

การกำจัดอะคริดีนออเรนจ์ในน้ำโดยการดูดซับบนเถ้าลอย

Removal of Acridine Orange from Water by Adsorption onto Fly Ash

ณัฐวิศิษฐ์ ยะสารวรรณ*

Nuttawisit Yasarawan*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Chemistry Department, Faculty of Science, Burapha University

Received : 2 May 2019

Revised : 3 July 2019

Accepted : 5 July 2019

บทคัดย่อ

ทำการทดลองแบบกะเพื่อประเมินความสามารถในการดูดซับสีย้อมอะคริดีนออเรนจ์ในน้ำของเถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดและเถ้าลอยที่ไม่ปรับสภาพ การดูดซับสีย้อมที่อุณหภูมิ 25 °C จะเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 30 นาที โดยปริมาณดูดซับที่สมดุลแปรผันตรงกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมแต่แปรผกผันกับมวลของเถ้าลอย ร้อยละของการกำจัดสีย้อมของเถ้าลอยที่ไม่ปรับสภาพและเถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดมีค่าสูงสุดที่ 87.7% และ 99.0% ตามลำดับ อัตราการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือน ในขณะที่ปริมาณดูดซับที่สมดุลสอดคล้องกับไอโซเทอรั่มของฟรุนดลิช พลังงานกิบส์และเอนทัลปีของการดูดซับมีค่าเป็นลบแสดงว่าการดูดซับเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและคายความร้อน เนื่องจากเอนทัลปีของการดูดซับมีขนาดต่ำกว่า 40 kJ mol⁻¹ (14.21-22.05 kJ mol⁻¹) การดูดซับอะคริดีนออเรนจ์บนเถ้าลอยจึงเป็นการดูดซับทางกายภาพ

คำสำคัญ : เถ้าลอย, อะคริดีนออเรนจ์, ไอโซเทอรั่มของการดูดซับ, อุณหพลศาสตร์, จลนศาสตร์

Abstract

The batch experiment was conducted in order to evaluate the ability of acid-treated and untreated fly ash to adsorb acridine orange dye in water. The adsorption of dye at 25 °C reached equilibrium within 30 minutes. The adsorbed amount at equilibrium was proportional to the initial concentration of dye but was inversely proportional to the mass of fly ash. The highest percentages of dye removal for the untreated and acid-treated fly ash were 87.7% and 99.0%, respectively. The adsorption rate could be described by the pseudo-second-order kinetic model while the adsorbed amount of dye at equilibrium agreed with the Freundlich isotherm. The negative sign of the adsorption enthalpies and Gibbs energies indicated that the adsorption process was spontaneous and exothermic. As the magnitudes of the adsorption enthalpies lied well below 40 kJ mol⁻¹ (14.21-22.05 kJ mol⁻¹), the adsorption of acridine orange onto fly ash could be regarded as physisorption.

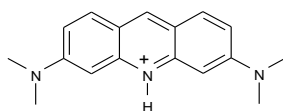
Keywords : fly Ash, acridine orange, adsorption isotherm, thermodynamics, kinetics

*Corresponding author. E-mail : nuttawis@hotmail.com

บทนำ

สีย้อม (dyes) เป็นสารให้สีที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เครื่องหนัง และสิ่งพิมพ์ สีย้อมส่วนใหญ่อยู่ในรูปของเกลืออินทรีย์ซึ่งละลายน้ำได้ มีสมบัติทนต่อแสง มีความเป็นพิษและย่อยสลายได้ยาก การปล่อยน้ำที่มีสีย้อมปนเปื้อนลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติจึงทำให้เกิดมลพิษทางน้ำโดยตรง นอกจากนี้ความทึบแสงของน้ำที่มีสีย้อมยังขัดขวางกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงของแพลงก์ตอนและพืชน้ำ การกำจัดสีย้อมออกจากน้ำทิ้งจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งยวดต่อการรักษาสิ่งแวดล้อม วิธีการกำจัดสีย้อมในน้ำที่ทำได้ง่ายและค่อนข้างมีประสิทธิภาพ ได้แก่ การดูดซับสีย้อมด้วยตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง การดูดซับเกิดจากการที่พื้นผิวของตัวดูดซับเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของสีย้อมในน้ำ ของแข็งที่ใช้เป็นตัวดูดซับควรมีพื้นที่ผิวสูงและต้องไม่ละลายน้ำ ของแข็งที่มีรายงานว่าสามารถดูดซับสีย้อมได้มีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น ถ่านกัมมันต์ (activated charcoal) ซีโอไลต์ (zeolites) ซิลิกา (silica) ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) และอนุภาคออกไซด์ของโลหะ (metal oxide particles) เป็นต้น (Machado *et al.*, 2011; Yagub, *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015) การเตรียมตัวดูดซับเหล่านี้มีต้นทุนที่ค่อนข้างสูง จึงอาจไม่คุ้มค่าหากต้องนำมาใช้บำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณมาก ในปัจจุบันการนำวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรและอุตสาหกรรมมาแปรรูปเป็นตัวดูดซับกำลังเป็นที่นิยมเนื่องจากการเป็นการประหยัดทรัพยากรและลดค่าใช้จ่าย หนึ่งในขยะจากอุตสาหกรรมที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ ได้แก่ เถ้าลอย (fly ash) เถ้าลอยเป็นเถ้าที่เกิดจากการเผาถ่านหิน องค์ประกอบหลักทางเคมีของอนุภาคเถ้าลอย ได้แก่ SiO_2 Al_2O_3 CaO และ Fe_2O_3 อนุภาคเถ้าลอยมีขนาดประมาณ 0.01 -100 μm จึงฟุ้งกระจายได้ง่าย (Haynes, 2009; Ahmaruzzaman, 2010) โรงไฟฟ้าที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงจึงต้องมีระบบดักจับเถ้าลอยออกจากปล่องควันเพื่อป้องกันมลพิษทางอากาศ อย่างไรก็ตามปริมาณเถ้าลอยที่เกิดขึ้นในแต่ละวันนั้นสูงมาก ตัวอย่างเช่น การเผาถ่านหินลิกไนต์ที่โรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ทำให้เกิดเถ้าลอยมากถึง 6,000 ตันต่อวัน (Mae Moh Power Plant, 2016) ทางหนึ่งในการบรรเทาปัญหาขยะเถ้าลอยคือการนำเถ้าลอยมาใช้ประโยชน์ เช่น ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ใช้เป็นวัสดุเติมในคอนกรีตและเซรามิกเพื่อเสริมความแข็งแรง หรือใช้เป็นตัวดูดซับสารเคมี (Ahmaruzzaman, 2010; Mushtaq *et al.*, 2019) ก่อนหน้านี้ Wang และคณะ (Wang *et al.*, 2005) ศึกษาการกำจัดสีย้อมประจุบวกสามชนิด (โรดามีนบี เมทิลีนบลู คริสตัลไวโอเลต) ในน้ำโดยการดูดซับบนเถ้าลอย เถ้าลอยจะถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกระตุ้นด้วยไมโครเวฟก่อนนำมาใช้งาน เถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดและกระตุ้นด้วยไมโครเวฟดูดซับสีย้อมทั้งสามชนิดได้มากกว่าเถ้าลอยที่ไม่ปรับสภาพ และปริมาณดูดซับที่สมดุลสอดคล้องกับไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช ต่อมา Li และคณะ (Li *et al.*, 2013) ได้ทำการปรับสภาพเถ้าลอยด้วย HCl เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับแทนหินในน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ เถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดให้ค่าร้อยละของการกำจัดแทนนินสูงถึง 99% โดยปริมาณดูดซับที่สมดุลสอดคล้องกับไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ ความจุของการดูดซับบนเถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดและเถ้าลอยที่ไม่ปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 71.43 mg g^{-1} และ 51.81 mg g^{-1} ตามลำดับ การดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อนเนื่องจากเอนทัลปีของการดูดซับมีค่าเป็นลบ และขนาดของเอนทัลปีต่ำกว่า 40 kJ mol^{-1} (ประมาณ 8 kJ mol^{-1}) บ่งชี้ว่าการดูดซับเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physisorption)

งานวิจัยในครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมมูล อุณหพลศาสตร์และจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมบนเถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดและเถ้าลอยที่ไม่ปรับสภาพ สีย้อมที่ใช้ในการศึกษามีชื่อว่า "อะคริดีนออเรนจ์ (acridine orange)" ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของอะคริดีนออเรนจ์

อะคริดีนออเรนจ์เป็นสีย้อมประจุบวกที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายทั้งในอุตสาหกรรมและงานวิจัย เช่น เป็นสีย้อมหนังสือพิมพ์ หมึกพิมพ์ (Charan Kumar *et al.*, 2017) และสีย้อมเซลล์ (staining dye) เพื่อแยกความแตกต่างระหว่าง DNA กับ RNA (Gonzalez *et al.*, 1994; Lauretti *et al.*, 2003) การทดลองในงานวิจัยนี้ถูกออกแบบขึ้นเพื่อศึกษาผลกระทบของสภาวะต่าง ๆ ที่มีต่อปริมาณดูดซับที่สมดุลของสีย้อม ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม และอัตราการดูดซับ ข้อมูลการดูดซับของถ้ำลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดจะถูกนำมาเปรียบเทียบกับถ้ำลอยที่ไม่ปรับสภาพ นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยแบบจำลองทางทฤษฎีต่าง ๆ เพื่อให้เกิดความเข้าใจในธรรมชาติของระบบการดูดซับมากยิ่งขึ้น จากการสืบค้นในฐานข้อมูลที่น่าเชื่อถือพบว่ายังไม่เคยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดอะคริดีนออเรนจ์ในน้ำด้วยถ้ำลอยมาก่อน งานวิจัยก่อนหน้าเกือบทั้งหมดใช้วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นพื้นฐาน (carbon-based materials) เป็นตัวดูดซับอะคริดีนออเรนจ์ (Parshetti *et al.*, 2014; Khan *et al.*, 2016; Vucurovic *et al.*, 2017) ดังนั้นผลลัพธ์ที่ได้จากงานวิจัยนี้นอกจากจะช่วยเสริมสร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับการกำจัดมลพิษทางน้ำด้วยถ้ำลอยแล้ว ยังช่วยปลูกกระแสการนำขยะจากอุตสาหกรรมมาประยุกต์เพื่องานด้านสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีและวัตถุดิบ

ถ้ำลอยที่ใช้เป็นถ้ำลอยจากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญของถ้ำลอยแสดงดังตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองเป็นเกรดวิเคราะห์ (analytical reagent grade) ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37% w/w (concentrated hydrochloric acid, HCl) จากบริษัท PanReac AppliChem และอะคริดีนออเรนจ์ (acridine orange) ในรูปของเกลืออะคริดีนออเรนจ์เฮมิซิงค์คลอไรด์ (acridine orange hemi(zinc chloride) salt, $C_{17}H_{19}N_3HCl \cdot \frac{1}{2}ZnCl_2$) จากบริษัท Sigma-Aldrich

ตารางที่ 1 ปริมาณขององค์ประกอบที่สำคัญของถ้ำลอยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค

เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรเมตรี^(a)

| องค์ประกอบ | ร้อยละโดยมวล (wt%) |
|--------------------------------|--------------------|
| CaO | 30.84 |
| SiO ₂ | 25.59 |
| Fe ₂ O ₃ | 15.37 |
| Al ₂ O ₃ | 13.47 |
| SO ₃ | 7.27 |
| MgO | 2.17 |

^(a) ตรวจวิเคราะห์ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

การเตรียมตัวดูดซับ

ขั้นตอนการปรับสภาพถ้ำลอยด้วยกรดเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับมีรายละเอียดดังนี้ ผสมถ้ำลอยดิบ 30 g กับ 1 M HCl ปริมาตร 500 mL คนของผสมบนเครื่องคนแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer รุ่น M21/1 จากบริษัท Framo-Gerätetechnik) ด้วยอัตรา 200 rpm เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นตั้งของผสมทิ้งไว้โดยไม่คนประมาณ 1 ชั่วโมง จนกระทั่งถ้ำลอยตกตะกอนจึงดูดของเหลว

ชั้นบนทิ้งไป เติมน้ำปราศจากไอออน 500 mL ลงไปแทนที่ นำไปคนบนเครื่องคนแม่เหล็กเป็นเวลา 1 นาที เพื่อล้างกรดส่วนเกินหรือเกลือที่ละลายน้ำออกไป ตั้งของผสมทิ้งไว้จนตกตะกอนแล้วดูดน้ำล้างทิ้งไป ทำการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนซ้ำอีก 5 รอบ จากนั้นนำตะกอนเถ้าลอยไปอบแห้งในตู้อบลมร้อน (Forced Air Oven รุ่น 1375FX จากบริษัท SL Shel Lab) ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง บดเถ้าลอยให้เป็นผง (เถ้าลอยที่แห้งจะจับตัวเป็นแผ่น) ด้วยโกร่งบดแล้วนำมาร่อนด้วยตะแกรงขนาด 80 mesh เพื่อคัดเฉพาะอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 177 μm ไว้ใช้เป็นตัวดูดซับ สำหรับการเตรียมเถ้าลอยที่ไม่ปรับสภาพทำโดยนำเถ้าลอยดิบ 30 กรัม มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 5 รอบ แต่ละรอบใช้น้ำ 500 mL ในส่วนของการอบแห้ง บด และร่อนด้วยตะแกรงให้ทำเช่นเดียวกับเถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรด

จากนี้เป็นต้นไปเพื่อความสะดวกจะใช้อักษรย่อแทนชื่อเต็มของสารตามที่แสดงไว้ด้านล่าง

AO : อะคริดีนออเรนจ์ (acridine orange)

FA : เถ้าลอย (fly ash)

AFA : เถ้าลอยที่ปรับสภาพด้วยกรด (acid-treated fly ash)

UFA : เถ้าลอยที่ไม่ปรับสภาพ (untreated fly ash)

การหาความเข้มข้นของสีย้อม ปริมาณดูดซับของสีย้อม และประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อม

การติดตามความเข้มข้นของ AO ทำได้โดยนำสารละลาย AO ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 480 nm (λ_{max}) ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer รุ่น 8453E จากบริษัท Agilent Technologies) ค่าการดูดกลืนแสงจะถูกเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นด้วยสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน (จากการตรวจสอบพบว่า pH ของสารละลาย AO หลังผ่านการดูดซับด้วย AFA หรือ UFA มีค่าใกล้เคียงกับ pH เริ่มต้นของสารละลาย AO ดังนั้นการผสมสารละลาย AO กับ AFA หรือ UFA จึงไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของ AO)

ปริมาณดูดซับที่เวลาของการดูดซับใด ๆ (q) และปริมาณดูดซับที่สมดุล (q_e) คำนวณได้จาก

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

เมื่อ C_0 , C_t และ C_e คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น ความเข้มข้นที่เวลา t และความเข้มข้นที่สมดุลของ AO ตามลำดับ V คือปริมาตรของสารละลาย AO ที่สัมผัสกับตัวดูดซับ และ m คือมวลของตัวดูดซับ

ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (K_{ads}) และร้อยละของการกำจัดสีย้อม (%removal) คำนวณได้จาก

$$K_{\text{ads}} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\% \text{removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษามลกระทบของความเข้มข้นทำโดยเตรียมสารละลายตัวอย่าง AO ที่มีความเข้มข้นต่างกันในช่วง 15 - 30 μM แซ่สารละลายในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (Thermostatted bath รุ่น Heto Lab Equipment จากบริษัท Heto DT Heterotherm) จนมีอุณหภูมิคงที่ที่ 25 °C จากนั้นเปิดสารละลายตัวอย่างละ 30 mL ลงไปผสมกับตัวดูดซับมวล 0.20 g แกว่งของผสมในอ่างควบคุมอุณหภูมิเมื่อถึงเวลาที่ต้องการให้กรองของผสมด้วยกระดาษกรอง (Whatman เบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 mm) นำสารละลายที่กรองได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสง สำหรับการศึกษามลกระทบของมวลตัวดูดซับให้ทำการทดลองเช่นเดียวกับการศึกษามลกระทบของความเข้มข้น แต่ให้แปรผันมวลของตัวดูดซับในแต่ละตัวอย่างในช่วง 0.05-0.15 g และควบคุมความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO ในทุกตัวอย่างให้เท่ากันที่ 30 μM

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณดูดซับ (q) กับเวลาของการดูดซับ (t) จะถูกฟิตด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์ต่อไปนี้

- แบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเสมือน (pseudo first-order kinetic model) (Dai *et al.*, 2016)

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

เมื่อ k_1 คือค่าคงที่อัตราของการดูดซับ

- แบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือน (pseudo second-order kinetic model) (Yagub *et al.*, 2014)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

เมื่อ k_2 คือค่าคงที่อัตราของการดูดซับ และ $k_2 q_e^2$ มีค่าเท่ากับอัตราการดูดซับเริ่มต้น (initial adsorption rate, r_0)

- แบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาค (intraparticle diffusion model) (Chen *et al.*, 2010)

$$q = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (7)$$

เมื่อ k_{id} คือค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาค และ C คือค่าคงที่

การหาไอโซเทอร์มของการดูดซับ

เตรียมสารละลายตัวอย่าง AO ที่มีความเข้มข้นต่างกันในช่วง 20-30 μM แซ่สารละลายในอ่างควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิคงที่ (25 °C 35 °C หรือ 45 °C) จากนั้นเปิดสารละลายตัวอย่างละ 30 mL ลงไปผสมกับตัวดูดซับมวล 0.20 g แกว่งของผสมในอ่างควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลา 30 นาที (นานพอที่การดูดซับจะเข้าสู่สมดุล) กรองแยกสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสง

ความสัมพันธ์ระหว่าง q_e กับ C_e ณ อุณหภูมิคงที่ค่าใด ๆ จะถูกพิตด้วยไอโซเทอร์มของการดูดซับ (adsorption isotherms) ต่อไปนี้ (Chen *et al.*, 2010)

- ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (The Langmuir isotherm)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (8)$$

เมื่อ K_L คือค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์ q_m คือความจุของการดูดซับแบบชั้นเดียว และ C_e คือความเข้มข้นที่สมดุลของ AO

- ไอโซเทอร์มของฟรุนดลิช (The Freundlich isotherm)

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (9)$$

เมื่อ $1/n$ และ K_F คือชุดค่าคงที่การดูดซับของฟรุนดลิช

- ไอโซเทอร์มของเทมคิน (The Temkin isotherm)

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (10)$$

เมื่อ A และ B คือค่าคงที่สมดุลของการยึดเกาะ และค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับความร้อนของการดูดซับ ตามลำดับ

การหาพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ

พลังงานกิบส์ของการดูดซับ (ΔG°) คำนวณได้จากสมการ (Ahmaruzzaman, 2010)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ads} \quad (11)$$

เมื่อ R และ T คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) และอุณหภูมิ (298 K 308 K และ 318 K) ตามลำดับ

ความสัมพันธ์ระหว่าง K_{ads} กับ T ถูกพิตด้วยสมการของแวนต์ฮอฟฟ์ (van't Hoff equation) (Ahmaruzzaman, 2010)

$$\ln K_{ads} = \left(-\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

เมื่อ ΔH° และ ΔS° คือเอนทัลปีและเอนโทรปีของการดูดซับ ตามลำดับ

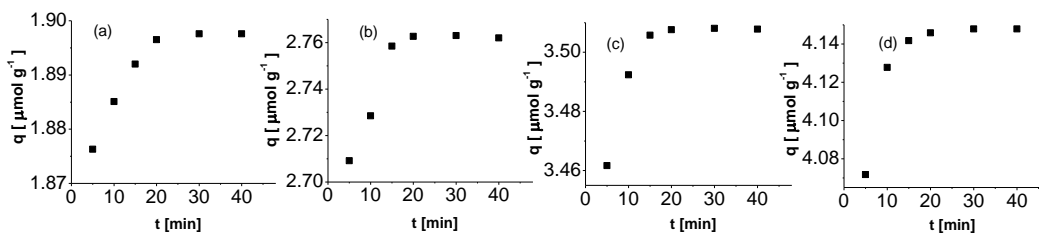
การหาค่า pH_{pzc} ของตัวดูดซับในน้ำด้วยวิธีการเลื่อน pH

การแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่างพื้นผิวของตัวดูดซับกับน้ำทำให้ประจุบนพื้นผิวเกิดการเปลี่ยนแปลง หากตัวดูดซับกระจายอยู่ในน้ำที่มี pH เท่ากับ pH_{pzc} (point of zero charge) พื้นผิวตัวดูดซับจะมีประจุเป็นศูนย์ งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองเพื่อหาค่า pH_{pzc} ของตัวดูดซับในน้ำด้วยวิธีการเลื่อน pH (pH drift method) (Dai *et al.*, 2016) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ ปรับ pH ของน้ำให้มีค่าต่างกันในช่วง 2-10 ด้วยการหยด 0.1 M NaOH หรือ 0.1 M HCl วัด pH ของน้ำด้วยพีเอชมิเตอร์ (pH meter รุ่น FiveEasy Plus FEP20 จากบริษัท Mettler-Toledo) บันทึกค่าเป็น pH_i (initial pH) จากนั้นผสมน้ำที่ปรับ pH แล้ว 30 mL กับตัวดูดซับ 0.20 g ในขวดแก้ว ปิดฝาขวดและเขย่าเป็นเวลา 10 นาที ตั้งของผสมทิ้งไว้ 48 ชั่วโมง เพื่อให้การแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่างพื้นผิวของตัวดูดซับกับน้ำเข้าสู่สมดุล จากนั้นจึงวัด pH ของน้ำในของผสม บันทึกค่าเป็น pH_f (final pH) เมื่อพลอตกราฟระหว่าง pH_i (แกน x) และ $pH_f - pH_i$ (แกน y) จะได้ pH_{pzc} มีค่าเท่ากับจุดตัดแกน x

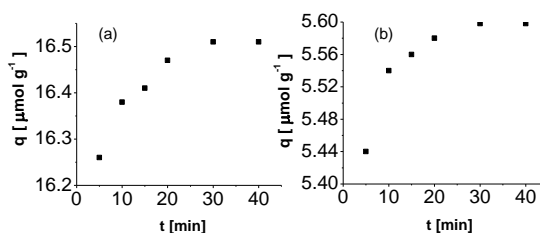
ผลการวิจัย

การเข้าสู่สมดุลของการดูดซับและประสิทธิภาพในการกำจัดสีข้อม

ภาพที่ 2 แสดงปริมาณดูดซับของ AO บน AFA 0.20 g ที่เวลาต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 15 – 30 μM และภาพที่ 3 แสดงปริมาณดูดซับบน AFA ที่เวลาต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM และมวลของ AFA 0.05 – 0.15 g

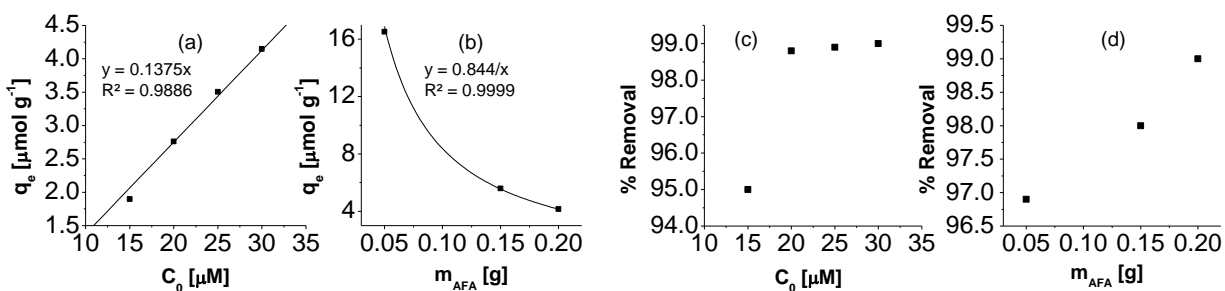


ภาพที่ 2 ปริมาณดูดซับที่ 25 °C ของ AO บน AFA มวล 0.20 g กับเวลา ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO (a) 15 μM (b) 20 μM (c) 25 μM และ (d) 30 μM

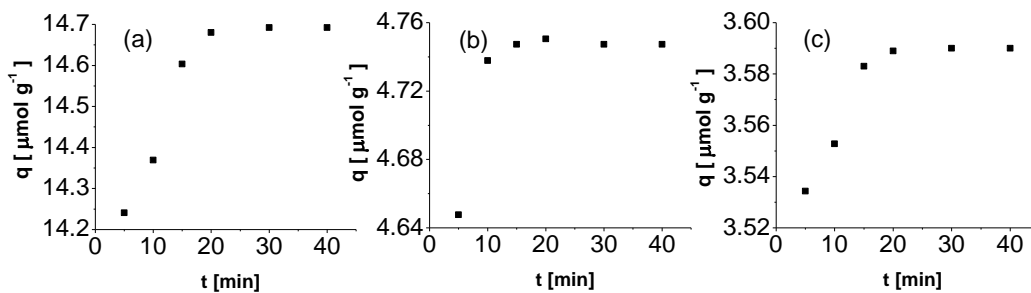


ภาพที่ 3 ปริมาณดูดซับที่ 25 °C ของ AO บน AFA กับเวลา ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM และมวลของ AFA (a) 0.05 g และ (b) 0.15 g

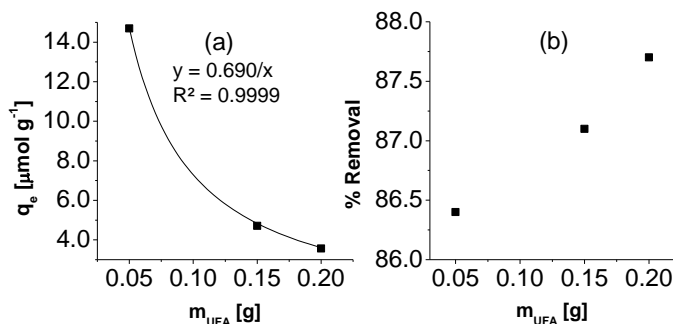
จากภาพที่ 2 และ 3 จะเห็นว่ากราฟดูดซับแสดงพฤติกรรมที่ต่างกัน 2 ช่วง คือช่วงแรกที่มีปริมาณดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และช่วงที่สองที่มีปริมาณดูดซับเข้าสู่ค่าคงที่ (สัญญาณของการเข้าสู่สมดุล) ภายใต้สภาวะที่ทดลองทั้งหมดพบว่าการดูดซับ AO บน AFA เข้าสู่สมดุลได้ภายในเวลา 30 นาที เมื่อพลอตปริมาณดูดซับที่สมดุลกับความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO จะได้กราฟเส้นตรง ดังภาพที่ 4(a) ดังนั้นปริมาณดูดซับที่สมดุลแปรผันตรงกับความเข้มข้นเริ่มต้นเมื่อมวลของ AFA คงที่ ในขณะที่ภาพที่ 4(b) บ่งชี้ว่าปริมาณดูดซับที่สมดุลแปรผกผันกับมวลของ AFA เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO คงที่ แม้ว่าปริมาณดูดซับจะมากเมื่อใช้สีย้อมที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นสูง แต่การทำเช่นนั้นอาจทำให้มีสีย้อมเหลืออยู่ในน้ำเป็นปริมาณมากเช่นกัน ดังนั้นสิ่งที่เป็นตัวชี้วัดประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมจึงมิใช่ปริมาณดูดซับที่สมดุล แต่เป็นร้อยละของการกำจัดสีย้อม (%removal) ภาพที่ 4(c) และ 4(d) แสดงให้เห็นว่า %removal มีค่าขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO และมวลของ AFA ตามลำดับ จากภาพที่ 4(c) พบว่า % removal จะมีค่าเข้าใกล้ 99% ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20-30 μM ในขณะที่ภาพที่ 4(d) แสดงให้เห็นว่า % removal เป็นสัดส่วนกับปริมาณของ AFA โดยภาพรวมพบว่าสภาวะที่ทำให้ %removal ของ AFA มีค่าสูงสุด (99.0%) คือที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM และมวลของ AFA 0.20 g ปริมาณดูดซับบน UFA ที่เวลาต่าง ๆ ถูกแสดงดังภาพที่ 5 จะเห็นว่ากราฟดูดซับบน UFA ใช้เวลาประมาณ 20 นาที ในการเข้าสู่สมดุล ปริมาณดูดซับที่สมดุลแปรผกผันกับมวลของ UFA (ภาพที่ 6(a)) และ %removal มีค่าเป็นสัดส่วนกับมวลของ UFA (ภาพที่ 6(b)) โดยค่าสูงสุดของ %removal คือ 87.7% เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO เท่ากับ 30 μM และมวลของ UFA เท่ากับ 0.20 g



ภาพที่ 4 (a) ปริมาณดูดซับที่สมดุลของ AO ที่ 25 °C กับความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO เมื่อมวลของ AFA เท่ากับ 0.20 g
 (b) ปริมาณดูดซับที่สมดุลของ AO ที่ 25 °C กับมวลของ AFA ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM
 (c) ร้อยละของการกำจัด AO ที่ 25 °C กับความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO เมื่อมวลของ AFA เท่ากับ 0.20 g
 (d) ร้อยละของการกำจัด AO ที่ 25 °C กับมวลของ AFA ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM



ภาพที่ 5 ปริมาณดูดซับของ AO ที่ 25 °C บน UFA ที่เวลาต่าง ๆ เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO เท่ากับ 30 μM และมวลของ UFA เท่ากับ (a) 0.05 g (b) 0.15 g และ (c) 0.20 g



ภาพที่ 6 (a) ปริมาณดูดซับที่สมดุลของ AO ที่ 25 °C กับมวลของ UFA ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM และ (b) ร้อยละของการกำจัด AO ในน้ำที่ 25 °C กับมวลของ UFA ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM

จลนศาสตร์ของการดูดซับ

พารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตข้อมูลการดูดซับด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์ต่าง ๆ ถูกรวบรวมไว้ในตารางที่ 2 เมื่อใช้ค่า R^2 เป็นเกณฑ์ในการตัดสินความฟิตของข้อมูล พบว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับ AO ที่ 25 °C บน AFA และ UFA สอดคล้องกับแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือน ($R^2 = 0.9999$) ที่ทุกความเข้มข้นของ AO และมวลของตัวดูดซับที่ทดลอง ข้อมูลการดูดซับที่ฟิตด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือนมีความเป็นเส้นตรงที่สูงมาก (ดูภาพที่ 7) ผลลัพธ์อีกประการหนึ่งที่ยืนยันว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับเป็นแบบอันดับสองเสมือน คือปริมาณดูดซับที่สมดุลที่ได้จากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) จากตารางที่ 2 พบว่าการฟิตด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือนให้ค่า $q_{e,cal}$ ใกล้เคียงกับการทดลอง ($q_{e,exp}$) โดยมีความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ต่ำกว่า 1% ในขณะที่ $q_{e,cal}$ ที่ได้จากแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเสมือนมีความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์สูงกว่า 90% นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่า $q_{e,exp}$ ในตารางที่ 2 จะพบว่าที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO และมวลของตัวดูดซับเดียวกัน AFA จะให้ค่า $q_{e,exp}$ ที่สูงกว่า UFA อย่างมีนัย

ไอโซเทอร์มของการดูดซับ

ตารางที่ 3 แสดงพารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตข้อมูลการดูดซับที่สมดุลบนตัวดูดซับ AFA และ UFA ด้วยไอโซเทอร์มชนิดต่าง ๆ เมื่อพิจารณาค่า R^2 พบว่าข้อมูลมีความสอดคล้องกับไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชมากที่สุด ($0.9897 \leq R^2 \leq 0.9993$) (ตัวอย่างการฟิตข้อมูลด้วยไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชแสดงดังภาพที่ 8) ค่าคงที่ของฟรุนดลิช (K_F) สำหรับทั้ง AFA และ UFA มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจาก K_F เป็นสัดส่วนกับปริมาณดูดซับจึงคาดว่า การดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน นอกจากนี้การปรับสภาพ FA ด้วยกรดทำให้ K_F มีค่าเพิ่มขึ้น การดูดซับบน AFA มีค่า $1/n$ ประมาณ 0.3 ในขณะที่การดูดซับบน UFA มีค่า $1/n$ ตั้งแต่ 0.239-0.610 ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นถึงธรรมชาติของพื้นผิวดูดซับที่เปลี่ยนไปหลังการปรับสภาพด้วยกรด

ค่าคงที่สมดุลและพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ

ตารางที่ 4 แสดงค่า K_{ads} และพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ AO ที่อุณหภูมิต่างๆ จากตารางพบว่า AFA มีค่า K_{ads} สูงกว่า UFA ที่อุณหภูมิเดียวกัน ΔG° ที่ได้จาก ตัวดูดซับทั้งสองมีค่าเป็นลบที่ทุกอุณหภูมิที่ทดลอง ภาพที่ 9 แสดงการฟิตข้อมูลการทดลองด้วยสมการของแวนต์ฮอฟฟ์ ΔH° และ ΔS° ที่คำนวณจากสมการดังกล่าวมีค่าเป็นลบ อย่างไรก็ตามขนาดของ ΔH° และ ΔS° ที่ได้จาก AFA นั้นสูงกว่าที่ได้จาก UFA ประมาณ 1.6 เท่า

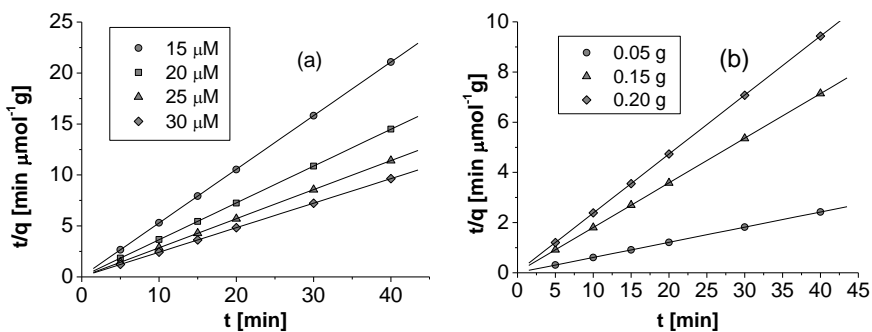
ตารางที่ 2 ปริมาณดูดซับที่สมดุลและพารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตข้อมูลการดูดซับ AO บน AFA และ UFA ที่ 25 °C ด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์ต่าง ๆ

| C ₀ [μM] | FA | m _{FA} [g] | q _{e,exp} [μmol g ⁻¹] | Pseudo-first-order model | | | Pseudo-second-order model | | | | Intraparticle diffusion model | | |
|---------------------|-----|---------------------|--|--|-------------------------------------|----------------|--|--|--|----------------|--|---------------------------|----------------|
| | | | | q _{e,cal} [μmol g ⁻¹] | k ₁ [min ⁻¹] | R ² | q _{e,cal} [μmol g ⁻¹] | k ₂ [μmol ⁻¹ g min ⁻¹] | r ₀ [μmol g ⁻¹ min ⁻¹] | R ² | k _d [μmol g ⁻¹ min ^{-1/2}] | C [μmol g ⁻¹] | R ² |
| 15 | AFA | 0.20 | 1.898 | 0.041(98) ^(a) | 0.126 | 0.9975 | 1.901(0.16) ^(a) | 7.722 | 27.91 | 0.9999 | 5.15x10 ⁻³ | 1.869 | 0.8008 |
| 20 | AFA | 0.20 | 2.760 | 0.050(98) ^(a) | 0.092 | 0.7006 | 2.769(0.33) ^(a) | 3.800 | 29.14 | 0.9999 | 1.24x10 ⁻² | 2.694 | 0.6892 |
| 25 | AFA | 0.20 | 3.504 | 0.023(99) ^(a) | 0.067 | 0.4550 | 3.510(0.17) ^(a) | 6.960 | 85.73 | 0.9999 | 8.97x10 ⁻³ | 3.458 | 0.5701 |
| 30 | | 0.05 | 16.51 | 0.898(95) ^(a) | 0.188 | 0.9102 | 16.56(0.30) ^(a) | 0.582 | 159.5 | 0.9999 | 6.02x10 ⁻² | 16.17 | 0.8742 |
| | AFA | 0.15 | 5.598 | 0.241(96) ^(a) | 0.125 | 0.9919 | 5.624(0.46) ^(a) | 1.387 | 43.84 | 0.9999 | 3.54x10 ⁻² | 5.404 | 0.7691 |
| | | 0.20 | 4.148 | 0.237(94) ^(a) | 0.240 | 0.9980 | 4.158(0.24) ^(a) | 1.652 | 28.56 | 0.9999 | 1.58x10 ⁻² | 4.063 | 0.6356 |
| | | 0.05 | 14.72 | 0.703(95) ^(a) | 0.080 | 0.9735 | 14.80(0.54) ^(a) | 0.314 | 68.79 | 0.9999 | 1.27x10 ⁻¹ | 14.00 | 0.7532 |
| | UFA | 0.15 | 4.750 | 0.033(99) ^(a) | 0.061 | 0.3847 | 4.754(0.08) ^(a) | 3.930 | 88.84 | 0.9999 | 1.83x10 ⁻² | 4.651 | 0.4685 |
| | | 0.20 | 3.592 | 0.037(99) ^(a) | 0.096 | 0.5146 | 3.600(0.22) ^(a) | 3.270 | 42.39 | 0.9999 | 1.39x10 ⁻² | 3.516 | 0.6928 |

(a) ตัวเลขในวงเล็บคือความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (relative error, %) ของ q_{e,cal} คำนวณได้จาก $|q_{e,cal} - q_{e,exp}| \times 100/q_{e,exp}$

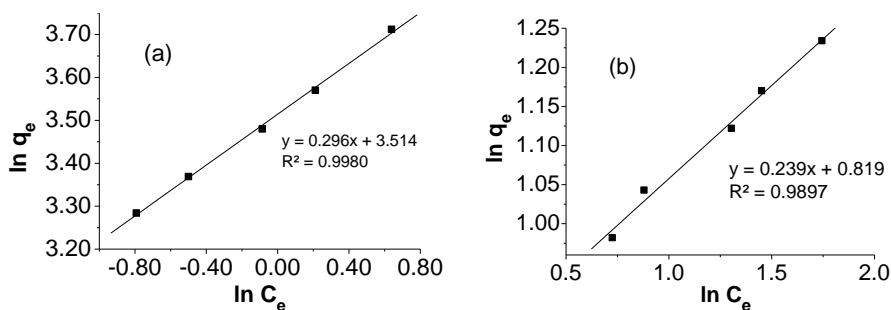
ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิตข้อมูลการดูดซับ AO บนตัวดูดซับ AFA และ UFA มวล 0.20 g ด้วยไอโซเทอรัมนิตต่าง ๆ

| T [°C] | Freundlich Isotherm | | | Langmuir Isotherm | | | Temkin Isotherm | | | |
|--------|---------------------|---|----------------|--|------------------------------------|----------------|-----------------------|---------------------------|----------------|--------|
| | 1/n | K _F [μmol g ⁻¹ μM ^{-1/n}] | R ² | q _m [μmol g ⁻¹] | K _L [μM ⁻¹] | R ² | A [μM ⁻¹] | B [μmol g ⁻¹] | R ² | |
| AFA | 25 | 0.296 | 3.359 | 0.9980 | 4.619 | 2.890 | 0.9690 | 31.64 | 9.83 | 0.9484 |
| | 35 | 0.304 | 2.866 | 0.9968 | 4.561 | 1.740 | 0.9870 | 16.96 | 10.07 | 0.9325 |
| | 45 | 0.312 | 2.861 | 0.9976 | 4.603 | 1.704 | 0.9784 | 17.66 | 10.00 | 0.9216 |
| UFA | 25 | 0.239 | 2.268 | 0.9897 | 3.997 | 0.981 | 0.9843 | 19.80 | 0.725 | 0.9306 |
| | 35 | 0.610 | 1.392 | 0.9993 | 7.232 | 0.204 | 0.9968 | 1.611 | 1.750 | 0.9428 |
| | 45 | 0.523 | 1.352 | 0.9921 | 5.665 | 0.248 | 0.9872 | 1.753 | 1.451 | 0.9293 |



ภาพที่ 7 ข้อมูลจลนศาสตร์ของการดูดซับ AO บน AFA ที่ 25 °C ตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือน

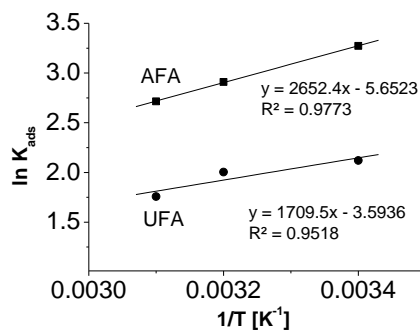
(a) มวลของ AFA 0.20 g และความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 15-30 μM และ (b) ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 μM และมวลของ AFA 0.05 - 0.20 g



ภาพที่ 8 ไอโซเทอร์มของฟรุนดลิชสำหรับการดูดซับ AO ที่ 25 °C บนตัวดูดซับ (a) AFA และ (b) UFA มวล 0.20 g

ตารางที่ 4 ค่าคงที่สมดุลการดูดซับและพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ AO บน AFA และ UFA มวล 0.20 g ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO เท่ากับ 30 μM

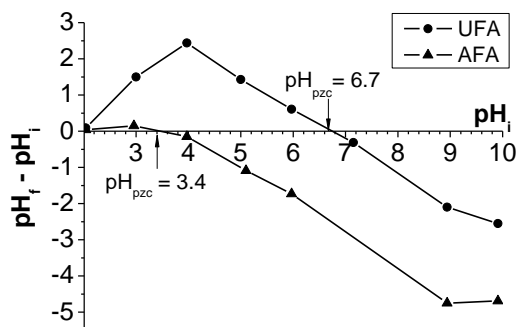
| | T [°C] | K_{ads} | ΔG° (kJ mol ⁻¹) | ΔH° (kJ mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-----|--------|-----------|--|--|---|
| AFA | 25 | 26.37 | -8.11 | -22.05 | -46.99 |
| | 35 | 18.36 | -7.45 | | |
| | 45 | 15.09 | -7.18 | | |
| UFA | 25 | 8.334 | -5.25 | -14.21 | -29.88 |
| | 35 | 7.416 | -5.13 | | |
| | 45 | 5.801 | -4.65 | | |



ภาพที่ 9 กราฟความสัมพันธ์ของแวนต์ฮอฟฟ์สำหรับการดูดซับ AO บนตัวดูดซับ 0.20 g ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO 30 µM

pH_{pzc} ของตัวดูดซับในน้ำ

ผลการหา pH_{pzc} ของ UFA และ AFA ด้วยเทคนิคการเลื่อน pH แสดงดังภาพที่ 10 จากภาพพบว่า pH_{pzc} ของ UFA และ AFA ในน้ำมีค่าเท่ากับ 6.7 และ 3.4 ตามลำดับ สำหรับผลของ pH_{pzc} ที่มีต่อการดูดซับ AO จะถูกอภิปรายในหัวข้อถัดไป



ภาพที่ 10 การวิเคราะห์หาค่า pH_{pzc} ของ UFA และ AFA ในน้ำด้วยวิธีการเลื่อน pH (pH drift method)

วิจารณ์ผลการวิจัย

AFA สามารถดูดซับสีย้อม AO ได้มากกว่า UFA ภายใต้สภาวะเดียวกัน งานวิจัยโดย Pengthamkeerati และคณะ (Pengthamkeerati *et al.*, 2008) รายงานว่าการปรับสภาพ FA ด้วยสารละลายกรด HCl ทำให้ปริมาณ CaO ใน FA ลดลงจาก 9.7% เป็น 4.4% โดยน้ำหนัก เนื่องจากกรด HCl สามารถทำปฏิกิริยากับ CaO ที่ผิวของอนุภาค FA เกิดเป็น CaCl₂ แล้วหลุดออกไปในรูปของไอออนในสารละลาย การสลายตัวของ CaO บางส่วนทำให้เกิดช่องว่างบนผิวอนุภาค ทำให้พื้นที่ผิวของอนุภาคสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับจึงเพิ่มขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้เนื่องจากปริมาณของ CaO ใน FA ดิบที่ใช้มีค่าสูงถึง 30.84% โดยน้ำหนัก (ดูตารางที่ 1) จึงมีโอกาสสูงมากที่กรดจะทำปฏิกิริยากับ CaO ใน FA อย่างไม่ทั่วถึงตามถ้ำล่อยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินมักมีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบ ตัวอย่างเช่นถ้ำล่อยที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี As₂O₃ และ NiO เท่ากับ 0.03 wt% และ 0.01 wt% ตามลำดับ ดังนั้นก่อนที่จะนำถ้ำล่อยไปใช้งานจริง ควรมีการตรวจสอบว่ามีโลหะหนักในถ้ำล่อยหลุดออกมาปะปนอยู่ในน้ำมากน้อยเพียงใด

ประสิทธิภาพของการกำจัด AO ในน้ำที่ 25 °C ขึ้นอยู่กับทั้งปริมาณของตัวดูดซับและความเข้มข้นของ AO โดยที่ความเข้มข้นของ AO 30 μM ปริมาตรของสารละลาย 30 mL และมวลของตัวดูดซับ 0.20 g ร้อยละของการกำจัด AO ด้วย AFA จะมีค่าสูงสุดที่ 99.0% ซึ่งเทียบเท่ากับการกำจัดด้วยอนุภาคเคลย์และสูงกว่าการกำจัดด้วยกากของหิวปีทฐุทอบแห้ง (96.7%) ในงานวิจัยก่อนหน้า (Salh, 2013; Vucurovic *et al.*, 2017) ร้อยละของการกำจัด AO ด้วย UFA มีค่าสูงสุดเพียง 87.77% (ต่ำกว่าการกำจัดด้วย AFA ถึง 11.3%) การปรับสภาพด้วยกรดจึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัด AO ของ FA เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก

อัตราการดูดซับของ AO บน UFA และ AFA เป็นไปตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือน ซึ่งหมายความว่าเมื่อมวลของตัวดูดซับคงที่ อัตราการดูดซับจะเป็นสัดส่วนกับปริมาณสี่เหลี่ยมที่ถูกลดซับยกกำลังสอง ในแง่ของกลไกการดูดซับ อาจเกิดจากการที่โมเลกุลของ AO เกิดการรวมกันเป็นไดเมอร์ขณะเกิดการดูดซับ (Bleas & Danyluk, 1966; Lyles & Cameron, 2002) ก่อนหน้านี้นี้มีรายงานที่แบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือนสามารถอธิบายการดูดซับ AO บนอนุภาคเคลย์ได้ดี (Salh, 2013) หากพิจารณาค่าอัตราการดูดซับเริ่มต้น (r_0) ที่คำนวณได้จากแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือนในตารางที่ 2 สำหรับการดูดซับ AO บน AFA 0.20 g จะพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ AO เพิ่มขึ้นในช่วง 15-25 μM อัตราการดูดซับเริ่มต้นจะสูงขึ้นจนเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ AO เท่ากับ 30 μM อัตราการดูดซับเริ่มต้นจะลดลง การลดลงของอัตราการดูดซับที่ความเข้มข้นสูงๆ อาจเกิดจากอิทธิพลของการหลุดออก (desorption) ของ AO จากตัวดูดซับ หรืออาจเกิดจากการรวมตัวกันเอง (self-assembly) ของ AO (Bleas & Danyluk, 1966; Lyles & Cameron, 2002) อัตราการดูดซับเริ่มต้นของ AO บน AFA มีค่าสูงสุดเท่ากับ 159.5 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ (คิดเป็น 42.5 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) สูงกว่าอัตราการดูดซับเริ่มต้นของลิกนินบนถ่านกัมมันต์ในงานวิจัยก่อนหน้าราว 5.8 เท่า (7.3 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) (Andersson *et al.*, 2011) ในทางปฏิบัติแล้วการดูดซับ AO บน UFA และ AFA สามารถเข้าสู่สมดุลได้ค่อนข้างเร็วโดยใช้เวลาไม่เกิน 30 นาที ใกล้เคียงกับเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ AO บนถ่านกัมมันต์ (Parshetti *et al.*, 2014) ในขณะที่การดูดซับ AO บนอนุภาคเคลย์ต้องใช้เวลาถึง 250 นาทีในการเข้าสู่สมดุล (Salh, 2013)

ปริมาณดูดซับที่สมดุลของ AO ที่อุณหภูมิในช่วง 25-45 °C เป็นไปตามไอโซเทอรัมของฟรุนดลิชทั้งในกรณีของ AFA และ UFA ดังนั้นการดูดซับมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนจากการดูดซับแบบอุดมคติ เช่น เป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) หรือการที่อนุภาค FA มีพื้นผิวดูดซับแบบวิวิธภักดิ์ (heterogeneous surface) หมายถึงการที่แต่ละตำแหน่งบนพื้นผิวของอนุภาคมีสมบัติการดูดซับที่ต่างกัน ก่อนหน้านี้นี้มีรายงานที่พฤติกรรมการดูดซับของ AO บนถ่านกัมมันต์และการดูดซับของสี่เหลี่ยมประจุบวกหลายชนิดบน FA สอดคล้องกับไอโซเทอรัมของฟรุนดลิช (Ahmaruzzaman, 2010; Parshetti *et al.*, 2014) ค่า $1/n$ ของการดูดซับ AO บน AFA ในงานวิจัยนี้ (ประมาณ 0.3) มีค่าใกล้เคียงกับค่า $1/n$ ของการดูดซับคริสตัลไวโอเลตบน FA ในงานวิจัยก่อนหน้า (0.37 - 0.40) (Mohan *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005)

AFA มีค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (K_{ads}) สูงกว่า UFA ที่อุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้นที่สภาวะเดียวกัน AO จะชอบจับกับ AFA มากกว่า UFA เครื่องหมายลบของ พลังงานกิบส์ของการดูดซับ (ΔG°) บ่งชี้ว่าการดูดซับเกิดขึ้นได้เองเมื่อ AO สัมผัสกับทั้ง UFA และ AFA เครื่องหมายลบของเอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH°) บ่งชี้ว่าการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน การที่การดูดซับบน AFA มีการคายความร้อนที่สูงกว่าการดูดซับบน UFA ย่อมแสดงว่าแรงยึดเหนี่ยว AO-AFA มีความแข็งแรงมากกว่าแรงยึดเหนี่ยว AO-UFA เอนโทรปีของการดูดซับ (ΔS°) บน AFA และ UFA มีค่าเป็นลบ หมายความว่าระบบมีความไม่เป็นระเบียบลดลงหลังเกิดการดูดซับ น่าจะเป็นเพราะการดูดซับทำให้โมเลกุลของ AO ที่เคยกระจายตัวอย่างอิสระในสารละลายถูกตรึงไว้บนผิวของตัวดูดซับ น่าสนใจว่าขนาดของ ΔS° สำหรับ AFA สูงกว่า UFA มาก ซึ่งอาจสื่อถึงการยึดเกาะที่สม่ำเสมอของโมเลกุล AO บนผิวของ AFA พิจารณาความสัมพันธ์ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ เนื่องจาก ΔH° และ ΔS° สำหรับการดูดซับในครั้งนี้มีเครื่องหมาย

เป็นลบ ดังนั้นกระบวนการดูดซับจะถูกขับเคลื่อนให้ดำเนินไปข้างหน้าโดย ΔH° (การคายความร้อน) แต่ถูกต้านโดยอิทธิพลของ ΔS° (การลดลงของเอนโทรปี) และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เครื่องหมายลบของทั้ง ΔH° และ ΔS° ที่ได้จากการดูดซับ AO บน FA ในงานวิจัยนี้ตรงกับ ΔH° และ ΔS° ที่ได้จากการดูดซับแทนนินบน FA ในงานวิจัยก่อนหน้า (Li *et al.*, 2013) โดยปกติแล้วการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) จะมีขนาดของ ΔH° ระหว่าง 20 - 40 kJ mol⁻¹ ในขณะที่การดูดซับทางเคมี (chemisorption) มีขนาดของ ΔH° ระหว่าง 80 - 400 kJ mol⁻¹ (Lian *et al.*, 2009) ดังนั้นการดูดซับของ AO บน UFA และ AFA ($\Delta H^\circ = -14.21$ และ -22.05 kJ mol⁻¹ ตามลำดับ) จึงเป็นการดูดซับทางกายภาพซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวชนิดอ่อนระหว่าง AO กับพื้นผิวของ FA เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ พันธะไฮโดรเจน หรือแรงระหว่างประจุ ผลลัพธ์นี้สัมพันธ์สมเหตุสมผลเนื่องจาก AO ซึ่งเป็นสีย้อมอินทรีย์ไม่อาจสร้างพันธะเคมีกับ FA ซึ่งเป็นของแข็งอนินทรีย์ภายใต้สภาวะที่ทำการทดลองได้

จากเทคนิคการเลื่อน pH พบว่า pH_{pzc} ในน้ำของ UFA และ AFA มีค่าเท่ากับ 6.7 และ 3.4 ตามลำดับ ตามทฤษฎีแล้วประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับจะเป็นบวก (เป็นลบ) เมื่อสัมผัสกับตัวกลางที่มี pH ต่ำกว่า (สูงกว่า) pH_{pzc} เนื่องจาก pH ของสารละลาย AO ในงานวิจัยนี้มีค่าประมาณ 6.5 ซึ่งต่ำกว่า pH_{pzc} ของ UFA เล็กน้อย แต่สูงกว่า pH_{pzc} ของ AFA มาก ดังนั้นการสัมผัสกับสารละลาย AO จะทำให้ประจุที่ผิวของ UFA เป็นบวกเล็กน้อย แต่ประจุที่ผิวของ AFA เป็นลบมาก การปรับสภาพด้วยกรดทำให้ปริมาณ CaO ใน FA ลดลง ผิวของอนุภาคจึงรับโปรตอนได้น้อยลง ทำให้ประจุลบที่ผิวสูง แรงดึงดูดระหว่างประจุลบที่ผิวของ AFA กับประจุบวกของ AO อาจเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้ AFA ดูดซับ AO ได้มากกว่า UFA ผลลัพธ์เรื่องแรงระหว่างประจุในกรณีของ AFA ยังมีความสอดคล้องกับข้อสรุปที่ว่าแรงยึดเหนี่ยว AO-AFA มีความแข็งแรงมากกว่าแรงยึดเหนี่ยว AO-UFA ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

สรุปผลการวิจัย

ถ้ำลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดและถ้ำลอยที่ไม่ปรับสภาพต่างก็เป็นตัวดูดซับสีย้อมอะครีไดโนอเรนจ์ในน้ำที่ตี โดยถ้ำลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดสามารถดูดซับอะครีไดโนอเรนจ์ได้มากกว่าถ้ำลอยที่ไม่ปรับสภาพ ปริมาณดูดซับที่สมดุลแปรผันตรงกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมแต่แปรผกผันกับมวลของถ้ำลอยที่ใช้ ประสิทธิภาพในการกำจัดอะครีไดโนอเรนจ์ของถ้ำลอยที่ปรับสภาพด้วยกรดและถ้ำลอยที่ไม่ปรับสภาพจะมีค่าสูงสุดภายใต้สภาวะของการทดลองเดียวกัน คือที่อุณหภูมิ 25 °C ความเข้มข้นเริ่มต้นของอะครีไดโนอเรนจ์ 30 μ M ปริมาตรของสารละลาย 30 mL และมวลของถ้ำลอย 0.20 g การปรับสภาพพื้นผิวของถ้ำลอยด้วยกรดไฮโดรคลอริกทำให้ร้อยละของการกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นถึง 11.3% อัตราการดูดซับของอะครีไดโนอเรนจ์บนตัวดูดซับทั้งสองเป็นไปตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเสมือน โดยขนาดของค่าคงที่อัตราการดูดซับขึ้นกับทั้งปริมาณของถ้ำลอยและความเข้มข้นเริ่มต้นของอะครีไดโนอเรนจ์ ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับบนถ้ำลอยจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากการดูดซับเป็นแบบคายความร้อน ขนาดของเอนทัลปีของการดูดซับที่ต่ำกว่าพลังงานพันธะทั่วไปบ่งชี้ให้ทราบว่า การดูดซับเป็นกระบวนการทางกายภาพ ผลการวิเคราะห์ pH_{pzc} และขนาดของเอนทัลปีของการดูดซับที่เพิ่มขึ้นหลังการปรับสภาพถ้ำลอยด้วยกรดบ่งชี้ว่าแรงดึงดูดระหว่างประจุมีบทบาทสำคัญต่อการยึดเกาะของโมเลกุลอะครีไดโนอเรนจ์บนพื้นผิวของถ้ำลอยที่ปรับสภาพด้วยกรด

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ รศ.ดร. อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ได้เอื้อเฟื้อถ้ำลอยดิบสำหรับการทำวิจัยในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.
- Andersson, K.I., Eriksson M., & Norgren, M. (2011), Removal of lignin from wastewater generated by mechanical pulping using activated charcoal and fly ash: adsorption kinetics, *Industry & Engineering Chemistry Research*, 50, 7733-7739.
- Blears, D.J. & Danyluk, S.S. (1966). The aggregation of acridine orange in aqueous solution, *Journal of American Chemical Society*, 88(5), 1084-1085.
- Charan Kumar, H.C, Shilpa, R., Ravishankar Rai, V., & Ananda, S. (2017). Electrochemical degradation of acridine orange dye at Pd/graphite modified electrode in aqueous solution, *International Journal of Applied Chemistry*, 13(2), 219-234.
- Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y., & Li, C. (2010). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination*, 252, 149-156.
- 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.
- Gonzalez, K., McVey, S., Cunnick, J., Udovichenko, I.P., & Takemoto, D.J. (1995). Acridine orange differential staining of total DNA and RNA in normal and galactosemic lens epithelial cells in culture using flow cytometry, *Current Eye Research*, 14(4), 269-73.
- Haynes, R.J. (2009), Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites – challenges and research needs, *Journal of Environmental Management*, 90(1), 43–53.
- Khan, T.A., Khan, E.A., & Shahjahan. (2016), Adsorptive uptake of basic dyes from aqueous solution by novel brown linseed deoiled cake activated carbon: equilibrium isotherms and dynamics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3084–3095.
- Lauretti, F., Melo, F.L.D., Benati, F.J., Volotão, E.D.M., Santos, N., Linhares, R.L.C., & Nozawa, C. (2003), Use of acridine orange staining for the detection of rotavirus RNA in polyacrylamide gels, *Journal of Virological Methods*, 114, 29-35.
- Li, H., Huang, G., An, C., Hu, J., & Yang, S. (2013), Removal of tannin from aqueous solution by adsorption onto treated coal fly ash: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 15923-15931.
- Li, L. H., Xiao, J., Liu, P., Yang, G.W. (2015). Super adsorption capability from amorphousization of metal oxide nanoparticles for dye removal, *Scientific Reports*, 5, 1-6.

- 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.
- Lyles, M.B. & Cameron, I.L. (2002). Interactions of the DNA intercalator acridine orange, with itself, with caffeine, and with double stranded DNA, *Biophysical Chemistry*, 96(1), 53-76.
- 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.
- Mae Moh Power Plant. (2016), *Utilization of lignite fly ash*, Retrieved April 6, 2019, from <http://maemoh.egat.com/index.php/89-sarat/89-sarat1>
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, G., & Kumar, K. (2002). Removal of Dyes from waste water using fly ash, a low-cost adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 3688-3695.
- Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I.A., Nasir, S., & Hussain, T. (2019). Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment, *Journal of Environmental Management*, 240, 27-46.
- Parshetti, G.K., Chowdhury, S., & Balasubramanian, R. (2014). Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters, *Bioresource Technology*, 161, 310- 319.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., & Chularuengoksorn, P. (2008), Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution, *Fuel*, 87, 2469–2476.
- Salh, D.M. (2013). Removal of acridine orange from waste water using different natural clays, *International Journal of Basic & Applied Sciences*, 13(5), 12-16.
- Vucurovic, V.M., Puskas, V.S., & Miljic, U.D. (2017). Removal of acridine orange dye from aqueous solution by adsorption onto dried sugar beet pulp, *Acta periodica technologica*, 48, 307-314.
- Wang, S., Boyjoo, Y., & Choueib, A. (2005), A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods, *Chemosphere*, 60, 1401-1407.
- 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.