

**PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF REACTIVE BLACK 5 DYES  
USING Ti-MCM-41 AND Mo-MCM-41 CATALYSTS**

Kansiri Pakkethati

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

2006

ISBN 974-9937-90-2

**Thesis Title:** Photocatalytic Oxidation of Reactive Black 5 Dyes Using  
Ti-MCM-41 and Mo-MCM-41 Catalysts  
**By:** Kansiri Pakkethati  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Prof. Erdogan Gulari

---

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

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

**Thesis Committee:**

*Sujitra Wongkasemjit*  
.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

*Erdogan Gulari*  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari)

*Manit Nithitanakul*  
.....  
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

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

**ABSTRACT**

4772007063: Polymer Science Program

Kansiri Pakkethati: Photocatalytic Oxidation of Reactive Black 5  
Dyes Using Ti-MCM-41 and Mo-MCM-41 Catalysts

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and  
Prof. Erdogan Gulari 37 pp. ISBN 974-9937-90-2

Keywords: Photocatalytic oxidation process / Ti-MCM-41/ Mo-MCM-41/  
Silatrane / Titanium glycolate / Molybdenum glycolate/ Sol-gel  
process/ Reactive black 5 dyes

Degradation of Reactive Black 5 (RB5), a well-known non-biodegradable diazo dye, has been studied using the photocatalytic oxidation process. The influence of variables is found to be pH and concentration of  $H_2O_2$ . The highest efficiency of the reaction without a catalyst is carried out at pH 3 with 30 mmol of  $H_2O_2$ . With either Ti-MCM-41 or Mo-MCM-41 catalyst, higher degradation efficiency, however, occurs. Ti is incorporated in hexagonal mesoporous silica to form Ti-MCM-41 via the sol-gel process using silatrane and titanium glycolate precursors while dispersion of Mo using molybdenum glycolate precursor onto MCM-41 is prepared by wet-impregnation. The highest efficiency depends on the amount of titanium and molybdenum. The synthesized Mo-MCM-41 catalyzes the photocatalytic oxidation of RB5 dyes better than the synthesized Ti-MCM-41 catalyst, as indicated in the TOC results, comparing the reactions without and with either 5%Ti-MCM-41 or 5%Mo-MCM-41.

## บทคัดย่อ

นางสาวกานต์สิริ ปักเศรษฐี : การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกออกซิเดชันของสีย้อมผ้ารีแอกทีฟแบลคไฟว์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมและโมลิบดีนัมในสารรองรับรูพรุนซิลิกาเอ็มซีเอ็ม-41 (Photocatalytic Oxidation of Reactive Black 5 Dyes by Ti-MCM-41 and Mo-MCM-41 Catalysts) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. อุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ศ. ดร. เออร์โดแกน กุลารี่ 37 หน้า ISBN 974-9937-90-2

การย่อยสลายสีย้อมผ้ารีแอกทีฟแบลคไฟว์ 5 (Reactive Black 5) ซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้ง่ายในธรรมชาติ โดยผ่านกระบวนการโฟโตแคตาไลติกออกซิเดชัน (Photocatalytic oxidation process) ปัจจัยที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือ สภาวะของกรด-เบส และ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากการทดลองพบว่า ที่สภาวะกรด-เบสเท่ากับ 3 และที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 30 มิลลิโมล เป็นสภาวะที่ให้ประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Ti-MCM-41 หรือ Mo-MCM-41 ประสิทธิภาพของการทำลายสีย้อมผ้ามีค่าสูงขึ้น ไททานเนียมหรือโมลิบดีนัมในโครงสร้างของสารมีรูพรุนชนิด MCM-41 สังเคราะห์จากสารตั้งต้นไซลาเทรน และไททานเนียมไกลโคเลต ผ่านกระบวนการโซล-เจล หรือไซลาเทรนและโมลิบดีนัมไกลโคเลต ผ่านกระบวนการอิมเพร็กเนชันตามลำดับ ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมผ้าขึ้นอยู่กับปริมาณของไททานเนียมหรือโมลิบดีนัมซึ่งพบว่า โมลิบดีนัมในโครงสร้างของสารมีรูพรุนชนิด MCM-41 ให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีกว่าไททานเนียมในโครงสร้างของสารมีรูพรุนชนิด MCM-41

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been successful without the assistance of the following fundings for financial supports.

- Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium)
- Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB) Fund
- Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University
- The Thailand Research Fund (TRF)
- The Development and Promotion of Science and Technology Talents project (DPST).

Finally, I would like to take this opportunity to thank my advisors, Ph.D. students, all my friends and staffs for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had enjoyable time working with all of them. The acknowledgments would not be complete without saying how much I appreciate the warm support I have received from my family. My thanks go to them for their love, care, support and understanding.

## 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	vii
List of Figures	viii
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERARURE SURVEY</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>7</b>
3.1 Materials	7
3.2 Equipment	7
3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)	7
3.2.2 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	7
3.2.3 X-ray Diffraction (XRD)	7
3.2.4 Diffused Reflectance UV-VIS Spectroscopy (DRUV)	8
3.2.5 Surface Area and Average Pore Size Analyzer	8
3.2.6 Total Organic Carbon (TOC) Analyzer	8
3.3 Methodology	9
3.3.1 Synthesis of Silatrane [Si(TEA) <sub>2</sub> ]	9
3.3.2 Synthesis of Titanium Glycolate	9
3.3.3 Synthesis of Molybdenum Glycolate	9

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3.4 Synthesis of Ti-MCM-41	10
3.3.5 Synthesis of Mo-MCM-41	10
3.3.6 Photocatalytic Oxidation Process	10
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>11</b>
4.1 Characterization of Precursors	11
4.1.1 Characterization of Silatrane Precursor	11
4.1.2 Characterization of Titanium Glycolate Precursor	13
4.1.3 Characterization of Molybdenum Glycolate Precursor	15
4.2 Characterization of Ti-MCM-4 and Mo-MCM-41 Catalysts	17
4.3 Photocatalytic Oxidation Process	21
4.3.1 Effects of pH and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> on the Photocatalytic Oxidation Process	21
4.3.2 Photocatalytic Oxidation Process of Ti-MCM-41 and Mo-MCM-41 Catalysts	24
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>30</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>31</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>36</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>37</b>

## LIST OF TABLE

TABLE	PAGE
4.1 The BET analysis of Ti-MCM-41 and Mo-MCM-41 synthesized at different Ti loadings and Mo dispersions	21



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.1 The structure of silatrane	11
4.2 TGA result of silatrane precursor	12
4.3 FTIR result of silatrane precursor	12
4.4 TGA result of titanium glycolate precursor	14
4.5 FTIR result of titanium glycolate precursor	14
4.6 The structure of molybdenum glycolate precursor	15
4.7 TGA result of molybdenum glycolate precursor	16
4.8 FTIR result of molybdenum glycolate precursor	16
4.9 DRUV results of various Ti-MCM-41 catalysts	19
4.10 DRUV results of various Mo-MCM-41 catalysts	19
4.11 XRD results of various Ti-MCM-41 catalysts	20
4.12 XRD results of Mo-MCM-41 catalysts	20
4.13 TOC results of various pH (3, 5, 7 and 9)	22
4.14 UV-Vis results of various pH (3, 5, 7 and 9)	23
4.15 TOC results of various concentration of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mmol, 20 mmol and 30 mmol)	23
4.16 UV-Vis results of various concentration of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mmol, 20 mmol and 30 mmol)	24
4.17 TOC results of photocatalytic oxidation process by various amount of Ti loaded on MCM-41 (1%, 2%, 3%, 4% and 5%)	26
4.18 UV-Vis results of photocatalytic oxidation process by various amount of Ti loaded on MCM-41 (1%, 2%, 3%, 4% and 5%)	27
4.19 UV-Vis spectra of photocatalytic oxidation process by 5%Ti-MCM-41	27

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.20 TOC results of photocatalytic oxidation process by various amount of Mo loaded on MCM-41 (1%, 2%, 3%, 4% and 5%)	28
4.21 UV-Vis results of photocatalytic oxidation process by various amount of Mo loaded on MCM-41 (1%, 2%, 3%, 4% and 5%)	28
4.22 UV-Vis spectra of photocatalytic oxidation process by 5%Mo-MCM-41	29
4.23 TOC results of photocatalytic oxidation process by without catalyst, 5%Ti-MCM-41 and 5%Mo-MCM-41	29