

## การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการของซีโอไลต์ฟูจาไซต์ X และ Y สำหรับการดูดซับสารไกลโฟเสต

### Comparison of Faujasite Zeolite X and Y Efficiency for Glyphosate Adsorption

ชนากานต์ ลักษณะ<sup>1</sup> และอรสูรางค์ โสภิพันธ์<sup>1\*</sup>

Chanakan Laksana<sup>1</sup> and Onsulang Sোধิพนธ์<sup>1\*</sup>

Received: July 7, 2022

Revised: July 26, 2022

Accepted: August 1, 2022

**Abstract:** This research was studied on the glyphosate adsorption efficiency of faujasite zeolite X (NaX) and Y (NaY). They were synthesized through a hydrothermal method by using silica from bagasse ash (Si-BA) as substrate. The structural identification and chemical compositions of adsorbents were analyzed by X-ray diffraction techniques and X-ray fluorescence techniques. Both synthetic zeolites had a faujasite structure with sodium as a counter cation. The surface area and porosity of adsorbents were analyzed by N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm. The morphology of adsorbents was measured by field emission scanning electron microscope. Points of zero charge (pH<sub>pzc</sub>) of adsorbents was analyzed by pH Drift method. The NaX had lower surface area and porosity than NaY. It also had bigger particle size and higher pH<sub>pzc</sub> than NaY. Then, the glyphosate adsorption efficiency of the NaX and NaY was compared with the Si-BA and commercial activated charcoal (AC). From the results, the glyphosate adsorption efficiency of NaY > NaX > AC > Si-BA, respectively. The adsorption efficiency of adsorbents was proportional to their surface area and porosity.

**Keywords:** Glyphosate, adsorption, zeolite, silica, bagasse ash

**บทคัดย่อ:** งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารกำจัดวัชพืชไกลโฟเสตของวัสดุดูดซับซีโอไลต์ฟูจาไซต์ X (NaX) และ ซีโอไลต์ฟูจาไซต์ Y (NaY) โดยที่ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลด้วยซิลิกาจากเถ้าชานอ้อยเป็นสารตั้งต้น จากนั้นวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างและธาตุองค์ประกอบของวัสดุดูดซับที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ พบว่า ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีโครงสร้างแบบฟูจาไซต์ซึ่งมีโลหะดูลประจุเป็นโซเดียม และวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับด้วยเทคนิคการวัดไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจน ตรวจวัดโครงสร้างอณูฐานของวัสดุดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลดิอิมิสชัน และวิเคราะห์ค่าพีเอชที่ประจุพื้นผิววัสดุดูดซับเป็นศูนย์ด้วยวิธี pH Drift method พบว่า ซีโอไลต์ NaX มีขนาดพื้นที่ผิวหน้า และรูพรุนที่น้อยกว่าซีโอไลต์ NaY และ ซีโอไลต์ NaX มีขนาดอนุภาค และประจุที่ผิวหน้าเป็นบวกมากกว่า ซีโอไลต์ NaY จากนั้นศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายไกลโฟเสตของวัสดุดูดซับซีโอไลต์ NaX และ NaY เปรียบเทียบกับซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย (Si-BA) และถ่านกัมมันต์ทางการค้า (AC) ผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับไกลโฟเสตของ NaY > NaX > AC > Si-BA ตามลำดับ โดยประสิทธิภาพการดูดซับไกลโฟเสตของวัสดุดูดซับแปรผันตรงกับขนาดพื้นที่ผิวหน้าและความพรุนของวัสดุดูดซับเป็นหลัก

**คำสำคัญ:** การดูดซับไกลโฟเสต ซีโอไลต์ ซิลิกา เถ้าชานอ้อย

<sup>1</sup>คณะเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตสระแก้ว จ.สระแก้ว 27160

Faculty of Agricultural Technology, Burapha University, Sa Kaeo Campus, Sa Kaeo 27160

\*Corresponding author: onsulang@buu.ac.th

## คำนำ

ไกลโฟเสต (*N*-(phosphonometry) glycine,  $C_3H_8NO_5P$ ) เป็นสารกำจัดวัชพืชซึ่งรู้จักกันดีในชื่อของผลิตภัณฑ์ "Roundup" มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดวัชพืชได้หลากหลายประเภท โดยสารนี้ได้มีการใช้มาเป็นระยะเวลาอันยาวนาน ความต้องการใช้สารมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง นับเป็นปัญหาที่น่ากังวลอย่างยิ่ง แต่เนื่องจากไกลโฟเสตตกค้างในดินได้ดี (ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับในดิน หรือ soil adsorption coefficient เท่ากับ  $61\text{g/cm}^3$ ) (Linders *et al.*, 1994) สามารถละลายในน้ำได้ดีเช่นกัน ( $11.6\text{ g/L}$  ที่  $25^\circ\text{C}$ ) ไม่สลายตัวเนื่องจากแสงแดด และมีช่วงค่าครึ่งชีวิตในดินเท่ากับ 44-60 วัน (Kollman and Segawa, 1995) การสลายตัวของสารไกลโฟเสตเกิดขึ้นได้เพียงวิธีเดียวด้วยการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ในบริเวณนั้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และอะมิโนเมธิลฟอสฟอนิกแอซิด (aminomethylphosphonic acid) ซึ่งยังคงถูกดูดซับได้ดีในดิน และมีอัตราการสลายตัวช้า ( $2\text{ mg/kg soil}$ ) ภายใน 42 วัน (Zhang *et al.*, 2015) ด้วยเหตุผลข้างต้นนี้ทำให้สารไกลโฟเสตตกค้างในห่วงโซ่อาหารและระบบนิเวศ และแพร่กระจายเข้าสู่ร่างกายมนุษย์โดยการบริโภคสัตว์น้ำ-พืชน้ำ พืชผักต่างๆ รวมถึงน้ำดื่มด้วย โดยที่องค์การอนามัยโลกได้รายงานว่าการสะสมของสารไกลโฟเสตในร่างกายมนุษย์เหนี่ยวนำให้เกิดเป็นโรคมะเร็ง และหากได้รับในปริมาณที่สูงจะก่อให้เกิดความเป็นพิษอย่างเฉียบพลันและถึงแก่ชีวิตได้ (Guyton *et al.*, 2015) ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงมีการพยายามกำจัดไกลโฟเสตด้วยวิธีต่างๆ โดยกระบวนการดูดซับ (adsorption) ด้วยวัสดุดูดซับที่มีรูพรุนสูง จัดเป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่ได้รับความสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดไกลโฟเสตที่ตกค้างในน้ำได้สูง เป็นกระบวนการอย่างง่าย และไม่เกิดผลิตภัณฑ์อื่นที่เป็นพิษจากกระบวนการ (Zhou *et al.*, 2017) จากการทบทวนวรรณกรรมต่างๆ พบว่าถ่านกัมมันต์ (activated charcoal: AC) เป็นตัวดูดซับไกลโฟเสตที่มีประสิทธิภาพสูง แต่ยังมีราคาแพง และไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ ดังนั้นซิลิกาจึงเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจเพื่อทดแทนถ่านกัมมันต์

เก้าชานอ้อยมีซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) เป็นองค์ประกอบหลักที่น่าสนใจ อยู่ถึงร้อยละ 56-75 โดยน้ำหนัก (Fredericci *et al.*, 2014) ในการประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับเนื่องจากมีคุณสมบัติที่น่าสนใจ กล่าวคือ มีความพรุนและพื้นที่ผิวมาก มีกลุ่ม silanol หนาแน่นปกคลุมที่บริเวณผิวหน้า ซึ่งสามารถดึงดูดกับโมเลกุลของสารที่มีขั้วได้ด้วยพันธะไฮโดรเจน (Zhuravlev, 2020) แต่อย่างไรก็ตาม ซิลิกาจัดเป็นวัสดุที่มีรูพรุนระดับมาโครพอร์ ( $> 50\text{ nm}$ ) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้โดยใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุที่มีพื้นที่ผิวและความพรุนสูงกว่า เช่น ซีโอไลต์ ซึ่งเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต สามารถเกิดขึ้นเองได้ในธรรมชาติ และสามารถสังเคราะห์ได้เช่นกัน มีโครงสร้างปฐมภูมิเป็น  $(\text{SiO}_4)^4-$  และ  $(\text{AlO}_4)^5-$  ลักษณะเป็นรูปทรงสี่หน้า และมีการเชื่อมกันเป็นโครงร่าง 3 มิติ ก่อให้เกิดรูพรุนและโพรงที่มีขนาดใหญ่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่ววัสดุ ซีโอไลต์จัดเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกา และเป็นวัสดุที่มีรูพรุนระดับไมโครพอร์ ( $2-50\text{ nm}$ ) (Lazaro *et al.*, 2018) Rongchapo *et al.* (2013) ได้ศึกษาการดูดซับสารกำจัดวัชพืชพาราควอตด้วยซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ NaY NaBEA MCM-41 และ RHS (ซิลิกาจากแกลบข้าว) จากไอโซเทอร์มการดูดซับพาราควอตที่อุณหภูมิห้อง พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับสารพาราควอตเป็นดังนี้  $\text{NaY} > \text{NaBEA} > \text{MCM-41} > \text{RHS}$  ตามลำดับ โดยที่ NaY มีปริมาณสารพาราควอตที่ดูดซับได้สูงสุดเท่ากับ  $185.2\text{ mg/g}$  ซึ่งประสิทธิภาพในการดูดซับสารพาราควอตขึ้นอยู่กับปริมาณอะลูมิเนียม (Al) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ส่งผลให้ปริมาณไอออนบวกที่ดุลประจุในโครงสร้างของซีโอไลต์แตกต่างกัน (Rongchapo *et al.*, 2013) ต่อมา Rongchapo *et al.* (2015) ได้ศึกษาปริมาณ Al ในวัสดุดูดซับที่มีผลต่อการดูดซับสารกำจัดวัชพืชพาราควอต โดยวัสดุดูดซับ MCM-41 ที่มีส่วนประกอบของ Si/Al ที่แตกต่างกัน ดังนี้ 5.29 7.48 8.77 และ 10.92 และซีโอไลต์ NaX (Si/Al=1.24) พบว่า MCM-41 ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น จะมีค่าการดูดซับสารพาราควอตเพิ่มขึ้น โดยมีค่าการดูดซับอยู่ในช่วง

52-66 mg/g แต่หากปริมาณอะลูมิเนียมในโครงสร้าง มากเกินไป จะส่งผลให้ค่าการดูดซับน้อยลง เนื่องจาก จุดบกพร่องในโครงสร้าง MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อเปรียบเทียบผลการดูดซับพาราควอทกับวัสดุ ดูดซับ NaX ที่มีปริมาณอะลูมิเนียมในโครงสร้าง มากกว่า MCM-41 พบว่า NaX สามารถดูดซับพาราควอทได้สูงสุดที่ 120 mg/g (Rongchapo *et al.*, 2015) จะเห็นได้ว่าการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง Si/Al มีผลต่อประจุบนโครงสร้างของซีโอไลต์ งานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ซีโอไลต์ NaX และ NaY จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยมี ซิลิกาที่เตรียมได้จากเถ้าชานอ้อยเป็นสารตั้งต้น ซึ่ง ซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดมีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่ แตกต่างกัน จากนั้นศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ สารไกลโฟเสตของซีโอไลต์ซีโอไลต์ NaX และ NaY เปรียบเทียบกับซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย มีสมมติฐานที่ ว่าซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีปริมาณ Al ที่แตกต่างกันส่งผล ให้ผิวหน้าของวัสดุดูดซับสูงมีความหนาแน่นของประจุ บวกที่แตกต่างกัน ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสาร ไกลโฟเสตที่แตกต่างกัน

## อุปกรณ์และวิธีการ

### 1. การเตรียมซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย

นำเถ้าชานอ้อยจากโรงงานน้ำตาลและ อ้อยตะวันออก จ.สระแก้ว มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการ เตรียมซิลิกาด้วยวิธีการละลายและตกตะกอน ดัดแปลงวิธีมาจากงานวิจัยของ Rakmae and Wittayakun (2015) เริ่มจากการเผาที่อุณหภูมิ 300°C 3 ชั่วโมง จากนั้นนำชานอ้อย 12 g ไปปั่นกวน ด้วยสารละลาย NaOH (ความเข้มข้น 2 M) ปริมาตร 100 mL ด้วยเครื่องปั่นกวนไฟฟ้าความเร็ว 400 รอบ ต่อนาที นาน 36 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองตะกอน ของแข็งทิ้งและเก็บส่วนสารละลายโซเดียมซิลิเกต ไว้เพื่อตกตะกอนซิลิกาต่อไป นำสารละลายโซเดียม ซิลิเกตมาให้ความร้อนอุณหภูมิ 90-95°C ปั่นกวน ตลอดเวลา เติมสารละลายกรด H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ความเข้มข้น 3 M) ลงไปที่ละหยดจน pH ของสารละลายผสมมีค่า เท่ากับ 11 สังเกตเห็นตะกอนสีขาวของซิลิกาเกิดขึ้น จากนั้นให้ความร้อนกับของสารละลายผสมต่อเป็น

เวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงปรับ pH ของสารละลายผสม เป็น 7 จากนั้นแยกตะกอนซิลิกาออกจากสารละลาย ผสมด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง 3000 รอบต่อ นาที และล้างตะกอนซิลิกาด้วยน้ำ DI (deionized water) นำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120°C นาน 12 ชั่วโมง ได้ผลผลิตสุดท้ายเป็นซิลิกาเพื่อใช้ เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซีโอไลต์ฟูจาไซท์ X และ Y ต่อไป

### 2. การเตรียมซีโอไลต์ฟูจาไซท์ X และ Y

ซีโอไลต์ฟูจาไซท์ X และ Y เตรียมได้จาก กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยมีซิลิกาจากเถ้าชาน อ้อยเป็นสารตั้งต้นสำคัญ ซีโอไลต์ฟูจาไซท์ X เตรียม ตามวิธีของ Manadee *et al.* (2017) ด้วยการผสม สารละลายโซเดียมซิลิเกตและสารละลายโซเดียม อะลูมิเนตเข้าด้วยกัน ส่วนสารละลายโซเดียมซิลิเกต ได้จากการละลายซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย 12.7 g ใน สารละลาย NaOH (ความเข้มข้น 5.5 M) ปริมาตร 50 mL สารละลายโซเดียมอะลูมิเนตได้จากการละลาย Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O ปริมาตร 24.4 g ในสารละลาย NaOH (ความเข้มข้น 2.5 M) ปริมาตร 25 mL ให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ 100°C แล้วเติมน้ำ DI 50 mL จากนั้นเติม สารละลาย NaOH (ความเข้มข้น 1.4 M) ปริมาตร 153 mL ลงในสารละลายโซเดียมซิลิเกตหนัก 55 g และสารละลายโซเดียมอะลูมิเนตหนัก 25 g ที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงผสมสารละลายทั้งสองเข้า ด้วยกันและเทลงในขวดพลาสติกโพลีโพรพิลีน นำไป ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 14 ชั่วโมง จากนั้นกรอง ล้างตะกอน และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120°C นาน 12 ชั่วโมง ผงละเอียดสีขาวที่ได้ในขั้นตอน สุดท้ายคือซีโอไลต์ NaX

โอไลต์ฟูจาไซท์ Y เตรียมได้จากการผสม seed gel และ feedstock gel ของสารละลาย ผสมระหว่างโซเดียมซิลิเกตและโซเดียมอะลูมิเนต (Rongchapo *et al.*, 2017) โดย seed gel เตรียมได้ จากละลาย NaAlO<sub>2</sub> ปริมาตร 2.09 g ด้วยสารละลาย NaOH (ความเข้มข้น 8.4M) ปริมาตร 19.95 mL จากนั้นเติม Si-BA 6.5206 g แล้วปั่นกวนด้วยเครื่อง ปั่นกวนไฟฟ้า 1 ชั่วโมง และทิ้งสารละลายผสมไว้ ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

สำหรับการเตรียม feedstock gel เตรียมได้จากการละลาย  $\text{NaAlO}_2$  13.09 g ด้วยสารละลาย NaOH (ความเข้มข้น 3.12 M) ปริมาตร 131 mL จากนั้นเติม Si-BA 40.88 g แล้วปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนไฟฟ้าด้วยความเร็วสูง 1000 รอบต่อนาที จนได้สารละลายเนื้อเดียวกัน จากนั้นผสม seed gel หนัก 16.50 g ลงในสารละลาย feedstock gel คนจนใส เทลงในขวดพลาสติกโพลีโพรพิลีนนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองล้างตะกอน และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  นาน 12 ชั่วโมง ผงละเอียดสีขาวที่ได้ในขั้นตอนสุดท้ายคือ ซีโอไลต์ NaY

### 3. การวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างและคุณสมบัติต่างๆ ของซีลีกาจากเก้าชานอ้อยซีโอไลต์ฟูจาไซท์ X และ Y

ยืนยันเอกลักษณ์ทางโครงสร้างของวัสดุดูดซับที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectrometry, XRD) ด้วยเครื่อง XRD (Bruker รุ่น AXS D5005) ในช่วง  $2\theta$  ระหว่าง  $5^\circ$ - $50^\circ$  increment เท่ากับ  $0.02^\circ$  และอัตราเร็วในการวัดเท่ากับ 1s/step ตรวจวัดอัตราส่วนระหว่างธาตุ Si/Al ของวัสดุดูดซับที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence, XRF) ด้วยเครื่อง XRF (PANalytical รุ่น Epsilon<sup>3x</sup>) ตรวจวัดพื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคการวัดไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจน ( $\text{N}_2$  adsorption - desorption) ด้วยเครื่อง  $\text{N}_2$  adsorption - desorption (BELL-SORP mini II รุ่น Bell model) โดยตัวอย่างทำการคายแก๊สก่อนการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  นาน 24 ชั่วโมง จนความดันมีค่าเท่ากับ  $10^{-2}$  mPa ศึกษารูปร่างสัณฐานของซีโอไลต์ฟูจาไซท์ จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) (JEOL รุ่น JSM-6010LV) และวิเคราะห์ค่า pH ที่ประจุพื้นผิวของวัสดุดูดซับเป็นศูนย์ ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) ด้วยวิธี pH Drift โดยเตรียมสารละลาย NaCl (ความเข้มข้น 0.01 M) ที่มี pH เริ่มต้นเท่ากับ 1 5 3 5 7 9 และ 10 โดยปรับ pH ของสารละลาย NaCl (ความเข้มข้น 0.01 M) ด้วยสารละลาย NaOH

(ความเข้มข้น 0.1 M) และ HCl (ความเข้มข้น 0.1 M) จากนั้นเติมวัสดุดูดซับ 0.2 g ในสารละลาย NaCl (ความเข้มข้น 0.01 M) ปริมาตร 50 mL ที่เตรียมไว้ที่ค่า pH ต่างๆ นาน 24 ชั่วโมง ที่สภาวะปั่นกวน 300 รอบต่อนาที เมื่อสิ้นสุดจึงวัดค่า pH สุดท้ายของสารละลายด้วยเครื่อง pH meter (METTLER TOLEDO) จากนั้นสร้างกราฟระหว่าง pH เริ่มต้น และ pH สุดท้าย โดยค่า  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ของวัสดุดูดซับหาได้จุดตัดระหว่างเส้นกราฟ pH เริ่มต้น และ pH สุดท้าย ซึ่ง pH ทั้งสองมีค่าเท่ากัน

### 4. ศึกษาการดูดซับไกลโฟเซตของวัสดุดูดซับและการวิเคราะห์ปริมาณไกลโฟเซต

ทดสอบการดูดซับไกลโฟเซตของวัสดุดูดซับ Si-BA ซีโอไลต์ NaX และ ซีโอไลต์ NaY โดยใช้สารละลายไกลโฟเซตเข้มข้นเริ่มต้น 50 ppm pH 4 ปริมาตร 20 mL เติมวัสดุดูดซับ 0.05 g ลงในสารละลายไกลโฟเซต จากนั้นเขย่าด้วยอัตราเร็ว 300 รอบ/นาที ณ อุณหภูมิ  $30^\circ\text{C}$  จากนั้นเก็บตัวอย่างสารละลายครั้งละ 1.25 mL ในระยะเวลาการดูดซับที่ 5 15 30 60 120 และ 180 นาที ตามลำดับ โดยใช้เข็มเก็บตัวอย่างและกรองเอาตัวดูดซับออกโดยใช้หัวกรองไนลอน 0.45 mm โดยการดูดซับทำการทดลองซ้ำ 3 รอบ และวิเคราะห์หาปริมาณไกลโฟเซตที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยวิธีคัลเลอริเมตรี การวิเคราะห์ปริมาณไกลโฟเซตในสารละลายดัดแปลงจากงานวิจัยของ Tzaskos *et al.* (2012) เริ่มจากเปิดสารละลายตัวอย่าง 1 mL ลงในหลอดทดลองขนาด 15 mL จากนั้นเปิดสารละลาย โซเดียมโมลิบเดต (5%w/v) และสารละลาย นินไฮดริน (5%w/v) อย่างละ 0.5 mL ลงไปเพื่อทำปฏิกิริยา จากนั้นปิดฝาเกลียวหลอดทดลองแล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $85$ - $90^\circ\text{C}$  นาน 12 นาที สารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีม่วง รอจนสารละลายเย็นจึงปรับปริมาตรให้ครบ 10 mL แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 570 nm ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrometer (AE-S60 Series บริษัท A & E Lab (UK) Co., Ltd) เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่างกับกราฟมาตรฐานเพื่อคำนวณปริมาณไกลโฟเซตจากกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ปริมาณไกลโฟเซต

สามารถเตรียมจากสารละลายมาตรฐานไกลโฟเสตเข้มข้น 500 ppm โดยเปิดสารละลายมาตรฐานไกลโฟเสตปริมาตร 40 80 120 160 200 และ 240 mL ลงในหลอดทดลองขนาด 15 mL จากนั้นทำการเติมสารละลาย โซเดียมโมลิบเดต (5% w/v) และสารละลาย นิโนไฮดริน (5% w/v) และดำเนินการในขั้นตอนถัดไปเช่นเดียวกับสารละลายตัวอย่าง นำค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ มาสร้างกราฟความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย ได้เป็นกราฟมาตรฐานสำหรับคำนวณปริมาณไกลโฟเสตโดยมีสมการเส้นตรงเท่ากับ  $Y=0.109X-0.093$   $R^2=0.9999$  ค่าหน่วย % การดูดซับสารไกลโฟเสต ดังสมการที่ 1 กำหนด  $C_0$  คือความเข้มข้นของสารละลายไกลโฟเสตก่อนดูดซับ (mg/L) และ  $C_t$  คือความเข้มข้นของสารละลายไกลโฟเสตหลังดูดซับที่ระยะเวลาใดๆ (mg/L) (Yazdani *et al.*, 2018)

$$\% \text{ glyphosate adsorption} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

### ผลการทดลองและวิจารณ์

ตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างของ Si-BA ที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิค XRD ผลแสดงดัง Figure 1 (A) จะเห็นได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ของ Si-BA พบพิกัดฐานกว้างที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ระหว่าง  $20-30^\circ$  ยืนยันเอกลักษณ์ของซิลิกาอสัณฐานที่มีอยู่ในโครงสร้างของตัวอย่างที่เตรียมได้ (Chindaprasit and Rattanasak, 2020) จากนั้นคณะผู้วิจัยได้นำซิลิกาที่เตรียมได้ไปสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaX กับ NaY จาก Figure 1 (B) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีโอไลต์ NaX กับ NaY ที่เตรียมได้ซึ่งซีโอไลต์ทั้งสองชนิดแสดงเอกลักษณ์ทางโครงสร้างของฟูจาไซต์ สำหรับกรณีซีโอไลต์ NaX พบว่าพิกัดตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้สอดคล้องกับโครงสร้างของ NaX (JCPDS 38-0237) โดยพบพิกัดที่ตำแหน่ง  $6.15^\circ$   $10.15^\circ$   $11.80^\circ$   $15.39^\circ$   $18.37^\circ$   $20.11^\circ$   $22.52^\circ$   $23.29^\circ$   $29.18^\circ$   $30.43^\circ$   $31.01^\circ$   $31.98^\circ$   $33.61^\circ$   $34.20^\circ$   $35.16^\circ$   $37.38^\circ$  และ  $40.84^\circ$  ตามลำดับ (Manadee *et al.*, 2017) เช่นเดียวกันกับกรณีซีโอไลต์ NaY พบว่าพิกัดของตัวอย่างสอดคล้องกับโครงสร้าง NaY (JCPDS 38-0240) โดยพบพิกัดที่ตำแหน่ง  $6.19^\circ$   $10.17^\circ$   $12.00^\circ$   $15.67^\circ$   $19.96^\circ$   $23.53^\circ$   $26.90^\circ$  และ  $31.17^\circ$  ตามลำดับ (Rongchapo *et al.*, 2017) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าคณะผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมซิลิกาจากเถ้าชานอ้อย และเตรียมซีโอไลต์ NaX และ NaY สำหรับเป็นวัสดุดูดซับไกลโฟเสตจากซิลิกาดังกล่าวได้

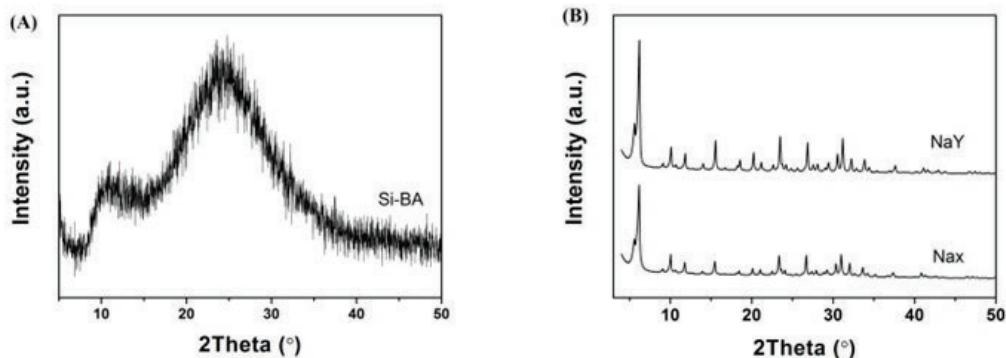


Figure 1 XRD pattern of Si-BA (A) and NaX and NaY (B)



การวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่าง Si/Al และ ปริมาณโลหะ Na ของตัววัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRF สรุปผลดัง (Table 1) โดย Si-BA ที่เตรียมได้ จากเถ้าขานอ้อยมีความบริสุทธิ์ของซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) คิด เป็น 79.85 % ทั้งนี้พบการมีอยู่ของโลหะ Na จากการ ปั่นป้อนของ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์รองที่ได้จาก ขั้นตอนการตกตะกอน  $\text{SiO}_2$  ด้วยกรด สามารถกำจัด ออกได้ด้วยการล้างด้วยน้ำ DI หลายรอบตามวิธีของ Panyo *et al.* (2020) อย่างไรก็ตามมิได้ส่งผลกระทบต่อ การนำซิลิกาไปใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaX กับ NaY จากตารางจะเห็นได้ว่าซีโอไลต์ NaX มีปริมาณ Al ที่มากกว่าซีโอไลต์ NaY โดยการแทนที่ อะตอมซิลิกอนบนโครงสร้างซีโอไลต์ด้วยอะตอม อะลูมิเนียมทำให้เกิดประจุลบที่ผิวหน้าซีโอไลต์ ประจุ ลบที่เกิดขึ้นจะได้รับการดุลด้วยไอออนประจุบวกต่างๆ จากสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่  $\text{Na}^+$  และ  $\text{K}^+$  เป็นต้น (Busca, 2017) ดังนั้นจะพบว่าซีโอไลต์ NaX เกิดประจุลบที่ผิวหน้ามากกว่าซีโอไลต์ NaY และได้รับการดุลประจุลบที่เกิดขึ้นด้วยไอออน  $\text{Na}^+$  ที่มากกว่านั่นเอง สอดคล้องกับค่า  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ที่ตรวจวัด ด้วยวิธี pH Drift ซึ่งบอกแนวโน้มประจุบนผิวหน้า ของวัสดุเมื่ออยู่ในสารละลายใดๆ ถ้าสารละลายมี  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  ผิวหน้าของวัสดุจะมีประจุลบ ตรงกันข้ามเมื่อ  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  ผิวหน้าของวัสดุจะมีประจุบวก

(Pereira *et al.*, 2019) โดยค่า  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  สูงผิวหน้าวัสดุ มีความเป็นบวกสูงและมีประสิทธิภาพสูงในการดึงดูด กับไกลโฟเสตที่มีประจุลบนั่นเอง จากผลการทดลอง พบว่าประจุบวกที่ผิวหน้า  $\text{Si-BA} > \text{NaX} > \text{NaY}$  ตามลำดับ นอกจากนี้ปริมาณประจุบวกบนผิวหน้าของ วัสดุที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับแล้วขนาด พื้นที่ผิว (SBET) และรูพรุน (Vp) ก็เป็นอีกปัจจัยที่ สำคัญ คณะผู้วิจัยได้ตรวจวัดตัวแปรทั้งสองด้วย เทคนิค  $\text{N}_2$  adsorption-desorption พบว่า การเตรียม ซีโอไลต์ NaX กับ NaY จาก Si-BA เป็นการพัฒนาวัสดุ ดูดซับให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงขึ้น โดยซีโอไลต์ NaY มีพื้นที่ผิวและความพรุนสูงกว่าซีโอไลต์ NaX จากนั้น ทำการถ่ายภาพอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดดัง (Figure 2) จะเห็นได้ว่าที่กำลัง ขยายเดียวกัน 5,000 เท่า ซีโอไลต์ NaX มีขนาดใหญ่ มากกว่าซีโอไลต์ NaY โดยซีโอไลต์ NaX จะมีลักษณะ ผลึกเป็นแท่งยาวและจับกันเป็นอนุภาคทรงกลมมี ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $2 \mu\text{m}$  ในขณะที่ซีโอไลต์ NaY มีลักษณะผลึกทรงลูกบาศก์เกาะกลุ่มเป็นอนุภาค กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ มีขนาดอนุภาคใกล้เคียง กัน การที่ซีโอไลต์ NaY มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าซีโอไลต์ NaX ส่งผลให้ NaY มีพื้นที่ผิวมากสอดคล้องกับผล SBET โดยวัสดุดูดซับที่มีพื้นที่ผิวสูงมีโอกาสดูดซับโม เลกุลไกลโฟเสตได้ในปริมาณที่สูง

Table 1 Elemental composition and physical properties of adsorbents

	%Si <sup>a</sup>	%Al <sup>a</sup>	%Na <sup>a</sup>	Si/Al	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Vp <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	pH <sub>pzc</sub> <sup>d</sup>
Si-BA	36.60	6.66	5.88	5.49	136	0.730	7.90
NaX	15.89	10.32	4.92	1.54	473	0.241	7.75
NaY	16.89	10.00	3.85	2.29	627	0.306	7.50

<sup>a</sup> elemental analysis by ED-XRF techniques.

<sup>b</sup> Total surface area (S<sub>BET</sub>) by BET method.

<sup>c</sup> Total pore volume (Vp) by BJH method.

<sup>d</sup> point of zero charge (pH<sub>pzc</sub>) analysis by pH drift method

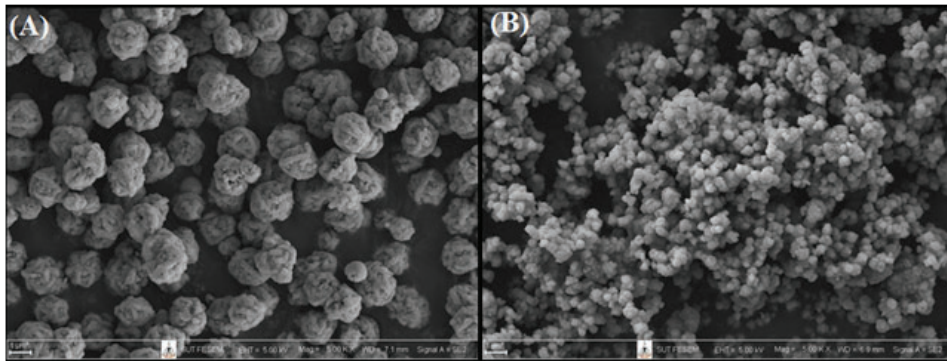


Figure 2 SEM images of NaX (A) and NaY (B)

ประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับในการลดปริมาณสารกำจัดวัชพืชไกลโฟเสตในรูปแบบของสารละลาย สามารถพิจารณาได้จาก ประสิทธิภาพการดูดซับไกลโฟเสตของวัสดุดูดซับนั้น โดยคณะผู้วิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายไกลโฟเสต (ความเข้มข้น 50 ppm) ที่ระยะเวลาต่างๆ ของวัสดุดูดซับ Si-BA ซีโอไลต์ NaX กับ NaY เปรียบเทียบกับวัสดุดูดซับถ่านกัมมันต์ทางการค้า (AC) เมื่อคำนึงถึงค่า  $pH_{pzc}$  ของวัสดุดูดซับ ณ สภาวะที่สารละลายไกลโฟเสตมี  $pH$  เท่ากับ 4.0 (Figure 3) พบว่า Si-BA มีประจุบวกบนผิวหน้ามากกว่าซีโอไลต์ NaX และ NaY ตามลำดับ และไกลโฟเสตจะแสดงประจุเป็นลบจากด้านปลายคาร์บอเนต ( $-CO_3^{2-}$ ) และฟอสเฟต ( $-PO_4^{3-}$ ) (Nourouzi *et al.*, 2010) ดังนั้นไกลโฟเสตจะถูกดูดซับบนวัสดุดูดซับด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) เป็นหลัก โดยกรณีของซีโอไลต์ฟูจิวาไรต์จะเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าผ่านไอออน  $Na^+$  ที่ดุลประจุในโครงสร้าง (Kumar *et al.*, 2018) จากสมมติฐานที่ว่าวัสดุดูดซับที่มีผิวหน้าเป็นบวกมากมีแนวโน้มที่จะมีประสิทธิภาพ

ในการดูดซับสารกำจัดวัชพืชไกลโฟเสตสูง จากผลการทดลองพบว่าไม่เป็นไปตามสมมติฐาน โดย % การดูดซับสารกำจัดวัชพืชไกลโฟเสตของวัสดุสูงสุดเมื่อกระบวนการดูดซับเข้าสู่สมดุลที่ 60 นาที เรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ NaY (14.67%) > NaX (12.43%) > AC (8.76%) > Si-BA (2.67%) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลการทดลองพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับสารกำจัดวัชพืชไกลโฟเสตของวัสดุดูดซับขึ้นอยู่กับขนาดพื้นที่ผิวหน้าและความพรุนของวัสดุดูดซับเป็นหลักซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจน โดยการเตรียมซีโอไลต์ NaY กับ NaX จาก Si-BA เป็นการพัฒนาวัสดุดูดซับชนิดใหม่ให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงขึ้น และเพิ่มโอกาสในการลดปริมาณสารกำจัดวัชพืชไกลโฟเสตในสารละลายได้ นอกจากนี้ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดยังมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณสารกำจัดวัชพืชไกลโฟเสตได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้าซึ่งใช้เป็นไส้กรองน้ำสำหรับครัวเรือนอย่างแพร่หลายในปัจจุบันด้วย

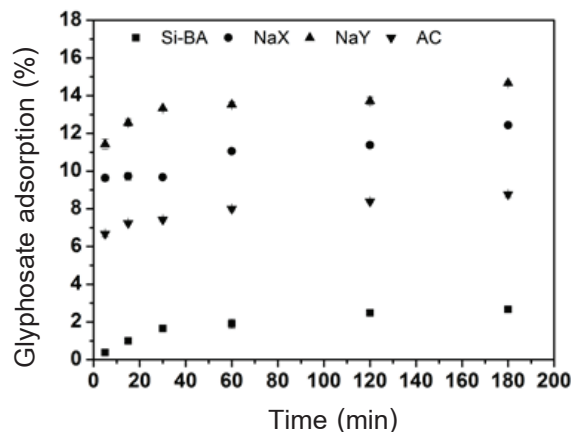


Figure 3 Glyphosate adsorption efficiency of adsorbents at various adsorption times

## สรุป

งานวิจัยนี้ได้เตรียมซีลิกาอสัณฐานจากเถ้าชานอ้อยด้วยวิธีการละลายและตกตะกอน โดยซีลิกาที่เตรียมได้ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซีโอไลต์ NaX และ NaY ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยซีโอไลต์ NaX มีปริมาณ Si/Al เท่ากับ 1.54 ซึ่งน้อยกว่าซีโอไลต์ NaY ที่มีค่าเท่ากับ 2.29 เป็นไปตามทฤษฎี ซึ่งการแทนที่ของ Si ด้วย Al ในโครงสร้างของซีโอไลต์ NaX ที่มากกว่าซีโอไลต์ NaY ส่งผลให้ซีโอไลต์ NaX มีประจุที่โครงสร้างเป็นลบและดุลประจุด้วย  $\text{Na}^+$  ได้มากกว่าซีโอไลต์ NaY ดังนั้นซีโอไลต์ NaX จึงมีประจุที่ผิวหน้าเป็นบวกมากกว่าซีโอไลต์ NaY ช่วยสนับสนุนการดูดซับสารไกลโฟเสตที่มีประจุเป็นลบด้วยแรงทางไฟฟ้า สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณโซเดียมและค่า pH แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาขนาดพื้นที่ผิวหน้าและ  $p_zc$  และความพรุนของวัสดุดูดซับ พบว่าซีโอไลต์ NaY มีพื้นที่ผิวหน้า ( $627 \text{ m}^2/\text{g}$ ) และความพรุน ( $0.306 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) มากกว่าซีโอไลต์ NaX ( $473 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $0.241 \text{ cm}^3/\text{g}$  ตามลำดับ) ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย FE-SEM พบว่า ซีโอไลต์ NaY มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าซีโอไลต์ NaX จากการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายไกลโฟเสตที่ความเข้มข้น 50 ppm ของซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดเปรียบเทียบกับซีลิกาจากเถ้าชานอ้อยและถ่านกัมมันต์ทางการค้า พบว่ากระบวนการดูดซับเข้าสู่สมดุลที่ 60 นาที โดยประสิทธิภาพการดูดซับสารไกลโฟเสตสูงสุดเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ NaY (14.67%) > NaX (12.43%) > AC (8.76%) > Si-BA (2.67%) ตามลำดับ ดังนั้นสรุปได้ว่า ซีโอไลต์ NaY มีประสิทธิภาพการดูดซับสารไกลโฟเสตสูงกว่าซีโอไลต์ NaX โดยขนาดพื้นที่ผิวหน้าและความพรุนของวัสดุดูดซับเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับไกลโฟเสตมากกว่าปริมาณประจุบวกบนผิวหน้าวัสดุดูดซับ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ NaY ในการพัฒนาเป็นวัสดุกรองน้ำเชิงพาณิชย์ และทดแทนการใช้ถ่านกัมมันต์ในอนาคต คณะผู้วิจัยจะดำเนินการศึกษาจำนวนครั้งการใช้ซ้ำของวัสดุดูดซับต่อไป

## เอกสารอ้างอิง

- Busca, G. 2017. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials* 254: 3-6. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>
- Chindaprasirt, P. and U. Rattanasak. 2020. Eco-production of silica from sugarcane bagasse ash for use as a photochromic pigment filler. *Scientific Reports* 10: 9890-9897. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66885-y>
- Fredericci, C., G. Ett, F. B. G. Lenz e Silva, J. B. FerreireNeto, J. G. F. Landgraf, R. L. Indelicato and T. R. Ribeiro. 2014. An analysis of Brazilian sugarcane bagasse ash behavior under thermal gasification. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* 15(1): 1-9. <https://doi.org/10.1186/s40538-014-0015-z>
- Guyton, K. Z., D. Loomis, Y. Grosse, F. El Ghissassi, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, C. Scoccianti, H. Mattock and K. Straif. 2015. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *The Lancet Oncology* 16(5) 490-491. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(15\)70134-8](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8)
- Kollman, W. and R. Segawa. 1995. Interim report of the pesticide chemistry database. Environmental hazards Assessment Program. State of California: Environmental Monitoring and Pest Management Branch.
- Kumar, V., S. Singh, R. Singh, N. Upadhyay, J. Singh, P. Pant, R. Singh, and B. Srivastava. 2018. Spectral, structural and energetic study of acephate,



- glyphosate, monocrotophos and phorate: an experimental and computational approach. *Journal of Taibah University for Science*. 12(1): 69-78. <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1451109>
- Lazaro, A., K. Sato, H. J. H. Brouwers and J. W. Geus. 2018. Pore structure development of silica particles below the isoelectric point. *Microporous and Mesoporous Materials* 267, 257-264. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.031>
- Linders, J. B. H. J., J. W. Jansma, B. J. W. G. Mensink and K. Otermann. 1994. Pesticides: Benefaction or Pandora's Box? A synopsis of the environmental aspects of 243 pesticides. The Netherlands: National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM).
- Manadee, S., O. Sophiphun, N. Osakoo, N. Supamathanon, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, J. Wittayakun and S. Prayoonpokarach. 2017. Identification of potassium phase in catalysts supported on zeolite NaX and performance in transesterification of Jatropha seed oil. *Fuel Processing Technology* 156(2017): 62-67. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.09.023>
- Nourouzi, M. M., T. G. Chuah and T. S. Y. Choong. 2010. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. *Desalination and Water Treatment* 24(1-3): 321-326. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1461>
- Panyo, C., A. Nuntiya and A. Wannagon. 2020. Surface modification of nanosilica from sugarcane bagasse waste ash using methyltrichlorosilane (MTCS), triethoxymethylsilane (TEMS) and triethoxyvinylsilane (TEVS) to produce a hydrophobic surface on glass substrate. *Chiang Mai Journal of Science* 47(1): 207-216. <https://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/journal-detail.php?id=10578>
- Pereira, R. C., P. R. Anizelli, E. D. Mauro, D. F. Valezi, A. C. S. da Costa, C. T. B. V. Zaia and D. A. M. Zaia. 2019. The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite. *Geochemical Transactions* 20(3): 1-14. <https://doi.org/10.1186/s12932-019-0063-1>
- Rakmae, S. and J. Wittayakun. 2015. The effect of gel volume in autoclave on the synthesis of mordenite from rice husk silica by hydrothermal method. *Suranaree Journal of Science and Technology* 22(1): 83-91. <https://www.semanticscholar.org/paper/THE-EFFECT-OF-GEL-VOLUME-IN-AUTOCLAVE-ON-THE-OF-BY-Rakmae-Wittayakun/55fdcd7e687679a228cf615027834e4085e5dd00>
- Rongchapo, W., O. Sophiphun, K. Rinramee, S. Prayoonpokarach and J. Wittayakun. 2013. Paraquat adsorption on porous materials synthesized from rice husk silica. *Water Science and Technology* 68(4): 863-869. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.311>
- Rongchapo, W., D. Deekamwong, S. Loiha, S. Prayoonpokarach and J. Wittayakun. 2015. Paraquat adsorption on NaX and Al-MCM-41. *Water Science and Technology* 71 (9): 1347-1353. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.100>

- Rongchapo, W., C. Keawkumay, N. Osakoo, K. Deekamwong, N. Chanlek, S. Prayoonpokarach and J. Wittayakun. 2017. Comprehension of paraquat adsorption on faujasite zeolite X and Y in sodium form. *Adsorption Science & Technology* 36(1-2): 684-693. <https://doi.org/10.1177%2F0263617417715394>
- Tzaskos, D. F., C. Marcovicz, P. N. M. Dias and N.D. Rosso. 2012. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. *Ciência e Agrotecnologia* 36(4): 399-405. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542012000400003>
- Yazdani, M. R., E. Virolainen, K. Conley and R. Vahala. 2018. Chitosan–zinc(II) complexes as a bio-sorbent for the adsorptive abatement of phosphate: mechanism of complexation and assessment of adsorption performance. *Polymers* 10(1): 25. <https://doi.org/10.3390/polym10010025>
- Zhang, C., X. Hu, J. Luo, Z. Wu, L. Wang, B. Li, Y. Wang and G. Syn. 2015. Degradation dynamics of glyphosate in different types of citrus orchard soils in China. *Molecules* 20(1): 1161-1175. <https://doi.org/10.3390/molecules20011161>
- Zhou, C., D. Jia, X. Liu and C. Li. 2017. Removal of glyphosate from aqueous solution using nanosized copper hydroxide modified resin: equilibrium isotherms and kinetics. *Journal of Chemical & Engineering Data* 62(10): 3585–3592. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00569>
- Zhuravlev, L. T. 2020. The surface chemistry of amorphous silica. *Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173(1-3): 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)