# ORGANOMETALLIC REMOVAL FROM CONTAMINATED SOIL BY MICROEMULSION TECHNIQUE

**Miss Prangthong Thongkorn**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements**
**for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management**
**(Interdisciplinary Program)**
**Graduate School**
**Chulalongkorn University**
**Academic Year 2007**
**Copyright of Chulalongkorn University**

# การบำบัดสารโลหะอินทรีย์ปนเปื้อนในดินโดยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

นางสาวปรางค์ทอง ทองกร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

501953

| | |
|---|---|
| Thesis Title | ORGANOMETALLIC REMOVAL FROM CONTAMINATED SOIL BY MICROEMULSION TECHNIQUE |
| By | Ms. Prangthong Thongkorn |
| Field of study | Environmental Management |
| Thesis Principal Advisor | Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D. |
| Thesis Co-advisor | Chantra Tongcumpou, Ph.D. |

---

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

..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairperson
(Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Thesis Principal Advisor
(Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Khemarath Osathaphan, Ph.D.)

..... External Member
(Aranya Fuangswasdi, Ph.D.)

ปรางค์ทอง ทองกร : การบำบัดสารโลหะอินทรีย์ปนเปื้อนในดินโดยเทคนิคไมโครอิมัลชัน (ORGANOMETTALIC REMOVAL FROM CONTAMIANTED SOIL BY MICROEMULSION TECHNIQUE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร.ปัญจพร เวชยันต์วิวัฒน์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. จันทรา ทองคำเภา, 73 หน้า.

งานวิจัยนี้นำเสนอวิธีการบำบัดพื้นดินที่ปนเปื้อนด้วยสารโลหะอินทรีย์โดยวิธีการเกิดไมโครโครอิมัลชันของสารลดแรงตึงผิวกับสารปนเปื้อน คือ เตตระเอทิลเลด โดยสารนี้เป็นที่รู้จักทั่วไปในนามของสารป้องกันการสะดุดของเครื่องยนต์ที่ใช้เติมลงไปในน้ำมันแก๊สโซลีน เตตระเอทิลเลดถูกจัดให้อยู่ในหมวดของสารที่มีความเป็นพิษสูงมาก เป็นอันตรายทั้งต่อคน และต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนขึ้นในหลายพื้นที่ ดังนั้นการกำจัดสารเหล่านี้ออกจากพื้นที่ที่ปนเปื้อนจึงต้องการวิธีการบำบัดที่มีประสิทธิภาพ ซึ่งวิธีการนำสารลดแรงตึงผิวมาช่วยในการบำบัดนั้น ถือว่าเป็นวิธีที่ได้รับการพิสูจน์ว่าสามารถช่วยลดการปนเปื้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากการศึกษาวิธีการบำบัดพื้นที่ที่ปนเปื้อนด้วยสารโลหะอินทรีย์ คือ เตตระเอทิลเลด โดยตรงนั้นมีความเสี่ยงและอันตรายสูงมาก ไม่ว่าจะเป็นการทำงานร่วมกับสารนี้หรือการเก็บรักษานั้นล้วนแต่มีความเสี่ยงสูงที่จะก่อให้เกิดอันตรายได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงนำเสนอการนำสารโลหะอินทรีย์ชนิดอื่นที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับสารเตตระเอทิลเลด มาใช้เป็นตัวแทนในการหาระบบของการเกิดไมโครอิมัลชันระหว่างสารโลหะอินทรีย์กับสารลดแรงตึงผิว เพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดสารโลหะอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในดิน ปัจจัยที่ใช้ในการพิจารณาสารตัวแทนของเตตระเอทิลเลดนั้นประกอบด้วย 1.) สารนั้นจะต้องเป็นสารโลหะอินทรีย์เช่นเดียวกับเตตระเอทิลเลด 2.) คุณสมบัติทางกายภายและเคมีคล้ายคลึงกัน 3.) ความเป็นพิษต้องน้อยกว่าเตตระเอทิลเลด และ 4.) สารนั้นจะต้องละลายได้ดีกับตัวทำละลายตัวอื่นเพื่อให้ได้สารละลายผสมที่มีจำนวนคาร์บอนเทียบเท่าคาร์บอนในอัลเคน (EACN) ให้ใกล้เคียงกับ EACN ของสารเตตระเทิลเลด เนื่องจากสารที่มีค่า EACN เท่ากัน จะประพฤติตัวแบบเดียวกันในการเกิดไมโครอิมัลกับสารลดแรงตึงผิว ซึ่งงานวิจัยในครั้งนี้ได้ประสบผลสำเร็จในการหาค่า EACN ของสารเตตระเอทิลเลด ซึ่งอยู่ในช่วง 6.04 ถึง 7.23 และสามารถหาสารตัวแทนของเตตระเอทิลเลดได้จากสารผสมของ ไดบิวทิลดินไดคลอไรด์ และ เดคเคน ที่อัตราส่วน 0.038:0.962 โดยโมล โดยการใช้สมการของสลาเจอร์ (Salager's equation) และในการศึกษาแบบแบตช์ (Batch experiment) พบว่าสารตัวแทนเตตระเอทิลเลดนี้สามารถเกิดไมโครอิมัลชันกับสารลดแรงตึงผิวถึง 3 ระบบที่มีความเข้มข้นรวมร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ซึ่งได้แก่ สารลดแรงตึงผิวระบบเดี่ยวประกอบด้วย โซเดียมไดเฮกซิลซัลโฟซัคซิเนท (AMA) ระบบผสมประกอบด้วย AMA กับ โมโนอัลคิลไดฟีนิลออกไซด์ไดซัลโฟเนท (Dowfax8390) และระบบของ AMA กับ ซอบิแทนโมโนโอเลเอท (Tween80) โดยสารลดแรงตึงผิวทั้งสามระบบจะมีค่าการละลายสารตัวแทนสูงสุดได้ ณ จุดที่เรียกว่า ซุปเปอร์โซลูบิไลโซชั่น (supersolubilization) ทั้งนี้พบว่า ระบบของ AMA/Dowfax8390 มีประสิทธิภาพในการละลายสารตัวแทนได้มากที่สุด รองลงมาคือระบบของ AMA และระบบของ AMA/Tween80 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า แนวโน้มประสิทธิภาพของการละลายนี้ยังสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองบำบัดสารที่ปนเปื้อนดินจำลองที่บรรจุภายในคอลัมน์ด้วยระบบของสารลดแรงตึงผิวทั้งสามชนิดนี้ และมีประสิทธิภาพคิดเป็นร้อยละ 86 ถึง 98 ภายในการบำบัดด้วยสารลดแรงตึงผิว 40 เท่าของปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (pore volume)

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม
ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 4989438020 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORDS: ORGANOMETALLIC COMPOUND / TETRAETHYLEAD (TEL) /DIBUTYLTIN DICHLORIDE (DBTDC) / SURFACTANT / MICROEMULSION / SURROGATE OIL / COLUMN SUTDY / EQUIVALENT ALKANE CARBON NUMBER (EACN)

PRANGTHONG THONGKORN: ORGANOMETALLIC REMOVAL FROM CONTAMINATED SOIL BY MICROEMULSION TECHNIQUE.
THESIS PRINCIPAL ADVISOR: PUNJAPORN WESCHAYANWIWAT, Ph.D.,
THESIS CO-ADVISOR: CHANTRA TONGCUMPOU, Ph.D., 73 pp.

This work demonstrated the feasibility of an organometallic compound removal from contaminated soil using microemulsion technique. Tetraethyl lead (TEL) was a well known substance used as an anti-knocking agent in gasoline. TEL is classified as a highly toxic substance causing a threat to human and environment. A contamination of TEL has been found in many areas, a robust remediation technique namely the surfactant enhanced aquifer remediation (SEAR) is a promising method to mitigate the contamination problem. Due to a harmfulness of TEL, the possibility to directly deal with this substance was very limited. As a consequence, the surrogate oil was required in order to investigate the capability of surfactant microemulsion formation to eliminate organometallic compound from contaminated soil. There are 4 main criteria for TEL surrogate selection: being an organomatallic substance, analogy in physical and chemical properties, less poisonous as compared to TEL, and able to be mixed well with other oils to obtain similar equivalent alkane carbon number (EACN) to TEL. In this study, the similarity of oil's EACN was a main focus. Oils having similar EACN tend to form microemulsion using similar surfactant formulation. The EACN of TEL was successfully determined in a range of 6.04 to 7.23 using Salager's equation. Thus, the TEL surrogate was selected to be a mixture of dibutyltin dichloride (DBTDC) and decane at molar ratio of 0.038:0.962. Three surfactant microemulsion solutions at total active surfactant(s) concentration of 4 wt%: pure sodium dihexyl sulfosuccinate (AMA), AMA/monoalkyl diphenyloxide disulfonates (Dowfax8390), and AMA/sorbitan monooleate (Tween80) were found to form microemulsion with this TEL surrogate, in which their supersolubilization regions were also identified. At those conditions, AMA/Dowfax839 yielded the highest surrogate oil solubilization followed by AMA and AMA/Tween80, respectively in batch experiments. The order of solubilization capacity of these surfactant systems was also discovered in the column study where the surfactant solutions were flushed to remove the residue saturated TEL surrogate from the contaminated soil. The removal efficiency was found in range of 86 to 98% within 40 pore volumes.

Field of study: Environmental Management Student's signature: .....
Academic year: .....2007..... Principal Advisor's signature: .....
Co-advisor's signature: .....

# ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very memorable and valuable experience to the author. It would not have been succeeded without the assistance of a number of individuals including organization. The author would like to acknowledge all of them who are an essential part of the accomplishment.

First of all, I do wish to express my grateful appreciation and gratitude to Dr. Punjaporn Weschayanwiwat, my advisor, and Dr. Chantra Tongcumpou, my co-advisor for their supports including of providing useful information, guidances, a great encouragement, developing my technical writing style and extending my experience to the International conference.

I do would like to express my sincere gratitude to Dr. Manaskorn Rachakornkij, Chairman of the committee, Dr. Aranya Fuangswasdi and Assist. Prof. Dr. Khemarath Osathaphan, the committees, for their persuasion to the author to make this thesis admirably.

I would like to thank to the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management (NCE-EHWM) Program for the full scholarship, partially funding and all facilities for the thesis work. Together with the partially funding supported from Graduate School and the DuPont Co. Ltd. In addition, I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for their support the facility utilized in this work.

I would like to express my sincere gratitude to Miss Ramnaree Netvichian, Miss Chantana Intim, and all staffs at the NEC-EHWM program for the knowledge and laboratory facilities technique that I have learnt from them as well as their help to facilitate all my work. Moreover, a great thankfulness is forward to Mr. Seelawut Dumrongsiri, Ph.D. student, for his efforts to provide the valuable information throughout the advice and help support.

Lastly, I would like to express my deep appreciation and gratitude to my family and all my friends for their love, caring and supporting me as my inspiration and my encouragement during the entire work.

# CONTENTS

page

Abstract (Thai)..... iv
Abstract (English)..... v
Acknowledgements..... vi
Contents..... vii
List of Tables..... x
List of Figures..... xi
List of Abbreviations..... xiii

**CHAPTER**

**I INTRODUCTION**..... 1
1.1 Objectives of the study..... 3
1.2 Hypotheses..... 4
1.3 Scope of the study..... 4
1.3.1 TEL surrogate investigation..... 4
1.3.2 Phase behavior study..... 4
1.3.3 Solubilization study..... 5
1.3.4 Column study..... 5

**II THEORECTICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS**..... 6
2.1 Organometallic compounds..... 6
2.1.1 Tetraethyl lead..... 6
2.1.2 Dibutyltin dichloride..... 9
2.2 Innovative surfactant based remediation technologies..... 9
2.2.1 Surfactant..... 10
2.2.2 Microemulsion..... 12
2.3 Surfactants selection..... 14
2.3.1 The HLB method..... 14

page

CHAPTER

2.3.2 The maximum solubilization method....16
2.4 EACN determination of TEL....17
2.4.1 Empirical relationship for formulating Microemulsions....17
2.5 Literature reviews....18

III METHODOLOGY....20
3.1 Materials....20
3.1.1 Organometallic contaminants and organic oils....20
3.1.2 Surfactants....20
3.1.3 Electrolyte....22
3.1.4 Synthetic soil....22
3.2 Experimental procedures....22
3.2.1 EACN determination of TEL....22
3.2.2 DBTDC preparation as TEL surrogate....23
3.2.3 Phase behavior study....23
3.2.4 Solubilization study....23
3.2.5 Column study....24
3.2.5.1 Soil column preparation....24
3.2.5.2 Surrogate oil saturation....25
3.2.5.3 Surrogate oil removal from soil column....25
3.3 Analysis for oil surrogate concentration....25
3.3.1 Determination of total tin concentration....25
3.3.2 Determination of decane concentration....26

IV RESULTS AND DISCUSSIONS....27
4.1 EACN determination of TEL....27
4.2 DBTDC preparation as TEL surrogate....31

page

**CHAPTER**

4.3 Phase behavior study.....35

4.4 Solubilization study.....36

4.5 Column study.....38

**V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**.....44

5.1 Conclusions.....44

5.2 Recommendations.....45

**REFERENCES**.....46

**APPENDICES**.....51

APPENDIX A.....52

APPENDIX B.....56

APPENDIX C.....58

APPENDIX D.....61

APPENDIX E.....66

**BIOGRAPHY**.....73

# LIST OF TABLES

**Table** **page**


2.1 Organometallic compound properties.....8

2.2 HLB group numbers.....15

3.1 Surfactants properties used in this study.....21

4.1 Observation of n-alkanes mixed with DBTDC in AOT/AMA surfactant system.....33

4.2 Observation on phase behavior of various surfactant systems investigated in this study.....36

4.3 Solubilzation capacity for TEL surrogate of each surfactant(s) System.....37

4.4 Column flushing test results using various surfactant microemulsion formulations at supersolubilization condition.....39

# LIST OF FIGURES

**Figure** **page**


2.1 Schematic of oil solubilized in anionic surfactant micelle.....11

2.2 Winsor phase diagram.....13

4.1 The optimum salinity of hexane in AOT/Tween80 surfactant system.....27

4.2 The optimum salinity of octane in AOT/Tween80 surfactant system.....28

4.3 The optimum salinity of decane in AOT/Tween80 surfactant system.....28

4.4 The optimum salinity of pentane in AOT/AMA surfactant system.....29

4.5 The optimum salinity of hexane in AOT/AMA surfactant system.....29

4.6 The optimum salinity of octane in AOT/AMA surfactant system.....29

4.7 Relationship between ln $S^*$ and oils' EACN of two surfactant systems.....31

4.8 The optimum salinity of TEL in hexane at molar ratio of 0.2 : 0.8 in AOT/Tween80 surfactant system.....31

4.9 The optimum salinity of TEL in hexane at molar ratio of 0.2 : 0.8 in AOT/AMA surfactant system.....30

4.10 The optimum salinity of DBTDC in octane at molar ratio of 0.011 : 0.989 in AOT/AMA surfactant system.....34

4.11 The optimum salinity of DBTDC in decane at molar ratio of 0.038 : 0.962 in AOT/AMA surfactant system.....34

4.12 Plots between mass of solubilized tin normalized by initial mass of tin presented in the column (M/Mo) at 40 pore volumes using three surfactant systems at their supersolubilization condition.....41

**Figure** **page**

4.13 Plots between logarithms of accumulation mass of solubilized tin normalized by initial mass of tin presented in the column (M/Mo) at 40 pore volumes using three surfactant systems at their supersolubilization condition.....42

4.14 Removal efficiency of tin classified as solubilization, mobilization and total removal using three surfactant systems at their supersolubilization condition.....42

# LIST OF ABBREVIATIONS

| | |
|---|---|
| ACN | Alkane carbon number |
| Alfoterra 167-7PO | C16 and C17 branched alcohol propoxylate sulfate with 7 propoxy groups (surfactant trade name) |
| AMA | Sodium dihexyl sulfosuccinate or trade name of Aerosal MA |
| AOT | Sodium dioctyl sulfosuccinate or trade name of Aerosal OT |
| CMC | Critical micelle concentration |
| cP | Centi-poise |
| DBTDC | Dibutyltin dichloride |
| DCE | 1,2-Dichlorobenzene |
| DEL | Diethyl lead |
| DNAPLs | Dense nonaqueous phase liquids |
| Dowfax8390 | Monoalkyl diphenyloxide disulfonates |
| EACN | Equivalent alkane carbon number |
| GC-FID | Gas chromatography with frame ionization detector |
| HLB | Hydrophile-lipophile balance |
| ICP-AES | Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry |
| IFT | Interfacial tension |
| IPA | Isopropyl alcohol |
| $LD_{50}$ | Lethal Doss, $LD_{50}$ is the amount of a material which causes the death of 50% of a group of test animals. |
| LNAPLs | Light nonaqueous phase liquids |
| mM | Milli-molar |
| mN/m | Milli-newton per meter |
| MW | Molecular weight |
| NaCl | Sodium chloride |
| NAPLs | Nonaqueous phase liquids |
| $O/W_m$ | Oil in water microemulsion |
| PCE | Tetrachloroethylene |
| PVC | Polyvinyl chloride |

| | |
|---|---|
| $S^*$ | Optimum salinity |
| SEAR | Surfactant enhanced aquifer remediation |
| SLS | Sodium lauryl sulfate |
| $SP_o$ | Solubilization parameter for oil |
| $SP_w$ | Solubilization parameter for water |
| TCE | Trichloroethylene |
| TEL | Tetraethyl lead |
| TREL | Triethyl lead |
| Tween80 | Sorbitan monooleate (surfactant trade name) |
| $W/O_m$ | Water in oil microemulsion |