



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการคุณลักษณะของเคลียร์ธรรมชาติในไทยที่มีไอร้อน
เป็นองค์ประกอบและการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน
ชนิดวิวิธพันธ์ในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์

โดย
อาทิตย์ อัสวสุชี

มิถุนายน 2557

สัญญาเลขที่ MRG5580065

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการคุณลักษณะของเคลียร์ธรรมชาติในไทยที่มีไอร์ออน
เป็นองค์ประกอบและการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน
ชนิดวิวิธพันธุ์ในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์

อาทิตย์ อัสวสุชี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5580065
ชื่อโครงการ : คุณสมบัติของเคลย์ธรรมชาติในไทยที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบ
และการทำงานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตันชนิดวิวิธพันธ์
ในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์
ชื่อนักวิจัย : นายอาทิตย์ อัสวสุชี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน
E-mail Address : ausavasukhi@gmail.com
ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

ในการศึกษานี้เคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบถูกเตรียมขึ้นด้วยกระบวนการทางความร้อนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดสีของสารละลายเมทิลออเรนจ์ ซึ่งใช้เป็นแบบจำลองของสีย้อมชนิดเอโซ เคลย์จากธรรมชาตินี้ประกอบด้วยแมกนีไทต์ และมอนต์มอริลไลไนต์ ภายใต้การปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะเปลี่ยนเป็นเฮมาไทต์และอิลไลต์ โดยเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบที่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน สันนิษฐานว่าสปีชีส์ของไอร์ออนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 500 องศาเซลเซียสและเร่งการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นสารออกซิแดนต์ที่ว่องไวบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และสารออกซิแดนต์นี้สามารถทำให้เมทิลออเรนจ์เกิดการสลายตัวผ่านกลไกที่พื้นผิว ในขณะที่เคลย์ที่ได้รับการปรับสภาพที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า การเกิดขึ้นของสปีชีส์ของไอร์ออนที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปีนเรโซแนนซ์ เทคนิคอลตราไวโอเลต วิซิเบิลสเปกโทรสโคปีชนิดดิฟฟิวซีรีเฟลคแตนซ์ และเทคนิคฟูเรียรทรานซ์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบที่ได้รับการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสี 88 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 120 นาที ซึ่งให้เห็นว่าการเกิดไฮดรอกซิลเลชันที่อุณหภูมิสูงจะมีส่วนช่วยให้เกิดการเปลี่ยนเฟส และการเกิดขึ้นของสปีชีส์ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเฟนตันออกซิเดชัน

คำหลัก : การปรับสภาพทางความร้อน, เคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบ,
เฟนตันออกซิเดชัน, การกำจัดสี, เมทิลออเรนจ์

Abstract

Project Code : MRG5580065
Project Title : Characterization of iron containing Thai natural clay and its application as heterogeneous Fenton catalyst in the decolourization of methyl orange
Investigator : Mr. Artit Ausavasukhi
Rajamangala University of Technology Isan
E-mail Address : ausavasukhi@gmail.com
Project Period : 2 years

In this study, iron containing clay prepared by thermal treatment was used as Fenton-like catalyst for the decolourization of methyl orange (MO) aqueous solution, a model compound representing an azo dye. The parent catalyst is a composite material, naturally contained crystalline magnetite (Fe_3O_4) and montmorillonite. Under thermal treatment $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$, the catalyst was completely transformed into hematite (Fe_2O_3) and illite. The iron containing clay treated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Clay-500) was found to be the most active catalyst for oxidation. It was proposed that the active iron species formed by high thermal treatment ($\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$) initiated the H_2O_2 decomposition leading to the formation of the active oxidant on the surface of catalyst. Such active species can promote oxidation of MO based on surface reaction. While the iron containing clay treated at lower temperature ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) provided the lower activity. Moreover, the formation of the iron active species were evidenced by electron spin resonance (ESR), diffused reflectance-ultraviolet visible spectroscopy (DR-UV), and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Approximately 88 % decolourization efficiency was achieved within 120 minutes when using the Clay-500. The high-temperature dehydroxylation may well be responsible for both phase transformation and generation of active species promoting Fenton oxidation.

Keywords : Thermal treatment, Iron containing clay, Fenton oxidation, Decolourization, Methyl orange

1. บทนำ

ปัจจุบันกระบวนการออกซิเดชันเพื่อใช้ในการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรม เพื่อสลายสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ยากกำลังได้รับความสนใจในการศึกษา โดยเฉพาะอย่างยิ่งกระบวนการเฟนตันออกซิเดชัน (Fenton oxidation) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการต่ำ และมีความสะดวกในการดำเนินการ กระบวนการเฟนตันออกซิเดชันเป็นกระบวนการที่ใช้สารละลายไอร์ออน(II) (Fe^{2+}) ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เพื่อเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($\cdot\text{OH}$) ซึ่งเป็นสารที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูง จึงสามารถใช้กำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ยาก อย่างไรก็ตามการใช้สารละลายไอร์ออน(II) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) มีข้อจำกัดเนื่องจากการแยกสารละลายไอร์ออน(II) ออกจากน้ำเสียกระทำได้ยาก หรือในบางกรณีสารที่ต้องการกำจัดสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายไอร์ออน(II) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเสถียรภาพสูง ทำให้ไม่สามารถกำจัดมลพิษนั้นได้ เพื่อเป็นการแก้ปัญหานี้จึงมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เช่น การใช้ไอร์ออนออกไซด์บนซิลิกา ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$) หรือไอร์ออนออกไซด์บนซีโอไลต์ ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Zeolite}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีราคาแพง

จากการศึกษางานวิจัยในเบื้องต้นพบว่าเคลย์ (Clay) ซึ่งเป็นตะกอนของแร่ที่ทับถมโดยธรรมชาติ และสามารถพบได้ในหลายจังหวัดของประเทศไทย เช่น ลพบุรี สระบุรี นครราชสีมา มีสารประกอบไอร์ออนเป็นองค์ประกอบอยู่ในเคลย์ด้วยซึ่งอาจอยู่ในรูปของไอออนที่แลกเปลี่ยนประจุ (Exchangeable ion) หรือแร่ไอร์ออนออกไซด์ (Iron oxide) ทำให้เคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบนี้มีศักยภาพที่จะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ในระบบเฟนตัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากธรรมชาติ หาได้ง่าย ราคาไม่แพง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะได้ตรวจสอบสมบัติของเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบ และทดสอบสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาเฟนตันโดยใช้เมทิลออเรนจ์เป็นแบบจำลองของสีย้อมในการศึกษา โดยศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเฟนตันออกซิเดชัน เช่น ค่าพีเอช ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ และทำการศึกษานำตัวเร่งปฏิกิริยานี้กลับมาใช้ใหม่ มากไปกว่านั้นยังศึกษาการปรับปรุงเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบโดยวิธีการทางความร้อน และทดสอบสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับปรุงสมบัตินี้

2. วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อเข้าใจคุณลักษณะและสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบ
- 2) เพื่อเข้าใจถึงผลของการปรับปรุงเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบด้วยกระบวนการทางความร้อน
- 3) เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์

3. วิธีทดลอง

3.1 การตรวจสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบ

ตรวจสอบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction; XRD), ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy; XRF), ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA), ศึกษาการสั่นของพันธะ และการดูดกลืนรังสีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และอุลตราไวโอเลต วิชีเบิลสเปกโทรสโคปีชนิดดิฟฟิวซ์รีเฟลคแตนซ์ (Diffused reflectance-ultraviolet spectroscopy; DR-UV) และศึกษาสปีชีส์ของไอร์รอนด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron spin resonance; ESR)

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคลย์ที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีการทางความร้อน โดยการเผาที่อุณหภูมิ 100, 300, 500 และ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะใช้สัญลักษณ์ Clay-อุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพ เช่น Clay-500 หมายถึง เคลย์ที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบที่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

3.3 การศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์

การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ดำเนินการในถังปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ด้วยสภาวะดังนี้ พีเอช 3.0-7.0, ปริมาตรของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.1-0.6 มิลลิลิตร, เวลาในการทำปฏิกิริยา 7-120 นาที, ปริมาตรของสารละลายเมทิลออเรนจ์ 50-500 มิลลิลิตร และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 25-50 องศาเซลเซียส โดยแต่ละการทดลองใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลออเรนจ์ 60 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัมต่อลิตร การลดลงของสีของสารละลายเมทิลออเรนจ์จะตรวจสอบด้วยเทคนิคอุลตราไวโอเลต วิชีเบิลสเปกโทรสโคปี และศึกษาความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

4. ผลการทดลองและอภิปราย

4.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเคลย์ที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบ

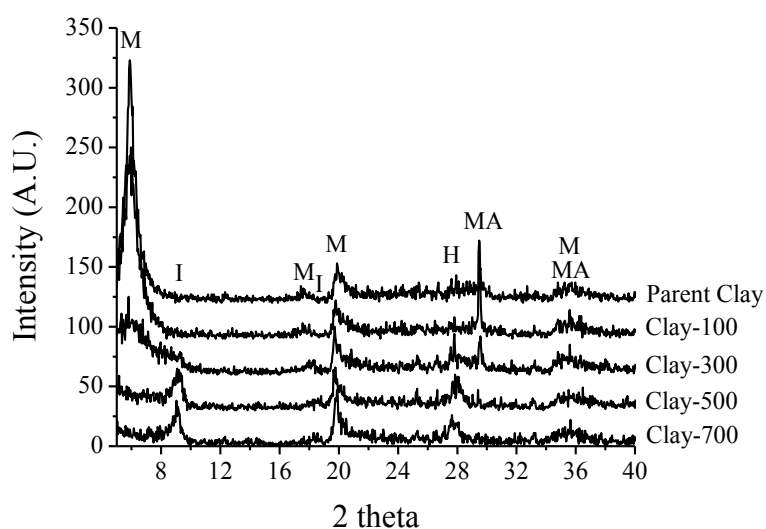
จากการวิเคราะห์ปริมาณของไอร์รอนที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อน และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณของไอร้อนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาณของไอร้อน (% โดยน้ำหนัก)
Clay-100	85	5.4
Clay-300	84	5.3
Clay-500	72	5.1
Clay-700	43	5.1

จากตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของไอร้อนประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีศักยภาพในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตันออกซิเดชันชนิดวิวิธพันธุ์สำหรับการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสจะมีพื้นที่ผิว 85 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อได้รับการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีพื้นที่ผิวลดลงโดยเฉพาะในกรณีของ Clay-700 ซึ่งผ่านการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

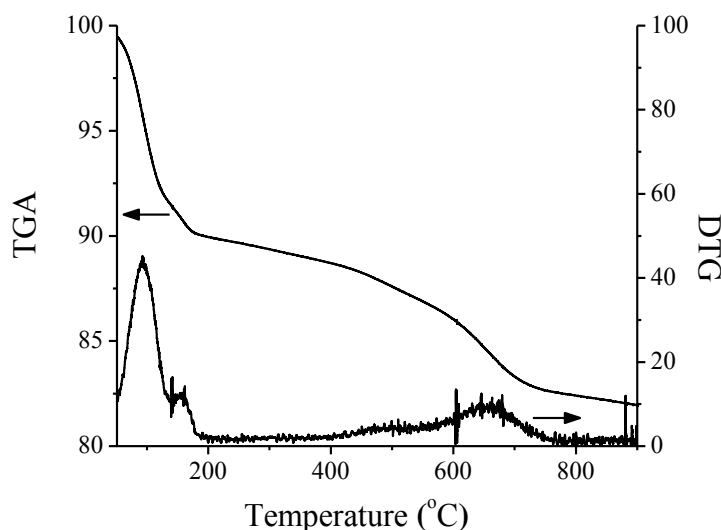
เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อนไปวิเคราะห์หาโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อน (M = Montmorillonite, I = Illite, H = Hematite, MA = Magnetite)

จากรูปที่ 4.1 พบว่าเคลย์ที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบที่ยังไม่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อน (Parent clay) จะให้พีคของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 5.9, 17.6, 19.9 และ 35.6 องศาซึ่งแสดงเฟสของเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ [1] ในขณะที่พีคของการเลี้ยวเบนที่ 29.5 และ 35.6 องศาแสดงเฟสของแมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4 หรือ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) [2] โดยไอร์รอนที่เป็นองค์ประกอบในเคลย์นี้อาจอยู่ในรูปไอร์รอนออกไซด์ซึ่งกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของเคลย์มอนต์มอริลโลไนต์ และ/หรือเป็นไอร์รอนสำหรับดูลประจุซึ่งอยู่ในชั้นของเคลย์

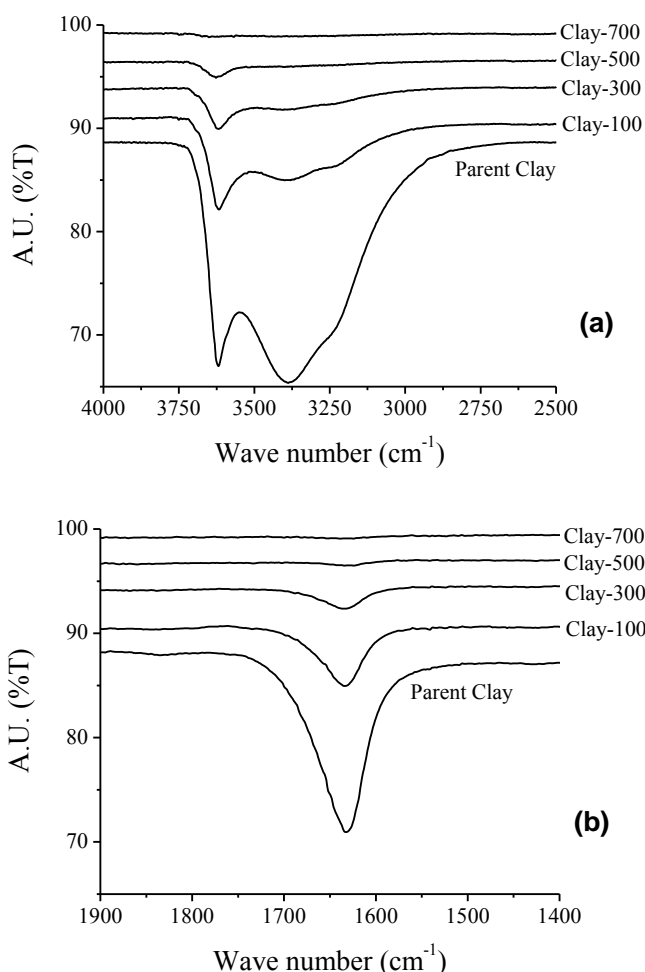
ภายหลังการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียสพบว่าพีคของการเลี้ยวเบนจะเกิดการเลื่อนโดยปรากฏพีคของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 9.1 และ 18.3 องศาซึ่งแสดงการเกิดของฮิลไลต์ [3] และพีคของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 27.8 องศาซึ่งแสดงการเกิดขึ้นของเฮมาไทต์ (Hematite; Fe_2O_3) [4] จากผลการทดลองทำให้สรุปได้ว่าการปรับสภาพเคลย์ที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบที่อุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส จะทำให้มอนต์มอริลโลไนต์เปลี่ยนเป็นฮิลไลต์ และแมกนีไทต์เปลี่ยนเป็นเฮมาไทต์ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการสลายตัวด้วยความร้อนของเคลย์ที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบโดยการคายซับของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว และปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชัน (Dehydroxylation) ดังจะสังเกตได้จากผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคการสลายตัวด้วยความร้อน (รูปที่ 4.2) และการศึกษาการสันของพันธะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (รูปที่ 4.3)



รูปที่ 4.2 เทอร์โมแกรมของเคลย์ที่มีไอร์รอนเป็นองค์ประกอบ

จากรูปที่ 4.2 จะพบพีคของการสูญเสียน้ำหนักในช่วง 60-180 องศาเซลเซียสซึ่งแสดงการคายซับ (Desorption) ของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว [5] ในขณะที่พีคของการสูญเสียน้ำหนัก

ในช่วง 450-700 องศาเซลเซียสจะเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรอกซิเลชันที่พื้นผิวของเคลย์ที่มีไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบ [5]

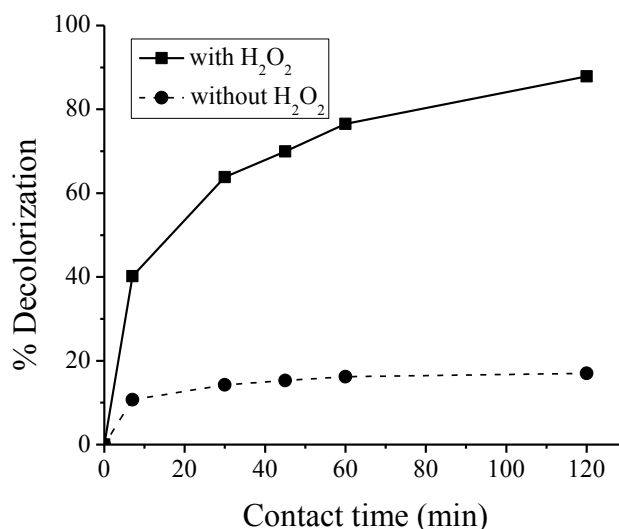


รูปที่ 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของเคลย์ที่มีไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบที่ได้รับ
การปรับสภาพทางความร้อน

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.3 ให้ผลที่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีซึ่งแสดงการลดลงของพันธะออกซิเจน-ไฮโดรเจน (O-H) ที่เลขคลื่น 3600-3200 เซนติเมตร⁻¹ (รูปที่ 4.3a) และ 1700-1550 เซนติเมตร⁻¹ (รูปที่ 4.3b) จากผลการทดลองทำให้สรุปได้ว่าเคลย์ที่มีไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบที่ผ่านการปรับสภาพทางความร้อนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรอกซิเลชันที่อุณหภูมิสูง

4.2 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์

การศึกษาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 60 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้ Clay-500 ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.4



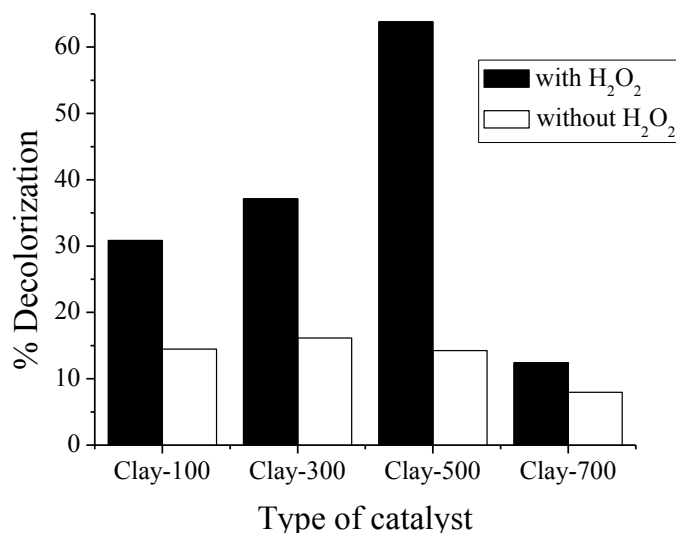
รูปที่ 4.4 ผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเวลาต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์

สภาวะการทดลอง: ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลออเรนจ์เริ่มต้น = 60 มิลลิกรัมต่อลิตร, Clay-500 = 50 มิลลิกรัม, ปริมาตรของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ = 0.5 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ = 50 องศาเซลเซียส, พีเอช = 3, ปริมาตรของสารละลายเมทิลออเรนจ์ = 250 มิลลิลิตร

ในกรณีที่ไม่มี การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ประสิทธิภาพการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทดสอบการกำจัดสีเพิ่มขึ้น และจะเริ่มคงที่ที่เวลา 60 นาที เมื่อพิจารณาจากผลการดูดซับพบว่าเป็นแบบอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order kinetic model) [6] ซึ่งมีค่าความจุของการดูดซับที่สภาวะสมดุล (Equilibrium adsorption capacity; q_e) เท่ากับ 51.81 มิลลิกรัมต่อกรัม แต่ในกรณีที่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์จะมีค่าสูงกว่ามาก และที่เวลาของการทดสอบการกำจัดสีที่ 120 นาทีจะทำให้ค่าการกำจัดประมาณ 264 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีค่าสูงกว่าประมาณ 5 เท่าเมื่อเทียบกับในกรณีที่ไม่มี การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าภายใต้สภาวะที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไฮดรอนที่เป็นองค์ประกอบในเคลย์สามารถเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นสารออกซิแดนต์ที่พื้นผิว และสารออกซิแดนต์นี้สามารถกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ในกรณีที่ไม่มี การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์การกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์เกิดขึ้นเนื่องจากกลไกการดูดซับแต่เพียงอย่างเดียวทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีที่ต่ำกว่า ส่วนในกรณีที่ไม่มี การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีการเติม

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่เท่ากันพบว่าให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์เพียง 5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิแดนต์ที่มีประสิทธิภาพต่ำเมื่อเทียบกับในกรณีที่เกิดตัวออกซิแดนต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไฮร์ออนเป็นองค์ประกอบ

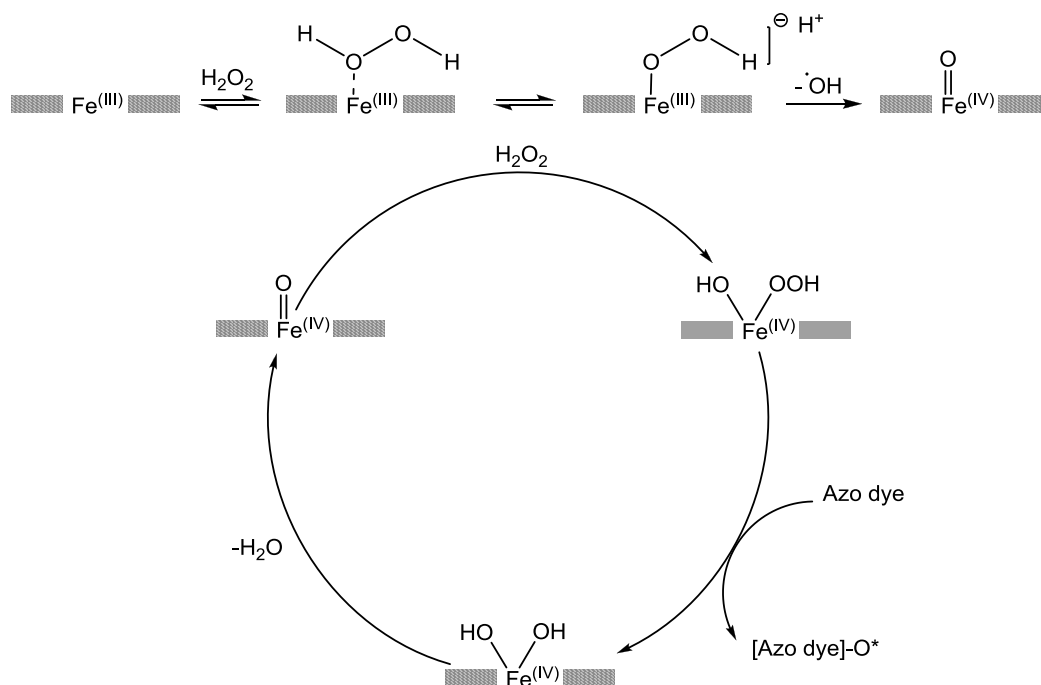
เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์โดยใช้เซลล์ที่มีไฮร์ออนเป็นองค์ประกอบที่ได้รับการปรับสภาพที่อุณหภูมิต่างๆ ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

สภาวะการทดลอง: ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลออเรนจ์เริ่มต้น = 60 มิลลิกรัมต่อลิตร, ตัวเร่งปฏิกิริยา = 50 มิลลิกรัม, ปริมาตรของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ = 0.5 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ = 50 องศาเซลเซียส, พีเอช = 3, ปริมาตรของสารละลายเมทิลออเรนจ์ = 250 มิลลิลิตร, เวลาในการทดสอบการกำจัดสี = 30 นาที

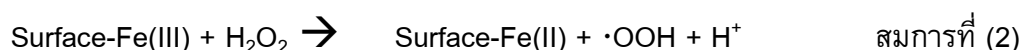
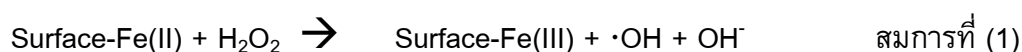
จากผลการทดลองในรูปที่ 4.5 ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับรูปที่ 4.4 ซึ่งการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเซลล์ที่มีไฮร์ออนเป็นองค์ประกอบให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์สูงกว่าในกรณีที่ไม่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อพิจารณาถึงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาพบว่า Clay-500 ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ สันนิษฐานว่าไฮร์ออนซึ่งเกิดขึ้นในขณะที่ได้รับการปรับสภาพทางความร้อนที่ 500 องศาเซลเซียสมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีสูง ซึ่งคาดว่าไฮร์ออนสปีชีส์นี้จะเกิดขึ้นจากไฮร์ออน(III) ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กลายเป็นไฮร์ออน(IV) ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันสูง (Surface-Fe(IV)=O) ดังแผนภาพที่ 1



แผนภาพที่ 1 กลไกการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลและกลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสี

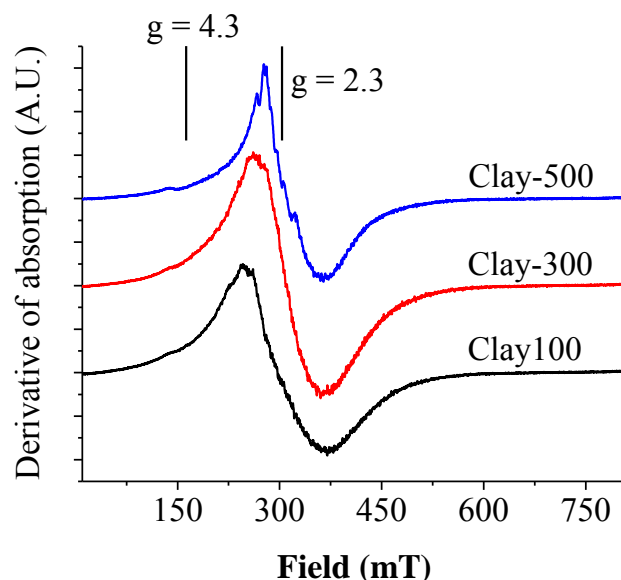
ในกรณีของ Clay-700 แม้ว่าจะมีการปรับปรุงสภาพทางความร้อนสูง แต่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากการลดลงของพื้นที่ผิว (ตารางที่ 4.1) เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิลเลชันที่เพิ่มขึ้นในขณะที่ได้รับการปรับปรุงสภาพ

ความแตกต่างของประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของ Clay-100, Clay-300 และ Clay-500 นี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของกลไกในการเร่งปฏิกิริยา ในกรณีของ Clay-100 และ Clay-300 กลไกการเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นเนื่องจากไฮดรอกซิล (II) ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical; $\cdot\text{OH}$) (สมการที่ (1)) และไฮดรอกซิล (III) ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ย้อนกลับเป็นไฮดรอกซิล (II) (สมการที่ (2)) [7]



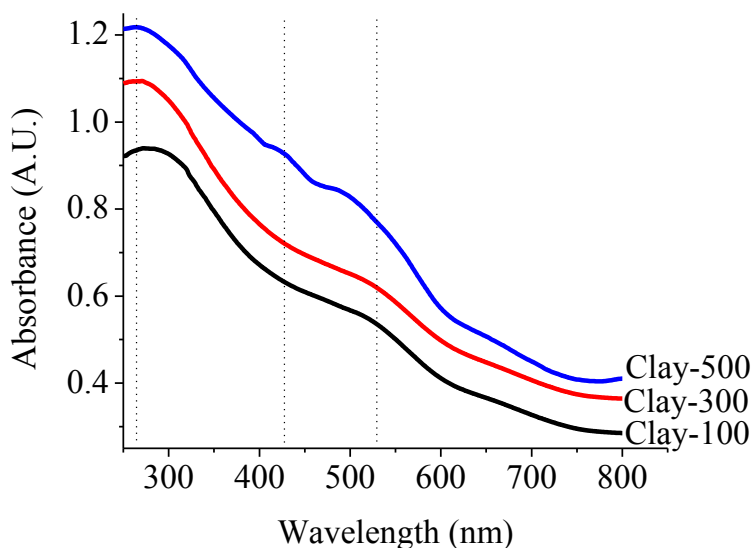
โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามสมการที่ (2) เกิดขึ้นได้ยาก [8-10] เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์เมื่อใช้ Clay-100 และ Clay-300 มีค่าต่ำ

การเกิดขึ้นของไฮดรอกซิลเรดิคัลที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ที่เกิดขึ้นเมื่อเคลือบที่มีไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบได้รับการปรับปรุงสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (รูปที่ 4.6) และเทคนิคอุลตราไวโอเลต วิชิเบิลสเปกโทรสโคปีชนิดดิฟฟิวซีรีเฟลคแตนซ์ (รูปที่ 4.7)



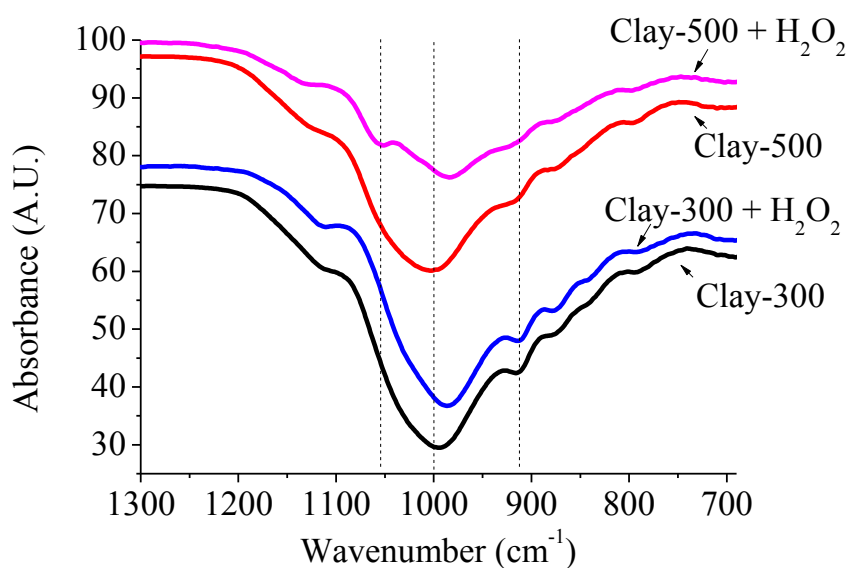
รูปที่ 4.6 สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 4.6 แสดงฟีกเอกลักษณ์ของไอร์ออน(III) ของเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งให้สัญญาณที่ 4.3 และ 2.3 ซึ่งสัญญาณที่ 4.3 แสดงไอโซเลตไอร์ออน(III) (Isolated Fe(III)) [11-12] ในโครงสร้างเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) หรือออกตะฮีดรอล (Octahedral) โดยในกรณีนี้คือไอร์ออนที่อยู่ระหว่างชั้นของเคลย์ ซึ่งไอร์ออนที่เป็นสปีชีส์ที่ว่องไวไม่น่าจะเกิดขึ้นจากไอร์ออนในส่วนนี้เนื่องจากให้สัญญาณที่มีค่าต่ำ ส่วนสัญญาณที่ 2.3 จะแสดงคลัสเตอร์ของไอร์ออน (Clusters of iron) [11-12] ที่ปรากฏในตัวอย่าง ในกรณีของ Clay-500 จะปรากฏสัญญาณของไอร์ออน(III) ที่มีลักษณะแตกต่างไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ อีกด้วยคาดว่าเป็นไอร์ออน(III) ออกไซด์ซึ่งอยู่ในสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกัน และไอร์ออน(III) นี้ น่าจะเป็นสปีชีส์ที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ โดยเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชันที่อุณหภูมิสูง สอดคล้องกับผลการทดลองที่พบในเทคนิคอุลตราไวโอเลต วิซิเบิลสเปกโทรสโคปี ชนิดดิฟฟิวซีรีเฟลคแตนซ์ (รูปที่ 4.7)



รูปที่ 4.7 สเปกตรากการดูดกลืนแสงอุลตราไวโอเลต และวิชิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

เคลย์ที่มีไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบจะปรากฏฟีกของการดูดกลืนที่สำคัญจำนวน 2 ฟีกที่ความยาวคลื่น 263 นาโนเมตรซึ่งแสดงไฮดรอกซิล(III) ในโครงสร้างออกตะฮีดรอล [13] และที่ความยาวคลื่น 525 นาโนเมตรซึ่งแสดงไฮดรอกซิล(III) ออกไซด์ซึ่งมีอนุภาคขนาดใหญ่ [14] ส่วนในกรณีของ Clay-500 จะปรากฏฟีกที่เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตรซึ่งแสดงไฮดรอกซิล(III) ซึ่งมีขนาดเล็ก [14] ซึ่งน่าจะเกิดขึ้นจากการปรับสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.8 อินฟราเรดสเปกตรากของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมและไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เพื่อเป็นการยืนยันการเกิดขึ้นของไฮดรอกซีออกไซด์ที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้น เนื่องจากการปรับสภาพด้วยความร้อน และเมื่อไฮดรอกซีออกไซด์นี้ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะได้สารออกซิแดนต์ที่ว่องไวต่อการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (แผนภาพที่ 4.1) จึงได้ทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบที่มีไฮดรอกซีออกไซด์ประกอบที่ ได้รับการปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกันและนำมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.8 ซึ่งพบแถบการสั่นที่ 1000 และ 916 cm^{-1} ซึ่งแสดงพันธะไฮดรอกซีออกไซด์-ไฮโดรเจน (Fe-O-H) ซึ่งเกิดการซ้อนทับ (Overlap) กับมอดมอร์ริสโนน [5] และอลูมิเนียม-ออกไซด์-ไฮโดรเจน ($\text{Al}_2\text{-O-H}$) ตามลำดับ [15] ในกรณีของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปทำปฏิกิริยากับ Clay-500 จะปรากฏพีคเพิ่มขึ้นที่เลขคลื่น 1050 cm^{-1} ซึ่งคาดว่าน่าจะเกี่ยวข้องกับการเกิดไฮดรอกซีออกไซด์ที่มีสถานะออกซิเดชันสูง (ดังแผนภาพที่ 4.1) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ที่สูงกว่าไฮดรอกซีออกไซด์ที่มีการปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า

เมื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ที่สภาวะต่างๆ พบว่าการใช้พีเอชเท่ากับ 3, ปริมาตรของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ จำนวน 0.5 มิลลิลิตร (ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.02 โมลต่อลิตร), ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลออเรนจ์ 60 มิลลิกรัมต่อลิตร, ปริมาตรของสารละลายเมทิลออเรนจ์ 250 มิลลิลิตร และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Clay-500 จำนวน 2 กรัมต่อลิตรที่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 50 องศาเซลเซียสให้ประสิทธิภาพการกำจัดสีถึง 88 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 120 นาที และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Clay-500 มาทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ 2 ครั้งโดยประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Badmaeva, S.V., Chuvilin, A.L., Burgina, E.B., Ayupov, A.B., Panchenko, V.N., Kulikova, A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (3-4), 243-248.
- [2] Kim, K.C., Kim, E.K., Lee, J.W., Maeng, S.L., Kim, Y.S., 2008. Synthesis and characterization of magnetite nanopowders. *Current Applied Physics* 8 (6), 758-760.
- [3] Garrels, R.M., 1984. Montmorillonite/illite stability diagrams. *Clays and Clay Minerals* 32 (3), 161-166.
- [4] Roberts, A.P., Liu, Q., Rowan, C.J., Chang, L., Carvallo, C., Torrent, J., Horng, C.S., 2006. Characterization of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite (FeOOH), greigite

- (Fe₃S₄) and pyrrhotite (Fe₇S₈) using first-order reversal curve (FORC) diagrams. *Journal of Geophysical Research* 111 (B12S35), 1-16.
- [5] Yuan, P., Bergaya, F.A., Taoa, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J., He, H., Chen, T., 2008. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (1-2), 142-149.
- [6] Ho, Y. S.; McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* 34 (3), 735-742.
- [7] Kwan, W.P., Voelker, B.M., 2003. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environmental Science and Technology* 37, 1150-1158.
- [8] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1949. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature* 163, 692-694.
- [9] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I: The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society* 47, 462-500.
- [10] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. The ferric ion reaction. *Transactions of the Faraday Society* 47, 591-616.
- [11] Kucherov, A., Shelef, M., 2000. Quantitative determination of isolated Fe³⁺ cations in FeHZSM-5 catalysts by ESR. *Journal of Catalysis* 195, 106-112.
- [12] Gue'lou, E., Barrault, J., Founier, J., Tatibouet, J.M., 2003. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Applied Catalysis B: Environmental* 44, 1-8.
- [13] Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.T., Chesalov, Y.A., Tsybulya, S.V., Panchenko, V.N., Dashinamzhilova, E.T., 2009. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 127-134.
- [14] Caudo, S., Centi, G., Genovese, C., Perathoner, S., 2007. Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 437-446.
- [15] Madejova J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31, 1-10.

6. สรุป และวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

6.1 สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบที่ได้รับการปรับปรุงสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์สูงกว่าเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบที่ได้รับการปรับปรุงสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า โดยคาดว่าไอร์ออนสปีชีส์ที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไวเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮดรอกซิเลชันในขณะที่ได้รับการปรับปรุงสภาพทางความร้อนเกิดเป็นไอร์ออน(III) ซึ่งไอร์ออนสปีชีส์นี้สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นสารออกซิแดนต์ที่ว่องไวที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และสารออกซิแดนต์นี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

6.2 วิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นจึงควรศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเคลย์ที่มีไอร์ออนเป็นองค์ประกอบนี้ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุตสาหกรรม เช่น การเปลี่ยนเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นบิวทิโรแลคโตน เป็นต้น

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
 - ตันฉบับบทความวิจัย (Manuscript) เรื่อง Influence of thermal treatment on the catalytic activity of iron-containing clay in methyl orange decolorization
 - Artit Ausavasukhi and Tawan Sooknoi, "Tunable activity of [Ga]HZSM-5 with H₂ treatment: Ethane dehydrogenation", Catal. Comm. 45 (2014) 63-68.
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - การบริการวิชาการแก่ชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอบักรังชัย จังหวัดนครราชสีมา
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
 - Artit Ausavasukhi, Janya Mordeewang, Sukanya Sae-ngoe, Tanyarat Pattanate, Tawan Sooknoi, "Characterization and catalytic application for methyl orange wet oxidation of iron-containing clay" The 7th Pure and Applied Chemistry International Conference 2013, 23-25 January 2013, The Tide Resort, Bangsaen Beach, Chon Buri, Thailand.

ภาคผนวก

Influence of thermal treatment on the catalytic activity of iron-containing clay in methyl orange decolorization

Artit Ausavasukhi^{1} and Tawan Sooknoi²*

¹ Program in Applied Chemistry, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

² Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

* *Corresponding authors*; Tel.: +668 9217 1381; Fax: +664 4233 072. E-mail address: ausavasukhi@gmail.com

ABSTRACT

In this study, iron-containing clay prepared by thermal treatment was used as Fenton-like catalyst for the decolorization of methyl orange (MO) aqueous solution, a model compound representing an azo dye. The parent catalyst is a composite material, naturally contained crystalline magnetite (Fe_3O_4) and montmorillonite. Under thermal treatment $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$, the catalyst was completely transformed into hematite (Fe_2O_3) and illite. The iron-containing clay treated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Clay-500) was found to be the most active catalyst for oxidation. It was proposed that the active iron species formed by high thermal treatment ($\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$) initiated the H_2O_2 decomposition leading to the formation of the active oxidant on the surface of catalyst. Such active species can promote oxidation of MO based on surface reaction. While the iron-containing clay treated at lower temperature ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) provided the lower activity. Moreover, the formation of the iron active species were evidenced by electron spin resonance

(ESR), diffused reflectance-ultraviolet visible spectroscopy (DR-UV), and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Approximately 88 % decolorization efficiency was achieved within 120 minutes when using the Clay-500. The high-temperature dehydroxylation may well be responsible for both phase transformation and generation of active species promoting Fenton oxidation.

Keywords: Thermal treatment, Iron-containing clay, Fenton oxidation, Decolorization, Methyl orange

1. Introduction

Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) is nowadays in focus of the wide range of effective methods for oxidation organic compounds to valuable product and treatment of industrial wastewater containing non-biodegradable organic pollutants. Many efforts have been made to develop new catalysts to oxidize organic substrates under mild conditions [1-6]. Iron is the element of choice which perform a number of chemically challenging oxidative processes. Although many researchers have intensively studied the Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) and Fenton-like ($\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$) reactions, the nature of both mechanisms and kinetics is still unclear [7-11]. However, the interconversion of Fe(III)/Fe(II) plays an important role in both the Fenton and Fenton-like reactions, and research on this interconversion is also crucial for understanding the mechanisms of these reactions [12]. The major drawback of the Fenton system was the accumulation of Fe(III) , which could further result in the decline of reaction rates. Some researchers introduced UV radiation [13] into Fenton system, which accelerated the interconversion of Fe(III)/Fe(II) and the oxidation reactivity. Others adopted electrochemistry [14] in Fenton system, but the optimum pH ranges were even narrower than

that in classical Fenton system. Some researchers added quinone [15] and humic acid [16] to Fenton system, which acted as catalyst to facilitate the transformation of Fe(III) to Fe(II).

In this research, heterogeneous Fenton systems using iron-containing clay catalysts have recently been developed by thermal treatment process. It was expected that the active iron species formed by thermal treatment can greatly accelerated the oxidation, which was due to the formation of active oxidant on the catalyst surface. Accordingly, we have undertaken a study of the Fenton-like processes by decolorization of methyl orange using iron-containing clay as catalyst. The iron-containing clay catalyst was characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric/differential thermogravimetric (TGA/DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electronspin resonance (ESR), and diffused reflectance-ultraviolet visible spectroscopy (DR-UV). The effects of thermal treatment of such iron-containing clay on its oxidation activity was studied in this work.

2. Experimental

2.1 Chemicals

All chemicals used here are of reagent grade and used without further purification. Methyl orange (MO) was purchased from Carlo Erba. Hydrogen peroxide (H_2O_2) (30 % w/v) was obtained from Merck. The pH of the solution was adjusted to a desired value using dilute solutions of H_2SO_4 or NaOH. The required concentration of the MO solution was made using deionized water. Iron-containing clay was obtained from the SCG Chemicals. The clay samples were calcined at 100-700 °C for 5 hours. Hereafter, the catalysts will be designated as Clay-100, Clay-300, Clay-500 and Clay-700 according to their thermal treatment.

2.2 Catalyst Characterization

X-ray fluorescence (XRF) was carried out for determining the elemental composition of the iron-containing clay. Powder X-ray diffraction (XRD) was employed for determining phase formation and crystallographic state ($\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)). For TGA/DTG, the sample (10-15 mg) was heated from 50 to 900 °C under a flow of N_2 with a heating rate of 10 °C/min. FTIR spectra were acquired in the transmission mode at room temperature over the wavenumber range of 4000-650 cm^{-1} . The UV-vis-diffuse reflectance spectra of the clay samples in the form of self-supporting pellets were recorded with BaSO_4 coated integration sphere. The ESR spectra was taken in the X-band at 20 °C and registered at microwave power 1 mW in the field range of 10-810 mT (one scan with a sweep time of 4 min).

2.3 Decolorization of methyl orange

The activity of this catalyst to decolorize MO was tested by varying other parameters such as solution pH in the range of 3.0-7.0, volume of H_2O_2 solution between 0.1-0.6 mL, reaction time between 7-120 minutes, volume of MO solution between 50-500 mL, and reaction temperature in the range of 25-50 °C. For each experiment, the concentration of MO and dosage of the catalyst were 60 mg/L and 1 g/L, respectively. The color removal of dye solutions analyzed by measuring the absorbance with UV-Vis spectrophotometer at $\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}$.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of iron-containing clay

Table 1 shows the approximate elemental composition of parent clay determined from XRF.

Table 1 Elemental composition using XRF (relative wt.%)

Elements	% Weight	Elemental oxide	% Weight
Si	56.68	SiO ₂	51.04
Al	9.67	Al ₂ O ₃	15.40
Fe	9.45	Fe ₃ O ₄	16.53
Ca	9.41	CaO	5.55
Mg	6.92	MgO	4.84
Na	1.91	Na ₂ O	2.18
Ti	3.74	TiO ₂	2.63
K	0.94	K ₂ O	0.95
Cu	0.41	CuO	0.22
Pd	0.41	PdO	0.20
P	0.13	PO ₄	0.17
Mn	0.19	MnO ₂	0.13
S	0.14	SO ₄	0.17

The formation of clay is a result of the weathering of magmatic and metamorphic rocks. Therefore, depending on the type of primary rocks and the conditions of processes, the clays with various mineralogical and elemental compositions are formed. The clays are highly dispersive aluminosilicates with the macrocomponents: SiO₂ and Al₂O₃ contain impurities such as Ca, Mg, Na, Ti, K, Cu, Pd, and Mn. Apparently, the parent clay possesses a relatively high wt.% of Fe (~ 9 %), which make it ideal as Fenton catalyst.

The XRD patterns of the parent and the thermally treated iron-containing clay are shown in [Fig. 1](#).

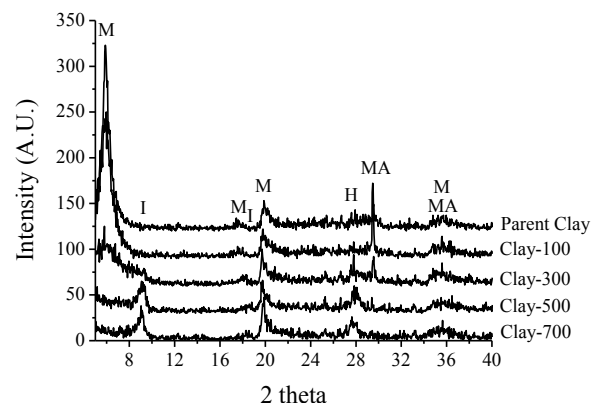


Fig. 1. XRD patterns of treated-clay (M = Montmorillonite, I = Illite, H = Hematite, MA = Magnetite).

The parent clay shows a strong diffraction peak at 5.9° , 17.6° , 19.9° and 35.6° corresponding to montmorillonite phase [17]. While, the diffraction peaks at 29.5° and 35.6° are assigned to the magnetite (Fe_3O_4 or $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) crystallite [18]. The peak intensity of Fe_3O_4 crystallite are accordingly low as some iron species may well be dispersed. The presence of iron species may include; (i) iron oxide species distributing onto the surface of montmorillonite and/or (ii) iron oxide species present in the intercalating layer.

After thermal treatment ($> 300^\circ\text{C}$), the treated-clay shows the shift peak at 5.9° to 9.1° and peak at 17.6° to 18.3° (lower d-spacing). This is presumably due to a removal of interlayer water molecules as evidenced by TGA/DTG (Fig. 2) and FTIR (Fig. 3). The peak at 9.1° and 18.3° indicates the formation of illite [19], as a result of thermal treatment. Moreover, the magnetite structure was altered after thermal treatment ($> 300^\circ\text{C}$) as a new peak at 27.8° was appeared indicating the formation of hematite (Fe_2O_3) [20]. However, no significant change of XRD pattern can be observed after treating at temperature greater than 500°C . The oxidation of iron(II) to iron(III) (particularly iron present in the intercalating layer) may lead to a change in the total layer charge and consequently d-spacing layer. The

magnitude of the possible alteration due to oxidation of structural iron is restricted by the iron content in the montmorillonite. This result indicates that the dehydroxylation may well promote a phase transformation of both iron species and clay.

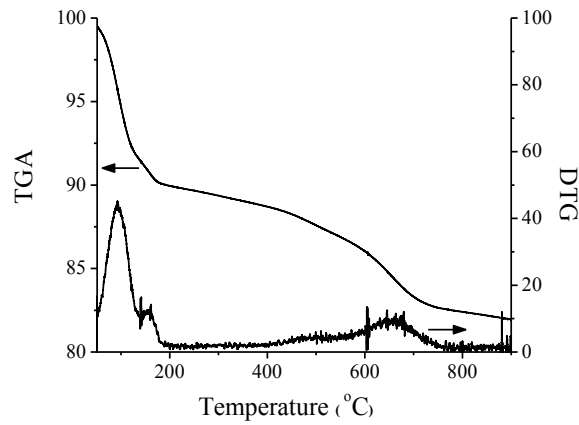


Fig. 2. TGA/DTG thermogram of treated-clay.

From **Fig. 2**, the weight-loss at 60-180 °C which corresponds to desorption of the physisorbed water can be observed [21]. While the weight-loss at 450-700 °C denotes the dehydroxylation of iron hydroxide and/or clay layer [21].

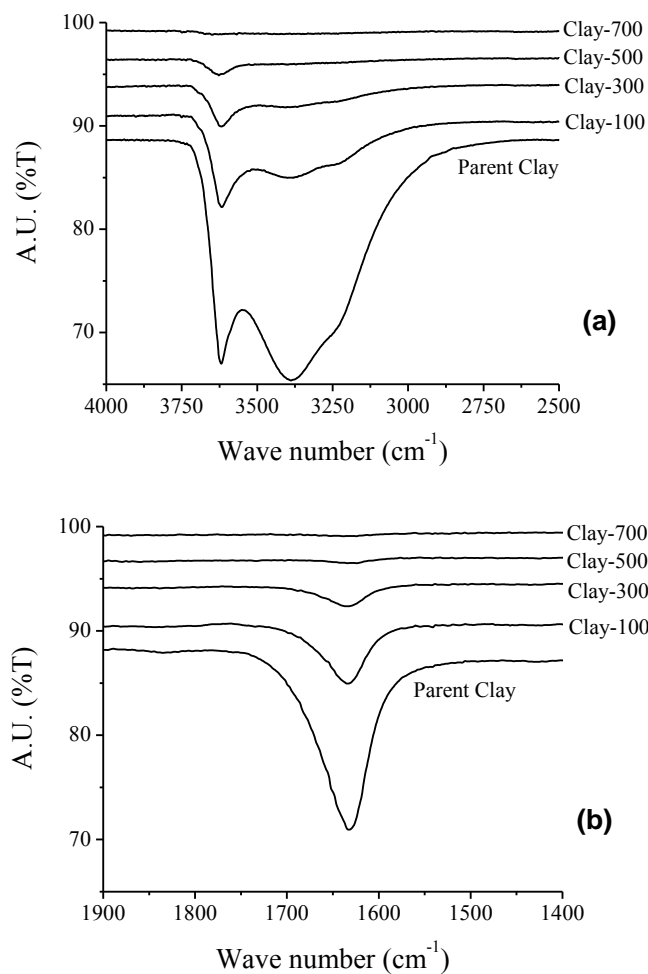


Fig. 3. FTIR spectra of treated-clay.

Consistent with the FTIR results that a decrease in O-H vibration at $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3a) and $1700\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3b) can be observed after the thermal treatment. In conclusion, the oxidation of iron species and the removal of water molecules by desorption of physisorbed water and dehydroxylation may lead to the phase transformation of the iron-containing clay.

3.2 Catalytic activity for methyl orange (MO) decolorization

3.2.1 Adsorption and catalytic decolorization of MO

From Fig. 4, decolorization of 60 mg/L MO was tested with Clay-500. It was found that % decolorization of MO over Clay-500 in the presence of H_2O_2 is much higher than those over Clay-500 in the absence of H_2O_2 .

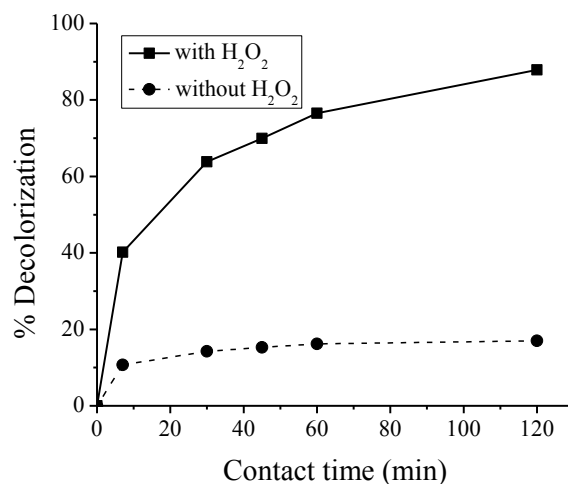


Fig. 4. Effect of H_2O_2 on % MO decolorization catalyzed by Clay-500 as a function of time.

Reaction condition: $[MO]_o = 60$ mg/L, Clay-500 = 50 mg, $[H_2O_2]_o = 0.5$ mL, Temperature = $50^\circ C$, $pH = 3$, Volume of MO solution = 250 mL.

In the case of without H_2O_2 , the % decolorization of MO increased with increase in contact time and reached equilibrium after approximately 60 min. This may be due to strong adsorption of MO on iron-containing clay via the sulfonic group, forming bridged bidentate complex with iron species on the clay surface [22]. To compare the adsorption kinetics precisely, the changes of adsorbed amount with time are treated with the versatile pseudo-second-order kinetic model [23]. The calculated equilibrium adsorption capacity (q_e) is 51.81 mg/g. In the case of H_2O_2 addition, the decolorization of MO at 120 min contact time is ~ 264 mg/g, approximately 5 times larger than the equilibrium adsorption capacity (q_e). It is

speculated that loading H_2O_2 over iron-containing catalyst can generate the active oxidant. Such active oxidant can readily decompose the diazo-linkage of the dye leading to decolorization. To elucidate the significant role of iron-containing clay as catalyst, the decolorization of MO experiment was carried out in the absence of iron-containing clay and in the presence of H_2O_2 . It was found that the % decolorization of MO is exceedingly low (5 % decolorization) in consistent with an observation made by Panda and *et al.* [24]. This result can be explained by the fact that H_2O_2 possesses a poor oxidation potential, as compared to the active oxidant generated *in-situ* in presence of iron-containing clay catalyst.

The MO decolorization efficiency was tested with different type of the catalysts (Fig. 5).

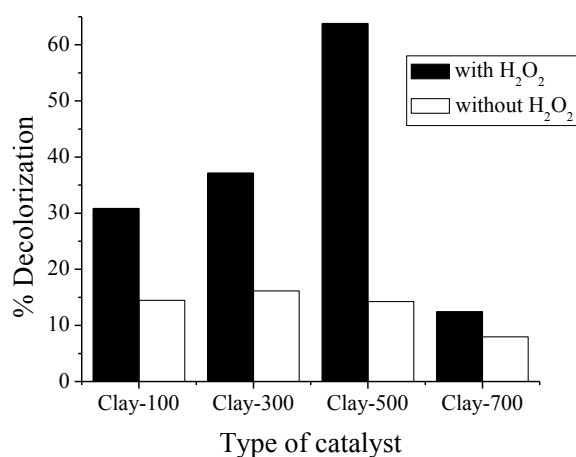


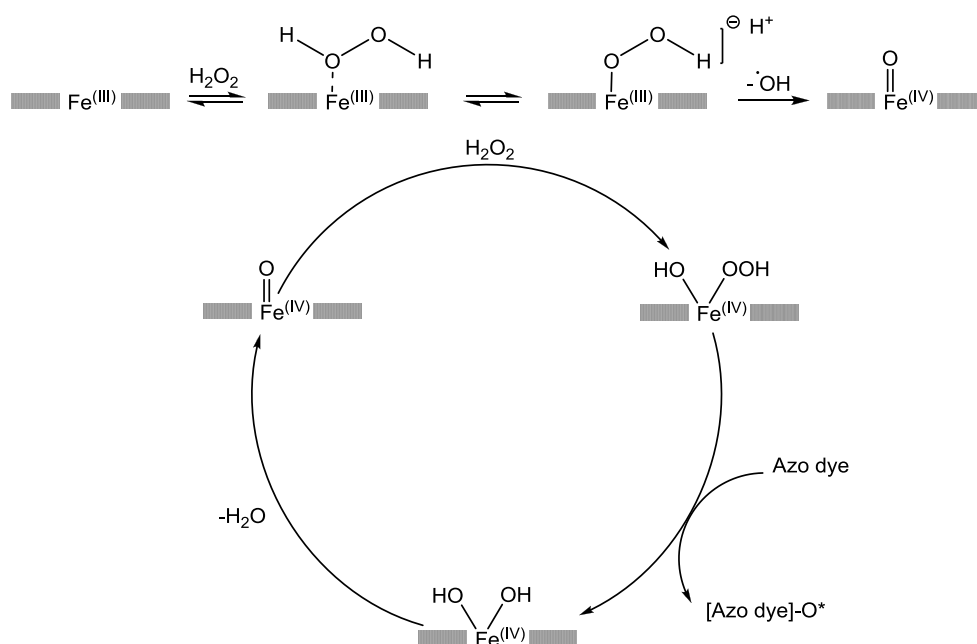
Fig. 5. Effect of H_2O_2 on % MO decolorization catalyzed by various treated-clay.

Reaction condition: $[MO]_o = 60$ mg/L, Catalyst = 50 mg, $[H_2O_2]_o = 0.5$ mL, Temperature = $50^\circ C$, $pH = 3$, Volume of MO solution = 250 mL, Reaction time = 30 min.

In consistent, % decolorization of MO over the treated clay in the presence of H_2O_2 is much higher than those over the treated clay in the absence of H_2O_2 . This confirms that the

iron-containing clay sample can readily provide the catalytic activity for Fenton-like reactions.

In addition, it is found that Clay-500 is the most active catalyst for decolorization of MO among those investigated in this work. It is expected that the formation of active iron species by thermal treatment would play important role for MO decolorization. The thermal treatment at 500 °C can remove the water molecules by desorption of physisorbed water and dehydroxylation may lead to the phase transformation of the iron-containing clay and the oxidation of iron species. It is expected that the active Fe(III) species which is on the surface of the catalyst reacts with hydrogen peroxide and leads to the formation of a high valent iron-oxo species (Surface-Fe(IV)=O) (Scheme 1).



Scheme 1

Such iron-oxo species can further react with hydrogen peroxide forming hydroperoxo-iron species which is proposed as the active species that oxidizes the diazo-linkage of the MO leading to decolorization (Scheme 1).

In the case of using Clay-700 as the catalyst, MO decolorization decreases with rise in treatment temperature (Fig. 5). This is presumably due to the further dehydroxylation of clay under high thermal treatment at 700 °C leading to the lost of surface area of catalyst (Surface area of Clay-100, Clay-300, Clay-500 and Clay-700 were 85, 84, 72 and 43 m²/g, respectively). This is consistent with the TGA/DTG (Fig. 2) and FT-IR results (Fig. 3) that show the dehydroxylation of clay layer.

In evaluating the activity of different iron minerals in catalyzing the degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) through a Fenton-like reaction in aqueous solution at pH 3, Matta *et al.* [25] found that iron(III) oxides (hematite, goethite, lepidocrocite, and ferrihydrite) were less effective than iron(II) minerals, such as magnetite and pyrite. As iron(III) oxides are catalytically less active than their iron(II) counterparts [26], one can expect that if the iron species mostly present as iron(II) oxide, it would be able to decolorize MO when using iron-containing clay treated at low temperature (Clay-100 or Clay-300). Conversely, Clay-500 provides a relative higher % decolorization of MO (Fig. 5). It is believed that bulk iron(III) oxide are less active. While the active Fe(III) species are suggested to be the non-framework Fe species generated by dehydroxylation of the clay structure. However, the presence of the active Fe(III) species may include; (i) iron oxide species distributing onto the surface of montmorillonite and/or (ii) iron oxide species present in the intercalating layer. Interestingly, one could not expect only a single form of iron species for all cases. This is because the iron species formed are affected by many parameters. Accordingly, the alteration of iron species during the thermal treatment and reaction can largely affect the catalyst activity and stability.

In addition, the relative lower decolorization of MO was obtained from the reaction using Clay-100 and Clay-300 as catalyst. This is due to the fact that the Fenton process involves the reaction of Fe(II) with H₂O₂, giving rise to hydroxyl radicals (•OH) (Eq. (1)). This catalytic reaction is proceeded by the reduction of Fe(III) to Fe(II) (Eq. (2)) [26].



This may be the case particularly for the reaction using Clay-100 and Clay-300 (where less active Fe species is present) as catalyst. Since the reduction of Fe(III) by hydrogen peroxide is too slow to generate Fe(II) [27-29], the removal of the MO in the activation period is delayed.

From the above results, it can be concluded that the active iron species was successfully generated on the clay surface at 500 °C. Such active iron species can readily react with hydrogen peroxide forming the active intermediates that can decolorize the MO. This is also consistent with the Zhang's report [30]. The structure of the activate iron species in the montmorillonite was an amorphous FeO(OH)-like species after calcining at 500 °C. Such iron active species generated by dehydroxylation reaction at high temperature is suggested to play a decisive role on the catalytic activity towards MO decolorization.

The formation of different oxidative intermediate species generated by the active iron species (Clay-500) and less active iron species (Clay-100 and Clay-300) for the decolorization of the MO was proposed. It is expected that the oxidation activity provided Clay-100 and Clay-300 was $\bullet\text{OH}$ radical mechanism. Interestingly, the surface reaction promoted by Clay-500 can provide a high catalytic oxidation. The high valent iron-oxo species process does not involve free radicals. The bond formation between organic substrate and O^* is assumed to originate from a Fe(IV)(OH)(OOH) intermediate that undergoes oxidation (Scheme 1).

From the catalytic activity results, it is suggested that the active sites may be generated by reaction of H_2O_2 with Fe species formed by dehydroxylation of Fe_3O_4 in the

clay structure. The formation of iron active site can be evidenced by ESR (Fig. 6) and DR-UV (Fig. 7).

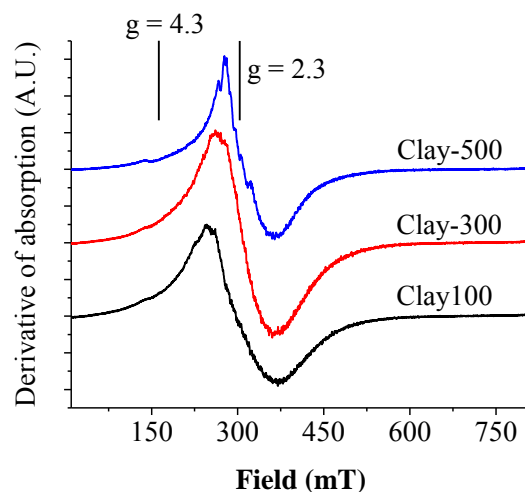


Fig. 6. ESR signal of the treated-clay.

Fig. 6 reveals the presence of two characteristic Fe(III) signals in iron-containing clay to values of $g = 4.3$ and 2.3 . The signal at $g = 4.3$ is assigned to the presence of isolated Fe(III) [31-32] in tetrahedral or octahedral coordination, which in the case of the clay minerals corresponds to the iron located in the interior of the clay sheets (iron substituting aluminum in the octahedral layers). Therefore, we can suggest that the active iron species partially present in the interlayer of clay (due to the small signal at $g = 4.3$), while mostly present in iron oxide minerals generated by dehydroxylation. Additionally, the signal at $g = 2.3$ is associated to the presence of clusters of iron [31-32]. Experimentally, the intensity of the ESR line at $g = 2.3$ increased significantly when the parent clay was thermal treatment due to the transformation of Fe_3O_4 to Fe_2O_3 . It is interesting to note that the weak signals were also visible on the ESR spectra which were attributed to Fe(III) ions in different coordination environments (Clay-500) (Fig. 6). This is consistent with the observed the DR-UV spectra recorded for the treated-clay (Fig. 7).

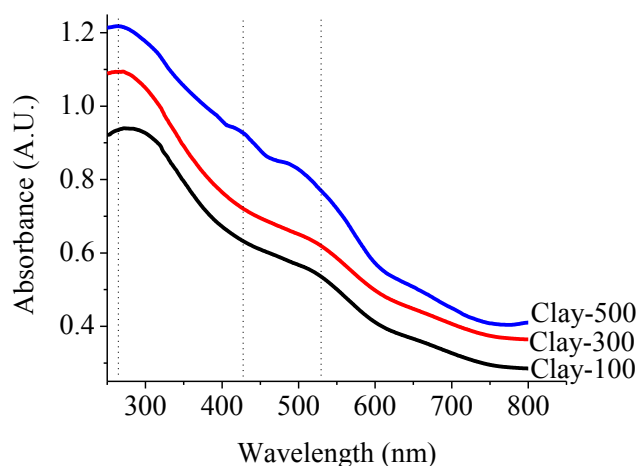


Fig. 7. DR-UV spectra of the treated-clay.

In the spectrum of the Clay-100 and Clay-300 only two absorption bands are observed at about $\lambda=263$ nm, corresponding to octahedral Fe(III) substituting for Al(III) [33], and at about $\lambda=525$ nm, corresponding to larger particles of Fe_2O_3 aggregates [34]. Interestingly, the additional signal of the 425 nm band ascribed to the smaller and larger oligomeric octahedrally coordinated Fe(III) species [34], can be observed over the Clay-500. This is the further evidenced supporting the formation of iron active site generated by the dehydroxylation under thermal treatment at 500 °C.

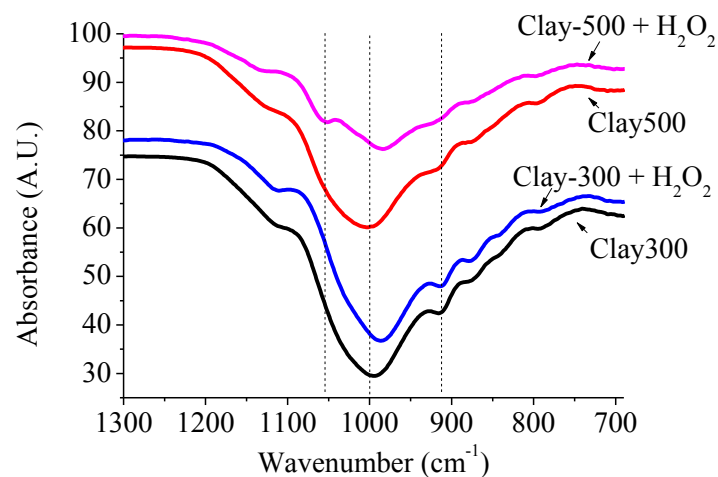


Fig. 8. FTIR spectra of treated-clay with and without H₂O₂.

Moreover, the oxidative intermediate species generated by reaction of H₂O₂ and iron activate sites can be investigated by FTIR (Fig. 8). The FTIR spectrums at 1000, 916 cm⁻¹ were assigned to Fe-O-H overlapped with montmorillonite [21] and Al₂-OH [35], respectively. Interestingly, a new signal at 1050 cm⁻¹ become pronounced when H₂O₂ is introduced into Clay-500. It is proposed in this work that the active Fe(III) species which is on the surface of the dehydroxylated clay reacts with H₂O₂ and leads to the formation of Fe(IV)(OH)(OOH) species exhibits an additional signal at 1050 cm⁻¹. However, we suggest that the additional signal could be obtained only for the reaction of H₂O₂ and Clay treated at high reaction temperature (Clay-500). This leads to the formation of a high valent iron-oxo species which can promote decolorization of MO.

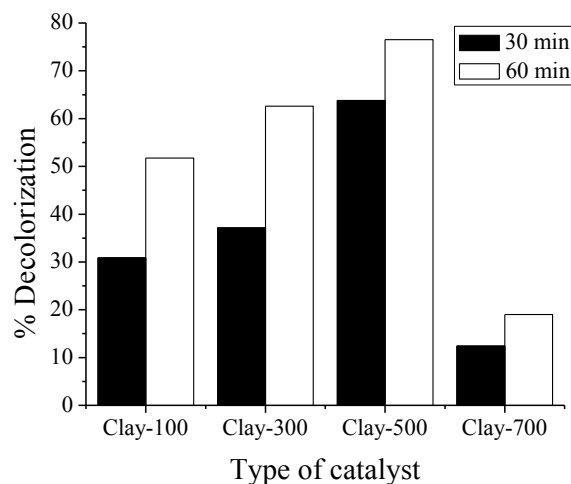


Fig. 9. Effect of reaction time on % MO decolorization catalyzed by various treated-clay.

Reaction condition: $[MO]_o = 60 \text{ mg/L}$, Catalyst = 50 mg, $[H_2O_2]_o = 0.5 \text{ mL}$, Temperature = 50°C , $pH = 3$, Volume of MO solution = 250 mL.

From Fig. 9, the MO decolorization efficiency was tested over the treated clay with different reaction time. This again confirms that Clay-500 was found to be the most active catalyst both reaction at 30 and 60 minutes. The increase in reaction time leads to an increase in the % decolorization of MO. Approximately 77 % decolorization efficiency was achieved within 60 minutes when using the Clay-500.

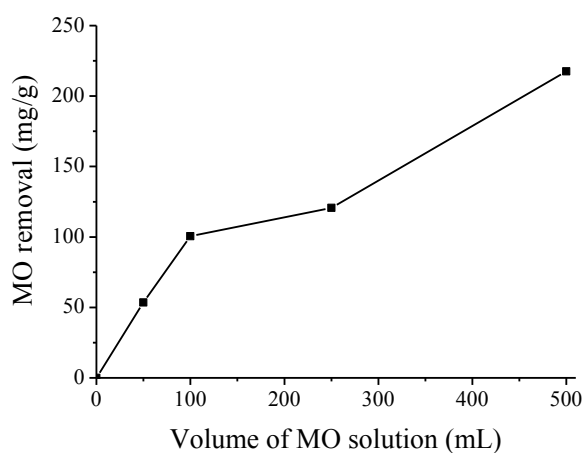


Fig. 10. Effect of MO volume on % MO decolorization catalyzed by Clay-500.

Reaction condition: $[MO]_o = 60 \text{ mg/L}$, Clay-500 = 50 mg, $[H_2O_2]_o = 0.5 \text{ mL}$, Temperature = 50°C , $pH = 3$, Reaction time = 7 min.

Fig. 10 showed an increase in MO removal (mg of MO/g of catalyst) when the volume of MO solution was increased. The MO was removed from 54 to 218 mg/g when the volume of MO solution was increased from 50 to 500 mL within a period of 7 minutes. Accordingly, using the iron-containing clay as catalyst for the heterogeneous Fenton oxidation of MO from aqueous solution has proven to be an excellent way to treat organic pollutants.

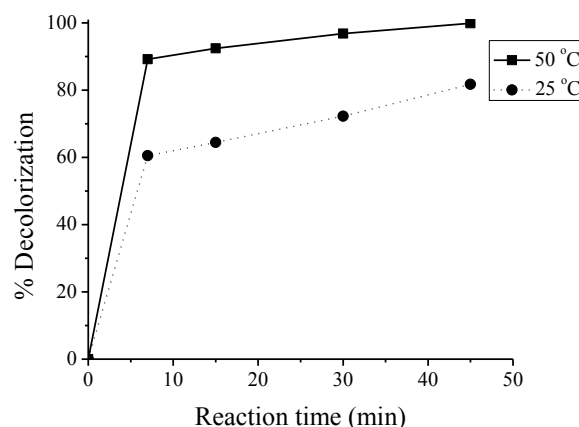


Fig. 11. Effect of reaction temperature on % MO decolorization catalyzed by Clay-500 as a function of time.

Reaction condition: $[MO]_o = 60 \text{ mg/L}$, Clay-500 = 50 mg, $[H_2O_2]_o = 0.5 \text{ mL}$, $pH = 3$, Volume of MO solution = 50 mL.

The decolorization of MO was investigated at different temperatures (25, and 50 °C) over Clay-500. The results presented in Fig. 11 showed clearly that the % decolorization of MO increased with increasing temperature. At higher reaction temperature, the iron-containing catalyst can readily accelerate decomposition of H_2O_2 and generate the active oxidant which causes an increase in % decolorization of MO.

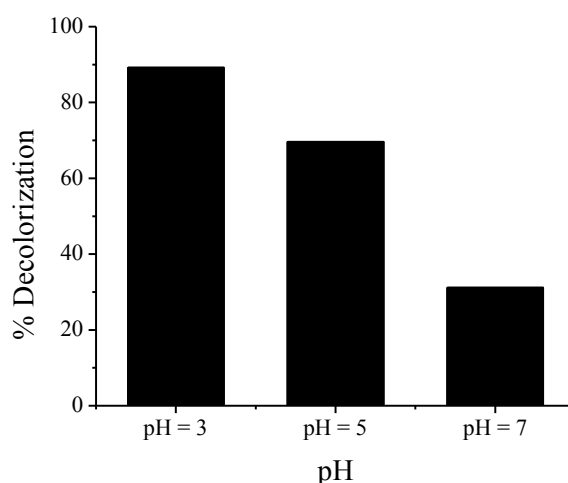


Fig. 12. Effect of pH on % MO decolorization catalyzed by Clay-500.

Reaction condition: $[MO]_o = 60 \text{ mg/L}$, Clay-500 = 50 mg, $[H_2O_2]_o = 0.5 \text{ mL}$, Temperature = 50 °C, Volume of MO solution = 50 mL, Reaction time = 7 min.

It is worth noting that the increase in pH the degree of decolorization decreases (Fig. 12). No significant decolorization occurs (~ 31 %) above pH 5. This is due to the fact that H_2O_2 can decompose to molecular O_2 and H_2O in basic medium and hence, relative less oxidizing agent is available [24]. Moreover, at higher pH, the catalyst surface becomes negatively charged and the adsorption of MO (containing SO_3^- group) on the catalyst surface is very weak [24]. While in acidic medium, the nitrogen-nitrogen double bond ($-N=N-$) can be protonated and its resonance structure provide nitrogen-nitrogen single bond ($-(H)N-N=$)

linkage. Consequently, such protonated MO are more easily decomposed by the active oxidant.

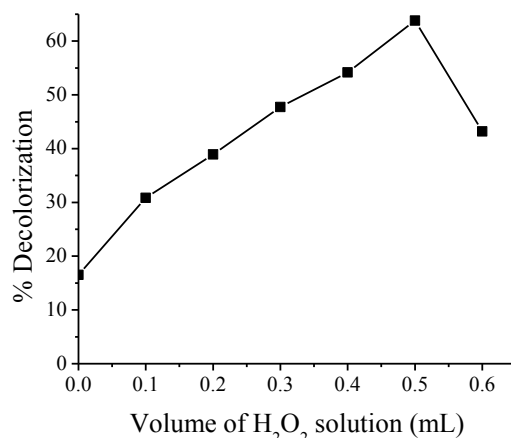


Fig. 13. Effect of H₂O₂ volume on % MO decolorization catalyzed by Clay-500.

Reaction condition: $[MO]_0 = 60$ mg/L, Clay-500 = 50 mg, Temperature = 50 °C, pH = 3, Volume of MO solution = 250 mL, Reaction time = 30 min.

The decolorization of MO increases 17 to 64 % (Fig. 13) with increasing volume of H₂O₂ solution (0 to 0.5 mL). This is due to the fact that at higher H₂O₂ concentration more available active oxidant is produced leading to almost complete decolorization. However, increase of H₂O₂ (0.6 mL) further results decrease in degradation process because surplus H₂O₂ molecules act as scavenger of hydroxyl radical to generate perhydroxy radical which has lower oxidation potential than the former [36]. The optimum volume of H₂O₂ solution about 0.5 mL was obtained for efficient decolorization of MO and this result is consistent with the observation by Chen et al. [37].

From the above results, the best reacting conditions were found to be initial pH of 3.0, [H₂O₂]₀ of 0.02 mol/L (Volume of H₂O₂ solution = 0.5 mL), [Methyl orange]₀ of 60 mg/L, volume of MO solution = 250 mL, and the dosage of catalyst is 2.0 g/L at temperature 50 °C.

Under these conditions, 88 % decolorization efficiency of methyl orange was achieved within 120 minutes reaction time when using the iron-containing clay treated at 500 °C.

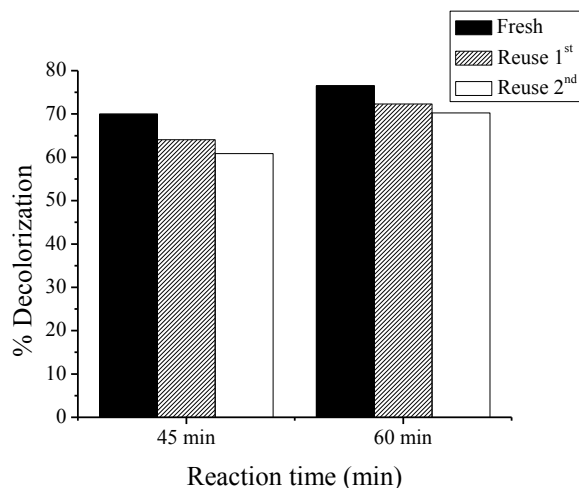


Fig. 14. Effect of recovery activity of catalyst on % MO decolorization.

Reaction condition: $[MO]_o = 60$ mg/L, Catalyst = 50 mg, $[H_2O_2]_o = 0.5$ mL, Temperature = 50 °C, pH = 3, Volume of MO solution = 250 mL.

To study the reusability of the catalyst, the catalyst recovered from decolorization experiment was treated with the dye solution under similar condition for another two cycles (Fig. 14). The catalytic behavior of iron-containing clay is reproducible in consecutive experiments without a remarkable drop in the process efficiency, which indicates the absence of significant deactivation of the catalyst due to small amount of iron leaching.

4. Conclusions

In this research, catalytic activity of the Fenton-like catalyst iron-containing clay towards successful decolorization of methyl orange was demonstrated. Among the iron-containing catalyst, the sample treated at 500 °C provides highest activity presumably due to high number of available active sites. The formation of such iron active species by

dehydroxylation reaction evidenced by TGA/DTG and FTIR is suggested to play a decisive role on the catalytic activity. The decolorization process is found to be optimum with an acidic solution pH at 3 giving 88 % decolorization. The successive reusability of the catalyst can be obtained in consecutive experiments without a dramatic drop in activity, which indicates the absence of significant iron leaching.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (Grant No. MRG-5580065). The authors would like to thank Miss Jaruwan Deepakwean and Miss Wipa Kingkan for TGA/DTG and FT-IR analysis.

References

- [1] Jia, C., Kitamura, T., Fujiwara, Y., 2001. Catalytic functionalization of arenes and alkanes via C-H bond activation. *Accounts of Chemical Research* 34(8), 633-639.
- [2] Periana, R.A., Mironov, O., Taube, D., Bhalla, G., Jones, C.J., 2003. Catalytic oxidative condensation of CH₄ to CH₃COOH in one step via CH activation. *Science* 301, 814-818.
- [3] Pradhan, S., Bartley, J.K., Bethell, D., Frederick, C.A., Marco, C., Stanislaw, G., Matthew, H., Leyshon, J.R., Rhys, L., John, H.G., 2012. Non-lattice surface oxygen species implicated in the catalytic partial oxidation of decane to oxygenated aromatics. *Nature Chemistry* 4, 134-139.
- [4] Stavropoulos, P., Celenligil-Cetin, R., Tapper, A.E., 2001. The gif paradox. *Accounts of Chemical Research* 34, 745-752.
- [5] Barton, D.H.R., 1998. Gif chemistry: The present situation. *Tetrahedron* 54, 5805-5817.

- [6] Barton, D.H.R., Doller, D., 1992. The selective functionalization of saturated hydrocarbons: Gif chemistry. *Accounts of Chemical Research* 25, 504-512.
- [7] Gozzo, F., 2001. Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 171, 1-22.
- [8] Bossmann, S., Oliveros, E., Go1b, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, J.M., Wo1rner, M., Braun, A.M., 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 102, 5542-5550.
- [9] Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, 1-84.
- [10] Masarwa, A., Rachmilovich-Calis, S., Meyerstein, N., Meyerstein, D., 2005. Oxidation of organic substrates in aerated aqueous solutions by the Fenton reagent. *Coordination Chemistry Reviews* 249, 1937-1943.
- [11] Wang, J., Xu, L.J., 2012. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 251-325.
- [12] Jiang, C., Gao, Z., Qu, H., Li, J., Wang, X., Li, P., Liu, H., 2013. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe(III)/Fe(II) interconversion and the course of reactions. *Journal of Hazardous Materials* 250-251, 76-81.
- [13] Zepp, R.G., Faust, B.C., Hoigne, J., 1992. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science & Technology* 26 (2), 313-319.

- [14] Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C., Trevin, S., 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507 (1-2), 96-102.
- [15] Duesterberg, C.K., Waite, T.D., 2007. Kinetic modeling of the oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent: Implications of the role of quinones in the redox cycling of iron. *Environmental Science & Technology*, 41 (11), 4103-4110.
- [16] Paciolla, M.D., Kolla, S., Jansen, S.A., 2002. The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species. *Advances in Environmental Research* 7 (1), 169-178.
- [17] Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Badmaeva, S.V., Chuvilin, A.L., Burgina, E.B., Ayupov, A.B., Panchenko, V.N., Kulikova, A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (3-4), 243-248.
- [18] Kim, K.C., Kim, E.K., Lee, J.W., Maeng, S.L., Kim, Y.S., 2008. Synthesis and characterization of magnetite nanopowders. *Current Applied Physics* 8 (6), 758-760.
- [19] Garrels, R.M., 1984. Montmorillonite/illite stability diagrams. *Clays and Clay Minerals* 32 (3), 161-166.
- [20] Roberts, A.P., Liu, Q., Rowan, C.J., Chang, L., Carvallo, C., Torrent, J., Horng, C.S., 2006. Characterization of hematite (α -Fe₂O₃), goethite (FeOOH), greigite (Fe₃S₄) and pyrrhotite (Fe₇S₈) using first-order reversal curve (FORC) diagrams. *Journal of Geophysical Research* 111 (B12S35), 1-16.
- [21] Yuan, P., Bergaya, F.A., Taoa, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J., He, H., Chen, T., 2008. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (1-2), 142-149.

- [22] Bandara, J., Mielczarski, J., Kiwi, A.J., 1999. Molecular Mechanism of Surface Recognition. Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, and Al Oxides through Metal Sulfonate Complexes. *Langmuir* 15, 7670-7679.
- [23] Ho, Y. S.; McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* 34 (3), 735-742.
- [24] Panda, N., Sahoo, H., Mohapatra, S., 2011. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials* 185 (1), 359-365.
- [25] Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., 2007. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment* 385 (1-3), 242-251.
- [26] Kwan, W.P., Voelker, B.M., 2003. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environmental Science and Technology* 37, 1150-1158.
- [27] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1949. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature* 163, 692-694.
- [28] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I: The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society* 47, 462-500.
- [29] Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. The ferric ion reaction. *Transactions of the Faraday Society* 47, 591-616.
- [30] Zhang, S., Liang, S., Wang, X., Long, J., Li, Z., Wu, L., 2011. Trinuclear iron cluster intercalated montmorillonite catalyst: Microstructure and photo-Fenton performance. *Catalysis Today* 175 (1), 362-369.

- [31] Kuchеров, A., Shelef, M., 2000. Quantitative determination of isolated Fe^{3+} cations in FeHZSM-5 catalysts by ESR. *Journal of Catalysis* 195, 106-112.
- [32] Gue'lou, E., Barrault, J., Fournier, J., Tatibouët, J.M., 2003. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Applied Catalysis B: Environmental* 44, 1-8.
- [33] Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.T., Chesalov, Y.A., Tsybulya, S.V., Panchenko, V.N., Dashinamzhilova, E.T., 2009. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 127-134.
- [34] Caudo, S., Centi, G., Genovese, C., Perathoner, S., 2007. Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 437-446.
- [35] Madejova J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31, 1-10.
- [36] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Kettrup, A., 2003. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161 (1), 87-93.
- [37] Chen, A., Ma, X., Sun, H., 2008. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 156 (1-3), 568-575.



Short Communication

Tunable activity of [Ga]HZSM-5 with H₂ treatment: Ethane dehydrogenation

Artit Ausavasukhi^a, Tawan Sooknoi^{b,*}^a Program in Applied Chemistry, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand^b Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 September 2013

Received in revised form 18 October 2013

Accepted 22 October 2013

Available online 7 November 2013

Keywords:

[Ga]HZSM-5

Ethane dehydrogenation

Ga species

Pulsed reactor

ABSTRACT

Ethane dehydrogenation over [Ga]HZSM-5 catalyst were studied to probe activity of various gallium species (Ga₂O₃, GaO⁺, Ga⁺, and GaH₂⁺) in a pulsed reactor. H₂-TPR was used for characterizing the reducible Ga species. It was found that the activity of [Ga]HZSM-5 can be regulated by the H₂ treatment. Among the various Ga species, the H₂-incorporated species (i.e. GaH₂⁺) displays the highest dehydrogenation activity (~55% conversion) under the H₂ stream. However, this so-called GaH₂⁺ can readily decompose in the absence of H₂, presumably to Ga⁺ that give a lower ethane conversion (~30%). While the Ga oxide species, which may well be retained as isolated Ga₂O₃ and exchangeable GaO⁺, provide the lowest dehydrogenation activity (~25% conversion). The lower activity is observed with an increase in the Si/Al ratio of the host zeolite, suggesting that the active site is associated with the negative framework charge, presumably as a charge balancing cation (i.e. GaH₂⁺, Ga⁺, GaO⁺). In addition, treatment with hydrogen and steam can readily disperse occluded Ga₂O₃ into exchangeable Ga⁺ and GaO⁺, respectively.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gallium incorporated HZSM-5 zeolites ([Ga]HZSM-5) are recognized as effective bi-functional catalysts for converting light alkanes to aromatics [1–8]. The dehydrogenation of paraffins, is played by the incorporated Ga species [1–3], whereas Brønsted acid catalyzes the oligomerization of the olefins and their subsequent aromatization. While the study of the type of Ga species has spanned over past years, controversy remains on which gallium species is responsible for the catalytic activity [1,9–12]. It was first believed that the Ga₂O₃ obtained after calcination, was the active catalytic species for dehydrocyclization [9,13] and H₂ dissociations [14]. However, it was later found that the intrinsic dehydrogenation activity of Ga₂O₃/HZSM-5 was better than that of Ga₂O₃ alone [15]. Since this discovery, several investigations attempt to elucidate the structure of the Ga species under the reducing atmosphere and its interaction with Brønsted acid sites. Researchers have reported that the Ga₂O₃ species are readily reduced during pretreatment with hydrogen or with the hydrocarbon feed to Ga₂O species that migrate into the zeolite channels [3,10,16,17].



These mobile species react with the zeolitic Brønsted acid, resulting in the formation of reduced cationic, Ga⁺ species bound to a negative framework charge of the zeolites [3,10,16,17].



Alternatively, several reports [3,18–20] suggest that Ga(OH)₂⁺ is primarily exchanged into the negative framework of HZSM-5. Such species can dehydrate to form GaO⁺ at high temperature [3,21].



The GaO⁺ would be dispersed over the exchangeable sites in the framework, however, such Ga species can readily react with H₂, finally forming the Ga⁺ species [22,23].



It is also suggested that H₂ not only keeps Ga species in its reduced forms but can also chemisorb on Ga⁺ species and consecutively dissociate to form dihydrido gallium complex (GaH₂⁺) [24].



The existence of the dihydrido gallium species is in good agreement with the observed adsorption band at ~2040 cm⁻¹ [24]. Kazansky et al. [21,24] reported that such Ga species are relatively stable and

* Corresponding author. Tel.: +66 8 1929 8288; fax: +66 2 326 4415.

E-mail address: kstawan@gmail.com (T. Sooknoi).

decompose only partially in a reductive hydrogen atmosphere at elevated temperatures.

One could expect that upon calcination, the gallium oxides (Ga_2O_3 , GaO^+) are most likely species present in the catalysts. The oxide species may include aggregates both on the external surface and in the micropores of the zeolite. These species may even retain under the reducing stream of H_2 , if the reduction process is not complete. However, the presence of Ga^+ , and GaH_2^+ would be expected under flow of H_2 as suggested previously. As most of the studies on $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$ focus on alkane aromatization, the Ga active species initially promoted alkane dehydrogenation has not been fully understood.

Accordingly, this research has attempted to demonstrate the dehydrogenation activity of various Ga species that can be purposely prepared using different treatments (i.e. reducing and steaming). Ethane was used as a model feed to selectively probe the dehydrogenation activity without inference from further aromatization of the olefin produced. A pulsed reactor allows an observation of an initial activity and also deactivation if applicable. H_2 -TPR and NH_3 -TPD provide insight on reducibility and acidity of the Ga species formed under various treatments. In addition, the effect of Si/Al ratio of the host zeolite was highlighted. Due to the high activity obtained from this results, $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$ may also become an alternative dehydrogenation catalyst for light alkanes.

2. Experimental details

HZSM-5 samples were commercially obtained from Zeolyst International (Si/Al ~ 11 and 28) and Sud-Chemie (Si/Al ~ 165). Conventional impregnation of HZSM-5 with $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ was employed to obtain 3 wt.% Ga loading. The sample was then calcined at 550 °C for 4 h in a flow of dry air. Hereafter, the catalysts will be designated as $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}(\text{Si/Al})$ according to their Si/Al ratio. In addition, the b- $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$ (3 wt.% Ga loading) was prepared by physical mixing of HZSM-5 with bulk Ga_2O_3 (particle size ~ 50–200 nm) in order to evaluate bi-functional behavior of the catalyst. Temperature-programmed reduction (TPR) and NH_3 -temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) experiments were carried out using a TCD detector. All temperature-programmed measurements were taken with a heating rate of 10 °C/min, with He as the carrier gas. For the pulse reaction studies, 15 mg of catalyst was pretreated in a flow of He or H_2 (60 mL/min). After the pretreatment, 25 μL of 5 v/v% ethane in He or H_2 gas was injected into the pretreated catalyst bed to obtain its initial activity. The pulses were repeated for different reaction conditions/treatment. The products of the ethane pulse reaction were on-line analyzed by the FID detector.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterization

The characteristics of the zeolite samples including Si/Al ratio of the host zeolite, % Ga loading, and BET surface area are shown in Table 1. The Ga contents of the impregnated and physical mixed catalyst are comparably in the same range. Fig. 1a shows the TPR profile of the Ga modified HZSM-5(28) zeolite samples. With the Gaussian deconvolution (Fig. 1b), two major reduction were assigned to (i) the well-dispersed Ga species (~510 °C) such as small Ga_2O_3 particles and/or GaO^+ species interacting with the zeolite framework and (ii) bulk Ga_2O_3 particles (~600 °C) separated from or loosely supported on the zeolite matrix [20]. Detail of these species has fully described in previous work [25].

After the primary H_2 -TPR, the sample was cooled down to 100 °C, then purged with air for 2 h in order to recover the Ga oxide species. Secondary and tertiary H_2 -TPR was then performed. It clearly showed that the reduction temperature shifted toward lower temperature with increasing hydrogen consumption (Fig. 1c and d) indicating that re-dispersion of the Ga species was obtained after series of reduction/

Table 1

Chemical composition and surface area of zeolite samples.

Catalyst	Si/Al	Al/Ga	Ga content ^a (wt.%)		Surface area (m ² /g)
			ICP	XRF	
HZSM-5(11)	11	∞	–	–	645
HZSM-5(28)	28	∞	–	–	560
HZSM-5(165)	165	∞	–	–	540
$[\text{Ga}]\text{HZSM-5}(11)$	11	3.45	2.8	2.9	590
$[\text{Ga}]\text{HZSM-5}(28)$	28	1.43	2.8	2.9	525
$[\text{Ga}]\text{HZSM-5}(165)$	165	0.25	2.8	2.9	520
b- $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}(28)$	28	1.48	2.7	2.8	530
b- $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}(165)$	165	0.26	2.7	2.8	510

^a Elemental analysis for Si, Al, and Ga was performed using ICP and XRF.

oxidation cycles. It is suggested that the Ga_2O_3 particles can be partially reduced and subsequently migrated to the negative framework sites. When this species was re-oxidized, a smaller particle of Ga species was generated resulting in the shift to a lower reduction temperature. An increase in hydrogen consumption also indicates the better reducibility of the Ga species formed after a series of re-dispersion.

One may expect that dispersion of Ga species may be better inferred from XRD or TEM. However, no Ga_2O_3 or Ga phase is observed by XRD for all cases. In our previous work [26], TEM provided additional clues for a better dispersion of Ga species when the catalyst was treated with steam. However, it may be a mistake to deduce Ga dispersion from TEM in these samples. This is because, unlike other metals that trend to form aggregates upon reduction, Ga cannot be readily reduced to metallic species (Ga). The cationic species, such as Ga^+ and GaO^+ formed after reduction with H_2 , would also be highly dispersed at the exchangeable sites and cannot be observed by TEM.

In fact, the previously published TPR study on the same catalyst systems [25] describes the dispersion of Ga species in detail. The observed reduction peak at high temperature indicates that the incorporated Ga species agglomerate into larger Ga_2O_3 clusters at higher loading (~6 wt.%), and are probably segregated to the outer surface of ZSM-5. As a series of TPR is repeated, the shift toward lower reduction temperature is clearly noticed and this must be derived from the reduction of different species. Moreover, the increase in H_2 consumption, as the TPR is repeated, may well support the reversible association of H_2 of highly dispersed Ga species (Ga^+ to GaH_2^+) proposed in literatures [24]. With these reason we believe that, for $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$, the nature and dispersion of Ga species can better be investigated using TPR.

Although acid site is not active site for dehydrogenation, NH_3 -TPD provides a clue for the dispersion of the reduced Ga species into the exchangeable sites. It can be seen from NH_3 -TPD in Fig. 2 that when the Ga species was introduced into zeolite, strong acid sites (~300–500 °C, [27,28]) is slightly decreased while the weak acid sites and physisorbed NH_3 were slightly increased (50–200 °C). The observed change in acidity distribution, when Ga is incorporated, is in line with acidity measured by IPA-TPD [25] and MAS-NMR [26] of the same catalyst system previously reported.

The above observation suggested that, as the catalyst was calcined, the incorporated Ga were mostly retained as isolated oxides (Ga_2O_3) and cationic species (GaO^+) that would also occupy some of the exchangeable sites. Accordingly, the acidity of the $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$ is relatively reduced as compared to that of HZSM-5. However, a noticeably decrease in strong acid site can be seen when the catalyst was reduced in H_2 . This is presumably due to the better dispersion of Ga species as cationic species (Ga^+ and GaH_2^+), which is consistent with the previous suggestions that reduced Ga species (i.e., Ga^+ and GaH_2^+) act as exchangeable cations and replace the acid sites [24,25,29]. Together with the TPR results, the reduction of the $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$ can readily disperse the incorporated Ga species, predominantly as the Ga cationic species on the exchangeable sites. It should be noted that, for $[\text{Ga}]\text{HZSM-5}$

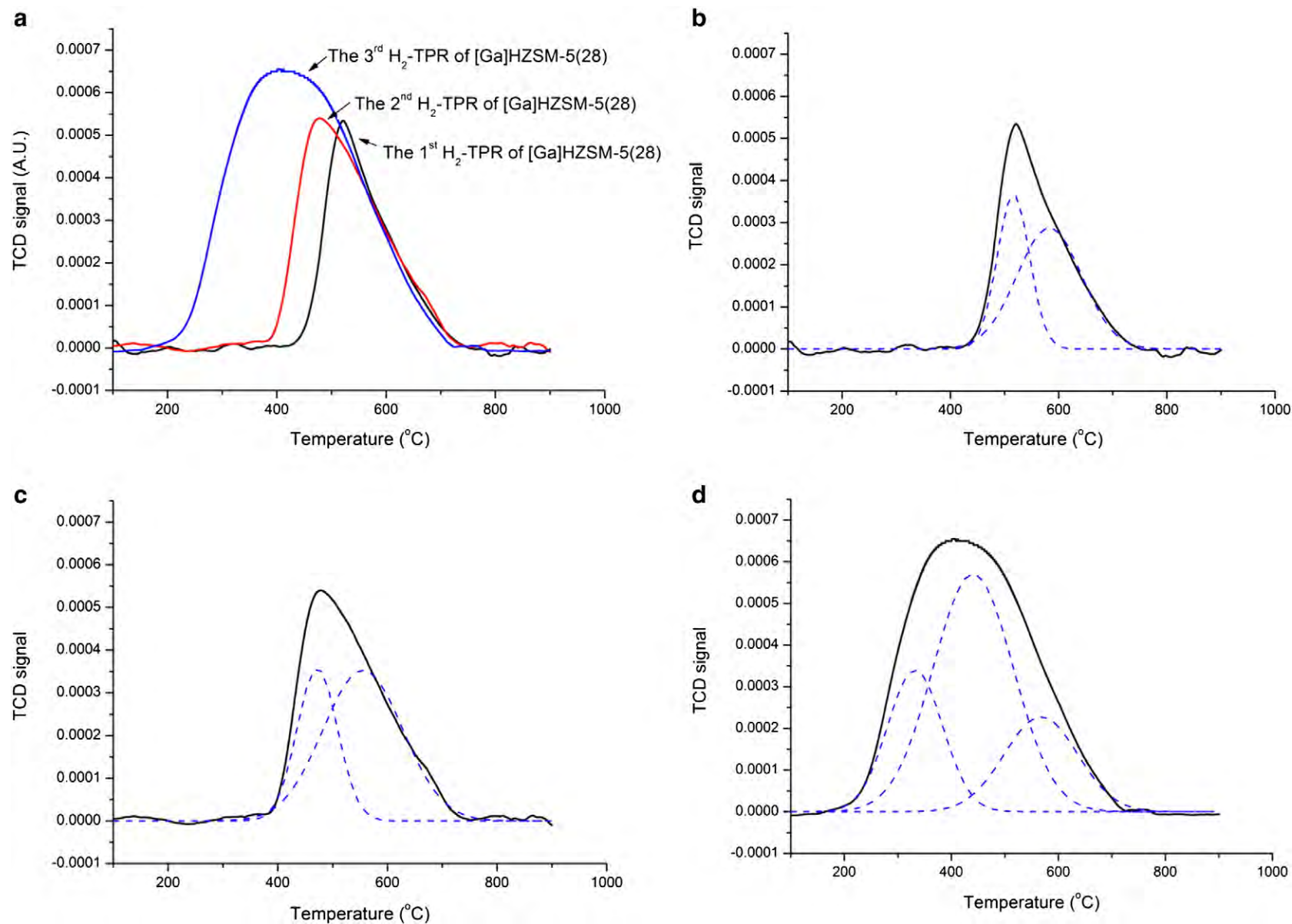


Fig. 1. The TPR profiles of (a) comparison data of [Ga]HZSM-5(28), (b) the primary H₂-TPR of [Ga]HZSM-5(28), (c) the secondary H₂-TPR of [Ga]HZSM-5(28), (d) the tertiary H₂-TPR of [Ga]HZSM-5(28). The samples were first calcined at 550 °C and cooled down to 50 °C in air; then, heated in a flow of 2% H₂/Ar (30 mL/min) with a heating rate of 10 °C/min up to 900 °C. After primary TPR experiments, the samples were then cooled to 50 °C in a flow of He and the experiments were repeated under the same condition.

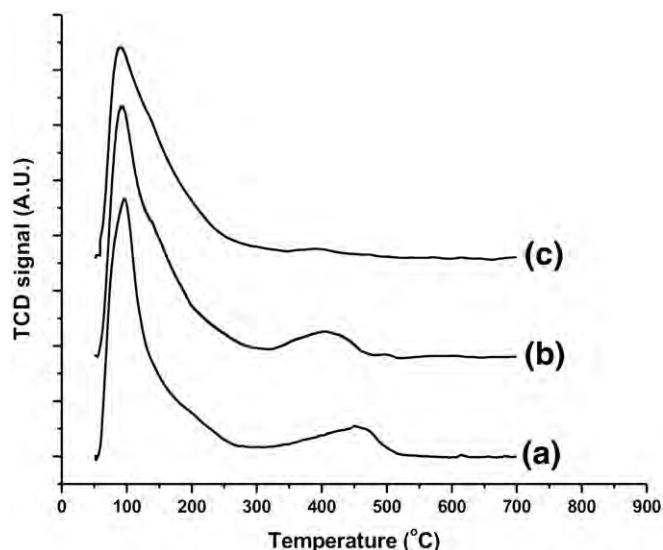


Fig. 2. NH₃-TPD profiles of (a) HZSM-5(28), (b) [Ga]HZSM-5(28) and (c) [Ga]HZSM-5(28) reduced with H₂ at 550 °C. The samples (0.05 g) were dried in flowing He at 425 °C for 2 h. Adsorption of 10% NH₃/He until saturation took place at 50 °C, then the samples were flushed with He at the same temperature for 2 h. TPD measurements were done from 50 to 700 °C with a heating rate of 10 °C/min, with He as the carrier gas.

5(11) and [Ga]HZSM-5(28), number of exchangeable sites in this sample are in excess, as compared to the Ga loading (Al/Ga > 1, Table 1). In the case of [Ga]HZSM-5(165), the oxide species may include aggregates on the surface of the zeolite. These species may even retain under the stream of H₂.

It is also worth noting that no attempt to prove or propose new Ga species in GaHZSM-5 was made in this work. All species are referred to those previously reported and proposed in literatures. Additional characterization including effect of high temperature treatment can be deduced from some of our own characterization results as well as previously published spectroscopic studies on the same catalyst systems [25,26].

3.2. Dehydrogenation of ethane

From Table 2, it can be clearly seen that the conversion of ethane to ethylene is increased with reaction temperature for all experiments. For HZSM-5(28), a low conversion of ethane is obtained either using H₂ or He as carrier gas. While [Ga]HZSM-5(28) show a higher dehydrogenation activity, particularly in the H₂ stream. This implies that the reduced Ga species (Ga⁺, GaH₂⁺) possesses a high dehydrogenation activity, as compared to the Ga oxide species (Ga₂O₃, GaO⁺). In order to clearly

compare the catalytic activity of the Ga species under H₂ and He atmosphere, the pulsed reaction was carried out as shown in Fig. 3.

From Fig. 3, ~25% conversion of ethane was obtained at 650 °C using He as a carrier gas (Exp. 1). It is believed that Ga₂O₃ particles and/or GaO⁺ were the active species under this reaction condition. As the catalyst was calcined and only treated with He, the incorporated Ga are mostly retained as isolated Ga₂O₃ and exchangeable GaO⁺ (from dehydration of Ga(OH)₂⁺, Eq. (3)) [3]. Such Ga oxide species in [Ga]HZSM-5(28) can provide a relatively higher activity of ethane dehydrogenation, as compared to HZSM-5 (~2% conversion). Again, it is interesting to note that only ethylene and hydrogen are produced and there is no change of activity with the number of ethane pulses. This clearly shows that there is an excess of Ga active sites and the initial activity can be obtained from every single pulse.

When the catalyst was in situ reduced with 10 pulses of pure H₂ and ethane was then pulsed under He (Exp. 2), a marked increase in activity was initially observed, but slowly decline to a certain level (~30% conversion) after 7–8 pulses of ethane. It was suggested that, by pulsing with H₂, a reduced Ga species (presumably Ga⁺) could be generated. Moreover, the Ga⁺ formed may also chemisorb H₂ to form a H₂-incorporated Ga species, “GaH₂⁺” (Eq. (5)) as reported earlier [24]. These two species seem to be responsible for the high activity observed initially, as compared to that over the oxide forms. However, at high reaction temperatures, the “GaH₂⁺” cannot be stabilized in the absence of H₂ as reported by Kazansky et al. [21,24]. It would be readily decomposed to the reduced Ga⁺ species after H₂ is withdrawn. Hence, a decrease in catalytic activity can be observed (~40% to ~30% conversion after 7–8 pulses) in Exp. 2. The reduced Ga⁺ species appears to be less active, as compared to the H₂-incorporated Ga species (GaH₂⁺), but somewhat more active, as compared to the Ga oxide species. The same operating condition as Exp. 2 was performed for Exps. 3 and 4 and similar results can be repeatedly observed. It is, therefore, assumed that H₂ chemisorption of Ga⁺ and decomposition of GaH₂⁺ species in [Ga]HZSM-5(28) is readily reversible.

Since the decomposition of such GaH₂⁺ to Ga⁺ would be favored in the absence of H₂, one could expect that by keeping the catalyst in a H₂ stream, decomposition of the so-called GaH₂⁺ may well be prevented. Hence, H₂ mixed with ethane was then pulsed in the reaction (Exp. 5) under the H₂ carrier. It was found that a relatively high activity was obtained (~55% conversion) and there is no change in catalytic activity throughout a series of ethane pulses under H₂ as the carrier gas. Accordingly, it is believed that the H₂-incorporated Ga species (presumably GaH₂⁺) is kept under this condition and this species seems to be more active, as compared to other Ga species mentioned previously. To elucidate that, the carrier was switched back to He (Exp. 6), and while pulsing of ethane was continued. It can be clearly seen that, a result as in Exps. 2–4 was exactly reproduced for Exp. 6. This again demonstrates that the H₂-incorporated Ga species (GaH₂⁺) could only be preserved

Table 2
% Conversion of ethane to ethylene over various modified HZSM-5.

Catalyst	Type of carrier gas	% Ethane conversion at various reaction temperature (°C)				
		550	600	650	700	750
HZSM-5(28)	He	0.0	0.7	2.6	6.1	12.6
HZSM-5(28)	H ₂	0.0	0.0	0.9	2.2	3.4
[Ga]HZSM-5(28)	He	4.9	18.5	25.8	55.9	67.7
[Ga]HZSM-5(28)	H ₂	19.3	42.3	53.4	62.4	69.1
					(94.9, 5.1) ^a	(82.4, 17.6) ^a
b-[Ga]HZSM-5(28)	He	0.0	1.1	2.9	7.7	9.9
b-[Ga]HZSM-5(28) treated with H ₂	He	0.0	4.3	18.4	27.3	35.4
b-[Ga]HZSM-5(28) treated with steam	He	0.0	2.7	12.1	19.1	29.1
b-[Ga]HZSM-5(165)	He	0.0	0.0	0.0	3.9	8.4
b-[Ga]HZSM-5(165) treated with H ₂	He	0.0	0.0	6.3	12.6	26.7
b-[Ga]HZSM-5(165) treated with steam	He	0.0	0.0	5.4	9.2	14.9

Reaction condition: Reaction temperature = 550–750 °C, Carrier gas = He and H₂, Reactant = ethane

^a The selectivity of ethylene was 100% except these results that ethylene and methane selectivity were shown in blanket.

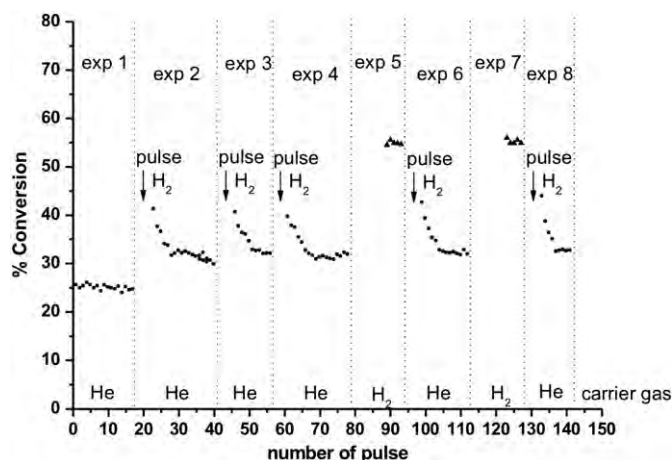


Fig. 3. Ethane pulsed reaction over [Ga]HZSM-5(28) catalyst with different reaction condition. exp 1 = 5% ethane/He was feed using He as carrier gas, exp 2 = the 10 pulses of pure H₂ was injected to the catalyst, and then 5% ethane/He was feed using He as carrier gas, exp 3, 4 = the exp 2 was re-operated, exp 5 = 5% ethane/H₂ was feed using H₂ as carrier gas, exp 6 = the exp 2 was re-operated, exp 7 = the exp 5 was re-operated, exp 8 = the exp 2 was re-operated. Reaction condition: Catalyst = [Ga]HZSM-5(28), Reaction temperature = 650 °C, Pulsed volume = 25 µL.

under the reducing H₂ stream. As a non-reducing stream of He replaced H₂, the active “GaH₂⁺” was gradually decomposed to “Ga⁺”, leading to a decrease in dehydrogenation activity as observed in Exps. 2–4. Exps. 7 and 8 were further performed to verify the above phenomenon and, as expected, the process was clearly reversible.

From the above results, it can be concluded at this stage that dehydrogenation activity of [Ga]HZSM-5 is largely dependent upon the Ga species present. The H₂-incorporated Ga species (presumably GaH₂⁺) exhibits higher activity, as compared to the reduced Ga⁺ and Ga oxide species, respectively. This is probably due to the noble-metal-like characteristics of such H₂-incorporated Ga species [30], as compared to others. If this species is really GaH₂⁺, one could expect that such 16-electrons complex with soft hydrido ligands would interact well with hydrogen in a manner similar to the noble metals. However, this species appears to be present only under H₂ stream.

According to the above observation, the active Ga species would be highly dispersed as exchangeable cationic species. This can be demonstrated by the reaction using the bulk Ga₂O₃ support on HZSM-5(28)

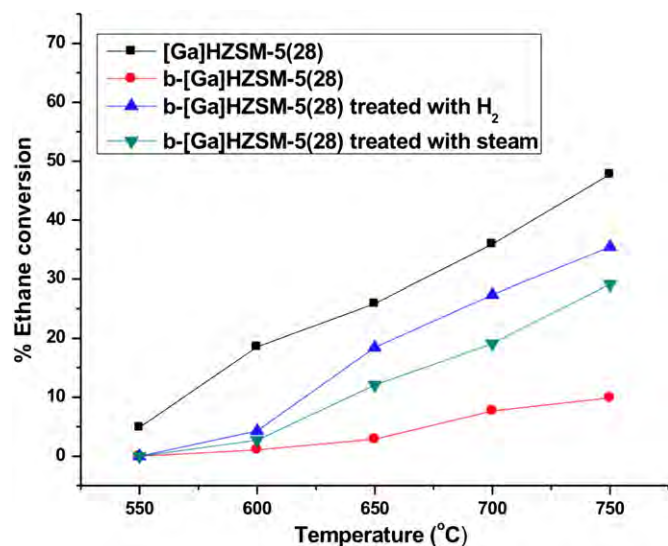


Fig. 4. Effect of catalyst preparations and treatments. Reaction condition: Catalyst = [Ga]HZSM-5(28), b-[Ga]HZSM-5(28), st-b-[Ga]HZSM-5(28) and red-b-[Ga]HZSM-5(28), Reaction temperature = 550–750 °C, Carrier gas = He, Reactant = ethane.

(b-[Ga]HZSM-5(28)) under non-reducing stream of He as shown in Fig. 4.

As expected from Fig. 4, a relatively lower ethane conversion can be obtained over b-[Ga]HZSM-5(28) (Ga particle size ~ 50–200 nm, not shown), as compared to the [Ga]HZSM-5(28). It is noted that the conversion over b-[Ga]HZSM-5(28) is only 2–3% higher than that over HZSM-5 (Table 2) suggesting that, predominantly, the observed activity is thermally driven. After steaming at 425 °C for 2 h, the dehydrogenation activity can be enhanced (st-b-[Ga]HZSM-5(28)). It is believed that water can react with the bulk Ga₂O₃ forming relatively well-dispersed GaO(OH) species that can consecutively react with Brønsted acid sites to form an exchangeable GaO⁺ species [26,31].



The better dispersion of Ga species in st-b-[Ga]HZSM-5(28) can be supported by the TPR, as shown in Fig. 5a. It is clearly seen that a H₂ consumption peak of the Ga species in the steamed sample (st-b-[Ga]HZSM-5(28)) shifted toward a lower temperature, as compared to that of the b-[Ga]HZSM-5(28) (~670 °C). This is probably because reduction of the dispersed Ga species (presumably GaO(OH) or GaO⁺) obtained from the steam treatment would be more feasible, as compared to the bulk Ga₂O₃. With the Gaussian deconvolution, a weaker signal at ~670 °C was observed over the st-b-[Ga]HZSM-5(28), indicating that less bulk Ga₂O₃ was retained in this sample. In other words, larger parts of the bulk Ga₂O₃ may well be re-dispersed by the reaction with steam ((Eqs. (6–7)) to form GaO(OH) or GaO⁺ that possesses a higher dehydrogenation activity, as compared to the bulk Ga₂O₃ (Fig. 4).

After H₂ reduction at 750 °C, the catalysts (red-b-[Ga]HZSM-5(28)) become even more active as shown in Fig. 4. In line with the change in the nature of the Ga species observed upon H₂ reduction (Fig. 1), it is believed that the some parts of bulk Ga oxide species could be reduced and re-dispersed on the zeolite support, presumably forming exchangeable Ga⁺ species that is more active than the Ga oxide species as discussed earlier.

To emphasize the role of these exchangeable Ga species, the same loading of bulk Ga₂O₃ on HZSM-5 with a higher Si/Al (b-[Ga]HZSM-5(165)) was prepared (Table 1). After reduction at 750 °C, the dehydrogenation activity in He was compared as shown in Table 2. It is clearly seen that, despite of the same Ga₂O₃ loading, the lower dehydrogenation activity can be obtained from b-[Ga]HZSM-5(165), as compared to that from b-[Ga]HZSM-5(28). This is expected because b-[Ga]HZSM-5(165) would possess relatively less acid sites and, according to Eqs. (2) and (7), less exchangeable Ga species would be obtained in this catalyst after reduction. In line with a separate measurement, higher number of dispersed Ga species was obtained for the same Ga loading on zeolite with lower Si/Al (Fig. 5b). From the above results, it is interesting to note that the acidity of zeolite determines the dispersion of the Ga species and hence the high dehydrogenation activity.

4. Conclusions

As [Ga]HZSM-5 was calcined in air and only treated with He, the incorporated Ga oxide species provide ~25% ethane dehydrogenation at the reaction condition studied (650 °C). After reduction, the catalyst shows a slightly higher activity (~30% conversion), presumably due to the presence of more active reduced Ga species, i.e. Ga⁺. Under H₂ stream, the active site can reversibly chemisorb H₂ forming so called “GaH₂⁺” that is even more active for ethane hydrogenation (~55% conversion). However, such H₂-incorporate Ga species (GaH₂⁺) can gradually decompose in the absence of H₂. Nevertheless the process is readily reversible. In addition, steam treatment and reduction with H₂ can disperse the bulk Ga oxide into the higher active cationic Ga species (presumably GaO⁺ and Ga⁺). In addition, the number of acid sites of the

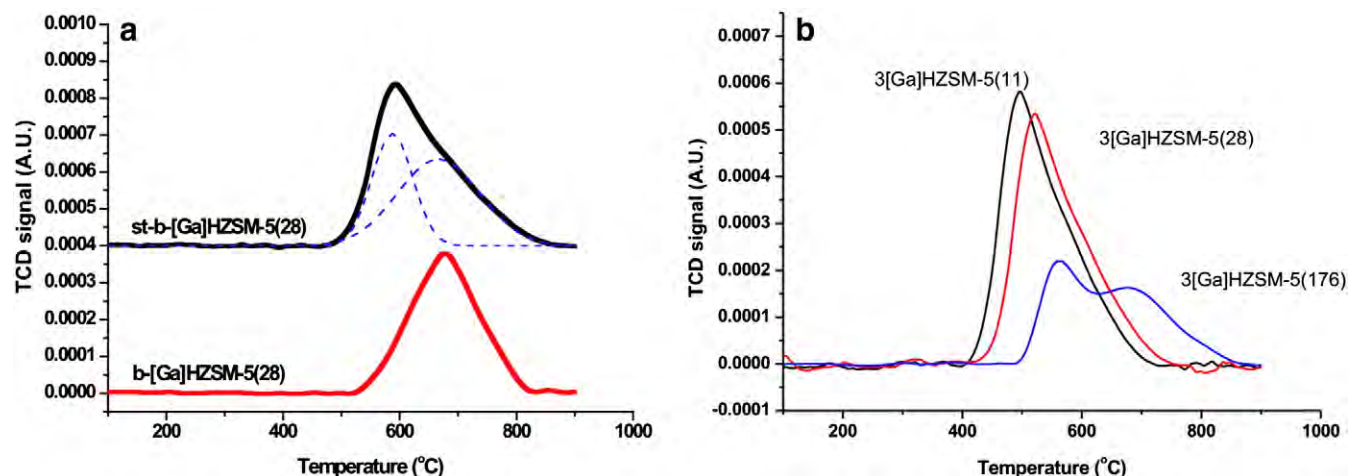


Fig. 5. The TPR profiles of (a) b-[Ga]HZSM-5(28) and st-b-[Ga]HZSM-5(28) treated with steam at 425 °C and (b) [Ga]HZSM-5 different Si/Al ratio. The samples were first calcined at 550 °C and cooled down to 50 °C in air; then, heated in a flow of 2% H₂/Ar (30 mL/min) with a heating rate of 10 °C/min up to 900 °C.

host zeolite determine the Ga species dispersion and hence the dehydrogenation activity. This result indicates that [Ga]HZSM-5 can be an alternative candidate for light alkane dehydrogenation catalyst.

Acknowledgments

The authors thank the Thailand Research Fund for financial support (Grant No. MRG-5580065).

References

- [1] V.R. Choudhary, K. Mantri, C. Sivadinarayana, *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 1–8.
- [2] T.V. Choudhary, A.K. Kinage, S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Microporous Mesoporous Mater.* 70 (2004) 37–42.
- [3] K.M. Dooley, C. Chang, G.L. Price, *Appl. Catal. A* 84 (1992) 17–30.
- [4] V. Kanazirev, G.L. Price, K.M. Dooley, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69 (1991) 277–285.
- [5] Y. Ono, K. Kanae, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (87) (1991) 663–667.
- [6] B.S. Kwak, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 145 (1994) 456–463.
- [7] V.R. Choudhary, A.K. Kinage, C. Sivadinarayana, M. Guisnet, *J. Catal.* 158 (1996) 23–33.
- [8] J.F. Joly, H. Ajot, E. Merlen, F. Raatz, F. Alario, *Appl. Catal. A* 79 (1991) 249–263.
- [9] M. Guisnet, N.S. Gnep, F. Alario, *Appl. Catal.* 89 (1992) 1–30.
- [10] G.D. Meitzner, E. Iglesia, J.E. Baumgartner, E.S. Huang, *J. Catal.* 140 (1993) 209–225.
- [11] S.B. Abdul Hamid, E.G. Derouane, P. Meriaudeau, C. Naccache, *Catal. Today* 31 (1996) 327–334.
- [12] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2303–2405.
- [13] P. Meriaudeau, C. Naccache, *J. Mol. Catal.* 50 (1989) L7–L10.
- [14] P. Meriaudeau, M. Primet, *J. Mol. Catal.* 61 (1990) 227–234.
- [15] N.S. Gnep, J.Y. Doyement, M. Guisnet, *J. Mol. Catal.* 45 (1988) 281–284.
- [16] J.A. Biscardi, E. Iglesia, *Catal. Today* 31 (1996) 207–231.
- [17] G.L. Price, V. Kanazirev, *J. Catal.* 126 (1990) 267–278.
- [18] G.S. Pokrovski, J. Schott, J.L. Hazemann, F. Farges, O.S. Pokrovsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (2002) 4203–4220.
- [19] E.S. Shpiro, D.P. Shevchenko, O.P. Tkachenko, R.V. Dmitriev, *Appl. Catal.* 107 (1994) 147–164.
- [20] I. Nowak, J. Quartararo, E.G. Derouane, J.C. Vedrine, *Appl. Catal.* 251 (2003) 107–120.
- [21] V.B. Kazansky, I.R. Subbotina, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 233 (2005) 351–358.
- [22] N.O. Gonzales, A.K. Chakraborty, A.T. Bell, *Top. Catal.* 9 (1999) 207–213.
- [23] N. Rane, A.R. Overweg, V.B. Kazansky, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 239 (2006) 478–485.
- [24] V.B. Kazansky, I.R. Subbotina, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 227 (2004) 263–269.
- [25] A. Ausavasukhi, T. Sooknoi, D.E. Resasco, *J. Catal.* 268 (1) (2009) 68–78.
- [26] A. Ausavasukhi, T. Sooknoi, *Appl. Catal. A* 361 (2009) 93–98.
- [27] C.V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, Y. Murakami, *J. Catal.* 85 (1984) 362–369.
- [28] J.G. Post, J.H.C. van Hoff, *Zeolites* 4 (1984) 9–14.
- [29] P. Meriaudeau, C. Naccache, *Appl. Catal.* 73 (1991) 13–18.
- [30] A.I. Serykh, M.D. Amiridis, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2037–2041.
- [31] M. Garcia Sanchez, P.C.M.M. Magusin, E.J.M. Hensen, P.C. Thune, *J. Catal.* 219 (2003) 352–361.



รายงานสรุปผลการดำเนินโครงการบริการวิชาการ

เรื่อง

การบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าในชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอบักรังชัย
ด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ดินจากอำเภอโขงชัยและอำเภอฟินมาย

ดำเนินงานโดย

อาทิตย์ อัสวสุชี

ณัฐฐิณี สุภเมธานนท์

สุดาร์ตน์ สมบัติศรี

สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์

ศูนย์กลางมหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

พ.ศ. 2555

บทที่ 1

บทนำ

หลักการและเหตุผล

ชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมในอำเภอบึงขัง จังหวัดนครราชสีมาเป็นผู้ผลิตผ้าไหมคุณภาพดีที่สำคัญของประเทศไทย สอดคล้องกับคำขวัญของจังหวัดที่ว่า “เมืองหญิงกล้า ผ้าไหมดี หมี่โคราช ปราสาทหิน ดินด่านเกวียน” โดยในปีหนึ่งๆ ผู้ผลิตจะใช้สีย้อมผ้าเป็นจำนวนมากและมีการปล่อยน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสีย้อมผ้าออกมาสู่สิ่งแวดล้อมในปริมาณที่มากตามไปด้วยเช่นกัน ในกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมได้จำแนกสีย้อมตามวิธีใช้ออกเป็น 11 ประเภท คือ (1) สีเอซิด (2) สีไคเร็กซ์ (3) สีเบสิก (4) สีดิสเพอร์ส (5) สีรีแอทีฟ (6) สีอะโซอิก (7) สีแว็ต (8) สีมอร์แดนท์ (9) สีอินเกรน (10) สีออกซิเดชัน และ (11) สีซัลเฟอร์ โดยที่สีย้อมแต่ละประเภทจะมีสูตรโครงสร้างทางเคมี สมบัติของสีย้อม ตลอดจนวิธีใช้ที่แตกต่างกันไป บางชนิดมีโครงสร้างทางเคมีเป็นพวกออะโรมาติกส์เอมีน (Aromatic amine) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง เช่น 2-naphthylamine และ benzidine นอกจากสีย้อมผ้าบางชนิดจะมีส่วนประกอบที่เป็นพิษ และย่อยสลายตามธรรมชาติได้ยาก สีย้อมผ้ายังก่อให้เกิดปัญหาภาวะมลพิษ และทัศนียภาพทางสิ่งแวดล้อม สีที่ปนเปื้อนลงไปในแหล่งน้ำยังมีผลบดบังการสังเคราะห์แสงของแพลงก์ตอนและพืชน้ำ ซึ่งมีผลกระทบต่อห่วงโซ่อาหารในระบบนิเวศโดยตรง น้ำทิ้งที่จะระบายสู่แม่น้ำลำคลองหรือแหล่งน้ำตามธรรมชาติจึงควรได้รับการบำบัดให้ได้มาตรฐานเสียก่อน

การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียทำได้โดยวิธีทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ การใช้กระบวนการดูดซับ (Adsorption) เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีการนำมาใช้ เทคโนโลยีนี้ประกอบด้วยตัวดูดซับ (Adsorbent) ที่ใช้เป็นตัวจับสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำเสีย โดยตัวดูดซับที่เลือกใช้ในโครงการนี้สามารถเตรียมจากวัสดุธรรมชาติภายในจังหวัดนครราชสีมา ได้แก่ แร่ดิน (Mineral clay) จากอำเภอบึงขังและอำเภอยางชุมน้อย ซึ่งมีเคลย์ และแร่เหล็ก (Iron mineral) เป็นองค์ประกอบ เทคโนโลยีนี้ไม่เพียงแต่มีประสิทธิภาพและมีค่าใช้จ่ายน้อยเท่านั้นแต่ยังเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อระบบนิเวศในธรรมชาติอีกด้วย โดยประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมแต่ละชนิดจะขึ้นกับอันตรกิริยาของสีย้อมซึ่งมีโครงสร้างที่แตกต่างกันกับเหล็กที่เป็นองค์ประกอบในเคลย์ ภายหลังจากการบำบัดน้ำทิ้งจากการฟอกย้อม จะตรวจวัดคุณภาพน้ำทิ้งด้วยค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand; COD) ซึ่งน้ำทิ้งควรมีค่าซีโอดีไม่เกิน 120 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าความขุ่น (Turbidity) ซึ่งน้ำทิ้งควรมีค่าความขุ่นไม่เกิน 50 JTU

วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อถ่ายทอดเทคโนโลยีการกำจัดน้ำทิ้งจากสีย้อมผ้าแก่ชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปรางค์ชัย โดยใช้กระบวนการดูดซับด้วยดินจากอำเภอโซคชัยและอำเภอฟินาย
- 2) เพื่อบำบัดน้ำทิ้งให้มีค่าซีโอดี และค่าความขุ่นอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม (ค่าซีโอดีไม่เกิน 120 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความขุ่นไม่เกิน 50 JTU)
- 3) เพื่อส่งเสริมการพัฒนาคุณภาพชีวิตของคนในชุมชน
- 4) เพื่อสร้างการมีส่วนร่วมของคนในชุมชนและบุคลากรจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสานที่มีจิตอาสาพัฒนาท้องถิ่นและชุมชนบ้านเกิด
- 5) เพื่อประชาสัมพันธ์สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

ลักษณะโครงการ

- (✓) เป็นโครงการที่มีกระบวนการเกี่ยวข้องกับการพัฒนาองค์ความรู้จากงานวิจัย
- (.....) เป็นโครงการที่มีการบูรณาการกับการเรียนการสอน
- (.....) เป็นโครงการที่มีการบูรณาการกับการวิจัย

วิธีดำเนินการ

- 1) การเตรียมการ
 - 1.1 จัดตั้งคณะกรรมการดำเนินงาน
 - 1.2 สำรวจ และประสานงานกับกลุ่มเป้าหมาย
 - 1.3 เก็บตัวอย่างน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้า
 - 1.4 ทดลองบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าในห้องปฏิบัติการ
- 2) การดำเนินงานหรือการให้บริการ
 - 2.1 วิเคราะห์ปัญหา ดำเนินโครงการให้เหมาะสมกับชุมชน
 - 2.2 ติดตั้งเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าในสถานประกอบการที่ถูกคัดเลือก
 - 2.3 จัดเตรียมเอกสารการฝึกอบรม
 - 2.4 ถ่ายทอดเทคโนโลยี
 - 2.5 ประเมินโครงการ
 - 2.6 สรุปผลการดำเนินการ

ผู้รับผิดชอบ

- 1) อาทิตย์ อัสวสุจี
- 2) ณัฏฐิณี สุขเมธานนท์
- 3) สุภารัตน์ สมบัติศรี

สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์

ระยะเวลาและสถานที่ในการดำเนินโครงการ

ระยะเวลาในการดำเนินโครงการ 6 เดือน

สถานที่ในการดำเนินโครงการ

- 1) สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน
- 2) ร้านบุญบาติก
- 3) ร้านมัสคาไหมไทย

บทที่ 2

วิธีดำเนินโครงการ

แผนการดำเนินโครงการ

- 1) ประสานงานกับกลุ่มเป้าหมาย
- 2) เตรียมอุปกรณ์และเอกสาร
- 3) ถ่ายทอดเทคโนโลยี
- 4) ติดตามผลและประเมินผล
- 5) เขียนรายงาน

การประชาสัมพันธ์

- 1) ประชาสัมพันธ์โครงการผ่านผู้ประสานงาน คุณอาทิตย์ สิริมรรคากุล ประธานกลุ่มไหมทอมือปักธงชัย และคุณพิเชษฐ์ คงชูบ สมาชิกสภาเทศบาลเมืองเมืองปัก
- 2) ประชาสัมพันธ์ผ่านสื่อสิ่งพิมพ์ ที่ติดอยู่ที่ร้านผู้ประกอบการ

วิทยากร

- 1) นายอาทิตย์ อัสวสุชี
ตำแหน่ง อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน
อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000
โทรศัพท์: 089-217-1381 โทรสาร 044-233-072
E-mail: ausavasukhi@gmail.com
- 2) นางสาวณัฏฐิณี สุขเมธานนท์
ตำแหน่ง อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน
อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 081-076-2778 โทรสาร 044-233-072
E-mail: nsupamathanon@gmail.com

3) นางสาวสุดารัตน์ สมบัติศรี

ตำแหน่ง อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

โทรศัพท์: 081-048-0882 โทรสาร 044-233-072

E-mail: ssombatsri@hotmail.com

เอกสารประกอบการดำเนินโครงการ

หลักสูตรการอบรมเชิงปฏิบัติการการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าโดยใช้แร่ดินในประเทศไทย

บทที่ 3

ผลการดำเนินโครงการ

ผลการดำเนินโครงการ

ผลการดำเนินโครงการการบำบัดน้ำทิ้งจากการข้อมผ้าในชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัย ด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ดินจากอำเภอโชคชัยและอำเภอฟินมาย ประกอบด้วย

ตอนที่ 1 การประสานงานกับกลุ่มชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัย

คณะผู้วิจัยเข้าร่วมประชุมกับกลุ่มชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัย จังหวัดนครราชสีมาที่ร้านมัทธดาไหมไทย ซึ่งมีคุณอาทิตย์ สิริรัชชาดากุล เป็นเจ้าของร้าน และประธานกลุ่มไหมทอมือปักธงชัย และคุณพิเชษฐ์ กองสุข สมาชิกสภาเทศบาลเมืองปัก (ภาพที่ 3.1)



ภาพที่ 3.1 คณะผู้วิจัยร่วมประชุมกับผู้ประกอบการผู้ผลิตผ้าไหม

ภายหลังจากการร่วมประชุมเพื่อชี้แจงการดำเนินงาน คณะผู้วิจัยได้เก็บตัวอย่างน้ำทิ้งจากกระบวนการข้อมผ้าที่ร้านต่างๆ และเลือกร้านคณูบาติก ซึ่งตั้งอยู่ที่เลขที่ 244/4 หมู่ 12 ถนนประชาอุทิศ ตำบลเมืองปัก อำเภอปักธงชัย จังหวัดนครราชสีมา 30150 (ภาพที่ 3.2) เป็นสถานที่ทดลองการบำบัดน้ำทิ้งจากสีข้อมผ้า



ภาพที่ 3.2 ผู้ร่วมวิจัยเข้าเยี่ยมชมร้านคณาบดีก

กระบวนการทำผ้าบาติกของร้านคณาบดีกสามารถทำได้โดยการเขียนลวดลายด้วยไบนผ้าซึ่งถูกจิ้งตรึง (ภาพที่ 3.3)



ภาพที่ 3.3 ผู้ประกอบการสาธิตการเขียนลวดลายบนผ้า

หลังจากนั้นจะนำผ้าที่เขียนลวดลายเสร็จแล้วเข้าสู่หม้อย้อมที่มีการเติมสารเคมีสำหรับการย้อมผ้า (ภาพที่ 3.4) ซึ่งสีย้อมจะมีความเข้มข้นในช่วง 10 - 50 กรัมต่อลิตร (10,000 - 50,000 มิลลิกรัมต่อลิตร)



ภาพที่ 3.4 กระบวนการย้อมผ้าของร้านคณูปาติก

ภายหลังจากการย้อมผ้าแล้วเสร็จ ไซที่ใช้ในการเขียนลวดลายของผ้าไหมจะถูกแยกออกเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ (ภาพที่ 3.5)



ภาพที่ 3.5 ไซที่ใช้เขียนลวดลายบนผ้าถูกแยกออกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

ในขณะที่น้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าจะถูกเททิ้งลงที่พื้น (ภาพที่ 3.6) ก่อนที่จะไหลลงสู่ทางน้ำสาธารณะต่อไป (ภาพที่ 3.7)



ภาพที่ 3.6 น้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าถูกเททิ้งลงบนพื้น



ภาพที่ 3.7 น้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าไหลลงสู่ทางน้ำสาธารณะ

ตอนที่ 2 การทดสอบบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าในห้องปฏิบัติการ

ก่อนทำการถ่ายทอดเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าในชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัยด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ดินจากอำเภอโชคชัยและอำเภอฟิมาย คณะผู้วิจัยได้เก็บน้ำตัวอย่างจากร้านคณาบดีก และนำมาทดสอบในห้องปฏิบัติการ

จากการศึกษาน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าร้านคณาบดีก พบว่าความเข้มข้นของสีย้อมมีค่าสูง กระบวนการดูดซับเพียงอย่างเดียวไม่สามารถบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงได้เพิ่มกระบวนการออกซิเดชันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้า และใช้เวลาในการบำบัดน้ำทิ้งที่ลดลง ซึ่งเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของการแก้ไขปัญหา น้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้า โดยขั้นตอนที่เหมาะสมสำหรับบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าคือ ปรับสภาพให้น้ำทิ้งมีค่าพีเอชประมาณ 3 และตกตะกอนแยกชั้น โปรตีนออกจากน้ำเสีย จากนั้นบำบัดโดยวิธีการดูดซับร่วมกับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งเป็นผลให้น้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้ามีค่าความขุ่นที่ลดลง และค่าการละลายของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น และขั้นตอนสุดท้ายเป็นการปรับพีเอชให้มีค่าเหมาะสมก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำสาธารณะต่อไป

ตอนที่ 3 การติดตั้งเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากการซักผ้าที่ร้านคณาบดี



ภาพที่ 3.8 คณะผู้วิจัยอธิบายขั้นตอนการบำบัดน้ำทิ้งจากการซักผ้าให้ผู้ประกอบการร้านคณาบดี



ภาพที่ 3.9 คณะผู้วิจัยอธิบายขั้นตอนการปรับพีเอชของน้ำทิ้งให้มีค่าประมาณ 5-7



ภาพที่ 3.10 คณะผู้วิจัยสาธิตวิธีการเติมแร่ดินที่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบ



ภาพที่ 3.11 คณะผู้วิจัยสาธิตวิธีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และการปั่นกวน



ภาพที่ 3.12 คณะผู้วิจัยแนะนำช่วงเวลาที่เหมาะสมสำหรับการบำบัดน้ำทิ้งจากระบวนการย้อมผ้า



(ก)



(ข)

ภาพที่ 3.13 เปรียบเทียบน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้า (ก) ก่อนการบำบัด และ (ข) หลังการบำบัด



ภาพที่ 3.14 น้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าหลังการบำบัดถูกนำไปทิ้งที่บ่อพัก



ภาพที่ 3.15 คณะวิทยากรจากสาขาวิชาเคมีประยุกต์ถ่ายรูปร่วมกับผู้ประกอบการร้านคณาบาคิก

ตอนที่ 4 การถ่ายทอดเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าให้กับชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอบักรังชัย

ภายหลังจากที่คณะผู้วิจัยได้ติดตั้งระบบบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าให้กับร้านคณาบาคิก คณะผู้วิจัยได้ประสานงานกับคุณอาทิตย์ สิริมชชาดากุล ประธานกลุ่มผ้าไหมทอมือ และคุณพิเชษฐ์ คงชุบ เลขานุการกลุ่มฯ และสมาชิกสภาเทศบาลเมืองปัก เพื่อถ่ายทอดเทคโนโลยีให้กับผู้ประกอบการรายอื่นๆ โดยคณะวิจัยสาขาวิชาเคมีประยุกต์ ประกอบด้วย ผศ.ดร.รัชนิวรรณ การค้า, ดร.ณัฐฉิณี ศุภเมธานนท์, ดร.อาทิตย์ อัสวสุชี, ดร.อารีพร อ่อนตาม, อาจารย์สุदारัตน์ สมบัติศรี, อาจารย์ธิดารัตน์ ภูณะวงษ์ และอาจารย์ชัยยศ จันทรแก้ว พร้อมด้วยนักศึกษาสาขาวิชาเคมีประยุกต์จำนวน 6 คน ได้ทำการถ่ายทอดเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้า ณ ร้าน “มัชชาดาไหมไทย” ตำบลนกออก อำเภอบักรังชัย จังหวัดนครราชสีมา พร้อมกันนี้ รศ.ดร.สนั่น การค้า คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ได้ให้เกียรติเป็นประธานในการมอบประกาศนียบัตรให้กับผู้เข้ารับการฝึกอบรม



ภาพที่ 3.16 ผู้เข้าร่วมการฝึกอบรมลงทะเลเบียน



ภาพที่ 3.17 คุณอาทิตย์ สิริมรรคากุล เจ้าของร้านมัจฉาดาไหมไทยกล่าวให้การต้อนรับคณะผู้วิจัย



ภาพที่ 3.18 คณะผู้วิจัยถ่ายทอดเทคโนโลยีให้กับผู้เข้ารับการฝึกอบรม



ภาพที่ 3.19 ผู้เข้ารับการฝึกอบรมสังเกตความชุ่มที่ลดลงของสีข้อมกายหลังจากผ่านการบำบัด



ภาพที่ 3.20 คุณจิตรลดา เนียมจะโปะ ตัวแทนจากร้านคณูปาติกซึ่งได้รับติดตั้งเทคโนโลยีการบำบัดน้ำ
ทิ้งจากการข้อมฟ้ำกล่าวขอบคุณคณะผู้วิจัยและกล่าวยืนยันถึงประสิทธิภาพการบำบัดน้ำทิ้ง



ภาพที่ 3.21 คณะผู้บริหารรับฟังข้อคิดเห็นจากผู้เข้ารับการฝึกอบรม



ภาพที่ 3.22 รศ.ดร.สนั่น การค้า คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นประธานมอบประกาศนียบัตรให้แก่ผู้เข้ารับการฝึกอบรม



ภาพที่ 3.23 ผู้บริหาร คณะผู้วิจัย และผู้เข้ารับการฝึกอบรมถ่ายภาพร่วมกัน

ตารางที่ 3.1 รายชื่อผู้เข้ารับบริการพร้อมสถานที่ติดต่อและหมายเลขโทรศัพท์

ลำดับ	รายชื่อ	สถานที่ติดต่อ	หมายเลขโทรศัพท์
1	คุณจิตรลดา เนียมจะโปะ (ร้านคณาบาติก)	244/4 ม.12 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	083-934-7361
2	คุณจรีพร ฝ่ายฉิมพลี (ร้านจรีพรไหมไทย)	16 ม.10 ต.จั่ว อ.ปักธงชัย จ. นครราชสีมา	081-877-7804
3	คุณแกล้ม เกตุตะกู	34 ม. 7 ต.ตะกู อ.ปักธงชัย จ. นครราชสีมา	080-484-5107
4	คุณชญานันท์ โทลคัมพร (ร้านชญานันท์ไหมไทย)	143/6 ม.7 ต.ตะกู อ.ปักธงชัย จ.นครราชสีมา	086-248-9563
5	คุณชมพูนุท คงชูป (ร้านปักธงชัยโฮมซิลค์)	269 ม.12 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	081-837-4674
6	คุณชัยรัตน์ สีนจะโปะ	88 ม.9 ต.โคกไทย อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	081-075-4871
7	คุณชัยวัฒน์ ศศิสุริยาภูมิ (หจก.วรรณวัฒน์ไหมไทย)	345 ม.12 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	081-879-1018
8	คุณชุลีกร ศักดิ์ (หจก.เมฆไหมไทย)	547 ม.10 อ.ปักธงชัย จ. นครราชสีมา	087-654-4792
9	คุณทัศนีย์ ลิทธิสม (ราตรีไหมไทย)	244/4 ม.12 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	087-247-9130
10	คุณธนวัฒน์ เจริญธรรมะ (ร้านต้อยไหมไทย)	22 ม.6 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	084-476-2058
11	คุณธีรยุทธ คุ้มคอน	227 ม.6 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	081-076-2533
12	คุณพ่อง การะเกษ	9 ม.9 ต.โคกไทย อ.ปักธงชัย จ.นครราชสีมา	086-249-5238
13	คุณพริภา หาญณรงค์	145 ม.2 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	044-283-750
14	คุณเพียบ ปาดอน	178/1 ม.6 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	086-251-7889

15	คุณยุพา แฝ่งประเสริฐ (ศูนย์พัฒนาภูมิปัญญาอาชีพปักธงชัย)	64 ม.1 ต.ธงชัยเหนือ อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	081-725-4191
16	คุณรุ่งตะวัน สุขใหม่	92/1 ม.15 ต.ตะคุ อ.ปักธงชัย จ.นครราชสีมา	081-976-7267
17	คุณรุ่งนภา พงศ์ผาสุก	82 ม.15 ต.ตะคุ อ.ปักธงชัย จ.นครราชสีมา	083-129-8776
18	คุณวารีย์ งามธงไชย (กลุ่มไหมทองสุรนารี)	189/5 ม.2 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	087-825-0552
19	คุณวาสนี ชมอินทร์ (ร้านน่อยไหมแก้ว)	179/12-13 ม.13 ต.เมืองปัก อ.ปักธงชัย จ.นครราชสีมา	081-789-4227
20	คุณวิเชียร อินทวงษ์ (กลุ่มผู้ผลิตผ้าไหมบ้านจะโปะ)	53 ม.2 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	084-930-8882
21	คุณวิไล สะเดียงคอน	232 ม.12 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	085-403-2447
22	คุณตำรวจ บุญมา	95 ม.6 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	081-877-9425
23	คุณสุจิตรา หีบสระน้อย (ร้านสำเนียงไหมไทย)	258 ม.7 ต.ตะคุ อ.ปักธงชัย จ.นครราชสีมา	086-727-7755
24	คุณสุนีย์ อินทรณรงค์	237/1 ม.12 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	081-185-9819
25	คุณหรรษา (ร้านเกสรไหมไทย)	95 ม.9 ต.เมืองปัก อ.ปัก ธงชัย จ.นครราชสีมา	088-367-9149
26	คุณอัจฉราพรรณ เรไร	234 ม.7 ต.ตะคุ อ.ปักธงชัย จ.นครราชสีมา	082-148-6836

จากการจัดโครงการการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าในชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัยด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ดินจากอำเภอโชคชัยและอำเภอยางชุมน้อย โดยมีการบรรยายทั้งในภาคทฤษฎี และการลงมือปฏิบัติจริงในภาคปฏิบัติ ซึ่งได้รับความร่วมมือจากคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ในสาขาวิชาเคมีประยุกต์ และมีผู้เข้าร่วมโครงการรวมทั้งสิ้น 26 คน ซึ่งผู้เข้าร่วมโครงการคือผู้ประกอบการในชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัย การจัดโครงการฯ บรรลุวัตถุประสงค์ของโครงการทุกประการ นั่นคือสามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากสีย้อมผ้าแก่ชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัยโดยใช้

กระบวนการดูดซับด้วยดินจากอำเภอโซ่พิสัยและอำเภอน้ำหนาว สามารถบำบัดน้ำทิ้งให้มีค่าซีโอดี และค่าความขุ่นอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม (ค่าซีโอดีไม่เกิน 120 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความขุ่นไม่เกิน 50 JTU) สามารถส่งเสริมการพัฒนาคุณภาพชีวิตของคนในชุมชน สามารถสร้างการมีส่วนร่วมของคนในชุมชน และบุคลากรจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสานที่มีจิตอาสาพัฒนาท้องถิ่นและชุมชนบ้านเกิด และสามารถประชาสัมพันธ์สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

บทที่ 4

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

สรุปผล

การดำเนินโครงการและผลการประเมินในภาพรวมของโครงการการถ่ายทอดเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าในชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัยด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ดินจากอำเภอโชคชัย และอำเภอพิมาย สามารถสรุปผลได้ ดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการดำเนินโครงการ

ตัวชี้วัด	หน่วยนับ	แผน	ผล
เชิงปริมาณ :			
- จำนวนคนเข้าร่วมโครงการ	คน	30	26
- จำนวนเครือข่ายความร่วมมือทางวิชาการ	เครือข่าย	1	1
- จำนวนกิจกรรมการให้บริการวิชาการ	กิจกรรม	1	1
เชิงคุณภาพ :			
- ร้อยละความพึงพอใจของผู้รับบริการในกระบวนการให้บริการ	ร้อยละ	80	91.60
- ร้อยละการนำความรู้ไปใช้ประโยชน์	ร้อยละ	30	66.67

หมายเหตุ

ร้อยละการนำความรู้ไปใช้ประโยชน์คิดเป็นร้อยละ 66.67 ของผู้ตอบแบบประเมิน หรือร้อยละ 38.46 ของผู้เข้าร่วมโครงการ

ข้อเสนอแนะ

- ควรมีงบประมาณสนับสนุนสถานประกอบการที่ต้องการนำเทคโนโลยีที่ได้รับการถ่ายทอดไปใช้ในการทำงาน

องค์ความรู้ที่ได้จากการดำเนินโครงการ

การดำเนินโครงการการถ่ายทอดเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าในชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัยด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ดินจากอำเภอโชคชัยและอำเภอพิมาย ผู้รับการถ่ายทอดเทคโนโลยีเห็นประโยชน์ของโครงการ และมีความสนใจที่จะดำเนินโครงการ แม้ว่าการดำเนินโครงการจะมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้า เพราะผู้ประกอบการใน

ชุมชนต่างตระหนักถึงคุณประโยชน์ที่จะได้รับเมื่อสภาพแวดล้อมในชุมชนดีขึ้น ผู้ดำเนินโครงการได้เลือกเทคโนโลยีการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าด้วยกระบวนการดูดซับร่วมกับกระบวนการออกซิเดชันโดยใช้แร่ดินซึ่งสามารถหาได้ง่ายภายในประเทศที่ทางสาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จ.นครราชสีมา ได้พัฒนาขึ้น

นอกจากผู้ดำเนินโครงการจะถ่ายทอดเทคโนโลยีในการบำบัดน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าให้ชุมชนผู้ผลิตผ้าไหมอำเภอปักธงชัยแล้ว ผู้ดำเนินการได้ให้ความรู้เกี่ยวกับปัญหาสิ่งแวดล้อม และสร้างจิตสำนึกในการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมอีกด้วย มากไปกว่านั้นผู้ดำเนินโครงการได้แนะนำให้ใช้ประโยชน์จากการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมในการโฆษณาประชาสัมพันธ์ในเรื่อง ผลิตภัณฑ์สีเขียว (Green product) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ในขั้นตอนการผลิตจะไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม หรือทิ้งของเสียสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถใช้การตลาดที่เรียกว่า การตลาดสีเขียว (Green marketing) เพื่อส่งเสริมการขายผลิตภัณฑ์ โดยผู้ประกอบการต้องมีจิตสำนึกด้านสิ่งแวดล้อม ตั้งแต่กระบวนการผลิต ดูแลสภาพแวดล้อมของโรงงานให้สะอาด มีมาตรการกำจัดของเสียจากโรงงานไม่ให้ทำลายสิ่งแวดล้อม

CHARACTERIZATION AND CATALYTIC APPLICATION FOR METHYL ORANGE WET OXIDATION OF IRON-CONTAINING CLAY

Artit Ausavasukhi^{1*}, Janya Mordeewang¹, Sukanya Sae-ngoe¹, Tanyarat Pattanate¹
Tawan Sooknoi²

¹ Program in Applied Chemistry, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

² Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

* Author for correspondence; ausavasukhi@gmail.com, Tel. +66 44 233000 ext. 4102, Fax. +66 44 233072

Abstract: Methyl orange decolorization by hydrogen peroxide was performed on local clay catalyst, a composite material that naturally contains crystalline magnetite (Fe₃O₄) and montmorillonite characterized by XRD. Under thermal treatment at 500 °C, the iron-containing clay catalyst was completely transformed into hematite (Fe₂O₃) and illite. Moreover, intensity of the ESR line at $g = 2.3$ which was characteristic of the Fe³⁺ ion in the iron oxide phase (Fe₂O₃) increased significantly. The weak signals were also visible on the ESR spectra which were attributed to Fe³⁺ ions in different coordination environments. From the catalytic results, the iron-containing clay treated at 500 °C provided a good performance toward total methyl orange decolorization (~ 65% decolorization at 50 °C). It is suggested that the dehydroxylation at the clay surface, which occurs by thermal treatment, plays an important role on the catalytic activity. Upon heating, the TGA/DTG profile of the catalyst sample showed the weight-loss at 450-700 °C which denoted the dehydroxylation of iron hydroxide and/or clay layer. Consistently, the FTIR result showed the decrease in O-H vibration at 3600-3200 cm⁻¹ and 1630 cm⁻¹. The activate sites, i.e. FeO(OH)-like species, may be generated by reaction of H₂O₂ with Fe species formed by dehydroxylation of Fe₃O₄ in the clay structure.

1. Introduction

In the last decade, several systems based on heterogeneous Fenton-like catalyst (Fe-supported solids), such as iron oxides, zeolites, pillared clays, and alumina, have been investigated for use in environmental remediation processes [1-4]. Using such heterogeneous catalyst avoids the significant disadvantages of homogeneous Fenton: (i) the need for the removal of remaining iron ions after the treatment and (ii) a limited yield of reaction process due to the formation of stable iron-complexes [5-7]. Moreover, the heterogeneous catalyst can also be easily recycled, and all operations in the effluent treatment are significantly simplified if the solid catalyst is easy to handle.

Natural clays locally found in Thailand already contain iron that is present in the form of exchangeable iron cation and/or iron oxide minerals. Such incorporated iron within the clay structure makes them possible as Fenton-type catalyst designed for oxidation

process. We have recently shown that the iron-containing clay is an efficient catalyst in the Fenton oxidation for methyl orange (MO) decolorization [8]. However, the understanding of the altering of iron species and/or phase transformation influenced their catalytic behavior during the reaction and also preparation by thermal treatment is unclear.

Therefore, this research will be studied the nature of the active species in the iron-containing clay catalyst used in the MO decolorization. For that purpose, the characterization of catalysts with various hydrothermal treatment has been undertaken using X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (Raman), electronspin resonance (ESR), and diffused reflectance-ultraviolet visible spectroscopy (DR-UV).

2. Materials and Methods

2.1 Catalyst preparation

The iron-containing clay sample was obtained from the SCG Chemicals. The sample material was brown color and was used as received. The sample was calcined at 100-700 °C for 5 hours. Hereafter, the catalysts will be designated as FeClay-(Temperature) according to their treatment temperature.

2.2 Catalyst characterization

X-ray fluorescence (XRF) was carried out for determining the elemental composition of the iron-containing clay. Powder X-ray diffraction (XRD) was employed for determining phase formation and crystallographic state. For TGA/DTG, the sample (10-15 mg) was heated from 50 to 900 °C under a flow of N₂ with a heating rate of 10 °C/min. FTIR spectra was acquired in the transmission mode at room temperature over the wavenumber range of 4000-650 cm⁻¹. The FT-Raman spectra was recorded using 1064 nm excitation from a Nd:YAG laser. Two thousand scans were accumulated at 8 cm⁻¹ resolution. The UV-vis-diffuse reflectance spectra of the clay samples in the form of self-supporting pellets were recorded with BaSO₄ coated integration sphere. The ESR spectra was taken in the X-band at 20 °C and registered at microwave power 1 mW in the field range of 10-810 mT (one scan with a sweep time of 4 min).

2.3 Decolorization of methyl orange

The activity of this catalyst to decolorize methyl orange was tested by varying the parameters such as solution pH, initial concentration of H_2O_2 , reaction time, and temperature [8].

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of the iron-containing clay

From XRF result, the parent clay possesses a relatively high wt.% of Fe (~ 10 %), which makes it ideal as Fenton catalyst. The XRD patterns of the parent and the thermally treated iron-containing clay are shown in Figure 1.

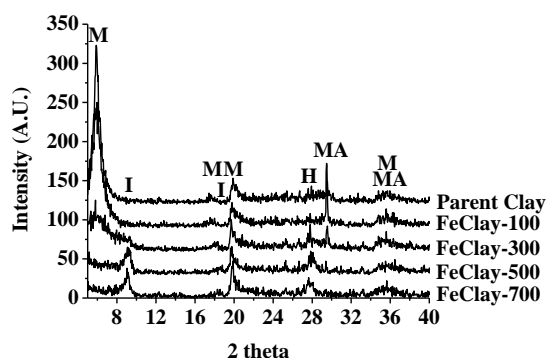


Figure 1. XRD patterns of the treated-clay (M = Montmorillonite, I = Illite, H = Hematite, MA = Magnetite).

The parent clay shows the strong diffraction peaks at 5.9° , 17.6° , 19.9° and 35.6° corresponding to montmorillonite phase [9]. While, the diffraction peaks at 29.5° and 35.6° are assigned to the magnetite (Fe_3O_4 or $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) crystallite [10]. The presence of iron species may include; (i) iron species distributing onto the surface of montmorillonite and/or (ii) iron species present in the interlayer.

After thermal treatment ($> 300^\circ\text{C}$), the treated-clay shows the shift peak at 5.9° to 9.1° and peak at 17.6° to 18.3° (lower d-spacing). This is presumably due to a removal of interlayer water molecules as evidenced by TGA/DTG (Figure 2) and FTIR (Figure 3).

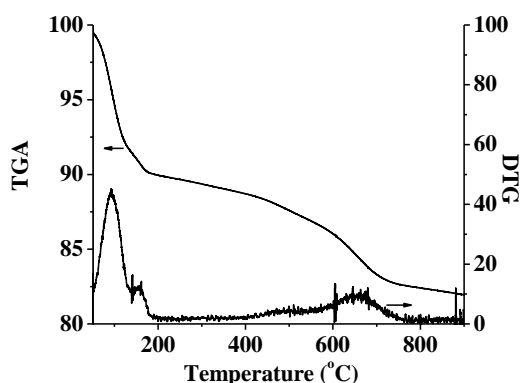


Figure 2. TGA/DTG thermogram of the parent clay.

The peaks at 9.1° and 18.3° indicate the formation of illite [11], as a result of thermal treatment. Moreover, the magnetite structure was altered after thermal treatment ($> 300^\circ\text{C}$). The new peak at 27.8° was appeared indicating the formation of hematite (Fe_2O_3) [12]. However, no significant change of XRD pattern can be observed after treating at temperature greater than 500°C .

The oxidation of iron(II) to iron(III) (particularly iron present in the interlayer) may lead to a change in the total layer charge and consequently d-spacing layer. This result indicates that the oxidation may well promote a phase transformation of both iron species and clay.

From Figure 2, the weight-loss at $60\text{--}180^\circ\text{C}$ which corresponds to desorption of the physisorbed water can be observed [13]. While the weight-loss at $450\text{--}700^\circ\text{C}$ denotes the dehydroxylation of iron hydroxide and/or clay layer [13]. Consistent with the FTIR results (Figure 3) that a decrease in O-H vibration at $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ and 1630 cm^{-1} can be observed after the thermal treatment.

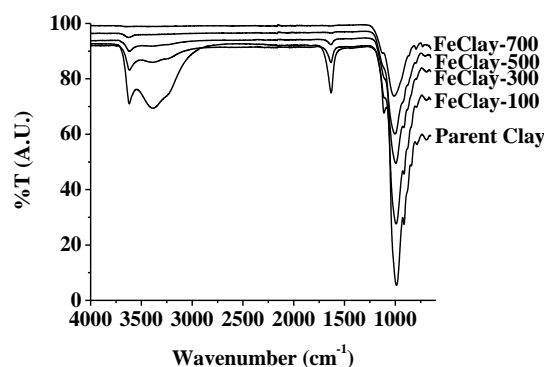


Figure 3. FTIR spectra of the treated-clay.

The formation of Fe_2O_3 after thermal treatment at 500°C is further confirmed by the Raman results (Figure 4) showed that the characteristic features around 247, 293, 412, 503, 613, and 702 cm^{-1} [14].

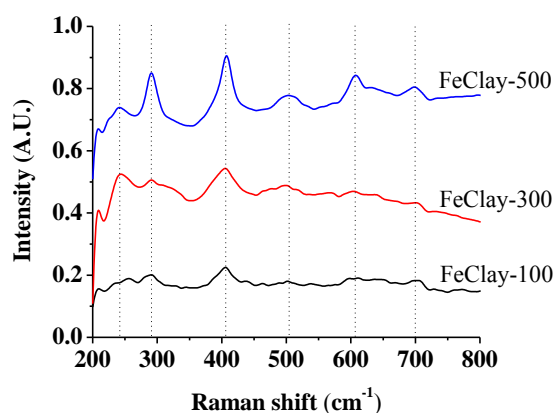
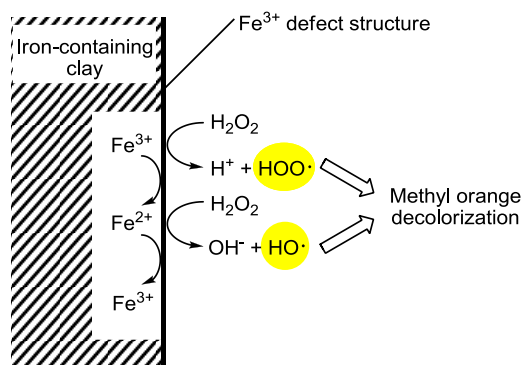


Figure 4. Raman spectra of the treated-clay.

The characteristic peaks at 298, 319, 540, and 668 cm^{-1} corresponding to Fe_3O_4 [14] cannot be observed over FeClay-100, although the XRD of FeClay-100

shows a strong diffraction peak assigned to the Fe_3O_4 (Figure 1). This is presumably because magnetite is easily prone to oxidation when exposed to heating or laser irradiation (from Raman analysis) [15].

In conclusion, the oxidation of iron species and the removal of water molecules by desorption of physisorbed water and dehydroxylation may lead to the phase transformation of the iron-containing clay.



Scheme 1. Catalytic decolorization of the iron-containing clay.

3.2 Catalytic activity for MO decolorization

From Figure 5, it was observed that concentration of MO decreased after the additional of the iron-containing clay, particularly in the reaction with H_2O_2 . This is due to the fact that loading H_2O_2 over the iron-containing catalyst can generate the hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) and perhydroxy ($\cdot\text{OOH}$) radicals (Scheme 1). Such radicals can readily decompose the azo dye leading to decolorization of MO. This confirms that the iron-containing clay sample can readily provide the catalytic activity for Fenton-like reactions.

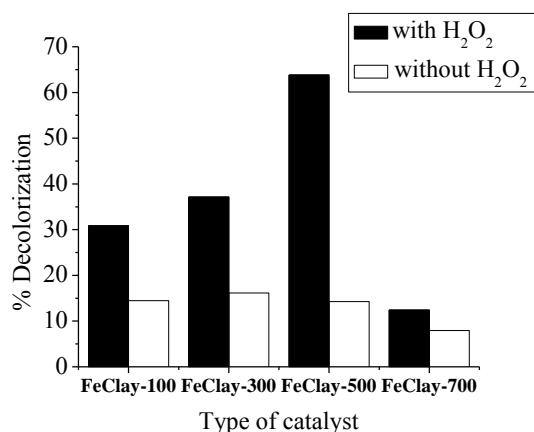


Figure 5. Effect of H_2O_2 on % MO decolorization catalyzed by various treated-clay.

Reaction condition: $[\text{MO}]_0 = 60 \text{ mg/L}$, Catalyst = 50 mg, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ mL}$, Temperature = 50 °C, pH = 3, Volume of MO = 250 mL, Reaction time = 30 min.

Moreover, it is found that FeClay-500 provides a relative higher % decolorization of MO (Figure 5). It is expected that the formation of active iron species by thermal treatment would play important role for MO

decolorization. In the case of the FeClay-700, MO decolorization decreases with rise in treatment temperature. This is presumably due to the further dehydroxylation of clay under high thermal treatment at 700 °C leading to the lost of surface area of catalyst. This is consistent with the TGA/DTG (Figure 2) and FT-IR results (Figure 3) that show the dehydroxylation of clay layer.

In evaluating the activity of different iron minerals, the efficiency of the catalysts decreased in the sequence magnetite > hematite > goethite [16-17]. One can expect that if the iron species mostly present in iron oxide minerals it will be able to dramatically decolorize MO when using iron-containing clay treated with low temperature (FeClay-100 or FeClay-300). Conversely, the FeClay-500 provides a relative higher % decolorization of MO. It is suggested that the activate sites, i.e. $\text{FeO}(\text{OH})$ -like species, may be generated by reaction of H_2O_2 with Fe species formed by dehydroxylation of Fe_3O_4 in the clay structure. The formation of iron active site can be evidenced by ESR (Figure 6) and DR-UV (Figure 7).

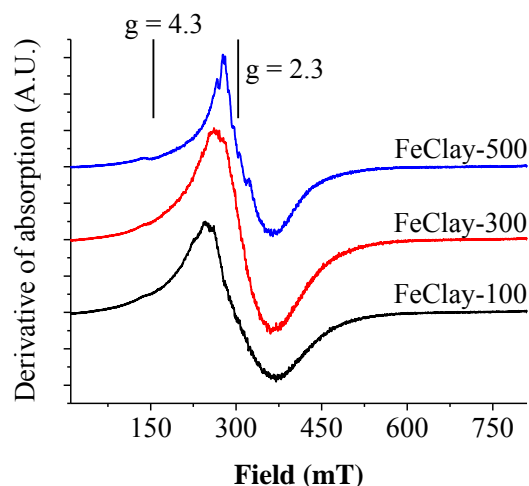


Figure 6. ESR signal of the treated-clay.

Figure 6 reveals the presence of two characteristic Fe^{3+} signals in iron-containing clay to values of $g = 4.3$ and 2.3 . The signal at $g = 4.3$ is assigned to the presence of isolated Fe^{3+} [18-21] in tetrahedral or octahedral coordination, which in the case of the clay minerals corresponds to the iron located in the interior of the clay sheets (iron substituting aluminum in the octahedral layers). Therefore, we can suggest that the active iron species partially present in the interlayer of clay (due to the small signal at $g = 4.3$), while mostly present in iron oxide minerals generated by dehydroxylation.

Additionally, the signal at $g = 2.3$ is associated to the presence of clusters of iron [18-20]. Experimentally, the intensity of the ESR line at $g = 2.3$ increased significantly when the parent clay was thermal treatment due to the transformation of Fe_3O_4 to Fe_2O_3 . It is interesting to note that the weak signals were also visible on the ESR spectra which were attributed to Fe^{3+} ions in different coordination

environments (FeClay-500) (Figure 6). This is consistent with the observed the DR-UV spectra recorded for the treated-clay (Figure 7).

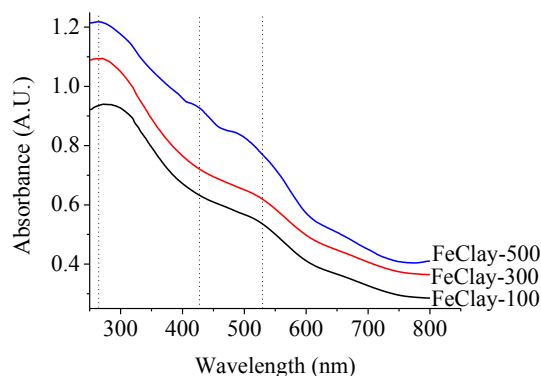


Figure 7. DR-UV spectra of the treated-clay.

In the spectrum of the FeClay-100 and FeClay-300 only two absorption bands are observed at about $\lambda=263$ nm, corresponding to octahedral Fe^{3+} substituting for Al^{3+} [22], and at about $\lambda=525$ nm, corresponding to larger particles of Fe_2O_3 aggregates [23]. Interestingly, the additional signal of the 425 nm band ascribed to the smaller and larger oligomeric octahedrally coordinated Fe^{3+} species [23], can be observed over the FeClay-500. This is the further evidenced supporting the formation of iron active site generated by the dehydroxylation under thermal treatment at 500 °C.

From the above results, it is suggested that the active iron species was successfully generated into surface of the iron-containing clay and was an amorphous after 500 °C treatment. This is consistent with the Zhang's report [24]. The structure of the activate iron species in the montmorillonite was an amorphous $\text{FeO}(\text{OH})$ -like species after calcining at 500 °C. Such iron active species generated by dehydroxylation reaction at high temperature are suggested to play a decisive role on the catalytic activity towards MO decolorization. Moreover, the catalytic behavior of the iron-containing clay is reproducible in consecutive experiments without a remarkable drop in the process efficiency, which indicates the absence of significant deactivation of the catalyst due to small loss of iron.

4. Conclusions

In this research, catalytic activity of the Fenton-like catalyst iron-containing clay towards successful decolorization of MO. Among the iron-containing catalyst, the sample treated at 500 °C was found to provide the highest activity. The formation of such iron active species by dehydroxylation reaction is suggested to play a decisive role on the catalytic activity.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (Grant No. MRG-5580065).

References

- [1] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hodar, and A.F. Perez-Cadenas, *Appl. Catal. B: Environ.* **75** (2007) 312-323.
- [2] G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, and R. Molina, *Water Res.* **39** (2005) 1741-1750.
- [3] M. Noorjaha, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, and L. Panda, *Appl. Catal. B: Environ.* **57** (2005) 291-298.
- [4] J. Feng, X. Hu, and P.L. Yue, *Water Res.* **40** (2006) 641-646.
- [5] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, and L.M. Madeira, *Appl. Catal. B: Environ.* **98** (2010) 10-26.
- [6] M. Neamtu, C. Zaharia, C. Catrinescu, A. Yedile, M. Macoveanu, and A. Kettrup, *Appl. Catal. Environ.* **48** (2004) 287-294.
- [7] E.V. Kuznetsova, E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, and V.N. Parmon, *Appl. Catal. B: Environ.* **51** (2004) 165-170.
- [8] <http://paccon2011.swu.ac.th/> (Retrieved December 4, 2012). (J. Deepakwean, W. Kingkan, and A. Ausavasukhi, Decolorization of methyl orange using iron-containing Thai clay)
- [9] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B. Burgina, A.B. Ayupov, V.N. Panchenko, and A.V. Kulikova, *Appl. Catal. B: Environ.* **59** (2005) 243-248.
- [10] K.C. Kim, E.K. Kim, J.W. Lee, S.L. Maeng, and Y.S. Kim, *Cur. Appl. Phys.* **8** (2008) 758-760.
- [11] R.M. GARRELS, *Clay Clay Miner.* **32** (1984) 161-166.
- [12] A.P. Roberts, Q. Liu, C.J. Rowan, L. Chang, C. Carvallo, J. Torrent, and C.S. Horng, *J. Geophys. Res.* **111** (2006) B12S35 1-16.
- [13] P. Yuan, F.A. Bergaya, Q. Taa, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, H. He, and T. Chen, *J. Coll. Int. Sci.* **324** (2008) 142-149.
- [14] M.A. Legodi, and D. de Waal, *Dyes Pigments* **74** (2007) 161-168.
- [15] C. Guo, Y. Hu, H. Qian, J. Ning, and S. Xu, *Mater. Charact.* **62** (2011) 148-151.
- [16] R. Matta, K. Hanna, and S. Chiron, *Sci. Total Environ.* **385** (2007) 242-251.
- [17] S. Lee, J. Oh, and Y. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **27** (2006) 489-494.
- [18] A. Montenero, K. Suzuki, T. Enoki, S. Vittorio, M. Dresselhaus, K. Koga, M. Endo, and N. Shindo, *Synthetic Met.* **55** (1993) 3736.
- [19] A. Kucherov, and M. Shelef, *J. Catal.* **195** (2000) 106.
- [20] D. Loveridge, and S. Parke, *Phys. Chem. Glasses.* **12** (1971) 19.
- [21] E. Gue'lou, J. Barrault, J. Fournier, and J.-M. Tatibouet, *Appl. Catal. B: Environ.* **44** (2003) 1.
- [22] M.N. Timofeeva, S.T. Khankhasaeva, Y.A. Chesalov, S.V. Tsybulya, V.N. Panchenko, and E.T. Dashinamzhilova, *Appl. Catal. B: Environ.* **88** (2009) 127-134.
- [23] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, and S. Perathoner, *Appl. Catal. B: Environ.* **70** (2007) 437-446.
- [24] S. Zhang, S. Liang, X. Wang, J. Long, Z. Li, and L. Wu, *Catal. Today* **175** (2011) 362-369.