

**การเสื่อมสภาพของสีเอโซในน้ำโดยใช้แสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา**



**นางสาวกาญจนา เสดิมผล**

**วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำรงหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต**

**ภาควิชาวัสดุศาสตร์**

**บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

**ปีการศึกษา 2539**

**ISBN 974 - 636 - 805 - 2**

**ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

1 17216254

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SOME AZO DYES IN WATER**

**Miss Kanjana Padermpol**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science**

**Department of Materials Science**

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**

**Academic Year 1996**

**ISBN 974 - 636 - 805 - 2**

Thesis Title Photocatalytic Degradation of Some Azo Dyes in Water

By Miss Kanjana Padermpol

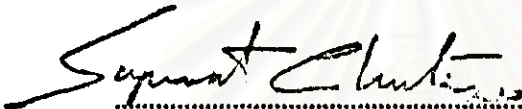
Department Materials Science

Thesis Advisor Asst. Prof. Khemchai Hemachandra, Ph.D.

Thesis Coadvisor Ms. Pissamai Likitbannakorn

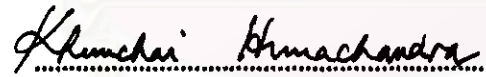
---


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Master's Degree/

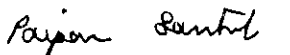
  
..... Dean of Graduate School  
( Prof. Supawat Chutivongse, M.D. )

Thesis Committee

  
..... Chairman  
( Assoc.Prof. Weresak Udomkitchdecha, Ph.D. )

  
..... Thesis Advisor  
( Asst. Prof. Khemchai Hemachandra, Ph.D. )

  
..... Thesis Coadvisor  
( Ms. Pissamai Likitbannakorn )

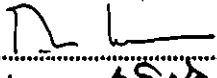
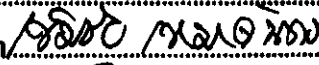
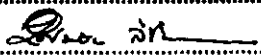
  
..... Member  
( Asst.Prof. Paiparn Santisuk )

กาญจนา เติมผล : การเสื่อมสภาพของสีเอโซในน้ำโดยใช้แสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา  
(PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SOME AZO DYES IN WATER)

อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.เข้มชัย เหมะจันทร์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : นางพิศมัย ลิขิตบรรณกร,  
70 หน้า. ISBN 974-636-805-2

การวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาถึงการเสื่อมสภาพของสีเอโซบางตัวในน้ำ โดยใช้ปฏิกิริยาของแสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมไดออกไซด์ ที่ความยาวคลื่นแสงมากกว่า 310 นาโนเมตร สีเอโซที่ใช้ในการทดลองนี้ได้แก่ acid orange 7, acid yellow 17, orange G, tartrazine, new cocchine โดยเป็นสีที่มีหมู่เอโซ 1 หมู่ และ acid black 1, congo red โดยเป็นสีที่มีหมู่เอโซ 2 หมู่ ผลการวิจัยพบว่า สีเอโซทั้ง 7 ตัวที่ใช้ในการทดลองนี้สามารถสลายตัวได้โดยใช้แสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมไดออกไซด์ และการเสื่อมสภาพของสีเอโซโดยใช้แสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นได้เร็วกว่าการเสื่อมสภาพของสีเอโซโดยใช้ปฏิกิริยาทางแสงเพียงอย่างเดียว อัตราการเสื่อมสภาพของสีเอโซเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ในปฏิกิริยา ปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ที่เหมาะสมในการวิจัยนี้คือ 75 มิลลิกรัม ที่ความเข้มข้นสารละลายสูงขึ้นไปมีอัตราการเสื่อมสภาพของสีต่ำกว่าที่ความเข้มข้นสารละลายต่ำ ที่ความเข้มข้นของสีที่เหมาะสมในการวิจัยนี้คือ  $1 \times 10^{-4}$  โมลาร์ โครงสร้างของสีเอโซมีผลต่อการเสื่อมสภาพของสี โดยสีที่มีกลุ่มเอโซเพียงหมู่เดียวมีการเสื่อมสภาพได้เร็วกว่าสีที่มีหมู่เอโซ 2 หมู่ อัตราการเสื่อมสภาพของสีเอโซเรียงลำดับจากมากไปน้อยคือ acid orange 7 > orange G > acid yellow 17 > new cocchine > tartrazine > acid black 1 > congo red จากการทดลองพบว่า พีเอช เริ่มต้นของสารละลายสีในช่วง 4 ถึง 6 มีผลต่ออัตราการเสื่อมสภาพของสี acid orange 7 น้อยมาก แต่อัตราการเสื่อมสภาพของสีเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอช เริ่มต้นของสารละลายลดลงจาก 4 ถึง 2 ที่ความเข้มข้นของสีไม่เกิน  $1 \times 10^{-4}$  M สีเอโซทุกตัวเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 4 ชั่วโมง ยกเว้นสี congo red ใช้เวลามากกว่า 7 ชั่วโมง ในขณะที่สีเอโซเกิดการเสื่อมสภาพมีสารใหม่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา คือ ฟีนอล ไฮโดรควิโนน ไฮเดียมซัลฟานิลเลท กรดมาโลนิก กรดมาเลอิก กรดซิดริก กรดไกลออกซาลิก กรดฟอร์มิก กรดไกลคอลลิก กรดฟูมาลิก และ กรดซิดริก ซึ่งสารเหล่านี้ได้สลายตัวต่อไป และได้ คาร์บอนไดออกไซด์ ไอออนไนเตรด ไอออนไนไตรท์ ไอออนแอมโมเนียม และ ไอออนซัลเฟตเป็นสารกลุ่มสุดท้ายที่เกิดขึ้นเนื่องจากการสลายตัวของสีเอโซ

ภาควิชา ..... วิศวกรรมศาสตร์ .....  
สาขาวิชา ..... วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีประยุกต์และเทคโนโลยีสื่อสาร .....  
ปีการศึกษา ..... 2539 .....

ลายมือชื่อนิสิต .....  .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....  .....

\* #C626157 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEY WORD:

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION / AZO DYE / TITANIUM DIOXIDE

KANJANA PADERMPOL : PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SOME AZO DYES IN WATER. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. KHEMCHAI HEMACHANDRA,

Ph.D. THESIS COADVISOR : MRS. PISSAMAI LIKITBANNAKORN 70 pp.

ISBN 974-636-805-2

This research aims to study the photocatalytic degradation in water of seven azo dyes using titanium dioxide as a catalyst at wavelength above 310 nm. Azo dyes used are monoazo dyes ( acid orange 7, acid yellow 17, orange G, tatrazine and new coccine) and diazo dyes ( acid black 1 and congo red). It is found that all azo dyes are photocatalytically degraded. The rate of photocatalytic degradation is higher than that of photodegradation. The degradation rate increases with the amount of titanium dioxide . Suitable amount of titanium dioxide for decomposition of seven azo dyes in this study is 75 mg. Degradation rates of high-concentration of acid orange 7 are less than those of low-concentration. Suitable dye concentration of this study is  $1 \times 10^{-4}$  M. The degradation rate of dyes depends on the chemical structures. Diazo dyes were less degradable than monoazo dyes. The degradation rate of the seven azo dyes are as follows : acid orange 7 > orange G > acid yellow 17 > new coccine > tartrazine > acid black 1 > congo red. Degradation rate of acid orange 7 is nearly independent to the initial pH of dye solutions in range of 4 to 6; however, the rate increased when the initial pH is in the range of 4 to 2. At concentration of dye solution not exceeded  $1 \times 10^{-4}$  M, azo dyes are completely mineralized within 4 hours, except congo red which took time more than 7 hours. Intermediates identified during the degradation are hydroxylated aromatics ( phenol, hydroquinone and sodium sulfanilate) and organic acids ( malonic acid, maleic acid, citric acid, glyoxalic acid, formic acid, glycolic acid, fumaric acid and acetic acid ). These intermediates further degrade and produce nitrate ion, nitrite ion, ammonium ion, sulfate ion and carbon dioxide as final degradation products.

ภาควิชา..... วัสดุศาสตร์.....

ลายมือชื่อนิสิต..... 

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ปีการศึกษา..... 2539.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

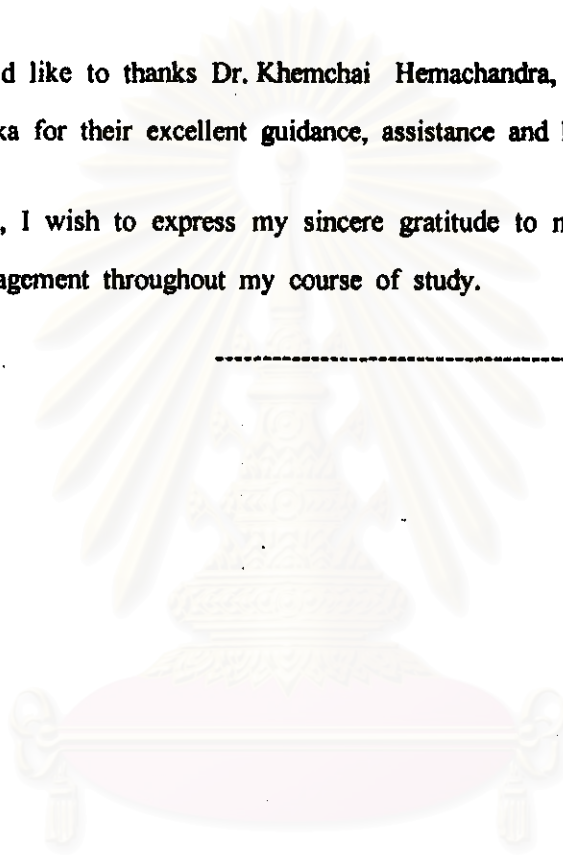
## ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express my thanks to Materials Science Department; Chulalongkorn University, Textile Industry Division; Ministry of Industry, and Government of Japan through the National Institute of Materials and Chemical Reserch (NIMC) for providing me the technological knowledge and encouragement throughout the course of this work.

I would like to thanks Dr. Khemchai Hemachandra, Ms. Pissamai Likitbanakorn and Dr. K. Tanaka for their excellent guidance, assistance and helpful discussion.

Finally, I wish to express my sincere gratitude to my father, mother, and friends for their encouragement throughout my course of study.

-----



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	page
Abstract (Thai)	i
Abstract (English)	ii
Acknowledgement	iii
List of figures	v
List of tables	viii
Chapter I Introduction	1
Chapter II Textile dyes	5
Chapter III Semiconductor photocatalysis	24
Chapter IV Experimental	30
Chapter V Result and Discussion	34
Chapter VI Conclusion	50
Chapter VII Recommendation for future	51
Reference	52
Appendix	56
VITA	70

## LIST OF FIGURES

Figure	page
2.7.1 Conjugated carbonyl groups -----	12
2.7.2 Group as the parent system of indigo dyes -----	12
2.7.3 Anthraquinone -----	13
3.1 Primary steps in the photoelectrochemical mechanism -----	26
4.1 Structure of studied azo dyes -----	31
4.2 Photocatalytic degradation apparatus -----	32
5.1 Disappearance rate of acid orange 7 in solution of $2 \times 10^{-4}$ M by photodegradation and by photocatalytic degradation with $\text{TiO}_2$ ----	34
5.2 Disappearance rate of acid orange 7 on the photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$ -----	35
5.3 Disappearance rate of azo dyes in solution of $10^{-4}$ M by photocatalytic degradation -----	36
5.4 Effect of initial pH of dye solution on photocatalytic degradation of acid orange 7, initial concentration = $10^{-4}$ M -----	38
5.5 Disappearance of TOC in $1 \times 10^{-4}$ M of dye solution during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$ -----	39
5.6 Formation of organic acids in $1 \times 10^{-4}$ M of orange G during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$ -----	40



Figure	page
5.7 Formation of organic acids in $1 \times 10^{-4}$ M of acid orange 7 during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 41
5.8 Formation of organic acids in $1 \times 10^{-4}$ M of acid yellow 17 during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 41
5.9 Formation of organic acids in $1 \times 10^{-4}$ M of tartrazine during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 42
5.10 Formation of organic acids in $1 \times 10^{-4}$ M of new cocchine during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 42
5.11 Formation of organic acids in $1 \times 10^{-4}$ M of acid black 1 during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 43
5.12 Formation of organic acids in $1 \times 10^{-4}$ M of congo red during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 43
5.13 Formation of $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , and $\text{SO}_4^{2-}$ in $1 \times 10^{-4}$ M dye solution of acid yellow 17 during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 44
5.14 Formation of $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , and $\text{SO}_4^{2-}$ in $1 \times 10^{-4}$ M dye solution of acid black 1 during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	----- 45

Figure	page
5.15 Formation of $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , and $\text{SO}_4^{2-}$ in $1 \times 10^{-4}$ M dye solution of orange G during photocatalytic degradation with 75 mg of $\text{TiO}_2$	45
5.16 Possible degradation pathway of studied azo dyes	47



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

Table	page
5.1 Pseudo first order rate constant ( $k_p$ ) of $1 \times 10^{-4}$ M of dyes by photocatalytic degradation; photodegradation rate constant ( $k$ ); absorption coefficient ( $K$ ) of dyes by photocatalytic degradation in range $5 \times 10^{-5}$ M - $1 \times 10^{-3}$ M	37



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย