

การตัดแปรแร่ดินเหนียวด้วย 2-(3-(2-อะมิโนเอทิลไทโอ)โพรพิลไทโอ)เอทานามีน
เพื่อกำจัดโลหะออกจากน้ำ

นายธีรศักดิ์ โพธิ์ตันติมงคล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MODIFICATION OF CLAY MINERAL WITH
2-(3-(2-AMINOETHYLTHIO)PROPYLTHIO)ETHANAMINE
FOR REMOVAL OF METALS FROM WATER

Mr. Theeradit Phothitontimongkol

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

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

500472

Thesis Title MODIFICATION OF CLAY MINERAL WITH
 2-(3-(2-AMINOETHYLTHIO)PROPYLTHIO)ETHANAMINE
 FOR REMOVAL OF METALS FROM WATER


By Mr. Theeradit Phothitontimongkol

Field of Study Chemistry

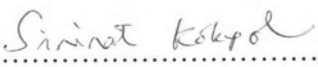
Thesis Advisor Assistant Professor Fuangfa Unob, Ph.D.

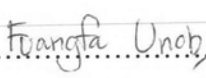
Thesis Co-advisor Nipaka Sukpirom, Ph.D.

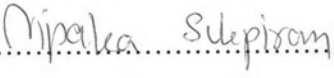
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Master's Degree

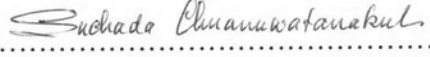

..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr. rer, nat)

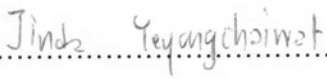
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Fuangfa Unob, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Nipaka Sukpirom, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Suchada Chuanuwatanakul, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Jinda Yeyongchaiwat, Ph.D.)

ธีรศักดิ์ โพธิ์ตันติมงคล : การดัดแปรแร่ดินเหนียวด้วย 2-(3-(2-อะมิโนเอทิลไทโอ)โพรพิลไทโอ)เอทานามีนเพื่อกำจัดโลหะออกจากน้ำ (MODIFICATION OF CLAY MINERAL WITH 2-(3-(2-AMINOETHYLTHIO)PROPYLTHIO)ETHANAMINE FOR REMOVAL OF METALS FROM WATER) อ.ที่ปรึกษา: ศศ.ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ดร.นิปกา สุขภิรมย์, 94 หน้า.

เตรียมตัวดูดซับจากแร่ดินเหนียวชนิดเฮกโทไรต์เพื่อกำจัด ไอออนปรอท(II) และเงิน(I) ออกจากน้ำ โดยการต่อดัดด้วย 3-อะมิโนโพรพิลไทรเอโทซิลไซเลนผ่านปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวเฮกโทไรต์ ตามด้วยปฏิกิริยากับ เอทิล-2-โบรโมโพรพิโอเนต และ 2-(3-(2-อะมิโนเอทิลไทโอ)โพรพิลไทโอ)เอทานามีน ตามลำดับ พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวดูดซับด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิคการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน เทคนิคการตรวจวัดพื้นที่ผิวและความมีรูพรุนของสารตัวอย่าง เทคนิคอินฟราเรด และเทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ พบว่าเฮกโทไรต์ที่ดัดแปรด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ มีช่องว่างระหว่างชั้นเพิ่มจาก 12.7 เป็น 18.4 อังสตรอม พื้นที่ผิวลดลงจาก 54.48 เป็น 16.48 ตารางเมตรต่อกรัม และตรวจพบปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน คิดเป็น 9.63, 2.16 และ 1.78 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนัก ตามลำดับ จากนั้นศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนโลหะทั้งสองชนิดในสารละลายด้วยระบบแบบทซ์ ปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ พีเอชของสารละลายไอออนโลหะ เวลาในการสกัด ปริมาณตัวดูดซับ และ จลนพลศาสตร์ ความแรงของไอออนในสารละลาย ไอออนรบกวนอื่นๆ และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะ พบว่าพีเอชเริ่มต้นในช่วง 3-8 และ 4-8 เป็นภาวะที่เหมาะสมในการสกัด ไอออนปรอท(II) และเงิน(I)ในสารละลาย ตามลำดับ เมื่อใช้เวลาในการสกัด 60 นาที นอกจากนี้ยังพบว่าความสามารถการดูดซับของตัวดูดซับไม่ขึ้นกับความแรงของไอออนและไอออนรบกวนอื่นๆ ในสารละลาย จลนพลศาสตร์ของการดูดซับโลหะทั้งสองชนิดเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับสอง เทียม และไฮโซเทอร์มการดูดซับของไอออนโลหะทั้งสองชนิด เป็นไปตามไฮโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ ความจุการดูดซับสูงสุดสำหรับไอออนปรอท(II) และเงิน(I) ในสารละลายที่มีพีเอช 3.0 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 0.33 และ 0.47 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ และสามารถกำจัดไอออนปรอท(II) และเงิน(I) ในน้ำตัวอย่างจริงได้โดยใช้ตัวดูดซับชนิดนี้

ภาควิชาเคมี.....
สาขาวิชาเคมี.....
ปีการศึกษา2550.....

ลายมือชื่อนิสิต..... ธีรศักดิ์ โพธิ์ตันติมงคล.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

487 23183 23 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD : HECTORITE / MODIFIED CLAY / GRAFTING / ADSORPTION / METAL IONS

THEERADIT PHOTHITONTHIMONGKOL: MODIFICATION OF CLAY MINERAL WITH 2-(3-(2-AMINOETHYLTHIO)PROPYLTHIO)ETHANAMINE FOR REMOVAL OF METALS FROM WATER. THESIS ADVISOR: ASST.PROF. FUANGFA UNOB, Ph.D., THESIS COADVISOR: NIPAKA SUKPIROM, Ph.D., 94 pp.

The modified hectorite for the removal of mercury(II) and silver(I) ions from water was prepared. The hectorite was grafted with 3-aminopropyltriethoxysilane via reaction with hydroxyl groups on the hectorite surface, followed by ethyl-2-bromopropionate and 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine, respectively. X-ray diffraction spectroscopy, thermogravimetric analysis, surface area and porosity analysis, infrared spectroscopy and CHN elemental analysis were used to characterize the modified hectorite. The results showed that the basal spacing of the modified hectorite increased from 12.7 to 18.4 Å and the surface area of hectorite decreased from 54.48 to 16.48 m² g⁻¹. The content of carbon, hydrogen and nitrogen were 9.63, 2.16 and 1.78 % by weight, respectively. Then, the effect of parameters that could affect the extraction of metal ions such as, pH of metal ions solutions, extraction time, adsorbent dose and kinetics, ionic strength, interfering ions and initial concentration of metal ions in solutions, were studied using batch method. The initial pH of solutions suitable for removal of Hg(II) and Ag(I) ions were in the range of 3-8 and 4-8, respectively, using the extraction time of 60 min. Furthermore, the adsorption ability of the adsorbent was independent to ionic strength and interfering ions in the solutions. The adsorption kinetics followed a pseudo-second order kinetics and the adsorption isotherm fit well the Langmuir model for the two metal ions. The maximum adsorption capacities were 0.33 and 0.47 mmol g⁻¹ for Hg(II) and Ag(I) ions in solutions having initial pH of 3.0 at 25°C. In addition, the adsorbent could also remove Hg(II) and Ag(I) ions in the real water samples.

Department :Chemistry.....

Field of study :Chemistry.....

Academic year :2007.....

Student's signature : *Theeradit Phothitontimongkol*

Advisor's signature : *Fuangfa Unob*

Co-advisor's signature : *Nipaka Sukpirom*

ACKNOWLEDGEMENTS

For the success of this thesis, I would like to thank my advisor, Assistant Professor Dr. Fuangfa Unob, and my co-advisor, Dr. Nipaka Sukpirom, for suggestions, assistance, and encouragement. In addition, I would like to extend my appreciation to Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Assistant Professor Dr. Suchada Chuanuwatanakul and Assistant Professor Dr. Jinda Yeyongchaiwat, for their valuable suggestions as my thesis committees.

This work could not be completed without kindness and helps of many people. I would like to thank Assistant Professor Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom, Assistant Professor Dr. Apichat Imyim and Lecturer Ponwason Eamchan, for their suggestions and helps. Next, I would like to thank all of many people in the Environmental Analysis Research Unit for their friendship and the good supports. Furthermore, I would like to thank Mr. Mahitti Puanngam and Dr. Wittaya Ngeontae for their support and Department of Geology for Cold Vapor Atomic Adsorption Spectrometer. Thesis Supporting Fund and the 90th Years Anniversary of Chulalongkorn University (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund) were acknowledged.

Finally, I am grateful to my family for their support, entirely care, encouragement and love. The usefulness of this work, I dedicate to my parents and all the teachers who have taught me since my childhood.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
LIST OF SCHEMES.....	xv
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS.....	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 State of the problem.....	1
1.2 Objectives of the thesis.....	2
1.3 Scope of the thesis.....	2
1.4 The benefits of this thesis.....	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Clay mineral.....	4
2.1.1 What is clay mineral.....	4
2.1.2 Structure of layered silicate clay.....	4
2.1.2.1 Modular unit of layered silicate clay.....	4
2.1.2.2 Types of layered silicate clay.....	6
2.1.3 Hectorite clay.....	8
2.1.4 Properties of clay minerals.....	9

	page
2.1.5 Modification of clay surface.....	11
2.2 Heavy metals in the environment.....	13
2.3 Background information of metals.....	14
2.3.1 Mercury.....	14
2.3.2 Silver.....	15
2.4 Chelation.....	16
2.5 Adsorption.....	19
2.5.1 Rate of mass transfer.....	20
2.5.2 Adsorption isotherms.....	21
2.5.2.1 Langmuir isotherm.....	22
2.5.2.2 Freundlich isotherm.....	23
2.6 Literature review.....	24
CHAPTER III EXPERIMENTALS.....	28
3.1 Instruments.....	28
3.2 Chemicals.....	29
3.3 Methodology.....	31
3.3.1 Preparation of chemicals and reagents.....	31
3.3.2 Synthesis of chelating ligand AEPE.....	34
3.3.3 Modification of hectorite.....	35
3.4 Characterization.....	37
3.4.1 Characterization of chelating ligand AEPE.....	37
3.4.2 Characterization of modified hectorite.....	37
3.5 Adsorption study using batch method.....	39
3.5.1 Effect of pH of metal ions solutions	40
3.5.2 Effect of extraction time.....	40

	page
3.5.3 Effect of adsorbent dose.....	40
3.5.4 Effect of ionic strength.....	41
3.5.5 Effect of interfering ions	41
3.5.6 Effect of initial concentration (Adsorption isotherms).....	41
3.6 Application to real water samples.....	41
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	43
4.1 Characterization.....	43
4.1.1 Characterization of chelating ligand AEPE.....	43
4.1.1.1 Nuclear magnetic resonance spectroscopy.....	43
4.1.2 Characterization of modified hectorite.....	45
4.1.2.1 X-ray diffraction spectroscopy.....	45
4.1.2.2 Fourier transforms infrared spectroscopy.....	47
4.1.2.3 Thermo gravimetric analysis.....	50
4.1.2.4 Elemental analysis.....	51
4.1.2.5 Surface area analysis.....	53
4.2 Adsorption study using batch method.....	54
4.2.1 Effect of pH of metal ions solutions	54
4.2.2 Effect of extraction time.....	58
4.2.3 Adsorption kinetics and effect of adsorbent dose.....	59
4.2.4 Effect of ionic strength.....	65
4.2.5 Effect of interfering ions.....	66
4.2.6 Adsorption isotherms.....	71
4.3 Application to real water samples.....	80

page

CHAPTER V CONCLUSIONS..... 83

REFERENCES..... 85

VITA..... 94

LIST OF TABLES

Table		page
2.1	The maximum levels of heavy metal acceptable in drinking water and wastewater.....	14
2.2	The classification of hard-soft acids and hard-soft bases.....	17
3.1	List of analytical instruments.....	28
3.2	List of chemicals.....	29
3.3	AAS conditions for measurement of metal concentration in aqueous solutions.....	39
4.1	The basal spacing (d_{001}) of unmodified and modified hectorite.....	46
4.2	FT-IR vibration band position and their assignments for unmodified and modified hectorite.....	48
4.3	CHN analysis and surface area of the unmodified and modified hectorite.....	53
4.4	The kinetics parameter and constants for adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions by AEPE-hectorite.....	64
4.5	Effect of ionic strength of solution on adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions onto AEPE-hectorite.....	65
4.6	Effect of cations on the adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions by AEPE-hectorite.....	67
4.7	Effect of anions on the adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions by AEPE-hectorite.....	69
4.8	Aqueous speciation reaction and cumulative formation constants for mercury complexes with chloride ion ligand.....	69

Table		page
4.9	Effect of other heavy metal ions on the adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions by AEPE-hectorite.....	70
4.10	The mean of R_L value that associates with the type of isotherm.....	72
4.11	The Langmuir isotherm parameters at $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$	75
4.12	The Freundlich isotherm parameters at $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$	75
4.13	The maximum adsorption capacity of the other modified materials for mercury(II) ions removal.....	77
5.1	The adsorption behaviour of Hg(II) and Ag(I) ions onto the AEPE-hectorite.....	84

LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	Structure of a silica tetrahedral unit (a) and a tetrahedral sheet (b).....	5
2.2	Structure of a octahedral unit (a) and an octahedral sheet (b).....	6
2.3	The 1:1 layer type, T:O (a) and the structure of kaolinite (b).....	7
2.4	The 2:1 layer type, T:O:T (a) and the structure of smectite (b).....	7
2.5	The diagram of mercury speciation as a function of pH	15
2.6	The diagram of silver speciation as a function of pH	16
2.7	The outer-sphere (a) and inner-sphere (b) surface reaction	20
2.8	The steps of adsorption on the adsorbent surface	20
2.9	The shape (a) and the linear plot (b) of Langmuir adsorption isotherm	23
2.10	The shape (a) and the linear plot (b) of Freundlich adsorption isotherm.....	24
2.11	The structure of AEPE ligand.....	27
4.1	¹ H-NMR spectrum of AEPE in CDCl ₃	44
4.2	¹³ C-NMR spectrum of AEPE in CDCl ₃	44
4.3	XRD patterns of hectorite (a), hectorite -NH ₂ (b), hectorite-NH-Br (c) and AEPE-hectorite (d).....	46
4.4	FT-IR spectra of hectorite (a), hectorite -NH ₂ (b), hectorite-NH-Br (c) and AEPE-hectorite (d).....	50
4.5	TGA-DTG curves of hectorite (a), hectorite -NH ₂ (b), hectorite-NH- Br (c) and AEPE-hectorite (d).....	52
4.6	Effect of pH on the adsorption of the Hg(II) ions (50 mg L ⁻¹) by hectorite and AEPE-hectorite.....	56

Figure	page
4.7 Effect of pH on the adsorption of Ag(I) ions (40 mg L^{-1}) by hectorite and AEPE-hectorite.....	57
4.8 Effect of extraction time on the adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions by AEPE-hectorite (initial concentration of 50 mg L^{-1} for Hg(II) and 70 mg L^{-1} for Ag(I)).....	59
4.9 Effect of adsorbent dose at the various extraction time on the adsorption of Hg(II) ions by AEPE-hectorite (initial concentration : 100 mg L^{-1})	60
4.10 Effect of adsorbent dose at the various extraction times on the adsorption of Ag(I) ions by AEPE-hectorite (initial concentration : 200 mg L^{-1})	60
4.11 Pseudo-first order (a) and pseudo-second order (b) kinetics plot of the adsorption of Hg(II) ions onto the AEPE-hectorite.....	62
4.12 Pseudo-first order (a) and pseudo-second order (b) kinetics plot of the adsorption of Ag(I) ions onto the AEPE-hectorite.....	63
4.13 Adsorption isotherms of Hg(II) and Ag(I) ions.....	73
4.14 Langmuir isotherm plots of adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions onto the AEPE-hectorite at $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$	74
4.15 Freundlich isotherm plots of adsorption of Hg(II) and Ag(I) ions onto the AEPE- hectorite at $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$	74
4.16 The removal efficiency of Hg(II) and Ag(I) ions in the real water sample by AEPE-hectorite.....	81

LIST OF SCHEMES

Scheme		page
2.1	The reaction of alkoxy groups of organosilane with the silanol groups on the clay surface.....	12
2.2	The reaction of hydrolyzed silanol groups of organosilane with the surface hydroxyl groups and/or oxygen atoms on the clay surface ...	13
3.1	Synthesis of AEPE.....	34
3.2	Modification of hectorite with AEPE	35
3.3	Synthesis of hectorite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane...	35
3.4	Functionalization of hectorite-NH ₂ with ethyl-2-bromopropionate.....	36
3.5	Reaction of hectorite-NH-Br with AEPE	36
4.1	Synthesis of AEPE	43
4.2	Modification of hectorite with AEPE.....	45

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

AEPE	2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine
AEPE-hectorite	Hectorite-NH-Br modified with AEPE
CVAAS	Cold vapor atomic absorption spectrometry
EA/CHN	Elemental analysis
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry
FT-IR	Fourier transforms infrared spectroscopy
Hectorite-NH ₂	Hectorite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane
Hectorite-NH-Br	Hectorite-NH ₂ modified with ethyl-2-bromopropionate
NMR	Nuclear magnetic resonance spectrometry
O	Octahedral sheet
PCD	Pollution Control Department
TGA	Thermal gravimetric analysis
T	Tetrahedral sheet
XRD	X-ray diffractometer
ν	Stretching vibration
δ	Bending vibration
μ	Ionic strength