

**PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF METHYL ORANGE
AZO DYE USING NANOSTRUCTURED TiO₂ PHOTOCATALYST**



Piyanud Jantawasu

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2008

512016

Thesis Title: Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange Azo dye
Using Nanostructured TiO₂ Photocatalyst
By: Piyanud Jantawasu
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Prof. Susumu Yoshikawa

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet
.....College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

T. Sreethawong
.....
(Dr. Thammanoon Sreethawong)

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

S. Yoshikawa
.....
(Prof. Susumu Yoshikawa)

J. hin
.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

S. Sakta
.....
(Dr. Singto Sakulhaemaruehai)

ABSTRACT

4973005063: Petroleum Technology Program

Piyanud Jantawasuj: Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange Azo Dye Using Nanostructured TiO₂ Photocatalyst.

Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong, Assoc. Prof.

Sumaeth Chavadej, and Prof. Susumu Yoshikawa 88 pp.

Keywords: Mesoporous Material/ Titania/ Photocatalysis/ Azo Dye/ Methyl Orange/ Decolorization/ Degradation

An azo compound is an important class of synthetic dyes and is characterized by the presence of one or more azo group (-N=N-) linked between aromatic rings. The release of this coloring agent definitely causes wastewater problems. Photocatalysis is an efficient technique to remove dye pollutants because of several advantages: (a) it produces less harmful end products; (b) non-toxic materials can be used as a semiconductor photocatalyst, such as titanium dioxide (TiO₂); and, (c) it can be operated at ambient temperature and atmospheric pressure. In this study, several operational parameters affecting the decolorization and degradation of methyl orange (monoazo dye) - namely the type of TiO₂ photocatalyst, calcination temperature of the photocatalyst, photocatalyst dosage, initial dye concentration, H₂O₂ (oxidant) concentration, initial solution pH, and Pt loading content - were investigated. The experimental results showed that a mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystal synthesized by a sol-gel process with the aid of a structure-directing surfactant and calcined at 500°C provided much better decolorization and degradation performance than various non-mesoporous-assembled commercial TiO₂. The optimum conditions were obtained at a photocatalyst dosage of 7 g/l, an initial dye concentration of 5 mg/l, a H₂O₂ concentration of 0.5 M, and an initial solution pH of 4.7, exhibiting the highest decolorization rate constant of 1.97 h⁻¹. However, when an optimum Pt content of 0.6 wt.% was loaded on the mesoporous-assembled TiO₂ prepared by a single-step sol-gel method and calcined at 500°C, the decolorization rate constant was enhanced to 2.16 h⁻¹.

บทคัดย่อ

ปิยะนุช จันทวสุ : การสลายตัวของสีย้อมประเภทเอโซชนิดเมทิลออเรนจ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมไททาเนียที่มีโครงสร้างในลักษณะนาโน (Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange Azo Dye Using Nanostructured TiO_2 Photocatalyst) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์, รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช, และ ศ.ดร. ชูชมู โยชิตาว่า 89 หน้า

สีย้อมประเภทเอโซเป็นสารที่สำคัญในกลุ่มสีสังเคราะห์โดยสามารถจำแนกได้จากการปรากฏของกลุ่มเอโซ ($-\text{N}=\text{N}-$) ตั้งแต่หนึ่งกลุ่มหรือมากกว่าหนึ่งกลุ่มต่อกับวงสารอะโรเมติกส์ การปล่อยของสารให้สีเหล่านี้สู่สภาวะแวดล้อมทำให้เกิดปัญหามลพิษในน้ำเสีย ปฏิริยาที่ใช้แสงร่วมเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่จะกำจัดมลพิษจากสีย้อมเนื่องจากมีข้อดีมากมาย เช่น ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่อันตรายน้อยกว่า, ใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ไม่เป็นพิษ เช่น ไททาเนีย และสามารถทำงานได้ในสภาวะอุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาตัวแปรต่างๆในการทำงานของระบบที่มีผลกระทบต่ออัตราการฟอกสีและอัตราการสลายตัวของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (สีย้อมชนิดโมโนเอโซ) ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมไททาเนีย, อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม, ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น, ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ตัวออกซิไดซ์), ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเริ่มต้น, และปริมาณแพลทินัมที่ใส่ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่มีโครงสร้างในลักษณะนาโนและมีรูพรุนในระดับเมโซพอร์ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการโซล-เจลกับการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวให้โครงสร้าง และถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ผลในการฟอกสีและการสลายตัวของสีดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่ใช้ในทางการค้าโดยมีค่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำงานของระบบได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม 7 กรัมต่อลิตร, ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร, ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์, และค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเริ่มต้น 4.7 โดยแสดงอัตราการฟอกสีที่ 1.97 ชั่วโมง⁻¹ ในขณะที่เมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัม 0.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมไททาเนียที่มีโครงสร้างในลักษณะนาโนและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งถูกสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจลแบบขั้นตอนเดียว อัตราการฟอกสีเพิ่มขึ้นเป็น 2.16 ชั่วโมง⁻¹

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was supported by the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Ministry of Education Thailand, and the Research Unit of Applied Surfactants for Separation and Pollution Control, Ratchadapisek Somphot Fund, Chulalongkorn University, Thailand.

The author would like to express her sincere gratitude to Dr. Thammanoon Sreethawong and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, her Thai advisors, and Prof. Susumu Yoshikawa, her Japanese advisor, for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research.

She would like to express special thanks to Dr. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Singto Sakulphaemaruehai for kindly serving on her thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing her thesis.

Her gratitude is absolutely extended to all staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all their kind assistance and cooperation.

Furthermore, she would like to take this important opportunity to thank all of her graduate friends for their unforgettable friendship.

Finally, she really would like to express her sincere gratitude to her parents and family for the love, understanding, and cheering.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	4
III EXPERIMENTAL	25
3.1 Materials	25
3.2 Equipment	25
3.3 Methodology	26
IV RESULTS AND DISCUSSION	32
4.1 Photocatalyst Characterizations	32
4.1.1 TG-DTA Analysis	32
4.1.2 N ₂ Adsorption-Desorption Analysis	34
4.1.3 X-ray Diffraction Analysis	39
4.1.4 UV-Vis Spectroscopy	42
4.1.5 SEM and TEM Analysis	44
4.2 Photocatalytic Activity of MO Decomposition Results of TiO ₂ Photocatalysts	48
4.2.1 Effect of Photocatalyt Type	49

CHAPTER	PAGE
4.2.2 Effect of Photocatalyst Dosage	52
4.2.3 Effect of Initial MO Concentration	55
4.2.4 Effect of Light Intensity	58
4.2.5 Effect of H ₂ O ₂ Concentration	61
4.2.6 Effect of Initial Solution pH	63
4.3 Characterization and Photocatalytic MO Decomposition Results of Pt-Loaded Mesoporous-Assembled TiO ₂ Photocatalyst	65
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	74
5.1 Conclusions	74
5.2 Recommendations	75
REFERENCES	76
APPENDICES	81
Appendix A N ₂ Adsorption-Desorption Analysis of Pt-Loaded Mesoporous-Assembled TiO ₂	81
Appendix B Example of Time Dependence of UV-Vis Absorption Spectra of MO Solution	83
Appendix C Comparison of Reaction Rate Constant for MO Decomposition under Various Operating Conditions	84
CURRICULUM VITAE	88

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Color Index of different azo dyes	5
2.2 The band gap positions of some common semiconductor photocatalysts	7
2.3 Definitions about porous solids	22
4.1 Thermal decomposition behavior of the synthesized TiO ₂ photocatalyst from TG-DTA analysis	33
4.2 Summary of textural properties obtained from N ₂ adsorption-desorption results of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ and commercial TiO ₂ photocatalysts	38
4.3 Summary of XRD analysis of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at different temperatures and commercial TiO ₂	41
4.4 Summary of band gap energy obtained from UV-Vis spectra of the photocatalysts	44
4.5 Comparison of effect of photocatalyst type on reaction rate constants for both decolorization and degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ photocatalyst calcined at various temperatures and commercial TiO ₂ photocatalyst	52
4.6 Summary of textural properties obtained from N ₂ adsorption-desorption results of the synthesized Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h with various Pt loading contents	66
4.7 Summary of XRD analysis of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h with various Pt loading contents	68

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	The structure of band gap energy. 6
2.2	Crystal structures of (a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite. 8
3.1	UV light irradiation system for photocatalytic activity test. 30
4.1	TG-DTA curves of the as-synthesized TiO ₂ (dried sample). 33
4.2	N ₂ adsorption-desorption isotherms of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h (Inset: Pore size distribution). 34
4.3	N ₂ adsorption-desorption isotherms of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 600°C for 4 h (Inset: Pore size distribution). 35
4.4	N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial P-25 TiO ₂ (Inset: Pore size distribution). 36
4.5	N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial ST-01 TiO ₂ (Inset: Pore size distribution). 36
4.6	N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial JRC-03 TiO ₂ (Inset: Pore size distribution). 37
4.7	XRD patterns of synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, and commercial TiO ₂ (d) P-25, (e) ST-01, and (f) JRC-03 (A=Anatase, R=Rutile). 40
4.8	UV-Vis spectra of synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ photocatalyst calcined at (a) 500°C, (b) 600°C, and (c) 700°C for 4 h and commercial TiO ₂ photocatalyst (d) P-25 TiO ₂ , (e) ST-01 TiO ₂ , and (f) JRC-03 TiO ₂ . 42

- 4.9 SEM images of synthesized mesoporous-assembled TiO₂ calcined at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, and commercial TiO₂ (d) P-25 TiO₂, (e) ST-01 TiO₂, and (f) JRC-03 TiO₂. 45
- 4.10 TEM images (low magnification) of synthesized mesoporous-assembled TiO₂ calcined at (a) 500°C, and commercial TiO₂ (b) P-25 TiO₂ (c) ST-01 TiO₂, and (d) JRC-03 TiO₂. 46
- 4.11 TEM images (high magnification) of synthesized mesoporous-assembled TiO₂ calcined at (a) 500°C, and commercial TiO₂ (b) P-25 TiO₂ (c) ST-01 TiO₂, and (d) JRC-03 TiO₂. 47
- 4.12 UV-Vis absorption spectrum of methyl orange solution. 48
- 4.13 Effect of photocatalyst type on relative concentration (C/C_0) for (a) decolorization and (b) degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at various temperatures (500, 600, and 700°C) and commercial TiO₂ photocatalyst as a function of irradiation time (photocatalyst dosage = 0.2 g/l; initial MO concentration = 5 mg/l; reaction volume = 80 ml). 51
- 4.14 Effect of photocatalyst dosage on relative concentration (C/C_0) for (a) decolorization and (b) degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C as a function of irradiation time (initial MO concentration = 5 mg/l; reaction volume = 80 ml). 54
- 4.15 Effect of photocatalyst dosage on reaction rate constants for (a) decolorization and (b) degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C (initial MO concentration = 5 mg/l; reaction volume = 80 ml; irradiation time = 4 h). 55

- 4.16 Effect of initial MO concentration on relative concentration (C/C_0) for (a) decolorization and (b) degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO_2 photocatalyst calcined at $500^\circ C$ as a function of irradiation time (photocatalyst dosage = 7 g/l; reaction volume = 80 ml). 57
- 4.17 Effect of initial MO concentration on reaction rate constants for (a) decolorization and (b) degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO_2 photocatalyst calcined at $500^\circ C$ (photocatalyst dosage = 7 g/l; reaction volume = 80 ml; irradiation time = 4 h). 58
- 4.18 Effect of light intensity on relative concentration (C/C_0) for (a) decolorization and (b) degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO_2 photocatalyst calcined at $500^\circ C$ as a function of irradiation time (initial MO concentration = 5 mg/l; photocatalyst dosage = 7 g/l; reaction volume = 80 ml). 59
- 4.19 Effect of light intensity on reaction rate constants for (a) decolorization, and (b) degradation of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO_2 photocatalyst calcined at $500^\circ C$ (initial MO concentration = 5 mg/l; photocatalyst dosage = 7 g/l; reaction volume = 80 ml; irradiation time = 4 h). 60
- 4.20 Effect of H_2O_2 concentration on relative concentration (C/C_0) for decolorization of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO_2 photocatalyst calcined at $500^\circ C$ as a function of irradiation time (initial MO concentration = 5 mg/l; photocatalyst dosage = 7 g/l; reaction volume = 80 ml). 62

- 4.21 Effect of H₂O₂ concentration on reaction rate constant for decolorization of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C (initial MO concentration = 5 mg/l; photocatalyst dosage = 7 g/l; reaction volume = 80 ml; irradiation time = 4 h). 62
- 4.22 Effect of initial solution pH on relative concentration (C/C₀) for decolorization of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C as a function of irradiation time (initial MO concentration = 5 mg/l; photocatalyst dosage = 7 g/l; H₂O₂ concentration = 0.5 M; reaction volume = 80 ml). 64
- 4.23 Effect of initial solution pH on reaction rate constant for decolorization of MO by synthesized mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C (initial MO concentration = 5 mg/l; photocatalyst dosage = 7 g/l; H₂O₂ concentration = 0.5 M; reaction volume = 80 ml; irradiation time = 4 h). 64
- 4.24 N₂ adsorption-desorption isotherms of the synthesized 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO₂ calcined at 500°C for 4 h (Inset: Pore size distribution). 66
- 4.25 XRD patterns of synthesized Pt-loaded mesoporous-assembled TiO₂ calcined at 500°C with (a) 0 wt.% Pt, (b) 0.2 wt.% Pt, (c) 0.4 wt.% Pt, (d) 0.6 wt.% Pt, and (e) 0.8 wt.% Pt (A=Anatase). 67
- 4.26 UV-Vis spectra of synthesized Pt-loaded mesoporous-assembled TiO₂ calcined at 500°C with (a) 0.2 wt.% Pt, (b) 0.4 wt.% Pt, (c) 0.6 wt.% Pt, and (d) 0.8 wt.% Pt. 69
- 4.27 SEM image and EDX area mappings of synthesized 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C for 4 h. 70

- 4.28 TEM image and EDX point mapping of synthesized 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C for 4 h. 71
- 4.29 Effect of Pt loading content on reaction rate constant for decolorization of MO by synthesized Pt-loaded mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst calcined at 500°C for 4 h (initial MO concentration = 5 mg/l; photocatalyst dosage = 7 g/l; H₂O₂ concentration = 0.5 M; initial solution pH = 4.7; reaction volume = 80 ml; irradiation time = 4 h). 72