

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E42165



DECOLORISATION OF RICE BRAN OIL BY KAOLINITE

MRS NIRAMON WORASITH

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (BIOCHEMICAL TECHNOLOGY)
SCHOOL OF BIORESOURCES TECHNOLOGY
KING MONCKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI

2010



E42165

Decolorisation of Rice Bran Oil by Kaolinite

Mrs. Niramon Worasith M.S. (Inorganic Chemistry)

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for

Doctor of Philosophy (Biochemical Technology)

School of Bioresources and Technology

King Mongkut's University of Technology Thonburi

2010

Thesis Committee



Chairman of Thesis Committee

(Assoc. Prof. Kanit Krisnangkura, Ph.D.)

Member and Thesis Advisor

(Assoc. Prof. Paitip Thiravetyan, Ph.D.)

Member and Thesis Co-Advisor

(Assoc. Prof. Narumon Jeyashoke, M.Sc.)

Member

(Assist. Prof. Kornkanok Aryusuk, Ph.D.)

External Examiner

(Assoc. Prof. Ladda Meesuk, Ph.D.)

Thesis Title	Decolorisation of Rice Bran Oil by Kaolinite
Thesis Credits	48
Candidate	Mrs. Niramom Worasith
Thesis Advisors	Assoc. Prof. Dr. Paitip Thiravetyan Assoc. Prof. Narumon Jeyashoke
Program	Doctor of Philosophy
Field of Study	Biochemical Technology
Division	Biochemical Technology
Faculty	School of Bioresources and Technology
B.E.	2553

Abstract

E42165

Acid activation is the traditional method of choice for improving the adsorption efficiency of clay minerals used for decolorisation of vegetable oils. However, with kaolin samples, simple acid activation treatment was ineffective, and this project has focused on the determination of suitable activation procedures for application to the Ranong kaolin for decolorisation of rice bran oil. The results show that modification of the kaolin by combined physical and chemical treatments can produce material with improved adsorption properties, but it was necessary first to destroy the ordered structure of the mineral by physical treatment before acid activation. Physical modification was achieved by grinding using a planetary ball mill (300 rpm for 1 h), and this was followed by activation with various strengths of sulfuric or oxalic acid. Optimum decolorisation was achieved by using 2 M H₂SO₄ at 90 °C for 4 h. With H₂C₂O₄, the best results were obtained with 0.7 M solution, but these were inferior to those obtained with 2 M H₂SO₄ acid. This treatment produced an increase in the specific surface area of the resulting product from ~13 cm²/g to ~244 cm²/g, and the total pore volume from 0.06470 cm³/g to 0.4280 cm³/g. The pore size distribution curves show that most pores are in the mesoporous region with their diameters of 3.0-4.5 nm, and are thus suitable for adsorption of pigment molecules that are present in rice bran oil. The adsorption process could be described by both the Freundlich and Langmuir isotherm models, and FTIR spectroscopy showed that adsorption of pigment molecules involved acidic sites on the clay surface. Desorption and spectroscopic studies suggest that both

E42165

electrostatic and chemical processes are involved in the interaction between pigments and active sites on the clay surface.

Various physical and analytical techniques (X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Scanning electron microscope(SEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), Electron paramagnetic resonance(EPR) and (Brunauer Emmett Teller(BET) method) were used to characterise the structural changes in Ranong kaolin that were induced by the chemical and/or physical modifications. Finally, the EPR technique was used to study the rice bran oil before and after bleaching with modified kaolin. The results showed that in addition to removing the material that contained a stable free radical in the original oil, new free radicals were formed during the bleaching processes. The EPR spectra of these free radicals resemble those of products formed by oxidation of α -tocopherol and related tocopherols. However, unlike in biological systems, these radicals were quite stable and persisted for several weeks, indicating the presence of antioxidant molecules in the bleached oil that prevented their further oxidation. The rice bran oil after bleaching by modified kaolin was slightly yellow in color, the peroxide value decreased from 18.8 meq/kg to 5.3 meq/kg, but free fatty acid remained unchanged at 0.14%.

Keywords: Kaolinite / Rice bran oil / Decolorisation / Characterisation

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การฟอกสีน้ำมันรำข้าวด้วยแร่ดินขาว
หน่วยกิต	48
ผู้เขียน	นางนิรมล วรสิษฐ
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร. ไพฑิพย์ ธีรเวชญาณ รศ. นฤมล จิยโชค
หลักสูตร	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีชีวเคมี
สายวิชา	เทคโนโลยีชีวเคมี
คณะ	ทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี
พ.ศ.	2553

บทคัดย่อ

E42165

การปรับปรุงคุณภาพแร่ดินเหนียวด้วยวิธีการกระตุ้นด้วยกรด เป็นวิธีการแบบดั้งเดิมที่นิยมใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวดูดซับของแร่ดินเหนียวสำหรับใช้ฟอกสีน้ำมันพืช อย่างไรก็ตามสำหรับแร่ดินขาวจะไม่สามารถใช้วิธีการดังกล่าวได้ การศึกษานี้ได้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพแร่ดินขาวจากแหล่งระนองเพื่อใช้ฟอกสีน้ำมันรำข้าว ซึ่งจากการศึกษาพบว่าแร่ดินขาวสามารถปรับปรุงคุณภาพได้โดยใช้วิธีทางกายภาพ (physical treatment) ร่วมกับวิธีทางเคมี (chemical treatment) การปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพซึ่งเป็นขั้นตอนแรกโดยการบดด้วย ball mill ในอัตราความเร็ว 300 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะทำให้โครงสร้างของแร่ดินขาวถูกทำลาย หลังจากนั้นเมื่อนำแร่ดินขาวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก หรือกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น ต่างๆ ณ อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าที่ความเข้มข้น 2 M กรดซัลฟิวริกจะทำให้ได้แร่ดินขาวที่มีประสิทธิภาพในการฟอกสีน้ำมันรำข้าวได้ดีที่สุด และเมื่อใช้กรดออกซาลิกพบว่าที่ 0.7 M ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด อย่างไรก็ตามการปรับปรุงคุณภาพด้วย 2 M กรดซัลฟิวริกจะได้ดินขาวที่มีประสิทธิภาพดีกว่า แร่ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้นจาก ประมาณ 13 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม เป็นประมาณ 244 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุนสูงขึ้นจาก 0.06470 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เป็น 0.4019 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม จากการศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุนของแร่ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วพบว่ามีความหนาของรูพรุนชนิดเมโซพอร์ในช่วง 3.0-4.5 นาโนเมตร สมบัติดังกล่าวนี้เหมาะสำหรับดูดซับโมเลกุลของเม็คดีลีที่มีในน้ำมันรำข้าว จากการศึกษากระบวนการดูดซับด้วยเทคนิค FTIR พบว่าการดูดซับโมเลกุลเม็คดีลีในน้ำมันรำข้าว น่าจะเกี่ยวข้องกับ acidic sites ของพื้นที่ผิวแร่ดินขาว และในการศึกษากลไกการดูดซับด้วยไอโซโทมการดูดซับพบว่า ทั้ง Freundlich และ Langmuir model เป็น model ที่ใช้อธิบาย

E 42165

กลไกการดูดซับได้ นอกจากนี้ผลการศึกษาด้านการชะและผลการศึกษาทาง สเปกโทรสโกปีทำให้ คาดว่ากระบวนการดูดซับระหว่างโมเลกุลของเม็ดสีกับ acidic site ของแร่ดินขาวเป็นกระบวนการ ทางเคมี และเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) ระหว่าง หมู่ ester carbonyl ของ โมเลกุลเม็ดสี กับโปรตอนของ acidic site

การศึกษานี้ได้ทำการศึกษาคูณลักษณะ (characterisation) ของแร่ดินขาวจากแหล่งระนองก่อน และหลังการปรับปรุงคุณภาพโดยวิธีทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆคือ รังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy) เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy) ฟูเรียร์ ทรานส ฟอรัม อินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy) อิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ (Electron paramagnetic resonance spectroscopy) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธี Brunauer Emmett และ Teller (BET) ในการศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันรำข้าวก่อนและหลังการฟอกสี ด้วยแร่ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพ แล้วด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์พบว่าน้ำมันรำข้าวหลังการฟอกสีมีอนุมูลอิสระ เกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นอนุมูลอิสระจากออกซิเดชันของ α -tocopherol และอนุพันธ์ของ α -tocopherol ในน้ำมันอย่างไร ก็ตามอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนี้ค่อนข้างเสถียรและคงอยู่ในระบบได้เป็นเวลาหลาย สัปดาห์และแตกต่างจากระบบชีววิทยา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารต้านอนุมูลอิสระที่อยู่ในน้ำมันหลังฟอก สีช่วยป้องกันไม่ให้น้ำมันรำข้าวเกิดออกซิเดชันต่อไปได้ และน้ำมันรำข้าวที่ผ่านการฟอกสีด้วยแร่ดิน ขาวที่ปรับปรุงคุณภาพมีสีเหลืองอ่อน มีค่า peroxide value ลดลงจาก 18.8 มิลลิกรัมสมมูล/ กิโลกรัม เหลือ 5.3 มิลลิกรัมสมมูล/ กิโลกรัม และค่า free fatty acid ของน้ำมันก่อนฟอก และหลังฟอกสีมีค่า เท่าเดิมคือ ร้อยละ 0.14

คำสำคัญ: แร่ดินขาว / น้ำมันรำข้าว / การฟอกสี / การวิเคราะห์คุณสมบัติ

ACKNOWLEDGEMENTS

As the author, I would like to express my deep appreciation and gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Dr. Paitip Thiravetyan for her tireless guidance, suggestions and provision of facilities for the experiments. Sincere appreciation is due to my co-thesis advisor, Assoc. Prof. Narumon Jeayashoke for her representation as advisor and for her suggestion of this project. Appreciation and gratitude are also due to Assoc. Prof. Dr. Kanit Krisnangkura, Assist. Prof. Dr. Kornkanok Aryusuk, and Assoc. Prof. Dr. Ladda Meesuk for their kind attention and suggestions in the progress examinations and defense of the thesis.

I would like to thank Had Som Pan Co.,Ltd. for supplying the kaolin samples. For supplying the neutralized rice bran oil in experimental work, I would like to thank the Thai Edible Oil Co.Ltd. I would also like to thank the Office of the Atoms for Peace, Thailand, and the Unit of Environmental Resources & Technologies, Health and Environment Department, Austrian Institute of Technology, Seibersdorf, Austria for the use of their EPR spectrometers.

I gratefully acknowledge a Ph.D. Scholarship from the Rajamangala University of Technology, Bangkok, Thailand and King Mongkut's University of Technology Thonburi Research Fund, Thailand.

Special thanks are also given to Dr. Bernard Goodman for guiding my EPR experiments and looking after me in Vienna. In addition, I would like to thank Doz. DI Dr. Thomas Reichenauer and DI Dr.Katharina Pirker, of the Heath and Environment Department, Unit of Environmental Resources & Technologies, Austrian Institute of Technology, for instructing me in EPR spectroscopy and Cyclic Voltammetry, and also for taking care of me. Many thanks are due to many other staff and colleagues in the Heath and Environment Department, Austrian Institute of Technology, and the Remediation Laboratory, School of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand for their helps and encouragement in my experimental work.

Last of all, I would like to express my gratitude to my family for their care, understanding, kindness, help, and warm encouragement during my study period.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	i
THAI ABSTRACT	iii
ACKNOWLEDGEMENTS	v
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xi
NOMENCLATURES	xvi

CHAPTER

1 INTRODUCTION	1
1.1 Rationale/Problem Statement	1
1.2 Research object	3
1.3 Scope of research work	4
1.4 The expected value of the research	4
2 THEORIES	5
2.1 Clay minerals	5
2.2 Classification of layer silicate mineral	6
2.3 Structure characteristics of phyllosilicate minerals	8
2.4 Surface chemistry of phyllosilicate minerals	7
2.5 Characterisation of clay minerals	12
2.6 Modification of kaolin for adsorption of pigments from rice bran oil	45
2.7 Adsorption on clay minerals	48
2.8 Rice bran oil	57
2.9 Literature review	65

CONTENTS (Cont.)

CHAPTER	PAGE
3 MATERIALS AND METHODS	75
3.1 Apparatus	75
3.2 Materials and chemical reagents	76
3.3 Experimental procedure	76
4 RESULTS AND DISCUSSIONS	90
4.1 Characterisation of kaolin before and after modification	90
4.2 Adsorption (Bleaching) studies	113
4.3 Characterisation of the interaction between pigments in rice bran oil and modified kaolins	116
4.4 Physical properties of modified kaolin	129
4.5 Properties of bleached oil	129
4.6 Oil retention by the adsorbent(OR)	130
4.7 Oxidation during the bleaching of rice bran oil	130
4.8 Discussion	133
5 CONCLUSIONS	141
5.1 Conclusions	141
REFERENCES	145
APPENDIX A	163
CURRICULUM VITAE	174

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The major phyllosilicate minerals (layer silicates)	6
2.2	Specific surface areas determined for selected clay minerals	10
2.3	Metals used as anodes for x-ray tubes with characteristic wavelengths λ , typical K_{β} filter materials, and their appropriate K-edge wavelengths λ_{K^*} ,	14
2.4	Magnetic properties of some common nuclei with non-zero spin	32
2.5	The characteristic of physical and chemical adsorption	51
2.6	Lipid composition of crude rice bran oil	58
2.7	Physical – chemical characteristics of refined rice bran oil	59
4.1	Variation of positions and linewidths of the main kaolinite XRD peaks in the various Ranong kaolin samples	94
4.2	Chemical composition of Ranong kaolin samples determined by X-ray Fluorescence	95
4.3	FTIR frequencies and assignments in Ranong kaolin samples	100
4.4	Specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_p), mesopore–micropore volumes (V_{me} , V_{mi}), average pore diameter (\bar{r}), and decolorisation capacities (DC) of some kaolin samples and a commercial bleaching clay (CBC)	110
4.5	Decolorisation capacity (%) of modified kaolin	115
4.6	Decolorisation capacity (%) at various pH of clay suspension	116
4.7	Freundlich isotherm constants for the bleaching of rice bran oil using GKS 2 at various temperatures	127
4.8	Langmuir isotherm constants for the bleaching of rice bran oil using GKS 2 at various temperatures	127
4.9	Physical properties of NK and GKS 2	129
4.10	Some properties of degummed and neutralized rice bran oil and bleached rice bran oil	130

LIST OF TABLES (Cont.)

TABLE		PAGE
A-1	Surface charge of modified kaolin GKS 2	164
A-2	Surface charge of modified kaolin GKO 0.7	165
A-3	Influence of contact time for bleaching process (2%(w/w) UGKS 2 and UGKS 3.7 at 90°C)	166
A-4	Results of bleaching experiments with 2% (w/w) modified kaolin for 30 minutes at 90°C	167
A-5	Influence of pH suspension to the bleaching efficiency of (2% (w/w) modified kaolin for 30 minutes at 90°C)	168
A-6	Freundlich isotherm of GKS 2 adsorption process at 60°C	169
A-7	Freundlich isotherm of GKS 2 adsorption process at 75°C	169
A-8	Freundlich isotherm of GKS 2 adsorption process at 90°C	170
A-9	Langmuir isotherm of GKS 2 adsorption process at 60°C	170
A-10	Langmuir isotherm of GKS 2 adsorption process at 75°C	171
A-11	Langmuir isotherm of GKS 2 adsorption process at 90°C	171
A-12	Bulk density determination	172
A-13	Free moisture determination	173
A-14	Lost on ignition (LOI) determination	173

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Basic units of clay minerals. The silica and alumina sheet	7
2.2	Structure of the major clay minerals: (a) kaolinite (b) illite and(c) montmorillonite (based on combined sheets)	7
2.3	(a) Structure of montmorillonite, (b) schematic representation of a single layer, and (c) a top view of the silicate sheet	8
2.4	(a) Structure of kaolinite, (b) schematic representation of a single layer, and (c) top view of the hydroxide sheet	9
2.5	Emission of X-rays by an atom through sequential processes of electron impact (1) ionization (2) and simultaneous electronic relaxation (3),and emission of radiation(4)	15
2.6	Schematic of electronic transition in X-ray emission process	16
2.7	Schematic X-ray diffraction interact to plane of sample	17
2.8	PDF card (standard pattern card) of quartz (SiO_2) using $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ as radiation source with wavelength 1.540598 \AA	18
2.9	Schematic arrangement of EDX spectrometer	20
2.10	Schematic arrangement of WDX spectrometer	20
2.11	ATR spectra of clay minerals. Spectra covering the full available wavenumber range (a) and (b)same spectra, zoomed into the $3000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ to emphasize the variability of the hydration overton	23
2.12	Schematic arrangement of a scanning electron microscope	24
2.13	Schematic of the interaction between the incident beam and the sample	25
2.14	SEM images illustrate the morphology of Ranong kaolin minerals, (a) the hexagonal shape of kaolinite, and (b) the tubular shape of halloysite	26

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE		PAGE
2.15	The energy state of an electron in a magnetic field and the conditions for observation of electron paramagnetic resonance	27
2.16	first derivative, and (c) second derivative (phase changed by 180° for ease of comparison with absorption shape)	28
2.17	Diagram to show the effects of g -value anisotropy on the axially (a,c) an non-axially (b,d) symmetrical EPR spectra of powder or frozen solutions samples shown as absorption (a,b) and first derivative (c,d) curves	30
2.18	Splitting of electron energy levels in a magnetic field B in the presence of a nucleus with spin $I = \frac{1}{2}$	31
2.19	Diagrammatic representation of the lowest electronic energy state for high-spin Fe(III) in a crystal field of (a) Oh symmetry, (b) D4h symmetry, with the effects of (c) spin-orbit coupling and (d) external magnetic field	34
2.20	Variation as a function of the zera-field splitting, D , of the position of the (a) $m_s(-5/2) \rightarrow m_s(-3/2)$, (b) $m_s(-3/2) \rightarrow m_s(-1/2)$, (c) $m_s(-1/2) \rightarrow m_s(1/2)$, (d) $m_s(1/2) \rightarrow m_s(3/2)$, and (e) $m_s(+3/2) \rightarrow m_s(5/2)$ transitions in the EPR spectra of Fe(III) for $E = 0$	35
2.21	Variation as a function of the zero-field splitting, D , of the positions of the (a) $m_s(-5/2) \rightarrow m_s(-3/2)$, and $m_s(3/2) \rightarrow m_s(5/2)$, (b) $m_s(-3/2) \rightarrow m_s(-1/2)$ and $m_s(1/2) \rightarrow m_s(3/2)$ and (c) $m_s(-1/2) \rightarrow m_s(+1/2)$ transitions in the EPR spectra of Fe(III) for $E = D/3$, and (d) $m_s(-1/2) \rightarrow m_s(1/2)$ transitions in the EPR spectra of Fe (III) for $E = D/4$	37
2.22	Diagrammatic representation of the various types of EPR spectrum for Fe(III) in the high-spin state	40
2.23	Diagram of a typical X-band EPR spectrometer	41
2.24	The structure of the rice kernel, bran oil	57
2.25	Diagrammatic presentation of rice processing as used by the Thai Edible Oil Co., Ltd.	61

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE		PAGE
2.26	The chlorophyll-a/ b molecule	62
2.27	The UV/VIS absorption spectrum of chlorophyll-a/ b	63
3.1	Experimental flowchart for kaolin modification	78
3.2	Experimental flowchart for adsorption of pigments from rice	82
3.3	Flowchart of experimental procedure	89
4.1	Powder X-ray diffraction patterns of Natural Ranong kaolin (NK), and the assignment to its component minerals. K = kaolinite, H = halloysite, Q = quartz, I = illite, G = goethite and M = microcline	90
4.2	Powder X-ray diffraction patterns of oriented kaolin (a) as a result of air drying (b) glycolation (c) intercalation with formamide, and (d) heating to 550 °C	92
4.3	Powder X-ray diffraction patterns for (a) Natural Ranong kaolin (NK) and modified samples UGKS 2 (b) UGKS 3.7 (c) GK (d) GKS 2 (e), and (f) GKO 0.7. Peaks corresponding to the identified mineral phases are shown on the diffractogram of the untreated sample	93
4.4	FTIR spectra of Ranong kaolin samples (a) untreated kaolin (NK), and treated at 90 °C for 4 h with (b) 2 M or (c) 3.7 M H ₂ SO ₄ , (d) NK ground for 1 h, and then treated with (e) 2 M H ₂ SO ₄ , or (f) 0.7 M H ₂ C ₂ O ₄ at 90 °C for 4 h.	96
4.5	Expansion of the main absorption regions in the FTIR spectra of Ranong kaolin samples (a) untreated kaolin (NK), and treated at 90 °C for 4 h with (b) 2 M or (c) 3.7 M H ₂ SO ₄ , (d) NK ground for 1 h, and then treated with (e) 2 M H ₂ SO ₄ , or (f) 0.7 M H ₂ C ₂ O ₄ at 90 °C for 4 h.	97
4.6	Wide scan EPR spectra of unground (a, b, c) and ground (d, e, f) Ranong kaolin samples without acid treatment (a, d) and after heating at 90°C for 4 h with 2 M H ₂ SO ₄ and (b, e), or 0.7 M H ₂ C ₂ O ₄ (c, f)	101

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE		PAGE
4.7	Expansion of the free radical region of the EPR spectra from the Ranong kaolin before (a,b) and after treatment with 2 M H ₂ SO ₄ for 4 h (c,d) or grinding for 1 h in a ball mill (e,f),and after subsequent treatments of the ground sample with 2 M H ₂ SO ₄ (g,h) and 0.7 M H ₂ C ₂ O ₄ (i,j) for 4 h.,10	103
4.8	2 nd derivative recordings showing the effects of grinding and acid treatments on the g _⊥ region of the free radical EPR free radical signal from Ranong kaolin (a) untreated, (c) after heating at 90°C for 4 h with 2 M H ₂ SO ₄ , (e) after heating at 90°C for 4 h with 0.7 H ₂ C ₂ O ₄ , and after grinding for 1 h in a ball mill (b),then subsequent treatments with 2 M H ₂ SO ₄ (d) and 0.7 M H ₂ C ₂ O ₄ (f) for 4 h.	105
4.9	Effect of adjusting the surface pH on the Mn EPR signal from Ranong kaolin that had been ground for 1 h in a ball mill and extracted with either 2 M H ₂ SO ₄ or 0.7 M H ₂ C ₂ O ₄ , (a) pH 2.0, (b) pH 3.0, (c) pH 3.5(d) pH 4.0, and (e) pH 5.0.	106
4.10	SEM micrographs of natural Ranong kaolin sample magnified x5,000, x10,000 , and representative EDX spectrum	107
4.11	SEM micrographs and representative EDX spectra from small areas on the surface of Ranong kaolin samples (a) ground 1 h, then treated with (b) 2 M H ₂ SO ₄ , and (c) 0.7 M H ₂ C ₂ O ₄ for 4 h at 90 °C.	108
4.12	Pore size distribution (PSD) of (A) (a) natural kaolin (NK) (b) ground Kaolin (GK), NK after leaching with 2 M H ₂ SO ₄ (c) and 3.7 M H ₂ SO ₄ (d) (B) GK after leaching with various concentrations of H ₂ SO ₄ (a) 2 M (b) 2.5 M (c) 1.7 M (d) 3.0 M (e) 3.7 M, and (f) a commercial bleaching clay (CBC) (C) GK after leaching with various concentrations of H ₂ C ₂ O ₄ (a) 0.5 M (b) 0.7 M, and (c) 0.9 M.	111
4.13	Determination of the point of zero charge (P _{ZC}) for modified kaolin samples (A) GKS 2 and (B) GKO 0.7.	112

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE		PAGE
4.14	Influence of contact time on bleaching of rice bran oil using kaolins treated with 2 M and 3.7 M H ₂ SO ₄ (UGKS 2 and UGKS 3.7, respectively). The dosage, weight ratio of clay and oil was 2% (w/w).	113
4.15	Photographs of GKS 2 (a) before, and (b) after use for rice bran oil bleaching followed by overnight extraction with hexane.	117
4.16	DRIFT spectra of (a) degummed and neutralized rice bran oil (b) modified kaolin GKS 2 and (c) modified kaolin GKO 0.7 before and after adsorption of colored material from rice bran oil.	118
4.17	Structure of chlorophyll-a molecule	119
4.18	EPR spectra of kaolinite samples: GKS 2 (a) before and (b) after adsorption rice bran oil, GKO 0.7 (c) before and (d) after adsorption rice bran oil	121
4.19	Figure 4.19 SEM micrographs of kaolin sample GKS 2 (a) before and (b) after use for adsorption of colored material from rice bran oil	123
4.20	Figure 4.20 SEM micrographs of kaolin sample GKO 0.7 (a) before and (b) after use for adsorption of colored material from rice bran oil	124
4.21	Freundlich isotherm in its linear form for rice bran oil bleaching by GKS 2 at (a) 60 °C, (b) 75 °C, and (c) 90 °C	125
4.22	Plot of the Langmuir isotherm in its linear form for rice bran oil bleaching by GKS 2 at (a) 60 °C, (b) 75 °C, and (c) 90 °C	126
4.23	EPR spectrum of (a) degummed and neutralized rice bran oil, (b) rice bran oil after bleaching with modified kaolin, both recorded using 0.2 mT modulation amplitude, and (c) simulation assuming six equivalent ¹ H hyperfine coupling constant of 0.545 mT	131
4.24	(a) 1 st derivative EPR spectrum of bleached rice bran oil recorded using 0.1 mT modulation amplitude, (b) simulation based on 3 equivalent ¹ H with 0.59 mT, 3 equivalent ¹ H with 0.50 mT, 3 equivalent ¹ H with 0.11 mT, and 1 ¹ H with 0.13 mT	132

NOMENCLATURES

Abbreviations

CBC	=	commercial bleaching clay
DC	=	decolorisation capacity
DPPH	=	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
FWHM	=	full width at half maximum
GK	=	ground kaolinite
GKO	=	ground kaolinite followed by oxalic acid activation
GKS	=	ground kaolinite followed by sulfuric acid activation
NK	=	natural kaolinite
PSD	=	pore size distribution of clay samples
UGKS	=	unground kaolinite followed by sulfuric acid activation

NOMENCLATURES (Cont.)

Symbols

B_o	= external magnetic field
C_e	= equilibrium concentration of Chlorophyll-a (mg/kg)
C_0	= initial concentration of Chlorophyll-a (mg/kg)
g	= constant specific to the molecule containing the unpaired electron
g_{\perp}	= alignment of the principal axis of the molecular orbital containing the unpaired electron perpendicular to the direction of the external magnetic field.
g_{\parallel}	= alignment of the principal axis of the molecular orbital containing the unpaired electron parallel to the direction of the external magnetic field.
h	= Planck's constant (6.62607×10^{-24} Js)
K_F	= Freundlich isotherm constant for adsorption capacity
K_L	= Langmuir isotherm constant for adsorption capacity
m	= mass of GKS 2 (g)
n	= Freundlich isotherm constant for adsorption intensity
P_{ZC}	= surface charge density of modified kaolinite
R^2	= correlation coefficients
\bar{r}	= average pore diameters
S_{BET}	= BET surface area
μ_B	= Bohrmagneton (9.27×10^{-24} J/T)
μ_N	= magnetic moment
V	= mass of rice bran oil (g)
V_p	= total pore volume
X	= amount of Chlorophyll adsorbed per gram of GKS 2 (mg/g)