงรัตน์ ทองคำ

Wandee Maneekhwan and Duangrat Thongkum

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

วันที่ส่ง : 23 กุมภาพันธ์ 2561 วันที่แก้ไข : 24 เมษายน 2561 วันที่ตอบรับ : 22 มิถุนายน 2561

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับโมเลกุลเซนเซอร์ 1-Chloro-8-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-anthraquinone (L) โดยดินเหนียว K-10 มอนต์โมริลโลไนต์ (MMT) เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์สีที่เลือกจำเพาะสำหรับตรวจจับไอออนทองแดงในสารละลายน้ำ โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ L เป็น  $6.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ จะให้ค่าประสิทธิภาพการกำจัด L สูงสุดเท่ากับร้อยละ 96 ที่พีเอช 3 เมื่อมีปริมาณ MMT 0.1205 กรัม จลนศาสตร์การดูดซับระหว่าง MMT และ L สอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียม สีของของแข็ง MMT-L เกิดการเปลี่ยนแปลงจากส้มแดงไปเป็นน้ำเงินเมื่อมีความเข้มข้นของไอออนทองแดงต่ำสุดคือ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

**คำสำคัญ :** เซนเซอร์สี เอมีนแอนทราควิโนน ไอออนทองแดง K-10 มอนต์โมริลโลไนต์

### Abstract

In this research, the adsorption of 1-Chloro-8-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-anthraquinone (L) by K-10 montmorillonite clay (MMT) was studied to use as a selective colorimetric sensor for detection of copper ion in aqueous solution. It was found that, when the L concentration was  $6.0 \times 10^{-5}$  M, the L maximum removal efficiency was 96% at pH of 3 with amount of 0.1205 g MMT. The adsorption kinetic between MMT and L had the best fitting to the pseudo-second order model. The color of MMT-L solid was changed from red-orange to blue with minimum copper ion concentration of 10 mg/L.

**Keywords :** Colorimetric sensor, Amineanthraquinone, Copper ion, K-10 montmorillonite

---

\*ที่อยู่ติดต่อ E-mail address : duangratth@nu.ac.th

## 1. บทนำ

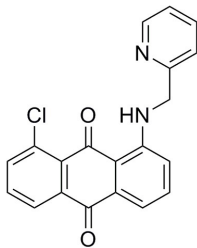
โลหะหนักเป็นกลุ่มธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 4 และบางส่วนเป็นธาตุในกลุ่มของโลหะทรานซิชัน (Transition metals) พบทั่วไปในแหล่งดินตามธรรมชาติและบางส่วนเกิดจากกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ เช่น การใช้ปุ๋ย การใช้ยาฆ่าแมลงและยาปราบศัตรูพืช ฯลฯ โลหะหนักเป็นสารที่คงตัวไม่สามารถสลายตัวด้วยกระบวนการธรรมชาติ จึงมีบางส่วนตกตะกอนสะสมอยู่ในดิน ดินตะกอนที่อยู่ในน้ำ รวมถึงการสะสมอยู่ในสัตว์เข้าสู่ห่วงโซ่อาหาร [1] ถึงแม้ไอออนของโลหะจะมีบทบาทและหน้าที่สำคัญหลายด้านต่อมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในมนุษย์ โลหะบางชนิดมีความจำเป็นและมีประโยชน์ต่อร่างกายเมื่อมีในปริมาณที่เหมาะสม เช่น ทองแดงมีระดับความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมให้มีได้ตามเกณฑ์คุณภาพน้ำบริโภค ของกรมอนามัย พ.ศ. 2553 คือไม่เกิน 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่เนื่องจากไอออนของโลหะสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน ไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ ซึ่งสารประกอบอินทรีย์เหล่านี้มีมากมายในร่างกายมนุษย์และในสิ่งมีชีวิต ดังนั้นเมื่อมีไอออนของโลหะในปริมาณที่มากเกินไปจะส่งผลให้โครงสร้างของโปรตีนผิดปกติ เกิดการยับยั้งระบบเอนไซม์ เกิดภาวะโลหิตจาง เกิดโรคเกี่ยวกับระบบประสาท อีกทั้งยังมีไอออนของโลหะหนักบางชนิดที่ไม่มีบทบาทสำคัญต่อร่างกายแต่มีความเป็นพิษสูงเป็นอันตรายแม้เพียงได้รับไอออนนั้นๆ ในปริมาณเล็กน้อย เช่น พรอท ตะกั่ว และ แคดเมียม [2]

โลหะหนักสามารถกำจัดออกจากสารละลายได้หลายวิธี เช่น การใช้สารเคมีเพื่อให้เกิดตะกอน (Chemical precipitation) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) การกรองโดยใช้เมมเบรน (Membrane filtration) กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange process) การแยกโดยใช้ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical removal) และกระบวนการดูดซับ (Adsorption) [3] ซึ่งกระบวนการดูดซับเป็นวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดน้ำทิ้ง ในกระบวนการนี้สารปนเปื้อนในน้ำทิ้งจะถูกดูดซับไปเกาะอยู่บนพื้นผิวของวัสดุของแข็งที่เรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) ซึ่งมีหลายชนิดที่เป็นที่นิยมใช้ในปัจจุบันทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ ลักษณะเด่นของวัสดุทั้งสองชนิดนี้ คือ มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง แต่มีราคาแพง ในงานวิจัยนี้จึงได้นำสารดูดซับอนินทรีย์คือแร่ดินเหนียวมอนต์โมริลโลไนต์ (Montmorillonite หรือ MMT) ซึ่งเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีราคาถูกกว่า โดยแร่ดินเหนียวประเภทนี้มีลักษณะพื้นผิวเป็นประจุลบและมีโครงสร้างเป็นชั้นๆ โดยระหว่างชั้นจะมีไอออนบวก เช่น ไอออนโซเดียม แคลเซียม แมกนีเซียม เหล็ก แทรกตัวอยู่ ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวทำให้ดินเหนียวชนิดนี้มีความสามารถในการพองตัวในน้ำได้ดี และสามารถทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับไอออนได้โดยอาศัยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน [4-6]

ปัจจุบันการศึกษาและพัฒนาโมเลกุลซูปรา (Supramolecule) หรือโมเลกุลโฮสต์ (Host molecule) ที่มีสมบัติในการจดจำโมเลกุลเกสต์ (Guest molecule) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยนิยมนำโมเลกุลซูปราที่มีความเลือกจำเพาะกับไอออนมาใช้ตรวจจับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ เช่น ไอออนทองแดง เงิน โคบอลต์ นิกเกิล เป็นต้น ซึ่งอาศัยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโฮสต์-เกสต์ (Host-guest chemistry) มาออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลสารอินทรีย์ที่สามารถดักจับไอออนบวกแล้วเกิดการเปลี่ยนสีที่มีเอกลักษณ์เฉพาะตัวเรียกว่าเซนเซอร์สี [7-9] แต่พบปัญหาเกี่ยวกับโมเลกุลโฮสต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความสามารถในการละลายในตัวกลางที่เป็นน้ำได้น้อย ในขณะที่ไอออนของโลหะส่วนใหญ่จะปนเปื้อน

อยู่ในแหล่งน้ำ ทำให้เกิดข้อจำกัดในการตรวจวัดที่ต้องทำการทดลองในตัวทำละลายอินทรีย์เท่านั้น ซึ่งมีความแตกต่างจากความเป็นจริงในธรรมชาติ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการลดข้อจำกัดในการตรวจวัดไอออนดังกล่าวข้างต้นและเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับไอออน โดยการนำแร่ดินเหนียว K-10 MMT มาเป็นตัวดูดซับโมเลกุลเซนเซอร์สีอัลคิลเอมีนคลอโรแอนทราควิโนนหรือเซนเซอร์ L ดังรูปที่ 1 ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ หลังจากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกจนหมด แล้วนำตะกอนของแข็งที่ได้ไปตรวจจับไอออนทองแดงในระบบที่เป็นน้ำ โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสมบัติทั่วไปของโมเลกุล L คือเป็นไฮสแตต์ที่มีหน่วยจดจำที่มีความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะทองแดงหรือเกสต์ [10] ทำให้ไอออนทองแดงถูกกักไว้ระหว่างชั้นของดินเหนียวที่มีโมเลกุลเซนเซอร์ L อยู่ด้วย และเนื่องจากโมเลกุล L เป็นเซนเซอร์สีจึงสามารถสังเกตการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ด้วยตาเปล่าจากการเปลี่ยนสีที่มีเอกลักษณ์เฉพาะตัว



รูปที่ 1. โมเลกุลเซนเซอร์สีอัลคิลเอมีนคลอโรแอนทราควิโนน หรือ L

## 2. วิธีการทดลอง

### 2.1 สารเคมี

แร่ดินเหนียว K-10 MMT และไอออนโลหะชนิดต่างๆ ในรูปของเกลือไนเตรต ได้แก่  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  จากบริษัท Sigma-Aldrich สำหรับโมเลกุลเซนเซอร์สี L ได้ทำการสังเคราะห์ตามงานวิจัยก่อนหน้า [10]

### 2.2 การเตรียมสารละลายลิแกนด์ L และไอออนของโลหะชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาความเลือกจำเพาะ

เตรียมสารละลายเกลือเตตระบิวทิลเฮกซะฟลูออโรโบรพาเตต (TBAPF<sub>6</sub>) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ในตัวทำละลาย  $\text{CH}_3\text{CN}$  และเตรียมสารละลายน้ำของบัฟเฟอร์กรด 4-(2-ไฮดรอกซีเอทิล)ไพเพอราซีน-1-อีเทนซัลโฟนิค (HEPES) พีเอช 7.4 หลังจากนั้นละลายเซนเซอร์สี L ในตัวทำละลายผสมระหว่าง TBAPF<sub>6</sub> : HEPES อัตราส่วนโดยปริมาตร 7 : 3 ให้มีเข้มข้น  $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ และเตรียมสารละลายของไอออนโลหะแทรนซิชันชนิดต่างๆ ให้มีความเข้มข้น  $8.0 \times 10^{-3}$  โมลาร์ ในตัวทำละลาย  $\text{CH}_3\text{CN}$  หลังจากนั้นทำการปิเปตสารละลายเซนเซอร์ L ปริมาตร 2.00 มิลลิลิตร ลงในควีเวตต์ นำไปวัดการดูดกลืนแสง ต่อจากนั้นเติมสารละลายไอออน  $\text{Co}^{2+}$  ปริมาตร 0.01 มิลลิลิตร ใช้แม่เหล็กกวนสารละลาย 2 นาที นำไปวัดการดูดกลืนแสง สำหรับไอออน  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  ทำการทดลองเช่นเดียวกัน โดยแต่ละไอออนจะทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง

### 2.3 การศึกษาการดูดซับของลิแกนด์ L ด้วยดินเหนียว MMT

เตรียมสารละลาย L ความเข้มข้น  $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ในขวดโพลีโพรพิลีน ปรับปริมาตรด้วย  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$  อัตราส่วนโดยปริมาตร 10 : 15 และเตรียมสารแขวนลอยของดินเหนียว MMT 0.0123 กรัม ในตัวทำละลาย  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$  อัตราส่วนโดยปริมาตรเดียวกัน กวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเปิดสารละลายดินเหนียว MMT และสารละลาย L ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเป็น 1 : 1 ในขวดรูปชมพู่ กวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารต่อเนื่อง 2 ชั่วโมง โดยเปิดสารแขวนลอยออกมาครั้งละ 3.00 มิลลิลิตร ตามเวลาที่กำหนด ดังนี้ 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 และ 120 นาที นำสารที่ได้บรรจุในหลอดทดลอง แล้วนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน หลังจากนั้นนำสารละลายไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร ทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง ต่อจากนั้นทำการเพิ่มน้ำหนักของดินเหนียว MMT เป็น 0.0604 และ 0.1205 กรัม เพื่อหาน้ำหนักของตัวดูดซับที่เหมาะสมโดยทำการทดลองในลักษณะเดียวกัน

เมื่อได้น้ำหนักดินเหนียวที่เกิดการดูดซับได้มากที่สุดจะทำการศึกษาพีเอช และความเข้มข้นของ L ที่เหมาะสม โดยการใช้สารละลายกรด HCl และ NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปรับพีเอชของสารละลายผสมของดินเหนียว MMT กับ L ให้พีเอชเป็น 3, 5 และ 7 แล้วเลือกพีเอชที่เกิดการดูดซับมากที่สุดมาศึกษาความเข้มข้น L ที่เหมาะสม ที่ความเข้มข้น  $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $6.0 \times 10^{-5}$  และ  $8.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ โดยทำการทดลองในลักษณะเดียวกัน สำหรับตะกอนที่ได้จากการหมุนเหวี่ยงจากสภาวะที่เหมาะสมจะนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน อบให้แห้ง ก่อนนำไปศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) และเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ต่อไป

ปริมาณการดูดซับ L ที่สมดุล ( $q_e$ ) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น  $4.0 \times 10^{-5}$ - $8.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ บนดินเหนียวน้ำหนัก 0.0123-0.1205 กรัม ที่พีเอชตั้งแต่ 3-7 สามารถคำนวณได้จากสมการ (1) และร้อยละประสิทธิภาพการกำจัด (% Removal efficiency) คำนวณได้จากสมการ (2)

$$q_e = \frac{(c_i - c_e)v}{M} \quad (1)$$

$$\% \text{ Removal efficiency} = \frac{c_i - c_t}{c_i} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ  $q_e$  คือปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)  $C_i$ ,  $C_e$  และ  $C_t$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ L (มิลลิกรัมต่อลิตร) ความเข้มข้นที่สมดุล และความเข้มข้นที่เวลา t ใดๆ ตามลำดับ V คือ ปริมาตรของสารละลาย L (ลิตร) และ M คือ น้ำหนักของดินเหนียว (กรัม)

การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับสามารถคำนวณได้จากสมการแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order model) ดังสมการ (3) และแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order model) ดังสมการ (4) โดยอาศัยข้อมูลจากการศึกษาการดูดซับเซนเซอร์ L ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น  $4.0 \times 10^{-5}$ - $8.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ เมื่อมีน้ำหนักดินเหนียว 0.1205 กรัม และพีเอชเป็น 3

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e \left( \frac{k_1}{2303} \right) t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 q_c^2} \right) t + \left( \frac{1}{q_c} \right) t \quad (4)$$

เมื่อ  $q_c$  คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อมวลของสารดูดซับที่เวลา  $t$  ใดๆ  $k_1$  และ  $k_2$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดซับของแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและอันดับสองเทียม ตามลำดับ [11]

## 2.4 การประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์สี

การทดสอบการเป็นเซนเซอร์สีของดินเหนียว MMT-L ในรูปตะกอนของแข็ง สามารถทดสอบได้โดยนำดินเหนียว MMT-L ในรูปของแข็งมาหยดด้วยสารละลายน้ำของไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีด้วยตาเปล่าเปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่หยดด้วยน้ำปราศจากไอออนแทนไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 2 ชั่วโมง เพื่อเปรียบเทียบสีของตะกอนเมื่อน้ำระเหยออก

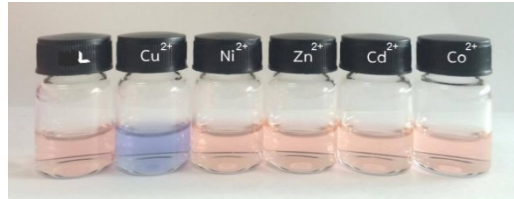
การทดสอบการเป็นเซนเซอร์สีของดินเหนียว MMT-L ในรูปของสารละลาย ทำการทดลองได้โดยเตรียมสารละลายน้ำของไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และชั่งน้ำหนักดินเหนียว MMT-L ประมาณ 0.003 กรัม ในภาชนะที่เตรียมไว้จำนวน 9 ชุดการทดลอง หลังจากนั้นเปิดสารละลายไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ความเข้มข้นต่างๆ ลงไปชุดละ 1.00 มิลลิลิตร สำหรับชุดควบคุมให้เติมน้ำปราศจากไอออน 1.00 มิลลิลิตรแทนไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารแขวนลอยด้วยตาเปล่า

## 3. ผลการทดลองและวิจารณ์

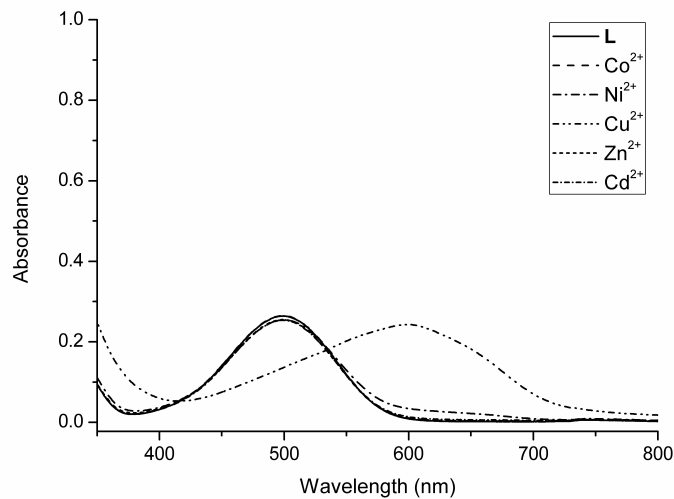
### 3.1 ความเลือกจำเพาะของเซนเซอร์ L ต่อไอออนของโลหะทรานซิชัน

เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าของโมเลกุล L ขณะที่ไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ พบว่ามีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงสีที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน นั่นคือเมื่อเติมไอออนชนิดต่างๆ ลงไปในปริมาณไอออนละ 10 เท่าของความเข้มข้นของโมเลกุลเซนเซอร์ ( $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์) ที่พีเอช 7.4 พบว่าเฉพาะไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  เท่านั้นที่ทำให้สารละลายเกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากสีส้มแดงไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม แสดงดังรูปที่ 2 และเมื่อทำการศึกษาดูดกลืนแสงของสารละลาย L แสดงดังรูปที่ 3 พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเซนเซอร์ L ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 500 นาโนเมตร และเมื่อเติมไอออนของโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  ปริมาณ 10 เท่าของเซนเซอร์ L สเปกตรัมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยให้ค่าการดูดกลืนแสงใหม่ที่ความยาวคลื่น 587 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีส้มแดงเป็นสีน้ำเงินเข้ม ส่วนไอออนชนิดอื่นๆ ได้แก่  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Co}^{2+}$  สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ L และไอออนโลหะสอดคล้องกับทฤษฎี HSAB (Hard and Soft Acids and Bases theory) นั่นคือการที่ไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  มีสมบัติเป็น borderline acid จึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของออกซิเจนและไนโตรเจนของโมเลกุลเอมีนแอนทราควิโนนซึ่งมีสมบัติเป็น hard และ borderline base ตามลำดับ [12] นอกจากนี้การที่ไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเซนเซอร์ L ได้เสถียรและดีกว่าไอออนชนิดอื่นๆ อาจเนื่องมาจากความสามารถในการรับอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่ดีของ  $\text{Cu}^{2+}$  โดยอ้างอิงได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

รีดักชัน ( $E^0_{red}$ ) ที่สูงกว่าไอออนชนิดอื่นๆ คือ +0.34 โวลต์ ในขณะที่ไอออนโลหะที่เหลือ ได้แก่  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชันเป็นลบทั้งหมด [13]

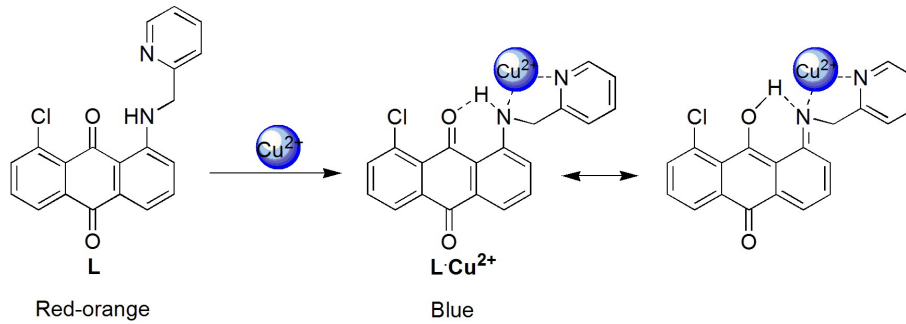


รูปที่ 2. สีของสารละลาย L ขณะเติมไอออนชนิดต่างๆ ปริมาณ 10 เท่า ที่พีเอช 7.4



รูปที่ 3. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเซนเซอร์ L ขณะที่มีไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ 10 เท่า

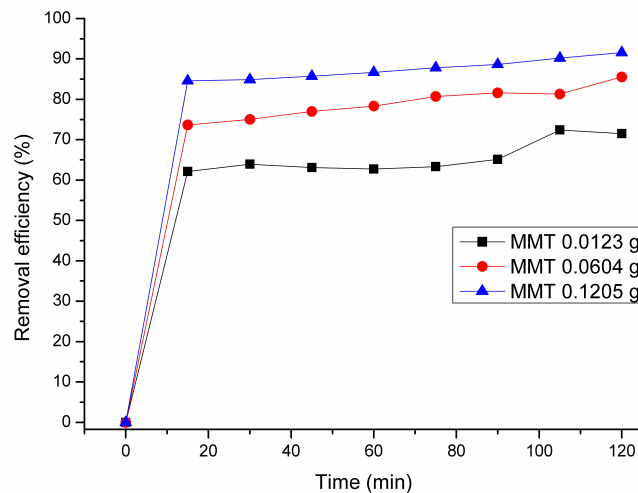
การเปลี่ยนสีของสารละลายเกิดจากกลไกการถ่ายโอนประจุภายในโมเลกุล (Internal Charge Transfer, ICT) จากการจับกันระหว่างไอออน  $Cu^{2+}$  และอะตอมไนโตรเจนของหมู่เอมีนและวงฟิรีดีนแล้วถ่ายโอนประจุไปยังโมเลกุลแอนทราควิโนน กลไกการเกิดอันตรกิริยาแสดงดังรูปที่ 4 และจากการคำนวณค่าคงที่การจับ (Binding constant,  $K_b$ ) โดยใช้สมการของ Benesi-Hildebrand [14] ที่ความยาวคลื่น 587 นาโนเมตร พบว่า  $\log K_b$  มีค่าเท่ากับ  $3.50 \pm 0.25$  ในขณะที่ไอออนของโลหะชนิดอื่นๆ ไม่สามารถคำนวณหาค่าคงที่การจับได้ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงน้อยมาก แสดงถึงความเลือกจำเพาะของโมเลกุลเซนเซอร์ L ต่อไอออน  $Cu^{2+}$  โดยอัตราส่วนในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ L ต่อไอออน  $Cu^{2+}$  จากเทคนิค Job's plot เป็น 1 : 1



รูปที่ 4. กลไกการเกิดอันตรกิริยาที่เป็นไปได้ของโมเลกุล L กับไอออน  $\text{Cu}^{2+}$

### 3.2 ผลของปริมาณแร่ดินเหนียว K-10 มอนต์โมริลโลนต่อการดูดซับเซนเซอร์ L

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของสารละลายเซนเซอร์ L ที่มีความเข้มข้น  $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดที่  $\lambda_{\text{max}}$  500 นาโนเมตร เมื่อทำการเติมดินเหนียว MMT ลงไปที่น้ำหนัก 0.0123, 0.0604 และ 0.1205 กรัม ให้สารแขวนลอยสีส้มแดง นำไปหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนแล้วนำสารละลายไปวัดการดูดกลืนแสง พบการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ตำแหน่งเดิมแต่ค่าการดูดกลืนแสงลดลงเนื่องจากโมเลกุลเซนเซอร์ L ถูกดูดซับเข้าไประหว่างชั้นของดินเหนียว MMT ทำให้มีโมเลกุลเซนเซอร์เหลืออยู่ในสารละลายน้อยลง ต่อจากนั้นทำการคำนวณหาร้อยละประสิทธิภาพการกำจัด พบว่าน้ำหนักดินเหนียว 0.1205 กรัม ให้ร้อยละประสิทธิภาพในการกำจัดสูงที่สุดเท่ากับ 91 ดังรูปที่ 5

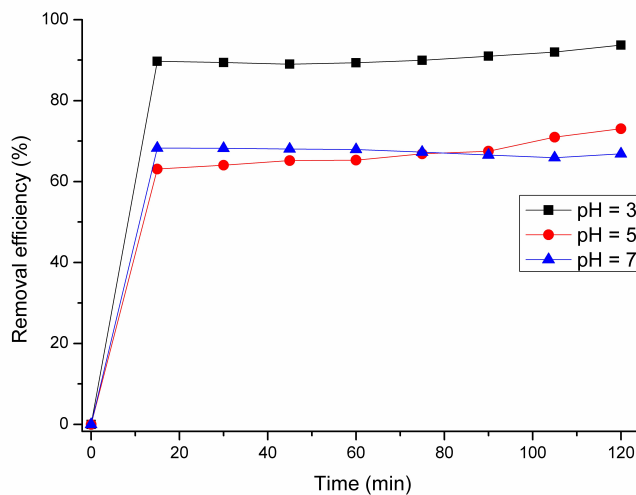
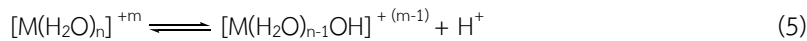


รูปที่ 5. ผลของปริมาณแร่ดินเหนียว MMT (0.0123, 0.0604 และ 0.1205 กรัม ) ต่อการกำจัดเซนเซอร์ L ( $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์) ออกจากสารละลาย ณ เวลาต่างๆ

จากรูปที่ 5 แสดงว่าสารดูดซับที่มีปริมาณมากจะมีพื้นที่ผิวที่ใช้ในการดูดซับโมเลกุลเซนเซอร์ L ได้มาก การดูดซับเข้าสู่สมดุลการดูดซับอย่างรวดเร็วภายในเวลา 30 นาที โดยในช่วงเวลา 0 – 30 นาทีแรกพบการดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากพื้นผิวของดินเหนียวยังว่างทำให้เกิดการดูดซับได้ดี แต่หลังจาก 30 นาทีร้อยละประสิทธิภาพการกำจัดมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากพื้นที่ผิวที่ว่างมีจำนวนลดลงทำให้ไม่สามารถเกิดการดูดซับได้อีก

### 3.3 ผลของพีเอชของสารละลายต่อการดูดซับเซนเซอร์ L

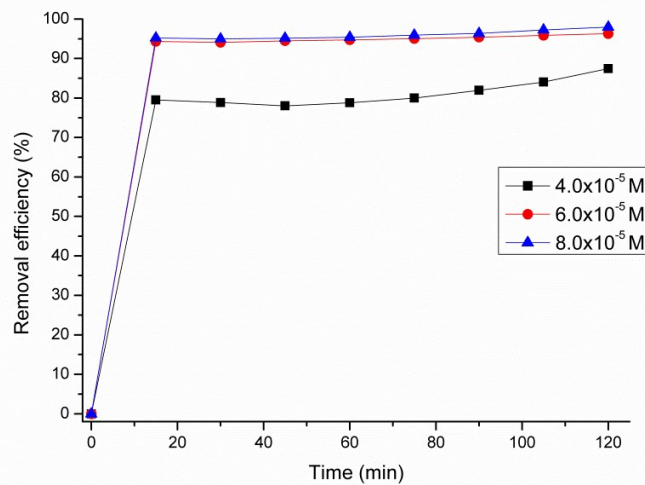
ตามปกติพื้นผิวของดินเหนียวจะมีสภาพขั้วเป็นลบ เนื่องจากพื้นผิวประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนของหมู่ซิลิเกตเป็นจำนวนมากจึงต้องทำการรักษาสมดุลระหว่างประจุโดยการดูดซับไอออนบวก ซึ่งพบว่ากลไกการดูดซับขึ้นอยู่กับพีเอชของสารละลาย นอกจากนี้ดินเหนียวยังมีสมบัติเป็นกรดของบรอนสเตด โดยมีพีเอชที่ผิวประมาณ 1.5 – 3.0 เนื่องจากน้ำที่ล้อมรอบไอออน ( $M^{m+}$ ) ระหว่างชั้นของดินเหนียวสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ [15, 16] แสดงดังสมการ (5) จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ L ความเข้มข้น  $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ที่เติมดินเหนียว MMT 0.1205 กรัม โดยทำการควบคุมพีเอชที่ 3, 5 และ 7 พบว่าให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดที่  $\lambda_{max}$  เดียวกันคือ 500 นาโนเมตร เมื่อนำไปคำนวณหาร้อยละประสิทธิภาพการกำจัดเซนเซอร์ L พบว่าที่พีเอช 3 มีร้อยละประสิทธิภาพในการกำจัดสูงที่สุดเท่ากับ 93 แสดงให้เห็นว่าสารดูดซับสามารถดูดซับได้ดีที่สภาวะเป็นกรดสูง ดังรูปที่ 6 เนื่องจากโมเลกุลเซนเซอร์ L ที่พีเอช 3 บางส่วนอาจอยู่ในรูปการเติมโปรตอนที่ถูกเชื่อม (protonated form) ทำให้โมเลกุลเซนเซอร์มีสภาพเป็นขั้วเป็นบวก ดังนั้นจึงสามารถดูดซับกับดินเหนียวที่มีพื้นผิวเป็นลบได้ดี



รูปที่ 6. ผลของพีเอช (3, 5 และ 7) ต่อการกำจัดเซนเซอร์ L ( $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์) ออกจากสารละลาย เมื่อมีปริมาณแร่ดินเหนียว MMT 0.1205 กรัม ณ เวลาต่างๆ

### 3.4 ผลของปริมาณเซนเซอร์ L ต่อการดูดซับ

การศึกษาการดูดกลืนแสงของเซนเซอร์ L ที่มีการเติมดินเหนียว MMT 0.1205 กรัม ที่พีเอช 3 โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ L ดังนี้  $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $6.0 \times 10^{-5}$  และ  $8.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโมเลกุลเซนเซอร์ L เพิ่มขึ้นร้อยละประสิทธิภาพในการกำจัดจะมากขึ้นจนถึงความเข้มข้น  $8.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ที่ร้อยละประสิทธิภาพการกำจัดเริ่มคงที่ เนื่องจากไม่มีพื้นผิวของดินเหนียวว่างสำหรับการดูดซับได้อีก ดังรูปที่ 7 จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของเซนเซอร์ L ที่  $6.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ซึ่งมีร้อยละประสิทธิภาพในการกำจัดสูงถึง 96 มาทำการศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

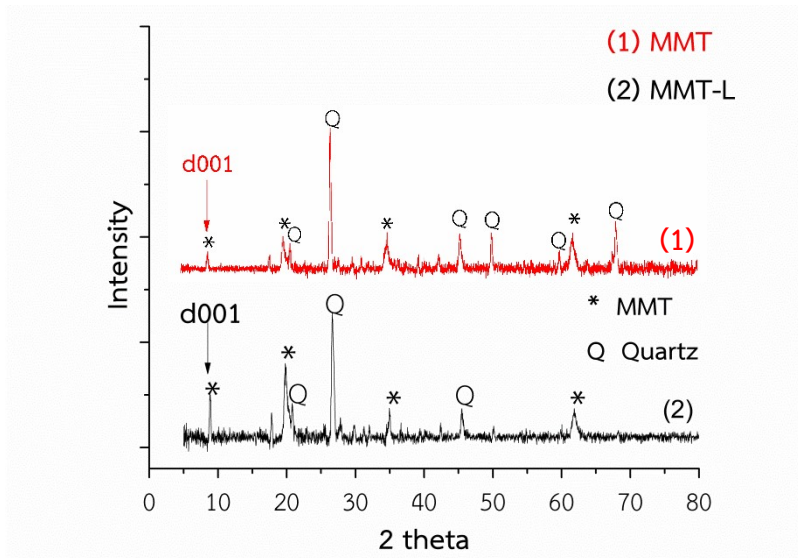


รูปที่ 7. ผลของปริมาณเซนเซอร์ L ( $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $6.0 \times 10^{-5}$  และ  $8.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์) ต่อร้อยละประสิทธิภาพการกำจัด ที่พีเอช 3 เมื่อมีปริมาณแร่ดินเหนียว MMT 0.1205 กรัม ณ เวลาต่างๆ

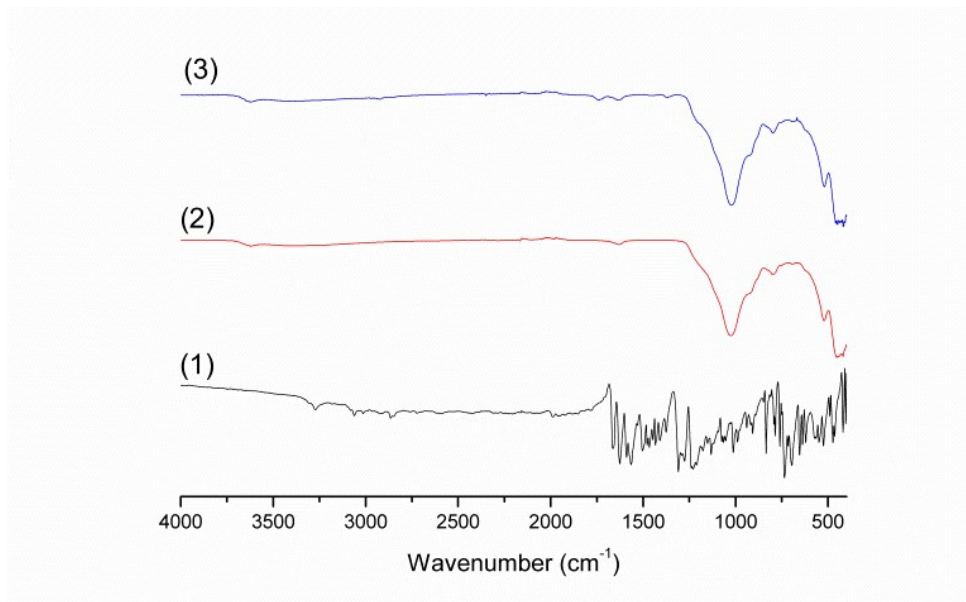
จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วัดมุมการเลี้ยวเบน ( $2\theta$ ) ในช่วง  $5-80^\circ$  พบว่ามุมของการเลี้ยวเบนของดินเหนียว MMT มีค่า  $2\theta = 8.908^\circ$  แสดงถึงระนาบ  $d_{001}$  ซึ่งระนาบนี้แทนระยะห่างระหว่างชั้นของดินเหนียว (d-spacing, d) [5] และดินเหนียว MMT ที่ดูดซับโมเลกุลเซนเซอร์ L (MMT-L) มีค่ามุมการเลี้ยวเบนลดลง คือ  $8.878^\circ$  การลดลงของค่า  $2\theta$  นี้สามารถอธิบายถึงการแทรกตัวของโมเลกุล L เข้าไประหว่างชั้นของดินเหนียวทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของดินเหนียวกว้างขึ้น และเมื่อคำนวณโดยใช้สมการของแบรกก์ ( $2d\sin\theta = n\lambda$ , เมื่อ  $\lambda$  Cu  $K\alpha = 0.15406$  นาโนเมตร) พบว่าดินเหนียว MMT มีค่า  $d = 0.992$  นาโนเมตร และดินเหนียว MMT-L มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่  $d = 0.995$  นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 8

อินฟราเรดสเปกตรัมของดินเหนียว MMT พบแถบการสั่นแบบยืดหด  $\nu(\text{OH})$  ใน  $\text{Al-OH-Al}$  ที่เลขคลื่น  $3626$  เซนติเมตร<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Si-O-Si})$  ที่  $1027$  เซนติเมตร<sup>-1</sup> และ  $\nu(\text{Al-O})$  ที่  $522$  เซนติเมตร<sup>-1</sup> โดยแถบการสั่นแบบยืดหดของ  $\nu(\text{Si-O-Si})$  ในโมเลกุล MMT-L เลื่อนตำแหน่งจาก  $1027$  เซนติเมตร<sup>-1</sup> ไปที่เลขคลื่น

1023 เซนติเมตร<sup>-1</sup> แสดงถึงการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่ siloxane ของดินเหนียว MMT กับโมเลกุล L [11] แสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 8. สเปกตรัมจากเทคนิค XRD ของแร่ดินเหนียว MMT และ MMT 0.1205 กรัม ที่ดูดซับเซนเซอร์ L ความเข้มข้น  $6.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ที่พีเอช 3



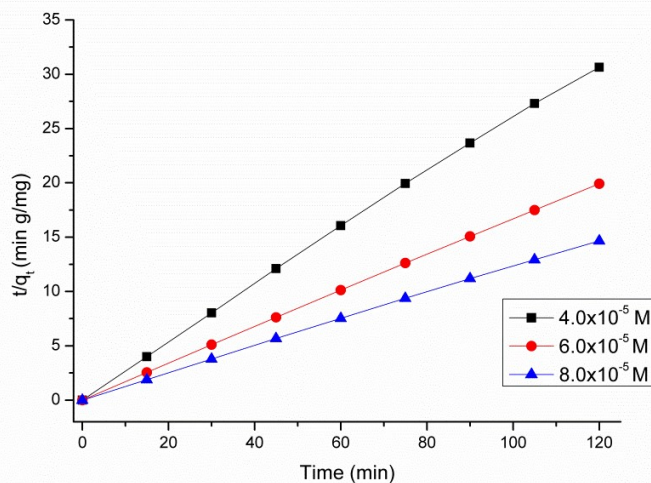
รูปที่ 9. อินฟราเรดสเปกตรัมของ (1) โมเลกุลเซนเซอร์ L (2) แร่ดินเหนียว MMT และ (3) MMT-L (น้ำหนัก MMT 0.1205 กรัม และความเข้มข้นของเซนเซอร์ L  $4.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์)

### 3.5 การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ

จากการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับของแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมและแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียม โดยนำความเข้มข้นของการดูดซับที่เวลาใดๆ ( $C_t$ ) จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ L และดินเหนียว K-10 MMT ที่พีเอช 3 โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ L ดังนี้  $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $6.0 \times 10^{-5}$  และ  $8.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ทำให้สามารถคำนวณปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ภาวะสมดุล ( $q_e$ ) และปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่เวลาใดๆ ( $q_t$ ) ได้ดังตารางที่ 1 เมื่อทำการสร้างกราฟเชิงเส้น พบว่าจลนศาสตร์การดูดซับของ MMT-L สอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียมมากกว่า เนื่องจากการดูดซับบนสารดูดซับจะคงที่เมื่อเวลาผ่านไป แสดงถึงการดูดซับแบบขั้นเดียวและเป็นการดูดซับทางเคมี [3] ตัวอย่างที่ความเข้มข้น L  $6.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ให้ค่า  $R^2$  0.9999 ดังรูปที่ 10

ตารางที่ 1. ข้อมูลการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับของ MMT-L

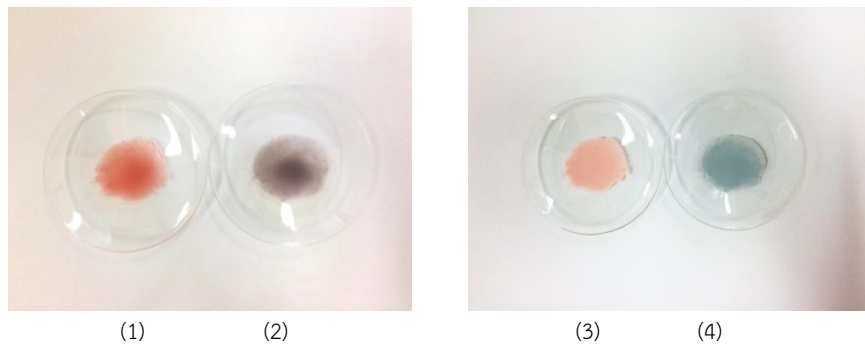
ความเข้มข้น L (โมลาร์)	แบบจำลองทางจลนศาสตร์					
	แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม			แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียม		
	$k_1$ (1/min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg·min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
$4.0 \times 10^{-5}$	1.6167	3.7370	0.0005	0.2146	3.8850	0.9992
$6.0 \times 10^{-5}$	0.8701	5.8878	0.3000	0.3197	6.0205	0.9999
$8.0 \times 10^{-5}$	0.8700	7.9293	0.3000	0.1701	7.9681	0.9998



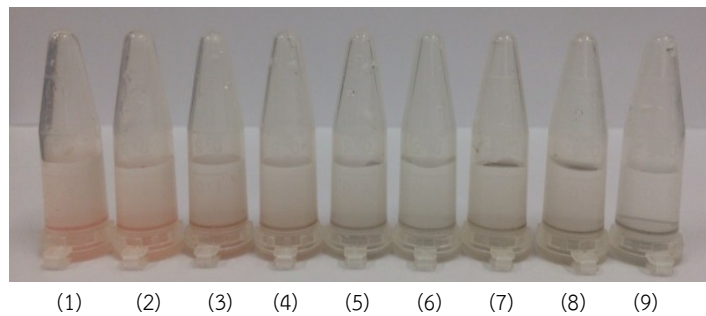
รูปที่ 10. กราฟเส้นตรงของแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียมของ MMT 0.1205 กรัม ที่ดูดซับเซนเซอร์ L ความเข้มข้นต่างๆ ที่พีเอช 3

### 3.6 การนำมาประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์สี

การศึกษาการเป็นเซนเซอร์สีของ MMT-L กับไอออนของโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  แสดงดังรูปที่ 11 พบว่า ไอออนของโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  ดูดซับเข้าไปในดินเหนียว MMT แล้วเกิดอันตรกิริยากับเซนเซอร์ L โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของแข็งสีส้มแดง รูปที่ 11(1) ไปเป็นสีเทาทันทีหลังจากหยดสารละลาย  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  รูปที่ 11(2) และเมื่อตั้งทิ้งไว้ประมาณ 2 ชั่วโมงจนน้ำระเหยออกจนหมดจะได้ตะกอนสีน้ำเงิน ดังรูปที่ 11(4) ซึ่งการเปลี่ยนสีของ MMT-L นี้สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย L เมื่อมีการเติม  $\text{Cu}^{2+}$  (ไม่มีการเติมแร่ดินเหนียว) สำหรับความเข้มข้นต่ำสุดของไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ที่สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของ MMT-L ได้ด้วยตาเปล่าคือความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงดังรูปที่ 12



รูปที่ 11. การเปลี่ยนแปลงสีของ (1) ดินเหนียว MMT-L หลังหยดน้ำ (2) ดินเหนียว MMT-L หลังหยดไอออนของโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  (3) และ (4) ดินเหนียว MMT-L และ MMT-L- $\text{Cu}^{2+}$  ตั้งทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงจนแห้ง



รูปที่ 12. การเปลี่ยนแปลงสีของ (1) ดินเหนียว MMT-L 0.003 กรัม ในน้ำกลั่น 1 มิลลิตร (2)-(9) ดินเหนียว MMT-L กับ ไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ความเข้มข้นต่างๆ 1 มิลลิตร (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร)

### 4. สรุปผลการทดลอง

สารละลายโมเลกุลเซนเซอร์สี L มีความเลือกจำเพาะต่อไอออนโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  เมื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของโมเลกุล L ที่ถูกดูดซับด้วยดินเหนียว MMT พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ MMT-L ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่น แต่ค่าการดูดกลืนแสงลดลงจากตอนเริ่มต้น แสดงถึงโมเลกุล L ถูกดูดซับเข้าไปประหวางชั้นของดินเหนียว MMT ทำให้มีโมเลกุล L เหลือในสารละลายน้อยลง โดยจากการ

คำนวณร้อยละประสิทธิภาพการกำจัด พบว่าดินเหนียว MMT น้ำหนัก 0.1205 กรัม ความเข้มข้นของ  $L$   $6.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ พีเอช 3 ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุดที่ร้อยละ 96 โดยใช้เวลาเข้าสู่สมดุลการดูดซับ 30 นาที จากการศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แล้วคำนวณระยะห่างระหว่างชั้นของดินเหนียวที่ระนาบ  $d_{001}$  พบว่าดินเหนียว MMT-L มีค่า  $d$  มากกว่า MMT เล็กน้อย การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียม แสดงถึงการดูดซับแบบชั้นเดียวและเป็นการดูดซับทางเคมี การศึกษาการเป็นเซนเซอร์สีของ MMT-L กับไอออนของโลหะ  $Cu^{2+}$  เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า พบการเปลี่ยนสีของตะกอน MMT-L จากตะกอนสีแดงส้มไปเป็นสีเทาทันทีหลังจากหยดสารละลาย  $Cu(NO_3)_2$  และเมื่อทิ้งไว้ให้ตัวทำละลายระเหยหมดจะได้ตะกอนสีน้ำเงิน และมีขีดจำกัดต่ำสุดในการสังเกตการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าที่ความเข้มข้นของไอออน  $Cu^{2+}$  10 มิลลิกรัมต่อลิตร

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ที่เอื้อเพื่อเครื่องมือสำหรับการศึกษาดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์

### เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Zhang, J., Li, H., Zhou, Y., Dou, L., Cai L., Mo, L. and You, J. 2018. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: a case study in the pearl river delta, south china. *Environmental Pollution*, 235, 710-719.
- [2] Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Iqbal, H.M.N., Li, C. and Zhou Y. 2018. Fluorescent sensor based models for the detection of environmentally-related toxic heavy metals. *Science of the Total Environment*, 615, 476-485.
- [3] Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G. and Gupta, V.K. 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702-712.
- [4] Rasouli, F., Aber, S., Salari, D. and Khataee, A.R. 2014. Optimized removal of reactive Navy Blue SP-BR by organo-montmorillonite based adsorbents through central composite design. *Applied Clay Science*, 87, 228-234.
- [5] Vanessa Cristina Gonçalves dos Santos, Grassi, M. T. and Abate, G. 2015. Sorption of  $Hg(II)$  by modified K10 montmorillonite: Influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations. *Geoderma*, 237-238, 129-136.
- [6] Park, C.W., Kim, B.H., Yang, H., Seo, B. and Lee, K. 2017. Enhanced desorption of Cs from clays by a polymeric cation-exchange agent. *Journal of Hazardous Materials*, 327, 127-134.

- [7] Kaur, K. and Kumar, S. 2010. 1-Aminoanthracene-9,10-dione based chromogenic molecular sensors: effect of nature and number of nitrogen atoms on metal ion sensing behavior. *Tetrahedron*, 66, 6990-7000.
- [8] Ranyuk, E., Uglov, A., Meyer, M., Lemeune, A.B., Denat, F., Averin, A., Beletskaya, I. and Guilard, R. 2011. Rational design of aminoanthraquinones for colorimetric detection of heavy metal ions in aqueous solution. *Dalton Trans*, 40, 10491-10502.
- [9] Wcisto, A., Cirocka, A., Zarzeczanska, D., Niedziatkowski P., Nakonieczna S. and Ossowski T. 2015. Polyether precursors of molecular recognition systems based on the 9,10-anthraquinone moiety. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 979-986.
- [10] Thongkum, D., Punaray, J., Sanguankul, W. Ratchakom V. and Kumplong P. 2015. Alkylamine anthraquinone chemical sensors to detect nickel and copper ions. *Srinakharinwirot Science Journal*, 31(1), 51-64.
- [11] Shirzad-Siboni, M., Khataee, A., Hassani, A. and Karaca S. 2015. Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. *C.R. Chimie*, 18, 204-214.
- [12] Miessler, G.L., Fischer, P.J. and Tarr, D.A. 2014. *Inorganic Chemistry* (5<sup>th</sup> Ed). Pearson.
- [13] Zumdahl, S.S. and Zumdahl, S.A. 2007. *Chemistry*. (7<sup>th</sup> Ed). Houghton Mifflin Company.
- [14] Valeur, B. 2002. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. Wiley-Vch.
- [15] Bruce, D.W. and O'Hare, D. 1997. *Inorganic Materials* (2<sup>nd</sup> Ed). John Wiley & Sons.
- [16] Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S. S. 2008. Adsorption of few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114-131.