

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AZO DYES IN AQUEOUS  
SOLUTION USING MESOPOROUS-ASSEMBLED TiO<sub>2</sub> NANOCRYSTAL  
PHOTOCATALYST**



Patladda Wongkalasin

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

2009

522092

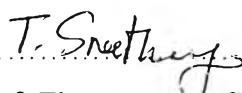
**Thesis Title:** Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution  
Using Mesoporous-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanocrystal Photocatalyst  
**By:** Patladda Wongkalasin  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong  
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

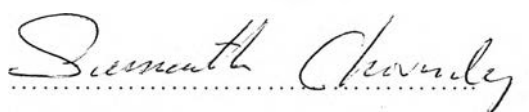
---

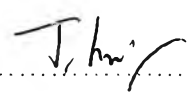
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

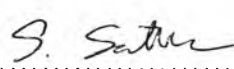
  
..... Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

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

  
.....  
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

  
.....  
(Dr. Singto Sakulkaemaruehai)

## ABSTRACT

5071019063: Petrochemical Technology Program

Patladda Wongkalasin: Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution Using Mesoporous-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanocrystal Photocatalyst.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej 65 pp.

Keywords: Mesoporous-Assembled Material/ Titania/ Photocatalysis/ Azo Dye/ Acid Yellow/ Acid Black/ Degradation

Azo compounds are an important class of synthetic dyes and are characterized by the presence of one or more azo groups ( $-N=N-$ ) linked between aromatic rings. The release of this coloring agent causes wastewater problems. Photocatalysis is an efficient technique for removing dye pollutants because of several advantages it has. In this work, several operational parameters affecting the photocatalytic degradation of mixtures of two azo dyes—Acid Yellow 23 (AY) with 1 azo group and Acid Black 1 (AB) with 2 azo groups—including types of dye, initial dye concentration, photocatalyst dosage, dissolved oxygen level, initial solution pH, and water hardness concentration, were investigated by using a mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub> nanocrystal photocatalyst. The experimental results showed that for the mixture of AY and AB, the  $\lambda_{\max}$  values of both dyes from UV-Visible spectroscopy did not change upon their mixing at different irradiation times during the course of photocatalytic degradation. At AY and AB concentrations of 2.5 and 5 mg/l, the optimum conditions were a photocatalyst dosage of 10 g/l, a dissolved oxygen level of 37.7 mg/l, and an initial solution pH of 4.5, providing the highest degradation efficiency of azo dyes. Moreover, even though water hardness negatively affected the degradation efficiency, the pH adjustment could be used to enhance the degradation of dyes present in hard solution.

## บทคัดย่อ

ภัทร์ลัดดา วงศ์กาฬสินธุ์ : การสลายตัวของสีย้อมประเภทเอโซในสารละลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมไททาเนียที่มีโครงสร้างในลักษณะนาโนและมีรูพรุนในระดับเมโซพอร์ (Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution Using Mesoporous-Assembled  $\text{TiO}_2$  Nanocrystal Photocatalyst) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ชรรมนัญ ศรีทะวงศ์, และ รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช 65 หน้า

สีย้อมประเภทเอโซเป็นสารที่สำคัญในกลุ่มสีสังเคราะห์โดยสามารถจำแนกได้จากการปรากฏของกลุ่มเอโซ ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) ตั้งแต่หนึ่งกลุ่มหรือมากกว่าหนึ่งกลุ่มต่อกับวงสารอะโรเมติกส์ การปล่อยสีย้อมเหล่านี้สู่สภาวะแวดล้อมทำให้เกิดปัญหามลพิษในน้ำเสีย ปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่สามารถใช้ในการกำจัดมลพิษจากสีย้อมเนื่องจากมีข้อดีมากมาย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาตัวแปรต่างๆในการทำงานของระบบที่มีผลกระทบต่ออัตราการสลายตัวของสีย้อมผสม 2 ชนิด ได้แก่ เอซิดเฮลโล่ (สีย้อมชนิดโมโนเอโซ) และเอซิดแบล็ค (สีย้อมชนิดไดเอโซ) ได้แก่ ชนิดของสีย้อม, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม, ระดับการละลายของก๊าซออกซิเจนในสารละลาย, ค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลาย, และ ความเข้มข้นของความกระด้างในสารละลาย โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่มีโครงสร้างในลักษณะนาโนและมีรูพรุนในระดับเมโซพอร์ จากผลการทดลองพบว่าสำหรับสารละลายผสมระหว่างเอซิดเฮลโล่และเอซิดแบล็ค ค่าความยาวคลื่นสูงสุดจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy ของแต่ละสีไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการผสมกันที่ระยะเวลาการให้แสงต่างกันในช่วงกระบวนการสลายตัวของสี และจากการทดลองที่ความเข้มข้นของสารละลายผสมระหว่างเอซิดเฮลโล่ 2.5 มิลลิกรัมต่อลิตรและเอซิดแบล็ค 5 มิลลิกรัมต่อลิตรพบว่ามีค่าสถานะที่เหมาะสมสำหรับการทำงานของระบบได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม 10 กรัมต่อลิตร, ระดับการละลายของก๊าซออกซิเจนในสารละลาย 37.7 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของสารละลาย 4.5 โดยแสดงประสิทธิภาพการสลายตัวของสีสูงที่สุด นอกจากนี้ ถึงแม้ว่าสารละลายที่มีความกระด้างจะส่งผลเสียต่อประสิทธิภาพการสลายตัวของสี การปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายตัวของสีในสารละลายที่มีความกระด้างได้

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was supported by the Asahi Glass Foundation, Japan; the Sustainable Petroleum and Petrochemicals Research Unit, Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Thailand; and the Applied Surfactants for Separation and Pollution Control Research Unit under the Ratchadapisek Somphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, Thailand.

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

She would like to express special thanks to Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Singto Sakulphaemaruethai 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

	<b>PAGE</b>
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
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>4</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
3.1 Materials	22
3.2 Equipment	22
3.3 Methodology	23
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>29</b>
4.1 Photocatalyst Characterizations	29
4.1.1 N <sub>2</sub> Adsorption-Desorption	29
4.1.2 X-ray Diffraction Analysis	31
4.1.3 UV-Visible Spectroscopy	32
4.1.4 TEM Analysis	33
4.1.5 Point of Zero Charge (PZC)	34
4.2 Photocatalytic AY and AB Degradation Results	49
4.2.1 UV-Visible Spectroscopy	35
4.2.2 Effect of Initial Dye	36

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.2.3 Effect of Photocatalyst Dosage	39
4.2.4 Effect of Dissolved Oxygen	41
4.2.5 Effect of Initial Solution pH	44
4.2.6 Effect of Water Hardness	46
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>50</b>
5.1 Conclusions	50
5.2 Recommendations	50
<b>REFERENCES</b>	<b>51</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>56</b>
<b>Appendix A</b> Examples of Time Dependence of UV-Visible Absorption Spectra of Azo Dye Solutions	<b>56</b>
<b>Appendix B</b> Experimental Data of Degradation Efficiency for Azo Dyes under Various Operating Conditions	<b>58</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>65</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
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	19
4.1	Various conditions of initial dye concentration of AY and AB used for photocatalytic activity testing	36



**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	The structure of band gap energy.	6
2.2	Crystal structures of (a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite.	8
3.1	Synthesis procedure for mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst.	24
3.2	UV light irradiation system for photocatalytic activity testing.	28
4.1	(a) N <sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms and (b) pore size distribution of the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C.	30
4.2	XRD pattern of the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C.	31
4.3	UV-Visible spectrum of the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst calcined at 500°C.	32
4.4	TEM images of the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C: (a) low magnification and (b) high magnification.	33
4.5	Correlation between initial pH and final pH at equilibrium of the aqueous solution suspended with the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C.	34
4.6	UV-Visible spectra of AY and AB measured separately.	35
4.7	UV-Visible spectra of a mixture of AY and AB as a function of irradiation time during their photocatalytic degradation using the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst.	36

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.8 Effect of initial dye concentration on degradation rate constant for (a) constant AY concentrations at 2.5, 5, and 10 mg/l and various AB concentrations (b) constant AB concentrations at 2.5, 5, and 10 mg/l and various AY concentrations using the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst (photocatalyst dosage = 5 g/l, reaction volume = 80 ml, irradiation time = 2 h).	38
4.9 Effect of photocatalyst dosage on degradation efficiency for (a) mixture of AY 5 mg/l and AB 2.5 mg/l and (b) mixture of AY 2.5 mg/l and AB 5 mg/l using the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst (reaction volume = 80 ml, irradiation time = 90 min).	40
4.10 Effect of dissolved oxygen on degradation efficiency for (a) mixture of AY 5 mg/l and AB 2.5 mg/l and (b) mixture of AY 2.5 mg/l and AB 5 mg/l using the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst (photocatalyst dosage = 10 g/l, reaction volume = 80 ml, irradiation time = 90 min).	43
4.11 Effect of initial solution pH on degradation efficiency for (a) mixture of AY 5 mg/l and AB 2.5 mg/l and (b) mixture of AY 2.5 mg/l and AB 5 mg/l using the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst (photocatalyst dosage = 10 g/l, reaction volume = 80 ml, irradiation time = 60 min).	45

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.12 Effect of hardness type and concentration on degradation efficiency for (a) mixture of AY 5 mg/l and AB 2.5 mg/l and (b) mixture of AY 2.5 mg/l and AB 5 mg/l using the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst (photocatalyst dosage = 10 g/l, reaction volume = 80 ml, irradiation time = 60 min, initial solution pH = 4.5).	48
4.13 Effect of initial solution pH on degradation efficiency in the presence of hardness for (a) mixture of AY 5 mg/l and AB 2.5 mg/l and (b) mixture of AY 2.5 mg/l and AB 5 mg/l using the synthesized mesoporous-assembled TiO <sub>2</sub> photocatalyst (photocatalyst dosage = 10 g/l, reaction volume = 80 ml, irradiation time = 60 min, total hardness concentration = 500 mg/l).	49