

รูปที่ 3.6 ผลของ SEM/EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวของซิลิกาเจลเคลือบ  
เหล็กออกไซด์แบบ Adsorption (A) และแบบ Precipitation (B)

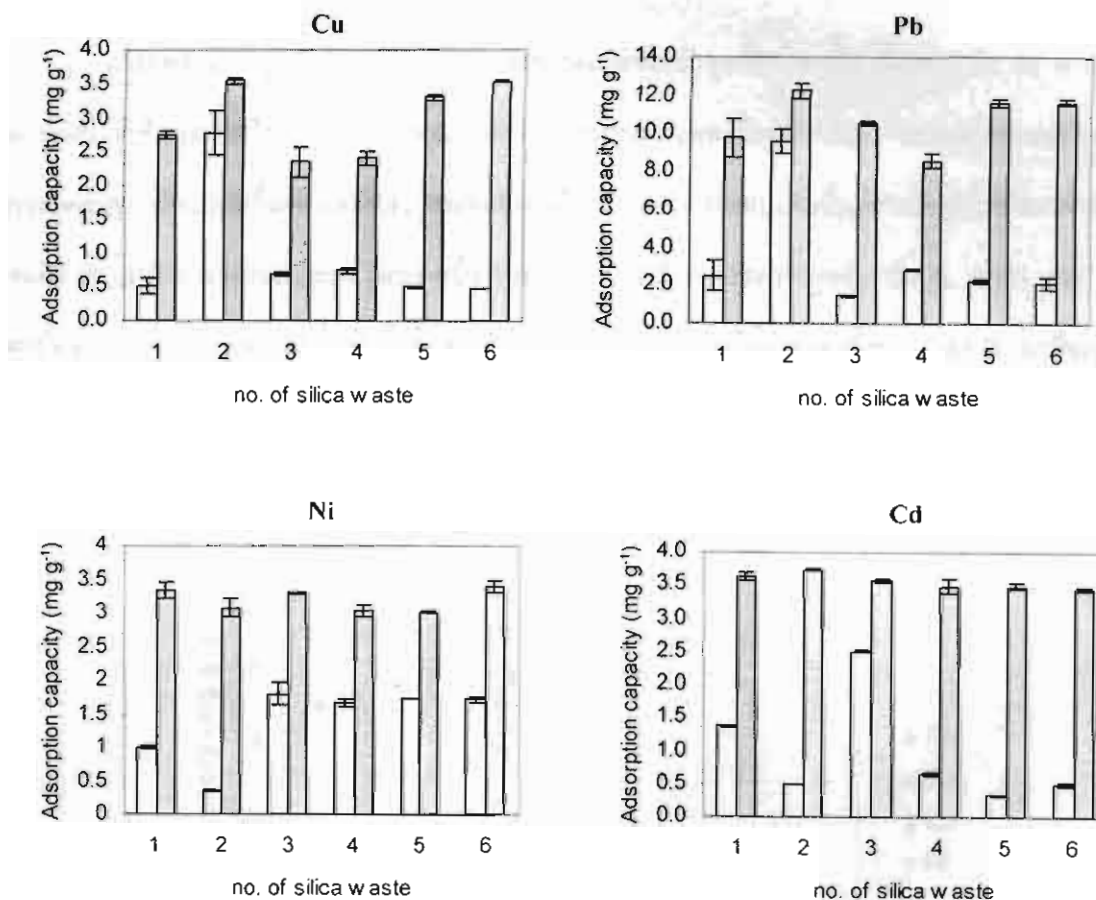
จากภาพถ่ายด้วยเครื่อง SEM ประกอบกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDX พร้อมทั้งการทำ mapping เพื่อดูการกระจายตัวของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของซิลิกา เจล ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ถึง 3.6 สามารถพิสูจน์ได้ว่าพื้นผิวของซิลิกาเจลที่ใช้แล้วมีเหล็กออกไซด์เคลือบอยู่จริง โดยการเคลือบในแบบ

Adsorption method ดังรูปที่ 3.3 ที่กำลังขยายของภาพ 1,500 เท่า และผลของ mapping ดังรูปที่ 3.5 (B) พบว่าพื้นผิวของตัวดูดซับมีการกระจายของเหล็กออกไซด์ไม่สม่ำเสมอและมีรอยแตกของเหล็กออกไซด์ปรากฏอยู่ เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมที่ต้องทำให้เหล็กตกตะกอนเป็นหลัก ไฮดรอกไซด์อยู่ก่อนแล้วก่อนนำไปสัมผัสกับซิลิกาเจล ดังนั้นลักษณะการเคลือบและการเกิดเป็นเหล็กออกไซด์ที่ได้จึงไม่ทั่วถึง โดยเหล็กออกไซด์จะรวมตัวอยู่เป็นกลุ่มๆ บนผิวของซิลิกาเจล ส่วนการเคลือบในแบบ Precipitation ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งใช้กำลังขยายของภาพที่ 12,000 เท่า เพื่อให้สามารถมองเห็นลักษณะของการเคลือบของเหล็กออกไซด์ได้อย่างชัดเจน รวมทั้งผลของ mapping ดังรูปที่ 3.5 (C) แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของตัวดูดซับมีการกระจายตัวของเหล็กออกไซด์ที่สม่ำเสมอ โดยมีลักษณะในการยึดเกาะที่แน่นกว่าการเคลือบในแบบ Adsorption method เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียม เหล็กจะจับกับผิวของซิลิกาเจลก่อนได้อย่างทั่วถึงเพราะเหล็กยังอยู่ในรูปของสารละลาย ( $Fe^{3+}$ ) ก่อนที่จะตกตะกอนและเกิดเป็นเหล็กออกไซด์ในภายหลัง ดังนั้นเหล็กออกไซด์ที่เกิดขึ้นจึงมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอขึ้นดังกล่าว

โดยในการศึกษาต่อไปจะนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้จากภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบแบบ Precipitation มาศึกษาเป็นหลัก เนื่องจากความเหมาะสมในการเตรียมที่ต้องคำนึงถึงตัวกลางที่นำมาใช้ อันได้แก่ซิลิกาเจลที่ใช้แล้ว ซึ่งวิธีการเคลือบ Adsorption method เป็นการทำให้สารละลายเหล็กตกตะกอนที่ pH สูง ก่อนนำมาสัมผัสกับซิลิกาเจลอาจส่งผลทำให้ซิลิกาเจลละลายได้ (Xu และ Axe, 2005) รวมทั้งเมื่อทำการเคลือบซ้ำประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักที่ได้จะไม่เท่าเดิม ประกอบกับการศึกษาของ Scheidegger และคณะ ในปี 1993 รวมทั้ง Lo และคณะ ในปี 1997 พบว่าตัวกลางที่เป็นทรายเมื่อเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ที่ pH 12 ด้วยวิธีการเคลือบในลักษณะเดียวกับการเคลือบแบบ Adsorption method ในงานวิจัยนี้ จะได้ตัวดูดซับที่มีความสามารถในการต้านทานกรดได้น้อยมาก จึงไม่เหมาะในการนำไปใช้กำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย นอกจากนี้การศึกษาของ Zeng ในปี 2003 ยังพบว่าการเตรียมตัวดูดซับโดยวิธีการเคลือบในแบบ Adsorption method ที่ใช้อุณหภูมิในการเคลือบสูงกว่า  $250^{\circ}C$  เหล็กออกไซด์จะเกิดการยึดเกาะกับพื้นผิวของตัวดูดซับได้แข็งแรงกว่า (adsorbent strength) ตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นโดยใช้อุณหภูมิในการเคลือบที่ต่ำกว่า  $250^{\circ}C$  ดังนั้นจากข้อมูลทั้งหมดดังกล่าวข้างต้น จึงทำให้เลือกใช้ซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์จากแบบ Precipitation มาใช้ในการศึกษาในตอนต่อไปทั้งหมด

### 3.5 การนำของเสียซิลิกาจากต่างแหล่งกันมาใช้เป็นตัวกลางเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์

เพื่อเป็นการทดสอบว่าวิธีการดูดซับที่นำเสนอสามารถที่จะใช้ในการเคลือบของเสียซิลิกาอื่นๆได้ จึงได้ทดลองเก็บตัวอย่างซิลิกาเจลที่ใช้แล้วจากต่างห้องปฏิบัติการมาใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ โดยซิลิกาใช้แล้วนั้นต้องมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.063 – 0.2 mm และถูกบำบัดที่ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อนนำมาใช้ในการเคลือบ วิธีการเคลือบที่เลือกใช้คือ Precipitation method และใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe เป็น 0.28 % (w/v) และใช้อุณหภูมิในการเคลือบ 550°C ตัวดูดซับที่เตรียมได้ ถูกนำไปหาประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะ Cu (II), Cd(II), Ni(II) และ Pb(II) ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.7



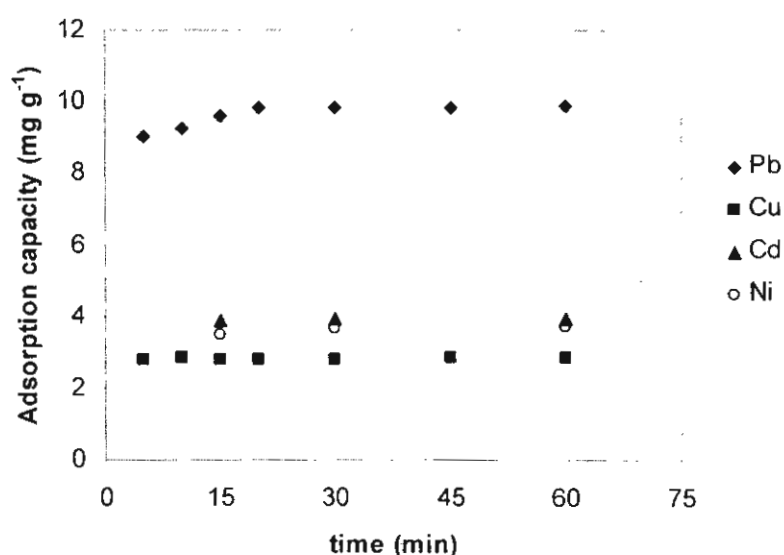
รูปที่ 3.7 ประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะของตัวดูดซับที่เตรียมจากของเสียซิลิกาเจลต่างแหล่ง

แหล่งสีขาวคือ ซิลิกาเจลที่ไม่ได้เคลือบ และสีเทา คือ ซิลิกาเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเคลือบซิลิกาใช้แล้วด้วยเหล็กออกไซด์ ตามวิธีที่เสนอในงานวิจัยนี้จะทำให้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่ได้ในการจับกับโลหะทั้ง 4 ชนิดสูงขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพมากหรือน้อยนั้นจะขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของของเสียซิลิกาและชนิดของโลหะ โดยพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะของตัวดูดซับที่เตรียมจากของเสียซิลิกาจาก 6 แหล่งสำหรับการดูดซับ Cu(II), Pb(II), Cd(II) และ Ni(II) อยู่ในช่วง 2.37 – 3.54, 8.57 – 12.24, 3.45 – 3.73 และ 3.01 – 3.39 mg/g ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าของเสียซิลิกาจากแหล่งต่างๆมีความสามารถในการเป็นตัวรองรับสำหรับเหล็กออกไซด์ เพื่อที่จะเตรียมตัวดูดซับสำหรับกำจัดโลหะออกจากน้ำ โดยตัวแปรสำหรับการดูดซับโลหะนั้นจะมีความสำคัญต่อไป

### 3.6 ผลของระยะเวลาสัมผัสในการดูดซับโลหะ

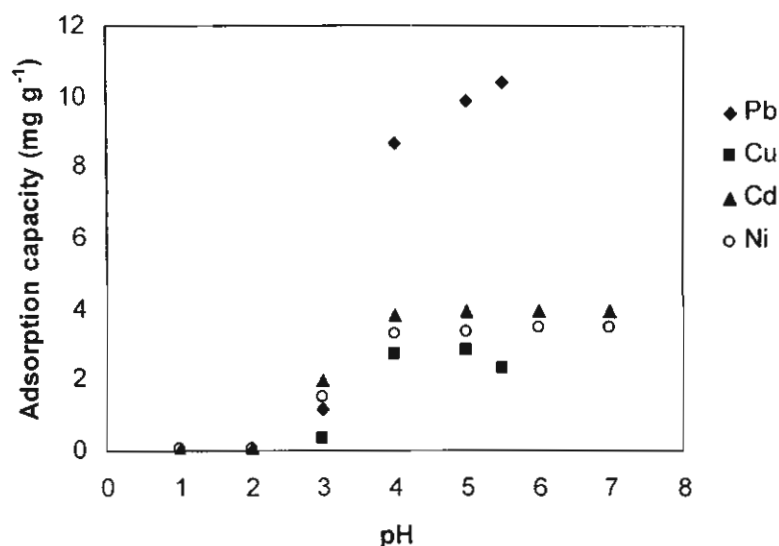
การทดลองการดูดซับได้ทดลองขึ้นที่ระยะเวลาสัมผัสของตัวดูดซับต่างกัน ตั้งแต่ 5 ถึง 60 นาที เพื่อหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำการดูดซับโลหะ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.8 จากผลการทดลองพบว่า การดูดซับของโลหะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ประสิทธิภาพในการดูดซับ Pb(II) เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเมื่อเพิ่มเวลาสัมผัสจนถึง 30 นาที และคงที่เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น ในขณะที่ประสิทธิภาพของการดูดซับ Cu(II), Cd(II) และ Ni(II) คงที่ตลอดระยะเวลา 15 – 60 นาที ดังนั้นสำหรับการทดลองการดูดซับโลหะเหล่านี้ ระยะเวลา 30 นาทีจะถูกใช้เป็นระยะเวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับ (Equilibrium time)



รูปที่ 3.8 ผลของระยะเวลาสัมผัสต่อประสิทธิภาพการดูดซับโลหะ

### 3.7 ผลของค่า pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะต่อการดูดซับและการชะหลุดของเหล็ก

เพื่อศึกษาผลของ pH ของสารละลายโลหะต่อการดูดซับ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะถูกปรับให้อยู่ในช่วง 1 – 7 และผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.9 นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการชะหลุดของเหล็กจากตัวเคลือบ โดยการตรวจวัดหาปริมาณเหล็กที่ถูกชะหลุดลงสู่สารละลายโลหะที่ pH ต่างๆ หลังจากที่น่าไปทำการทดลองการดูดซับโลหะแล้ว



รูปที่ 3.9 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะต่อประสิทธิภาพการดูดซับโลหะ

จากผลการทดลองพบว่า ที่ pH ที่เป็นกรดมากๆ คือ pH 1-2 จะไม่ตรวจพบการดูดซับ Pb(II), Cu(II), Cd(II) และ Ni(II) ของตัวดูดซับ ในขณะที่เมื่อเพิ่ม pH ขึ้นไปเป็น 3 และ 4 ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะดังกล่าวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และพบว่าที่ pH 4-7 ประสิทธิภาพการดูดซับ Cu(II), Cd(II) และ Ni(II) นั้นจะไม่มี การเปลี่ยนแปลง ในขณะที่การดูดซับ Pb(II) เพิ่มขึ้นอีกอย่างช้าๆในช่วง pH ดังกล่าว การเพิ่มขึ้นของ ประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของ pH นั้น เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่เหมาะสมกับการจับกับโลหะได้มากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับปริมาณและฟอร์มของไอออนของโลหะที่ถูกไฮโดรไลซิสด้วยเช่นกัน (Sen และคณะ, 2002) การเพิ่มขึ้นของ pH ของสารละลาย จะทำให้ประจุบนพื้นผิว มีความเป็นประจุลบมากขึ้นและดึงดูดไอออนบวกของโลหะได้ดีขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงขึ้น

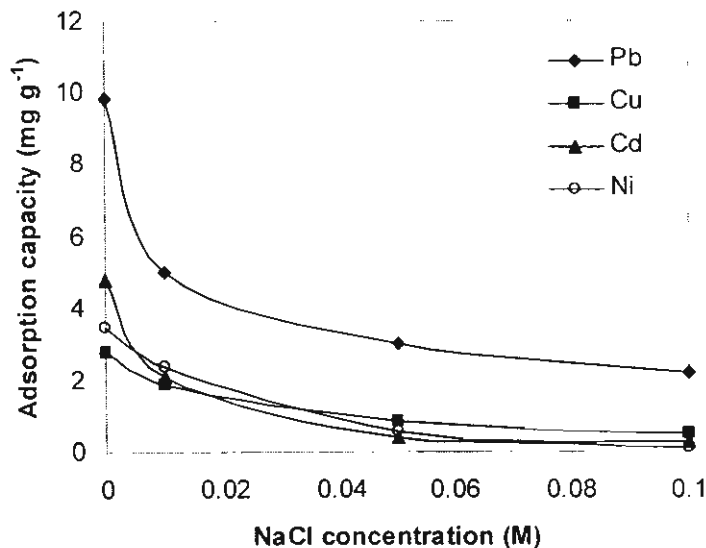
ค่า pH ของสารละลายนอกจากจะมีผลต่อความสามารถในการกำจัดโลหะหนักแล้ว ยังมีผลต่อการชะละลายของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนผิวของซิลิกาเจลอีกด้วย พบว่า ในสารละลายโลหะที่ pH 3 เหล็กที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของซิลิกาเจลจะถูกชะออกมาในสารละลาย โดยสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของเหล็กใน

สารละลาย Pb ได้เท่ากับ 0.20 mg/L และในสารละลาย Cu ตรวจพบในปริมาณที่น้อยกว่า 0.18 mg/L ผลการทดลองเป็นไปในทางเดียวกันเมื่อทำการวิเคราะห์สารละลาย Cd และ Ni ที่ pH 1-8 โดยพบการชะละลายของเหล็กที่ pH ต่ำกว่า 3 เท่านั้น ส่วนที่ pH 2 เริ่มพบการชะหลุดของเหล็กโดยพบเหล็กเข้มข้น 12.29 mg/L ในน้ำเสียสังเคราะห์ Ni และ 11.79 mg/L ในน้ำเสียสังเคราะห์ Cd และมีการชะละลายออกมาเพิ่มขึ้นเมื่อ pH เป็นกรดมากขึ้น ส่วนสารละลายที่ pH สูงกว่า 3 ไม่พบว่ามีเหล็กอยู่ในสารละลายโลหะที่ผ่านการบำบัดหรือมีอยู่ในระดับความเข้มข้นที่น้อยกว่า 0.18 mg/L ซึ่งเป็น Limit of Detection ของการวิเคราะห์เหล็กด้วยเทคนิค FAAS

การชะละลายของเหล็กออกไซด์จากพื้นผิวตัวดูดซับ ยังส่งผลให้มีการดูดซับโลหะหนักในระดับต่ำลงมากด้วยที่ pH 1 และ 2 และนอกจากนี้ที่ pH ที่เป็นกรดมากๆ พื้นผิวของเหล็กออกไซด์และซิลิกาอาจจะถูก Protonated ( $pH_{pzc} \text{ silica} = 2.85$ , Xu และ Axe, 2005) ทำให้ไอออนของโลหะไม่สามารถที่จะเกิด Interaction กับพื้นผิวผ่านทางแรงดึงดูดระหว่างประจุได้ ดังนั้นช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับโลหะที่ศึกษาคือ pH 4-7

### 3.8. ผลของความเข้มข้นของเกลือต่อการดูดซับโลหะ

เกลือจะถูกพบได้ทั่วไปในน้ำโดยจะมีความเข้มข้นอยู่ในช่วงที่กว้าง ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของน้ำนั้นและคุณภาพของน้ำดังกล่าว การที่มีเกลือหรือ co-ions อยู่ในสารละลายสามารถที่จะส่งผลกระทบต่อ การดูดซับไอออนของโลหะบนพื้นผิวที่มีประจุได้ ในการทดลองครั้งนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของเกลือต่อประสิทธิภาพการดูดซับ โดยเลือกใช้เกลือ NaCl และเติมเกลื่อดังกล่าวลงไปในสารละลายโลหะในความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.10 M ผลการทดลองแสดงดังรูป 3.10



รูปที่ 3.10 ผลของความเข้มข้นของเกลือต่อประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะด้วยซิลิกาเคลือบเหล็กออกไซด์

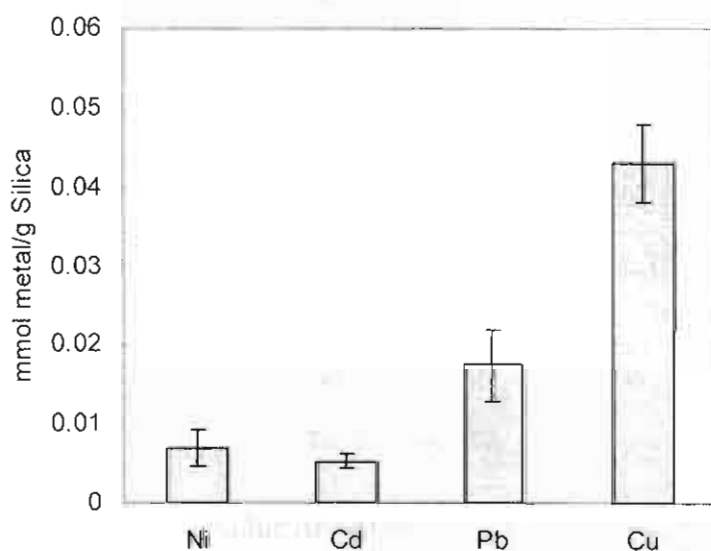
ผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของเกลือ NaCl ที่เติมลงไปจะมีผลทำให้ซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์สามารถกำจัดโลหะหนักได้ลดลงอย่างมาก แม้กระทั่งความเข้มข้นของ NaCl 0.01 M และประสิทธิภาพการดูดซับโลหะจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นของ NaCl สูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากไอออนบวกของเกลือที่เติมลงไปจะไปแข่งขันกับไอออนบวกของโลหะในการเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ทำให้ตัวดูดซับมีตำแหน่งหรือพื้นที่ว่างที่จะใช้จับกับไอออนของโลหะได้น้อยลง นอกจากนี้เหล็กออกไซด์ไม่ได้มีความจำเพาะในการเลือกจับกับโลหะ ดังนั้นในสารละลายโลหะที่มีเกลือ NaCl ละลายอยู่ในปริมาณมาก จึงทำให้ตัวดูดซับสามารถจับกับโลหะหนักได้น้อยลง

ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lo และคณะ ในปี 1997 ที่ใช้ทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสีย และพบว่าการดูดซับโลหะหนักจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อในสารละลายมี ionic strength ในระดับต่ำ โดยจากการทดลองเติม  $\text{NaNO}_3$  ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 M และพบว่าตัวดูดซับสามารถกำจัดโลหะได้สูงกว่าที่ความเข้มข้นของ  $\text{NaNO}_3$  เท่ากับ 0.10 M จากผลการทดลองที่ได้เป็นตัวอย่างชี้ว่าตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นจากซิลิกาเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์เหมาะที่จะนำไปใช้ในการกำจัดโลหะในน้ำที่มีเกลืออยู่ในระดับต่ำ เช่น น้ำในแหล่งน้ำธรรมชาติ

### 3.9 การศึกษาพฤติกรรมของการกำจัดโลหะหนักโดยซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์จากน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีโลหะหนักหลายชนิด

การศึกษามลของโลหะหนักหลายชนิดที่มีในน้ำเสีย เนื่องมาจากการนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ไปใช้กำจัดโลหะนั้นต้องคำนึงถึงภาวะของน้ำเสียจริงที่มีอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปในน้ำเสียจริงอาจจะมีโลหะปะปนอยู่มากกว่า 1 ชนิด โดยในการศึกษาได้ทำการใช้น้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 50 mL ที่มีโลหะผสมได้แก่ แคดเมียม ตะกั่ว ทองแดง และนิกเกิลเข้มข้นอย่างละ 50 mg/L และใช้ตัวดูดซับ 0.50 g จากการทดลองพบว่าซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์สามารถจับโลหะทั้ง 4 ชนิดได้ โดยพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดแคดเมียม นิกเกิล ตะกั่ว และทองแดงเป็น 0.005, 0.007, 0.018, 0.043 mmol/g silica ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.11

จากการทดลองพบว่าเมื่อมีโลหะหนักผสมกันหลายชนิดในน้ำเสีย ประสิทธิภาพการกำจัดโลหะจะแตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดของโลหะหนักในน้ำเสีย ซึ่งในการทดลองนี้ซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์สามารถกำจัดทองแดงได้มากกว่าตะกั่ว นิกเกิล และแคดเมียมตามลำดับ

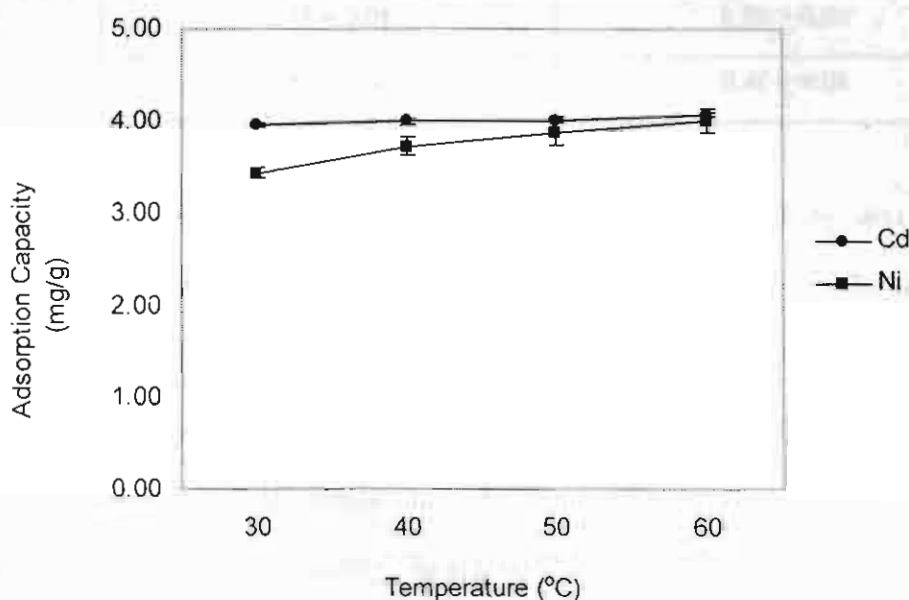


รูปที่ 3.11 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโลหะในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีโลหะผสมโดยซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์



### 3.10 ผลของอุณหภูมิของสารละลายต่อการดูดซับแคดเมียมและนิกเกิล

ในการทดลองนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะ เนื่องจากในน้ำเสียจากกระบวนการอุตสาหกรรมมักมีอุณหภูมิสูง โดยในการทดลองนี้จึงทำการศึกษาความสามารถในการกำจัด Cd และ Ni ที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 °C ผลการทดลองแสดงดังรูป 3.12 ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญของความสามารถในการกำจัด Cd โดยที่อุณหภูมิ 30°C ถึง 60°C มีความสามารถในการกำจัดแคดเมียมอยู่ในช่วง 3.96 - 4.07 mg/g Silica ส่วนการกำจัด Ni เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 30°C ถึง 40°C ความสามารถในการกำจัด Ni จะเพิ่มขึ้นมากจาก 3.44 mg/g Silica เป็น 3.72 mg/g Silica และจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนเมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 60°C จะมีความสามารถกำจัด Ni มากที่สุดคือ 4.00 mg/g Silica



รูปที่ 3.12 ความสามารถในการกำจัดแคดเมียมและนิกเกิลที่อุณหภูมิต่างๆ

ดังนั้นการนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ไปกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียที่มีอุณหภูมิสูง จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนัก ที่ได้จะไม่ลดลงไปกว่าในน้ำเสียที่มีอุณหภูมิต่ำ

### 3.11 ผลการนำซิลิกาเจลเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์กลับมาใช้ใหม่

ในการทดลองนี้ศึกษาการนำเอาตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ โดยทำการ Regeneration ตัวดูดซับด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  0.001 M pH เท่ากับ 3.02 เพื่อชะโลหะที่ถูกดูดซับออกจากซิลิกาเจล แล้วนำตัวดูดซับกลับมาใช้กำจัด โลหะใหม่ โดยได้ทำการทดลองกับโลหะ Cd และ Ni ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 ความสามารถในการกำจัดแคดเมียมและนิกเกิลเมื่อนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์กลับมาใช้ใหม่

ครั้งที่	Cd	Ni
	Adsorption Capacity (mg metal/g Silica $\pm$ SD)	Adsorption Capacity (mg metal/g Silica $\pm$ SD)
1	4.51 $\pm$ 0.01	3.58 $\pm$ 0.00
2	2.17 $\pm$ 0.01	0.83 $\pm$ 0.03
3	0.44 $\pm$ 0.05	0.47 $\pm$ 0.04

ในการทำ Regeneration พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การชะออกของ Cd จากตัวดูดซับอยู่ในช่วง 12.30 – 54.78 % ของแคดเมียมที่ถูกจับไว้ ส่วนในการทำ Regeneration เพื่อนำตัวดูดซับมาใช้กำจัด Ni พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การชะออกอยู่ในช่วง 6.42 – 44.18 % ของ Ni ที่ถูกจับไว้ และเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำในรอบที่ 2 พบว่าประสิทธิภาพการกำจัด Cd และ Ni เหลือ 2.17 และ 0.83 mg/g Silica ตามลำดับ ส่วนการนำกลับมาใช้ในรอบที่ 3 จะให้ประสิทธิภาพการกำจัดที่ต่ำลงอีก และในแต่ละครั้งของการชะละลาย Cd และ Ni ออกจากซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ที่ใช้ในการดูดซับโลหะแล้ว ไม่ตรวจพบเหล็กที่หลุดจากพื้นผิวของตัวดูดซับหรือมีอยู่ในระดับความเข้มข้นน้อยกว่า 0.18 mg/L ซึ่งเป็น Limit of Detection ของการวิเคราะห์เหล็กด้วยเทคนิค FAAS

ผลการทดลองบ่งชี้ว่าเมื่อทำ Regeneration ตัวดูดซับด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  0.001 M นั้นสามารถชะโลหะที่ติดไปแค่บางส่วนเท่านั้นและส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่นำกลับมาใช้ใหม่ลดลง ดังนั้นจึงสมควรหาตัวชะที่เหมาะสมกว่า  $\text{HNO}_3$  0.001 M มาใช้ในการทำ Regeneration หรือนำตัวดูดซับกลับไปใช้กับน้ำที่มีโลหะปนเปื้อนอยู่ในระดับต่ำ (trace level)

### 3.12 Adsorption Isotherm

การกระจายตัวของไอออนของโลหะระหว่างสารละลายและตัวดูดซับที่ภาวะสมดุลสามารถที่จะแสดงได้ด้วย Adsorption Isotherm ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองการดูดซับของโลหะ Cu, Pb, Cd และ Ni ที่อุณหภูมิ 25 °C และนำข้อมูลที่ได้มาพิจารณาตามความสัมพันธ์สองแบบคือ Langmuir และ Freundlich Isotherm โดยผลการทดลองแสดงดังรูป 3.13 ความสัมพันธ์แบบ Langmuir เป็นการตั้งสมมติฐานว่าการดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (Monolayer sorption) บนพื้นผิวที่มีคุณสมบัติที่เหมือนกันตลอดทั้งพื้นผิวและมีจำนวน active site สำหรับการดูดซับในจำนวนที่จำกัด โดยสามารถแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left( \frac{1}{bq_m} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.1)$$

เมื่อ  $C_e$  คือ ความเข้มข้นของตัวที่วิเคราะห์ที่สมดุล (mg/L)

$q$  คือ ประสิทธิภาพในการดูดซับของตัวดูดซับที่สมดุล  
(Adsorption capacity at equilibrium, mg/g)

$q_m$  คือประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับ (maximum adsorption capacity, mg/g)

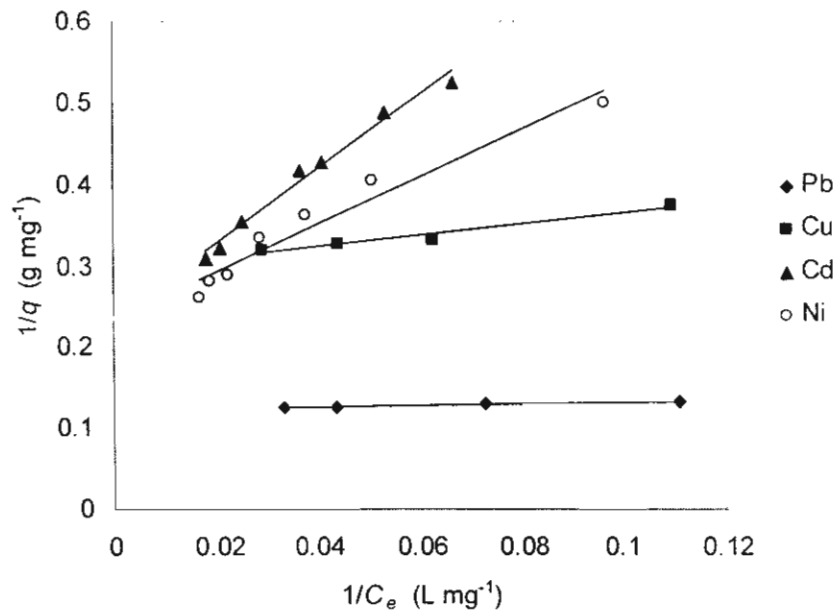
$b$  คือ Langmuir constant

โดยค่า  $q_m$  และ  $b$  เป็นค่าคงที่ที่สามารถคำนวณได้จาก Intercept และ Slope ของกราฟเส้นตรงที่ได้จากการพล็อตระหว่าง  $1/q$  และ  $1/C_e$  ตามลำดับ ค่าคงที่ของ Langmuir แสดงไว้ดังตาราง 3.8

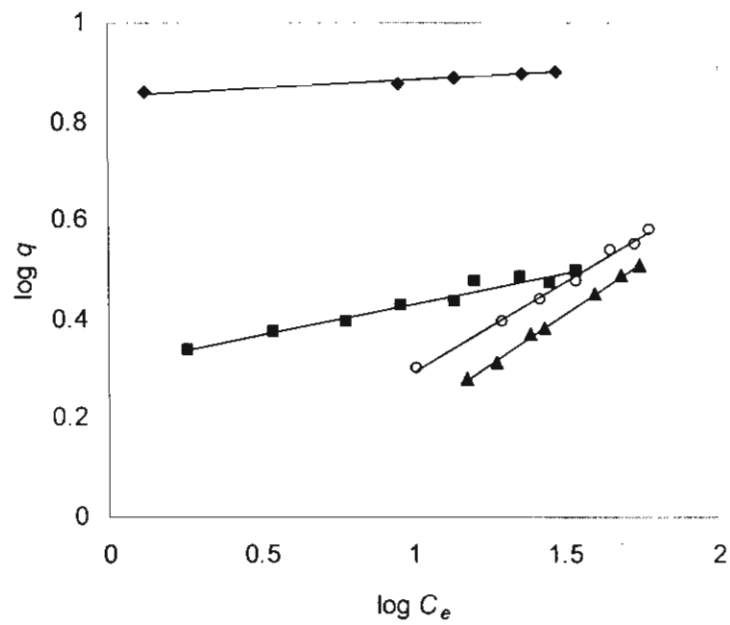
Freundlich Isotherm เป็นความสัมพันธ์ที่แสดงถึงการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer sorption) และมีความสัมพันธ์ดังสมการต่อไปนี้

$$\log q = \log K_f + \left( \frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (3.2)$$

โดย  $n$  และ  $K_f$  คือ ค่าคงที่ของ Freundlich (Freundlich constants) และค่า  $1/n$  และ  $K_f$  (ดังตาราง 3.8) หาได้จากการคำนวณค่า Slope และ Intercept ของกราฟเส้นตรงที่พล็อตระหว่าง  $\log q$  และ  $\log C_e$  ตามลำดับ



(a)



(b)

รูปที่ 3.13 Langmuir (a) และ Freundlich (b) adsorption isotherms สำหรับการดูดซับโลหะ (25 °C)

ตาราง 3.8 ค่าคงที่ของ Langmuir และ Freundlich สำหรับการดูดซับโลหะด้วยของเสียซิลิกาเคลือบเหล็ก  
ออกไซด์ ที่ 25 °C

Metal	Langmuir constants			Freundlich constants		
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$	$N$	$R^2$
Pb	8.18	1.33	0.9929	7.12	30.95	0.9682
Cu	3.39	0.37	0.9670	2.01	7.94	0.9564
Cd	4.23	0.05	0.9851	0.62	2.43	0.9980
Ni	4.25	0.08	0.9557	0.84	2.75	0.9936

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการดูดซับโลหะที่ทำการศึกษา สามารถเป็นไปได้ตามความสัมพันธ์ของทั้ง Langmuir และ Freundlich Isotherm ( $R^2 > 0.95$ ) มีความเป็นไปได้ว่าช่วงความเข้มข้นที่ใช้ในการทดลองนี้คือ 20 – 80 mg/L เป็นช่วงความเข้มข้นที่ยังทำให้เกิดการดูดซับแบบ Monolayer ซึ่งถึงแม้ว่าการดูดซับของโลหะบนตัวดูดซับจะสามารถเกิดเป็น Multilayer ได้ แต่หากความเข้มข้นไม่สูงพอ การดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ Monolayer ก่อนในขั้นแรก การใช้ความเข้มข้นที่สูงขึ้นจะช่วยให้มีการชี้ชัดผลได้มากขึ้นว่าการดูดซับของโลหะบนซิลิกาเจลที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์เป็นแบบใด อย่างไรก็ตาม จากค่าคงที่ของ Langmuir และ Freundlich ที่ได้เมื่อนำผลการทดลองไปพล็อต แสดงให้เห็นว่า การดูดซับของ Pb บนตัวดูดซับนั้นเกิดได้ดีกว่า Cu, Ni และ Cd ในขณะที่ค่า Maximum capacity ของโลหะทั้งสี่ชนิดมีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าเท่ากับ 0.043, 0.053, 0.038 และ 0.072 mmol/g silica สำหรับ Pb, Cu, Cd และ Ni ตามลำดับ

### 3.13 การนำตัวดูดซับไปใช้กับน้ำเสียจริง

ตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นได้ ถูกนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะเจือปน โดยได้เก็บตัวอย่างน้ำเสียที่เกิดขึ้นจริงจากห้องปฏิบัติการมาทำการทดลองและน้ำเสียที่เลือกใช้มีแค่โลหะแต่ละตัวเท่านั้น น้ำเสียที่นำมาทดลองมีลักษณะใส กรองแยกตะกอนโลหะออกไปในกรณีที่มีตะกอน และ pH เริ่มต้นของน้ำเสียอยู่ในช่วง 2.2 – 2.5 ค่า pH ของน้ำเสียถูกปรับให้อยู่ในช่วง 5.5 – 7 ด้วย NaOH ก่อนที่จะนำมาทำการทดลองการดูดซับ และวิเคราะห์หาความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสุดท้ายของน้ำเสียด้วย FAAS ผลการทดลองแสดงดังตาราง

ตาราง 3.9 การกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียจริงด้วยของเสียซิลิกาเคลือบเหล็กออกไซด์

Metal	Initial concentration (mg/L)	Final concentration (mg/L)	% Removal
Pb	22.7	2.4	89.4
Cu	13.1	2.2	83.2
Cd	35.2	5.5	84.4
Ni	42.5	16.3	61.6

Conditions: adsorbent dose 0.25 g for Cu(II), Cd(II), Ni(II) removal and 0.10 g for Pb(II) removal (25 mL of solution), contact time 30 min. at room temperature.

จากผลการทดลองพบว่า ตัวดูดซับสามารถกำจัดโลหะได้ในช่วง 62 – 89 % ออกจากน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ และพบว่าประสิทธิภาพของการดูดซับมีค่าเป็น 4.41, 1.05, 2.98 และ 2.61 mg/g สำหรับ Pb, Cu, Cd และ Ni ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าประสิทธิภาพสูงสุดที่ตัวดูดซับสามารถกำจัดโลหะดังกล่าวได้ ( $q_m$  จากตาราง 3.8) พบว่าค่าประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงมาก ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการมีไอออนร่วม เช่น  $\text{Na}^+$  อยู่ในน้ำเสียจริง รวมทั้งไอออนบวกที่เพิ่มขึ้นในสารละลายอันเนื่องมาจากขั้นตอนการปรับ pH ดังนั้นเพื่อให้ประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดังกล่าวสูงมากขึ้นในกรณีที่ใช้บำบัดน้ำเสียจริง จำเป็นต้องใช้ปริมาณตัวดูดซับที่มากขึ้นกว่าที่เคยใช้ในการทดลองที่นำเสนอไปข้างต้น

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

จากงานวิจัยพบว่า สามารถนำของเสียซิลิกามาใช้เตรียมตัวดูดซับสำหรับโลหะหนักได้ โดยการปรับปรุงคุณสมบัติของพื้นผิวด้วยเหล็กออกไซด์ โดยวิธีการเตรียมที่เลือกใช้คือ Modified Adsorption Method และ Modified Precipitation Method และได้ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวดูดซับ ได้แก่ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการบำบัดของเสียก่อนนำมาใช้ อุณหภูมิของการเคลือบ และความเข้มข้นของเหล็กที่เหมาะสมในการเคลือบ ตัวดูดซับที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดไอออนของโลหะตะกั่ว ทองแดง แคดเมียม และ นิกเกิล สูงกว่าของเสียซิลิกาที่ไม่ได้เคลือบ และพบว่าเมื่อนำวิธีการเคลือบไปใช้กับของเสียซิลิกาที่เกิดขึ้นจากต่างห้องปฏิบัติการพบว่าสามารถเตรียมตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดีเช่นกัน

ได้มีการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ ระยะเวลาในการสัมผัสของตัวดูดซับและ สารละลายโลหะ pH ของสารละลาย ผลของเกลืออื่นๆที่อยู่ในสารละลายโลหะ และผลของอุณหภูมิ และได้นำ ภาวะที่เหมาะสมไปทดลองใช้ในการศึกษาการกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียจริงจากห้องปฏิบัติการ พบว่าตัวดูดซับ ที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียในระดับที่น่าพึงพอใจ (ประสิทธิภาพในการกำจัด 62 – 89%)

ผลการวิจัยพบว่าของเสียซิลิกาเหมาะที่จะนำมาใช้ในการเตรียมตัวดูดซับสำหรับกำจัดโลหะในน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในธรรมชาติที่มีการปนเปื้อน

## เอกสารอ้างอิง

- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interfac Sci.* 79, 209-221.
- Benjamin, M.M., Sletten, R.S., Bailey, R.P., Bennett, T., 1996. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Wat. Res.* 30, 2609-2620.
- Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements : review. *Spectrochimica Acta Part B* 58, 1177-1233.
- Edward, M., Benjamin, M.M., 1989. Adsorption filtration using coated sand : new approach for treatment of metal-bearing waste. *J Water Pollut. Control Fed.* 6d1, 1523-1533.
- Eckenfelder, W.W., 1981. Application of adsorption to wastewater treatment. Tennessee: Enviropress.
- David, G.K., Marion, L.J., 1976. Cation Adsorption by Hydrous Metal Oxides and Clay. in *Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interface*. Ann Arbor Science Publisher Inc.
- Diamadopoulos, E., Ioannidis, S., Sakellaropoulos, G.P., 1993. As(V) Removal from aqueous solution by fly ash. *Wat. Res.* 27, 1773-1777.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., 2002. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Wat. Res.*, 36, 5141-5155.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., 2001. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere* 44, 1177-1184.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., Wei, B.L., Yeh, S.H., 2002. Cadmium adsorption on goethite-coated and in the presence of humic acid. *Wat. Res.* 36, 4943-4950.
- Lo, S.L., Jeng, H.T., Lai, C.H., 1997. Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand. *Water Science and Technology* 35, 63-70.
- Meng, X., Letterman, R.D., 1993. Effect of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides. *Environ. Sci. Technol.* 27, 970 – 975.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., 1994. Chemistry for environmental engineering. 4ed, McGraw – Hill, New York.



- Scheidegger, A., Borkovec, M., Sticher, H., 1993. Coating of silica sand with goethite – preparation and analytical identification. *Geoderma* 58, 43-65.
- Schluter, T., Berg, I., Dorger, M., Gercken, G., 1995. Effect of heavy metal ions on the release of reactive oxygen intermediates by bovine alveolar macrophages. *Toxicology* 98, 47 – 55.
- Schuth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J., 2000. Handbook of porous solids. Vol. 3 and 5., Wiley-VCH., USA.
- Schultz, M.F., Benjamin, M.M., Ferguson, J.F., 1987. Desorption of metals from ferrihydrite: Desorption kinetics and properties of the regenerated solid. *Environ. Sci. Technol.* 21, 863-869.
- Sen, T.K., Mahajan, S.P., Khilar, K.C., 2002. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on iron oxide and kaolin and its importance on  $\text{Ni}^{2+}$  transport in porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 211, 91-102.
- Szecsody, J.E., Zachara, J.M., Bruckhart P.L., 1994. Adsorption – dissolution reactions affecting the distribution and stability of  $\text{Co}^{\text{II}}$  EDTA in iron oxide – coated sand. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1706 – 1716.
- Vanloon, G.W., Duffy, S.J., 2000. Environmental chemistry: a globe perspective. Oxford University Press, New York.
- Wright, D.A., Welbourn, P., 2002. Environmental toxicology. Cambridge University Press.
- Xu, Y., Axe, L., 2005. Synthesis and characterization of iron oxide – coated silica and its effect on metal adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 282, 11-19.
- Zeng, L., 2003. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbent for arsenic removal. *Wat. Res.*, 37, 4351-4358.
- โชคชัย ยะชูศรี, 2536. พิษรองเฉียบพลันของแคดเมียม ทองแดง และสังกะสี ในสภาพสารละลาย เต็มต่อไร่น้ำแดง (*Moina macrocopa* Straus). วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ชลฤดี ยนต์สุวรรณ, 2547. การดูดซับแคดเมียมและนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยดินลูกรัง. โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ปิยะพร บารมี, 2547. การเตรียมถ่านกัมมันต์จากยางเหลือทิ้งโดยการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์. วิทยานิพนธ์

ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

มันสิน ตัณฑุเวศม์, 2538. คู่มือวิเคราะห์คุณภาพน้ำ. โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

**ภาคผนวก ก.**

**บทคัดย่อของการไปเสนอผลงาน (Oral Presentation)**

**ใน The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies**

**(Pacifichem 2005)**

**ณ เมือง Honolulu ประเทศสหรัฐอเมริกา วันที่ 15 ธันวาคม ถึง 24 ธันวาคม 2548**

## **Abstract สำหรับ Pacifichem 2005**

### **Preparation and use of waste silica gel modified with iron oxide for heavy metal removal**

Silica gel is widely used in laboratories, especially for purifying the mixtures. Consequently, waste silica gel is produced in an increasing amount. In this work, the waste was modified by coating its surface with iron oxide. The obtained products were used as adsorbent for heavy metals removal. Two methods of preparation are proposed: modified adsorption method and modified precipitation method. Three coating parameters were investigated: pH of ferric solution, Fe concentration and the coating temperature. Waste treatment at 500 °C is required before coating. The adsorption experiments using batch method were carried out to investigate the metal adsorption capacity of the obtained adsorbent and to compare the effect of each coating parameter on metal adsorption. The coated wastes were characterized for BET surface area and iron content. The results show that the iron oxide coated waste silica gel has higher capacity for heavy metal adsorption than the uncoated waste.

The removal of Cu(II), Pb(II), Ni(II) and Cd(II) by the iron oxide coated waste silica gel was investigated using batch experiments. The metals could be effectively adsorbed on the adsorbent. The conditions in metal removal: pH of solution, contact time and the presence of salt were studied. The adsorbents prepared from waste silica gel from different laboratories can remove heavy metals within the range of 8.6 – 12.2 mg/g silica for Pb(II), 2.4 – 3.5 mg/g silica for Cu(II), 3.1 – 3.3 mg/g silica for Ni(II) and 3.8 – 4.1 mg/g silica for Cd(II) at pH 5-6. The presence of NaCl in solution in the level of 0.01 M or higher can reduce the adsorption capacity for heavy metals. The adsorbent was also used to remove the metals from real wastewater. The results show a potential of using the coated waste silica gel for wastewater treatment and water purification.

**ภาคผนวก ข.**  
**Manuscript**

## **Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by modifying with iron oxide**

Fuangfa Unob<sup>1,\*</sup>, Benjawan Wongsiri<sup>1</sup>, Nuchnich Phaeon<sup>1</sup>, Mahitti Puanngam<sup>1</sup>,  
Juwadee Shiowatana<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Payathai Road,  
Bangkok, 10330, Thailand

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama VI Road,  
Bangkok, 10400, Thailand

---

\*Corresponding author. Tel.: +66 2 218 7609; fax: +66 2 254 1309.

*E-mail address:* Fuangfa.U@chula.ac.th (F. Unob)

## Abstract

Silica gel is widely used in research laboratories, especially for the purification of organic compounds. Consequently, waste silica gel is generated in increasing amounts. In this work, waste silica was modified by coating its surface with iron oxide aiming to obtain an effective adsorbent for metal removal from wastewater. In the preparation of the adsorbent, the optimum pretreatment temperature and iron concentration were investigated. The coated waste silica was characterized for BET surface area, pore size, specific pore volume and iron content. Iron oxide coated waste silica was tested for the adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) from solutions in a batch system. The effect of contact time, pH and salt concentration on metal adsorption was investigated. It was found that the adsorption of metals occurred rapidly and reached equilibrium within 30 min. The pH range suitable for metal adsorption was between 4 and 7 and leaching of iron from the coating was observed only at pH 3 or lower. The presence of salt in water reduced the adsorption efficiency of the adsorbent. The adsorption behavior followed both Langmuir and Freundlich isotherms (25 °C). Finally, the efficacy of the adsorbents was investigated using the aqueous lab waste where removal efficiencies ranging from 62 to 89% were achieved when the initial metal concentrations ranged from 13 – 42 mg L<sup>-1</sup>.

Keywords: waste silica gel, iron oxide, metals, adsorption

## 1. Introduction

Following the growing activities of research and education, the amount of waste generated from laboratories has been increasing, especially chemical wastes *e.g.* organic solvents, toxic metal waste and solid waste. These waste products are often hazardous and need to be treated before disposal. To reduce waste treatment expenses, certain waste products can be recycled or reused. In this study, waste silica gel from chemical laboratories was

reused to produce a low-cost adsorbent for metal adsorption. In general, many adsorbents can be used for metal removal from water. In particular, low-cost adsorbents have drawn much attention and a significant amount of research has been carried out using such materials [1]. In this study, we are interested in modifying waste silica gel with iron oxide for use in metal adsorption.

Iron oxide precipitates have relatively high surface area and surface charge. They have been used in water treatment as flocculants for organic compounds and in metal removal, often in the form of hydroxide compounds [2]. The use of iron oxide powder for metal removal has also been investigated [3-5]. However, the use of iron oxide powder is limited by difficulties in solid/liquid separation. The oxides alone are not suitable for use as a filter medium due to their low hydraulic conductivity. To overcome these problems, different media have been used as supports for iron oxide coating such as sand [6-12], polymeric materials [13] and cement [14]. These research investigations demonstrated that iron oxide coated media were able to remove metals from water. Recently, high surface area materials (*e.g.* clay, zeolites and activated carbon) were also used for iron oxide coating [15-17].

Silica gel is an adsorbent widely used in the purification and separation of organic mixtures due to its adsorption properties, high surface area and porosity. Relatively little research has been carried out using silica gel as a support for iron-oxide. Recently, Zeng [18] proposed a method for preparing a silica-containing iron(III) oxide adsorbent. Their synthesis was based on the *in situ* generation of a hydrous ferric oxide sol and silica sol, and the resulting adsorbent was used to remove arsenic from water. Xu and Axe [19] have also studied conditions for preparing iron oxide coated silica. In this case, the silica supported adsorbent showed a greater affinity for Ni(II) compared to uncoated silica. To our knowledge, waste silica gel has never been used as a support for iron oxide for metal removal from wastewater.



In this work, waste silica coated with iron oxide was prepared and characterized. The prepared adsorbents were tested in adsorption studies of Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Ni(II). The effect of contact time, initial pH and the presence of salt on metal adsorption were investigated. Finally, the adsorbents were studied for their ability to remove metals from aqueous lab waste.

## 2. Materials and methods

Waste silica gel (0.063 – 0.2 mm in diameter) was collected from synthetic organic laboratories. The waste was dried at room temperature to remove residual organic solvents before sampling.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  was purchased from Carlo Erba Reagenti (Rodano).  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were obtained from Merck (Germany). The metal solutions used for adsorption experiments were prepared by dissolving the appropriate metal salt in de-ionized water without adjusting pH. The analytical standard solutions for metal determination by atomic absorption spectrometry were prepared by stepwise dilution of 1000 mg L<sup>-1</sup> stock standard solutions from BDH Laboratory Supplies (England). The pH of the solutions was adjusted to the desired value using either NaOH or HCl solutions. All reagents were analytical grade and used without further purification. The iron oxide coated silica was characterized for specific surface area by using a surface area analyzer (Thermo Finnigan, Sorptomatic 1990). An X-ray fluorescence spectrometer (Philips, PW 2400) was used to demonstrate the presence of iron on the surface of the silica. The iron content on adsorbent was also determined by acid digestion followed by determination the concentration of iron by flame atomic absorption spectrometer (FAAS) (Perkin Elmer, Analyst 100). Silica (0.04 g) was added to 10 mL concentrated HCl before adding 10 mL concentrated HF. The mixture was heated to dryness. Then, HF was added to ensure a complete dissolution of silica and the mixture was heated to dryness. Ten milliliters of solution HCl and  $\text{HNO}_3$  (6:1 v/v) were added to the residue and the mixture was heated to

dryness. Finally, the residue was dissolved in 5 mL HCl (6 M) and the volume was adjusted to 50 mL with de-ionized water. The final solution was analyzed by FAAS at analytical wavelength of 248.3 nm.

### *2.1. Preparation of iron oxide-coated waste silica*

The adsorbent preparation method used in this study was based on the coating method proposed by Meng and Letterman [20]. Waste silica was collected from synthetic organic laboratories and treated at the specified pretreatment temperature before coating. The coating was performed by adding 5 g of waste silica to 25 mL of solution containing 0.5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.28 % w/v Fe). The pH of the mixture was increased to  $7.0 \pm 0.5$  with NaOH. The mixture was stirred for 1 h and the solid was separated and washed with de-ionized water until the pH of the runoff was constant. The resulting solid was dried at 80 °C for 10 h prior to treatment at a coating temperature of 550 °C for 6 h. The solid was finally stored in a closed plastic bottle for further use.

### *2.3. Adsorption experiments*

The adsorption experiments were carried out using a batch method. 0.25 g of coated silica gel was added to 25 mL of solution containing metal ions (Cu(II), Cd(II), Ni(II)). In the case of Pb(II) adsorption, an adsorbent dose of 0.10 g was used. The initial concentration of metal was 50 mg L<sup>-1</sup>. In the adsorption isotherm study, a concentration range of 20 – 80 mg L<sup>-1</sup> and temperature of 25°C were used. Ionic strength was not adjusted in all experiments. The mixtures were shaken at 160 rpm for 30 min at room temperature and the solid was then separated by centrifugation. The solutions were analyzed using a flame atomic absorption spectrometer (FAAS) (Perkin Elmer, Analyst 100) to determine the residual metal concentration. The analytical wavelengths of Cd, Cu, Pb and Ni were 228.8, 324.8, 283.3 and 232.0 nm, respectively. The pH of the solutions was monitored before and after adsorption.

The initial pH of the metal solutions ranged from 5.5 to 5.7, except for the study of the effect of pH. It was observed that the pH of the solutions after addition of the adsorbent was between 6.0 and 7.0. In this pH range, precipitation of metal hydroxides is unlikely. Detachment of the iron oxide coating was not observed during adsorption experiments. All adsorption experiments were carried out in triplicate.

### **3. Results and discussion**

#### *3.1. Preparation of iron oxide coated waste silica*

In the preparation of adsorbents, the effect of waste pretreatment and initial iron concentration was investigated. Waste silica from a synthetic organic laboratory was pretreated in an oven under different conditions: 100 °C for 24 h or 500 °C for 3 h. Furthermore, different initial concentrations of Fe were used in the coating process. The initial concentration was varied within the range of 0.06 – 1.11 % (w/v). The effect of coating parameters was evaluated by comparing adsorption capacities for Cu(II) solution and the results are shown in Table 1.

It was found that the iron oxide-coated waste silica can adsorb Cu(II) to a larger extent than the uncoated silica. Regarding the pretreatment, a slight increase in metal adsorption of the uncoated waste was observed in the silica pretreated at both 100 °C and 500 °C compared to silica without high temperature pretreatment. Moreover, when the waste silica was coated with iron oxide, its adsorption efficiency for Cu(II) increased significantly with increasing treatment temperature. The adsorbent obtained from coating the waste silica pretreated at 500 °C had higher adsorption efficiency than the waste silica pretreated at 100 °C and untreated waste silica. It is believed that the thermal pretreatment removes volatile substances on the waste silica gel thus increasing the available active sites for coating. To obtain higher adsorption efficiencies, the thermal pretreatment of waste silica was desirable and pretreatment at 500 °C for 3 h was chosen for the remaining studies.

An increasing concentration of Fe within the range of 0.06 to 0.28 % (w/v) leads to an increase in adsorption efficiency and the efficiency remains constant at higher initial Fe concentrations. The adsorbents prepared by using different concentrations of ferric nitrate were analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) for iron oxide content. It was found that the %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the adsorbent increased from 0.63 to 2.02 % (w/w) with increasing Fe concentrations from 0.06 to 0.28 % (w/v) and no significant change in %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was observed at higher Fe concentrations. The adsorption capacity is also relatively constant when these concentrations of ferric nitrate were used. Therefore, it was concluded that the adsorption efficiency of Cu is likely related to the iron oxide content on the adsorbents.

### *3.2. Properties of iron oxide coated waste silica*

The chosen conditions for the coating were 0.28 % (w/v) Fe (pH  $7.0 \pm 0.5$ ) and the waste silica was pretreated at 500 °C before use. The properties of the resulting coated silica are summarized in Table 2.

The properties of the coated waste silica are clearly different from the uncoated waste silica. The coating leads to a change in specific surface area and pore size while no significant difference in pore specific volume was observed. The coated silica had an average pore size larger than that of the uncoated silica and thus, its specific surface area was smaller. The waste silica used in this study had a high specific surface area due to its small particle and pore size. When the silica was coated with iron oxide, the specific surface area of the obtained product was reduced. A pore size change was probably associated with the coating process. On the other hand, Xu and Axe [19] reported that the coating of iron oxide on the surface of pure silica gel of larger particle size (0.9 mm) leading to an increase in specific surface area. The change in surface area as a result of the coating is likely related to the initial particle size of the silica. Moreover, it was found that the adsorption efficiency of the coated waste silica

for metals was higher than that of the uncoated waste silica. The increase in adsorption efficiency is believed to be due to the presence of iron oxide on the adsorbent surface.

### *3.3. Coating of waste silica gel from different sources*

In order to investigate the consistency of the coating method, waste silica from different organic chemistry laboratories was collected and used to prepare adsorbents. The particle size of the silica gel was in the range of 0.063 – 0.2 mm in diameter. The metal adsorption capacity of coated waste silica from different sources is presented in Fig 1.

The results show that the coating helps increase the adsorption efficiency of silica gel. Moreover, the degree of increasing capacity seems to be dependent on the source of waste silica and type of metal ion. The coated waste silica from six sources had adsorption capacities for Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Ni(II) in the range of 2.37 – 3.54, 8.57 – 12.24, 3.45 – 3.73 and 3.01 – 3.39 mg g<sup>-1</sup>, respectively. The results suggest that waste silica can potentially be used in metal removal from water. The parameters of metal adsorption were investigated further and described below.

### *3.4. Effect of contact time on metal adsorption*

The adsorption experiments were carried out using contact times ranging from 5 to 60 min. and the results are shown in Fig 2. It was observed that metal adsorption occurred rapidly. The adsorption efficiency of Pb(II) increased gradually with increasing contact time up to 30 min and reached a plateau afterwards. On the other hand, there was no change in adsorption efficiency for Cu(II), Cd(II) and Ni(II) between 15 and 60 min of contact time. Thus, for the adsorption study of these metal ions, a contact time of 30 min was used as the equilibrium time.

### 3.5. Effect of initial pH on metal adsorption and iron leaching

To study the effect of initial pH on metal adsorption, the pH of metal solutions was varied from 1 to 7 and the results are shown in Fig 3. The leaching of iron from the coating into the solution was also investigated by measuring dissolved iron concentration in the metal solution after contact with the adsorbent.

The adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) was not observed at very low pH (1 – 2). On the other hand, the adsorption efficiency increased rapidly upon increasing the pH from 3 to 4. There was no difference in adsorption capacity when the pH was in the range of 4 – 7 for Cu(II), Cd(II) and Ni(II) while the adsorption capacity for Pb(II) increased gradually in this pH range. An increase in adsorption efficiency observed as the pH increases can be attributed to the favorable change in surface charge and to the extent of hydrolysis of metal ions [5]. Upon increasing the pH of the solution, the surface charge becomes more negative and attracts metal cations for adsorption resulting in higher adsorption efficiencies.

The leaching of Fe from the coating was observed at pH 3 and lower. An Fe concentration of  $0.20 \text{ mg L}^{-1}$  was observed in Cu(II) and Pb(II) solution at pH 3. When the initial pH of the metal solution was 2 and 1, the concentration of Fe found in solution was 12 and  $24 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively. A major leaching of Fe at pH 1 and 2 explains the low adsorption of metal ions at these pH values. Moreover, at these pH values, the surface of the iron oxide and silica gel would probably be protonated ( $\text{pH}_{\text{PZC}} \text{ silica} = 2.85$ , [19]). Therefore, metal ions are less likely to interact with the surface *via* electrostatic interactions. Thus, the working pH range suitable for metal adsorption was between 4 and 7.

### 3.6. Effect of salt concentration on adsorption capacity

In water, salt is present in a wide range of concentrations depending on the source and the quality of the water. The presence of salt or co-ions in solution can affect the adsorption of metal ions onto a charged surface. In this study, the effect of salt concentration on adsorption

capacity was also investigated. NaCl was chosen and added to the metal solutions at concentrations of 0.01, 0.05 and 0.10 M. The results are shown in Fig 4.

Metal adsorption capacity decreased markedly in the presence of 0.01 M NaCl. The higher the salt concentration, the greater the decrease in adsorption capacity of the adsorbent.  $\text{Na}^+$  ions present at a high concentration compared to metal ions probably compete with metal cations for adsorption sites on the surface. This results in a decrease in metal removal from solution. The results reveal that this adsorbent is suitable for metal removal from water containing low salt concentrations such as those found in natural water.

### 3.7. Adsorption isotherms

The distribution of metal ions between the liquid and solid phase at equilibrium can be expressed by adsorption isotherms. In this study, Langmuir and Freundlich isotherms were implemented. The Langmuir and Freundlich plots are displayed in Fig 5. The Langmuir relation assumes monolayer sorption onto the homogeneous surface with a specific number of equivalent sites and can be expressed as:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left( \frac{1}{bq_m} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (1)$$

where  $C_e$  is the solute concentration at equilibrium ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q$  is the adsorption capacity at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  is the maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ) and  $b$  is the Langmuir constant related to binding energy of the sorption system. The values of  $q_m$  and  $b$  can be calculated from the intercept and the slope of the linear plot of  $1/q$  versus  $1/C_e$ , respectively. The Langmuir constants are presented in Table 3.

The Freundlich isotherm represents multilayer sorption and can be expressed as:

$$\log q = \log K_f + \left( \frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (2)$$

where  $n$  and  $K_f$  are Freundlich constants. The values of  $1/n$  and  $K_f$  (Table 3) were obtained from the slope and the intercept of the linear plot of  $\log q$  versus  $\log C_e$ , respectively.

The results show that the adsorption of metals can be described by both Langmuir and Freundlich isotherms ( $R^2 > 0.95$ ). It is possible that the concentration range used in this study (20 -80 mg L<sup>-1</sup>) is in the monolayer regime. A higher concentration range could be used to differentiate both adsorption models. However, both Langmuir and Freundlich constants indicate that the adsorption of Pb(II) onto the adsorbent is more favorable than Cu(II), Ni(II) and Cd(II).

### 3.8. Application to water treatment

The prepared adsorbents were tested for the treatment of aqueous waste containing each metal ion from a laboratory. The pH of the aqueous waste was between 2.2 and 2.5 and was raised to approximately 5.5 – 7 prior to the adsorption experiments. The initial metal concentrations and the residual metal concentrations were determined by using FAAS. The percent metal removal is summarized in Table 4.

The results show that 62 – 89% of metals were removed from the aqueous lab waste. The adsorption capacity was found to be 4.41, 1.05, 2.98 and 2.61 mg g<sup>-1</sup> for Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II), respectively. These are significantly lower than the values  $q_m$  found in Table 3. This is probably because of the presence of co-ions (*e.g.* Na<sup>+</sup>) which are present in the wastewater and from the pH adjustment step. To obtain better removal efficiencies, higher adsorbent doses are recommended.

## 4. Conclusion

This research demonstrates a preparation method for coating waste silica gel with iron oxide for use in metal removal. The preparation parameters studied included the silica waste pretreatment temperature and the initial concentration of Fe. The results show that the coated



waste silica had higher adsorption efficiencies for metals (Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II)) than the uncoated waste silica. Moreover, the parameters of metal adsorption were investigated. It was found that the pH suitable for metal removal is in the range of 4 to 7 and the presence of salt decreases the removal efficiency. The adsorption isotherm study indicates that the adsorption of metals follows both Langmuir and Freundlich isotherms. Preliminary tests of the adsorbent towards real wastewater treatment were carried out. This work shows a potential to use modified waste silica gel for metal removal from water, especially water with low salt content such as natural water. We are currently optimizing adsorption conditions for further improvement and investigating the morphology of the coated silica to gain better insight on the mechanism of metal adsorption.

### **Acknowledgement**

The authors would like to thank The Thailand Research Fund (TRF) for financial support.

## References

- [1] S. Babel, T.A. Kurniawan, J. Hazard. Mater. B97 (2003) 219.
- [2] W.W. Eckenfelder, Industrial water pollution control, McGraw-Hill, Boston, 2000.
- [3] M.M. Benjamin, J.O. Leckie, J. Colloid Interface Sci. 79 (1981) 209.
- [4] M.F. Schultz, M.M. Benjamin, J.F. Ferguson, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 863.
- [5] T.K. Sen, S.P. Mahajan, K.C. Khilar, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 211 (2002) 91.
- [6] M. Edwards, M.M. Benjamin, J. Water Pollut. Control Fed. 61 (1989) 1523.
- [7] A. Scheidegger, M. Borkovec, H. Sticher, Geoderma 58 (1993) 43.
- [8] M.M. Benjamin, R.S. Sletten, R.P. Bailey, T. Bennett, Water Res. 30 (1996) 2609.
- [9] S.L. Lo, H.T. Jeng, C.H. Lai, Water Sci. Technol. 35 (1997) 63.
- [10] C.H. Lai, S.L. Lo, H.L. Chiang, Chemosphere 41 (2000) 1249.
- [11] C.H. Lai, C.Y. Chen Chemosphere 44 (2001) 1177.
- [12] C.H. Lai, C.Y. Chen, B.L. Wei, S.H. Yeh, Water Res. 36 (2002) 4943.
- [13] I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis. Water Res. 36 (2002) 5141.
- [14] S. Kundu, A.K. Gupta, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 273 (2006) 121.
- [15] L.C.A. Oliveiraa, R.V.R.A. Riosa, J.D. Fabrisa, K. Sapagb, V. K. Gargc, R.M. Lagoa, Applied Clay Science 22 (2003) 169.
- [16] L.C.A. Oliveiraa, D.I. Petkowiczb. A. Smaniotto, S.B.C. Pergher, Water Res. 38 (2004) 3699.
- [17] R.L. Vaughan Jr., B.E. Reed, Water Res. 39 (2005) 1005.
- [18] L. Zeng, Water Res. 37 (2003) 4351.
- [19] Y. Xu, L. Axe, J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 11.
- [20] X. Meng, R.D. Letterman, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 970.

## Figures

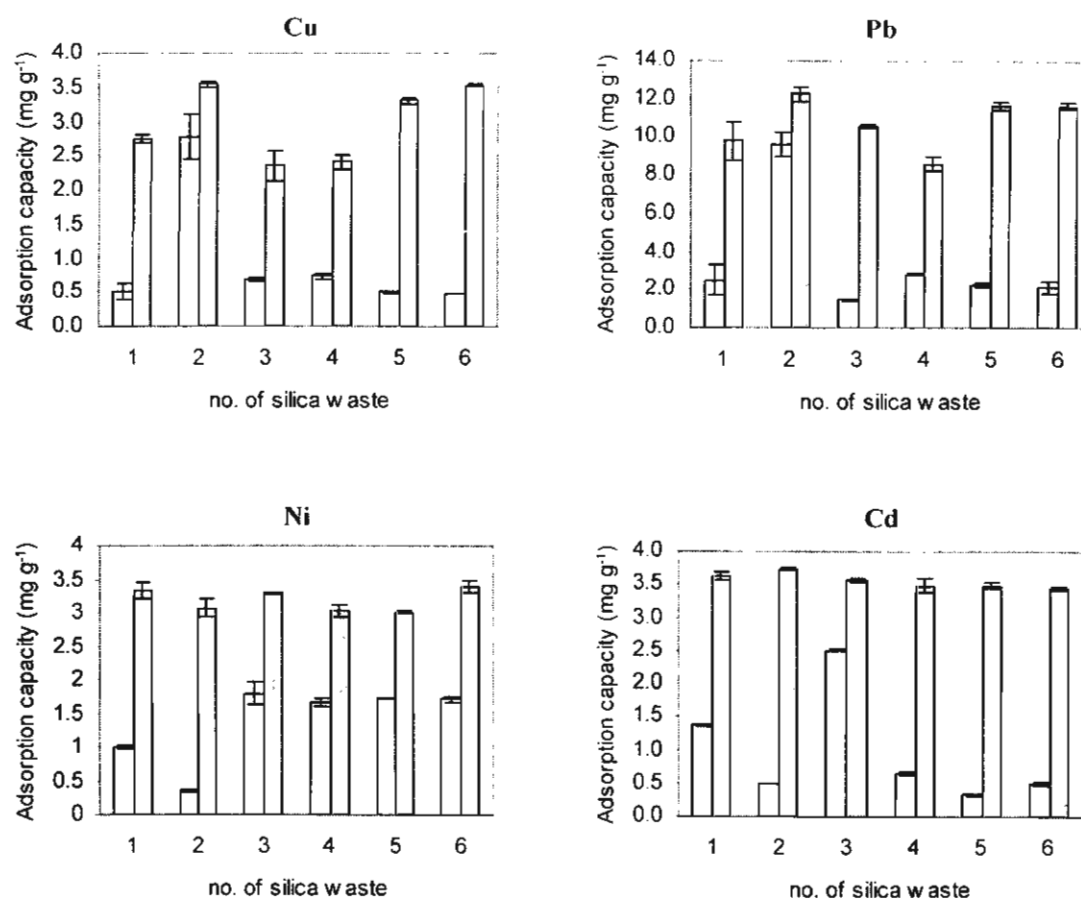


Fig 1. Adsorption capacity of uncoated (white bar) and coated (grey bar) silica waste from different laboratories.

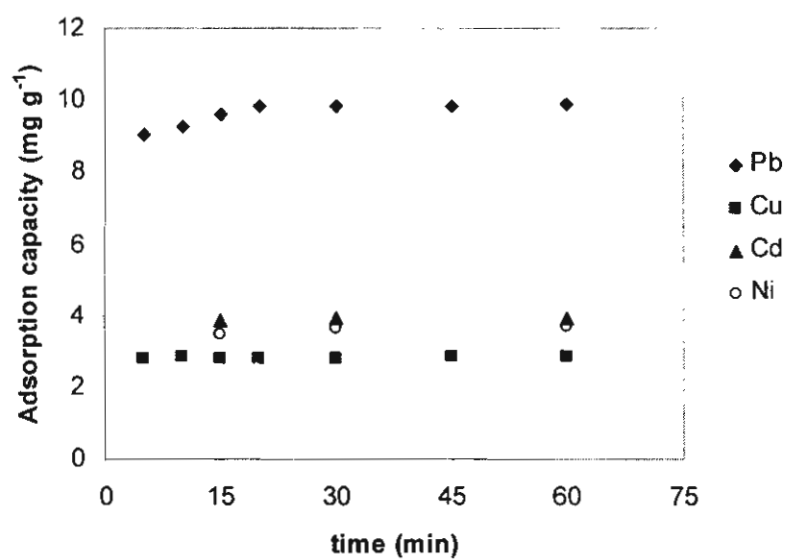


Fig 2. Effect of contact time on metal adsorption

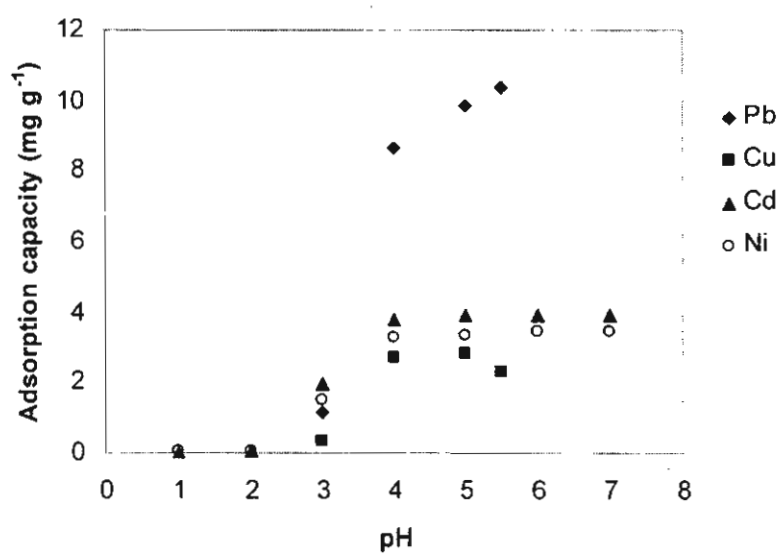


Fig 3. Effect of initial pH on metal adsorption capacity.

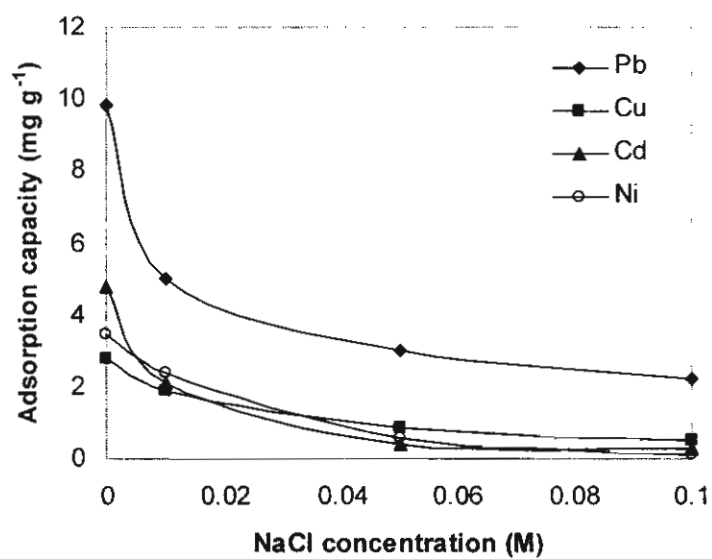
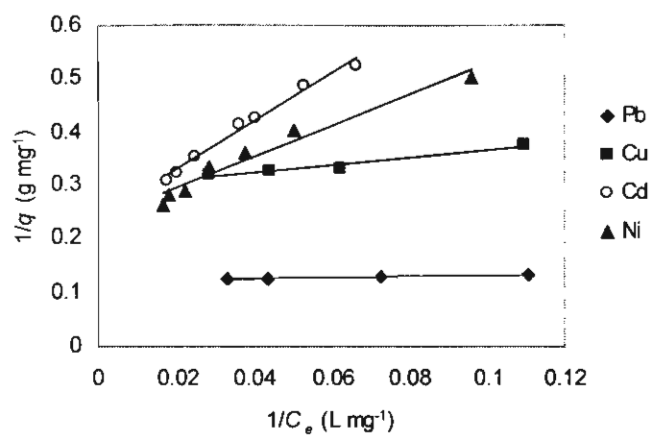
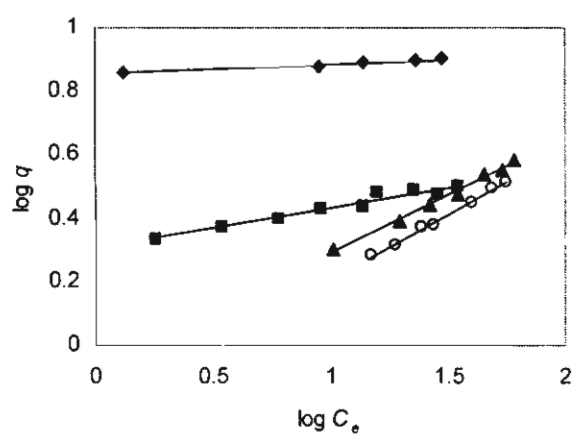


Fig 4. Effect of salt concentration on metal adsorption of iron oxide coated waste silica.



(a)



(b)

Fig 5. Langmuir (a), and Freundlich (b), adsorption isotherms for adsorption of metals by iron oxide coated waste silica (25 °C).

## Tables

Table 1 Effect of silica waste pretreatment and initial concentration of Fe on adsorption capacity for Cu(II)

Parameters	Adsorption capacity for Cu(II) (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	
	Uncoated waste silica	Coated waste silica
(a) Waste pretreatment <sup>a</sup>		
No pretreatment	0.36 ± 0.10	0.89 ± 0.10
Pretreatment at 100 °C (24 h)	0.42 ± 0.08	1.11 ± 0.06
Pretreatment at 500 °C (3 h)	0.51 ± 0.06	2.27 ± 0.21
(b) Initial Fe concentration (%w/v) <sup>b</sup>		
0.00		0.84 ± 0.20
0.06		1.62 ± 0.03
0.14		2.36 ± 0.15
0.28		2.38 ± 0.32
0.55		2.73 ± 0.25
1.11		2.50 ± 0.29

<sup>a</sup> 0.28 % (w/v) Fe was used in the coating.

<sup>b</sup> waste silica was pretreated at 500 °C for 3 h before coating.

<sup>c</sup> mean ± S.D. (n = 3)

Table 2 Properties of uncoated and coated waste silica

	Uncoated waste silica	Coated waste silica
Fe (mgFe g <sup>-1</sup> )	0.2 <sup>a</sup>	8.91 <sup>b</sup>
Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	353	236
Pore specific volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.56	0.62
Pore range (Å)	48	86

<sup>a</sup> measured by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)<sup>b</sup> obtained by acid digestion followed by determination the concentration of Fe by FAAS<sup>c</sup> measured by multipoint BET

Table 3 Langmuir and Freundlich constants for adsorption of metals by iron oxide coated waste silica (25 °C)

Metal	Langmuir constants			Freundlich constants		
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$	$N$	$R^2$
Pb	8.18	1.33	0.9929	7.12	30.95	0.9682
Cu	3.39	0.37	0.9670	2.01	7.94	0.9564
Cd	4.23	0.05	0.9851	0.62	2.43	0.9980
Ni	4.25	0.08	0.9557	0.84	2.75	0.9936

Table 4 Removal of metal ions from water

Metal	Initial concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Final concentration (mg L <sup>-1</sup> )	% Removal
Pb	22.7	2.4	89.4
Cu	13.1	2.2	83.2
Cd	35.2	5.5	84.4
Ni	42.5	16.3	61.6

Conditions: adsorbent dose 0.25 g for Cu(II), Cd(II), Ni(II) removal and 0.10 g for Pb(II) removal (25 mL of solution), contact time 30 min. at room temperature.