ADSOLUBILIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY SILICA MODIFIED WITH MIXED CONVENTIONAL SURFACTANT AND EO/PO-BASED BLOCK COPOLYMER

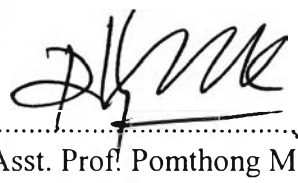
Rachaya Hanyanuwat

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University
2010

530053

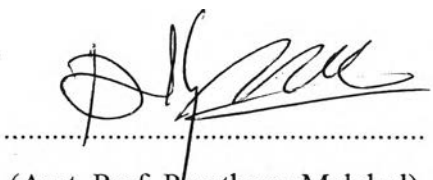
Thesis Title:	Adsolubilization of Organic Compounds by Silica Modified with Mixed Conventional Surfactant and EO/PO-based Block Copolymer
By:	Miss Rachaya Hanyanuwat
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Asst. Prof. Manit Nithitanakul
	Assoc. Prof. John H. O'Haver

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

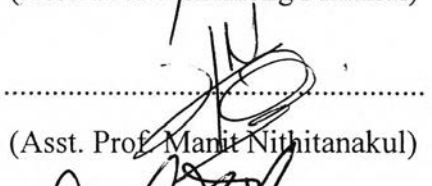


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

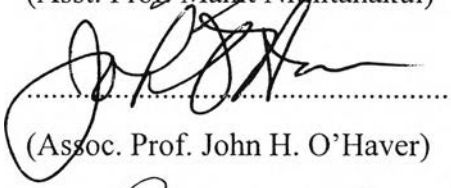
Thesis Committee:



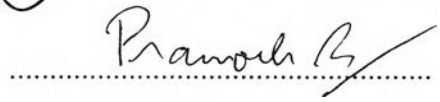
.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



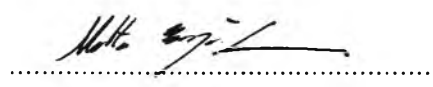
.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)



.....
(Assoc. Prof. John H. O'Haver)



.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



.....
(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

บทคัดย่อ

รชยา หาญานุวัฒน์ : กระบวนการแอดโซลูบิไลเซชั่นสารประกอบอินทรีย์โดยใช้ซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารลดแรงตึงผิวผสมกับพอลิเอทธีลีน–พอลิโพรพิลีนบล็อกโคพอลิเมอร์ (Adsolubilization of Organic Compounds by Silica Modified with Mixed Conventional Surfactant and EO/PO-based Block Copolymer) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา ผศ. ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล และ รศ. ดร. จอห์น เอช โอ เฮเวอร์ 84 หน้า

ความใส่ใจต่อปัญหาน้ำเสียนำไปสู่การพัฒนาวิธีบำบัดน้ำเสียที่หลากหลาย วิธีการดูดซับและวิธีแอดโซลูบิไลเซชั่นนับเป็นวิธีการที่มีใช้ได้ผลอย่างดีในการแยกสารประกอบอินทรีย์ออกจากน้ำเสีย ในการศึกษานี้ตัวดูดซับซิลิกาถูกปรับแต่งโดยใช้วิธีผสมกันระหว่างสารลดแรงตึงผิวที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ สารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวก (ซีแทบ) สารลดแรงตึงผิวประเภทประจุลบ (เอสดีเอส) และสารลดแรงตึงผิวประเภทไม่มีประจุ (ไตรตอนเอ็กซ์ 100) กับบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นสารประเภทพอลิเมอร์พอลิเอทธีลีน–พอลิโพรพิลีน (พลูโรนิกแอล 64) เพื่อให้กระบวนการแอดโซลูบิไลเซชั่นมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น และในการศึกษานี้ได้ใช้ฟีนอล 2-แนฟทอลและแนฟทาลีนซึ่งมีขั้วต่างกันเป็นสารอินทรีย์ตัวอย่างที่เจือปนและเป็นพิษ เป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่าสารจำพวกพลูโรนิกเป็นสารที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องด้วยมีค่าความเป็นพิษต่ำ นอกจากนั้นบล็อกที่มีในโครงสร้างแบบสามบล็อกของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เป็นพลูโรนิกอันประกอบด้วยหมู่เอทธีลีนออกไซด์ (EO) ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำมากและหมู่โพรพิลีนออกไซด์ (PO) ซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ สามารถให้ผลที่มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับสารประกอบอะโรมาติกอินทรีย์ที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งยากที่จะละลายน้ำได้ สารลดแรงตึงผิวที่ผสมกันนี้สามารถใช้เพื่อเพิ่มความสามารถทางแอดโซลูบิไลเซชั่นของสารอินทรีย์ได้ อย่างไรก็ตามขึ้นอยู่กับสารลดความตึงผิวที่ใช้ผสมกับพลูโรนิกแอล 64 จากการศึกษานี้พบว่า ระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์กับซีแทบในกระบวนการแอดโซลูบิไลเซชั่นนั้น สามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีกว่าระบบที่ใช้สารพลูโรนิกแอล 64 เพียงชนิดเดียว เหตุผลที่เป็นไปได้คือปฏิกิริยาเสริมร่วมกันระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์และสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวกมีแรงสนับสนุนกันแข็งแรงมากกว่าระบบอื่น โดยระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมระหว่างพลูโรนิกแอล 64 กับซีแทบได้แสดงให้เห็นว่าสามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับสารประกอบอินทรีย์ได้มากกว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมระหว่างพลูโรนิกแอล 64 กับเอสดีเอส และระบบสารลดแรงตึง

ผิวชนิดผสมระหว่างพลูโรนิกแอล 64 กับ ไตรตอนเอ็กซ์ 100 เพราะการมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงมากขึ้นระหว่างหมู่พีอีโอในสายโซ่กับหมู่ไฮดรอกไซด์ที่ชอบน้ำบนพื้นผิวของซิลิกา

ABSTRACT

5071026063: Petrochemical Technology Program
Rachaya Hanyanuwat: Adsolubilization of Organic Compounds by Silica Modified with Mixed Conventional Surfactant and EO/PO-based Block Copolymer
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Assoc. Prof. John H. O'Haver 84 pp
Keywords: Adsorption; Adsolubilization; Block copolymer surfactants; Modified-silica; Aromatic organics

The concern over wastewater problems has led to the development of various treatment modalities. Adsorption and adsolubilization have been found to be useful in applications for the removal of organic compounds from wastewater. In this study, a silica adsorbent was modified by using mixed systems of conventional surfactants—cationic surfactant (CTAB), anionic surfactant (SDS), nonionic surfactant (Triton X-100)—with EO/PO-based block copolymer (Pluronic L64) in order to enhance the adsolubilization efficiency. Phenol, 2-naphthol, and naphthalene with different polarities were then used as the model toxic organic contaminants in the adsolubilization study. Pluronics are known to be environmentally friendly materials with low toxicity. The addition of ethylene oxide (EO), which is hydrophilic, and propylene oxide (PO), which is hydrophobic arranged in a tri-block structure with a Pluronic block copolymer, provides greater efficiency in adsorbing insoluble undesired aromatic organic compounds. The mixed surfactant can be used to enhance the adsolubilization capacity of the organic compound. However, it depends on the type of surfactant which is used for mixing with Pluronic L64. Based on this study, the results suggest that using the mix of block copolymers with CTAB in adsolubilzation can use to adsorb the organic solute better than a single Pluronic L64 surfactant system. A possible cause may be the stronger synergistic interaction between the block copolymer and the cationic surfactant; the mixture of Pluronic L64 and CTAB was shown to enhance the sorption of organic compounds more than the mixed surfactant systems of Pluronic L64–SDS, and Pluronic L64–Triton X-100

because of the stronger hydrogen bonding between the PEO chains and the hydrophilic silica surface sites.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research would not have been accomplished without the assistance of the following individuals and organizations:

First of all, I would like to express my deepest appreciation to my thesis advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Assoc. Prof. John H. O'Haver, and Asst. Prof. Manit Nithitanakul for their kind-hearted support, valuable recommendations, creative suggestions, assistance with problems, and their inspirational encouragement throughout my research.

I would like to express my gratitude to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Metta Chareonpanich for their beneficial evaluation as member of my thesis committee.

I am intensely indebted to my devoted family who gave me the best of endless affection, admirable care, and powerful encouragement all the time.

I would like to extend special thanks to all my friends and PPC's staff for their cooperative assistance and companionship during my effort.

Finally, this thesis work would not have been achieved without the partial funding by the Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		v
Acknowledgements		vii
Table of Contents		viii
List of Tables		ix
List of Figures		xiii
Abbreviations		xv
List of Symbols		xvi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Surfactants	3
	2.2 Adsorption of Surfactants at Solid–liquid Surface	11
	2.3 Adsolubilization	16
	2.4 Adsorption and Adsolubilization of Mixed Conventional Surfactant and Pluronic Block Copolymer	28
III	**EXPERIMENTAL**	30
	3.1 Materials	30
	3.2 Experimental	30
	3.2.1 Critical Micelle Concentration (CMC)	30
	3.2.2 Preparation of Surfactant Concentration and the Molybdophosphoric Acid Reagent	31

CHAPTER **PAGE**

3.3.3 Adsorption of Surfactant onto Silica 31

3.3.4 Adsorption of Organics 32

3.3.5 Data Analysis of Adsorption and Adsolubilization Isotherms 32

IV RESULTS AND DISCUSSION 35

4.1 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of Surfactant 35

4.1.1 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of the Single Cationic Surfactant, Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) 36

4.1.2 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of the Single Anionic Surfactant, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) 37

4.1.3 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of the Single Nonionic Surfactant, Polyoxyethylene Octyl Phenol Ether ($OPEO_{10}$ or Triton X-100) 37

4.1.4 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of the Single Triblock Copolymer Surfactant, Pluronic L64 ($PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$) 38

4.1.5 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of the Mixed Surfactant Between Cationic Surfactant, Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) and Triblock Copolymer, Pluronic L64 39

4.1.6 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of the Mixed Surfactant Between Anionic Surfactant, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Triblock Copolymer, Pluronic L64 39

CHAPTER **PAGE**

4.1.7 Determination Critical Micelle Concentration (CMC) of the Mixed Surfactant Between Nonionic Surfactant, Polyoxyethylene Octyl Phenol Ether ($OPEO_{10}$ or Triton X-100) and Triblock Copolymer, Pluronic L64 40

4.2 Surfactant Adsorption onto Silica 42

4.2.1 Adsorption Isotherm of Single Anionic Surfactant, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) System 42

4.2.2 Adsorption Isotherm of Single Cationic Surfactant, Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) System 43

4.2.3 Adsorption Isotherm of Single Nonionic Surfactant, Polyoxyethylene Octyl Phenol Ether ($OPEO_{10}$ or Triton X-100) 44

4.3 Adsolubilization of Organics 46

4.3.1 Adsolubilization of Phenol 47

4.3.2 Adsolubilization of 2-Naphthol 49

4.3.3 Adsolubilization of Naphthalene 50

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 55

5.1 Conclusions 55

5.2 Recommandations 56

REFERENCES 57

APPENDICES 62

Appendix A Critical Micelle Concentration (CMC) Determination of Surfactants 62

Appendix B Adsorption of Surfactant 69

Appendix C Adsolubilization of Organics 72

CHAPTER	PAGE
CURRICULUM VITAE	84

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Example of commercial Pluronic surfactants	9
A1	CMC determination of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)	63
A2	CMC determination of sodium dodecyl sulfate (SDS)	64
A3	CMC determination of polyoxyethylene octyl phenol ether, ($OPEO_{10}$ or Triton X-100)	65
A4	CMC determination of triblock copolymer; Pluronic L64	66
A5	CMC determination of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)–Pluronic L64	67
A6	CMC determination of sodium dodecyl sulfate (SDS)–Pluronic L64	68
A7	CMC determination of polyoxyethylene octyl phenol ether (Triton X-100)–Pluronic L64	69
B1	Adsorption isotherm of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) onto silica	70
B2	Adsorption isotherm of polyoxyethylene octyl phenol ether (Triton X-100) onto silica	71
C1	Adsolubilization of phenol in an adsorbed layer of silica modified with CTAB–Pluronic L64	72
C2	Adsolubilization of phenol in an adsorbed layer of silica modified with SDS–Pluronic L64	73
C3	Adsolubilization of phenol in an adsorbed layer of silica modified withTriton X-100–Pluronic L64	74
C4	Adsolubilization of phenol in an adsorbed layer of silica modified with Pluronic L64	75

TABLE **PAGE**

C5	Adsolubilization of 2-naphthol in an adsorbed layer of silica modified with CTAB–Pluronic L64	76
C6	Adsolubilization of 2-naphthol in an adsorbed layer of silica modified with SDS–Pluronic L64	77
C7	Adsolubilization of 2-naphthol in an adsorbed layer of silica modified with Triton X-100–Pluronic L64	78
C8	Adsolubilization of 2-naphthol in an adsorbed layer of silica modified with Pluronic L64	79
C9	Adsolubilization of naphthalene in an adsorbed layer of silica modified with CTAB–Pluronic L64	80
C10	Adsolubilization of naphthalene in an adsorbed layer of silica modified with SDS–Pluronic L64	81
C11	Adsolubilization of naphthalene in an adsorbed layer of silica modified with Triton X-100–Pluronic L64	82
C12	Adsolubilization of naphthalene in an adsorbed layer of silica modified with Pluronic L64	83

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Structure of Triton X-100.	6
2.2	Structures of EO/PO-block copolymer.	9
2.3	Schematic of S-shape adsorption isotherm for an ionic surfactant on an oppositely charged substrate.	12
2.4	Schematic of adsorption isotherm region I or monomer adsorption region.	13
2.5	Schematic of adsorption isotherm region II or surface aggregate region.	14
2.6	Schematic of adsorption isotherm region III.	15
2.7	Schematic of adsorption isotherm region IV.	15
2.8	Schematic of adsolubilization phenomenon.	17
2.9	Structure of silicon dioxide (SiO_2) or silica.	19
2.10	Admicelle formation of surfactants.	21
2.11	Monolayer of mix surfactant between nonionic and anionic adsorbed surfactants onto the hydrophilic surface.	21
2.12	Bilayer of mixed surfactant between nonionic and anionic adsorbed surfactants onto the hydrophilic surface.	22
4.1	Surface tension versus concentration curve for cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) at 30°C.	36
4.2	Surface tension versus concentration curve for sodium dodecyl sulfate (SDS) at 30°C.	37
4.3	Surface tension versus concentration curve for polyoxyethylene octyl phenol ether, ($OPEO_{10}$ or Triton X-100) at 30°C.	38
4.4	Surface tension versus concentration curve for Pluronic L64.	38

FIGURE **PAGE**

4.5	Surface tension versus concentration curve for Pluronic L64 mixed with CTAB.	39
4.6	Surface tension versus concentration curve for Pluronic L64 mixed with SDS.	40
4.7	Surface tension versus concentration curve for Pluronic L64 mixed with Triton X-100.	41
4.8	Adsorption isotherm of CTAB on the silica at 30°C.	44
4.9	Adsorption isotherm of Triton X-100 on the silica at 30°C.	46
4.10	Adsolubilization of phenol in the examined surfactants.	48
4.11	Adsolubilization of 2-naphthol in the examined surfactants.	50
4.12	Adsolubilization of naphthalene in the examined surfactants.	51

ABBREVIATIONS

EO	Ethylene oxide
PO	Propylene oxide
CMC	Critical micelle concentration
CTAB	Cetyltrimethyl ammonium bromide
SDS	Sodium dodecyl sulphate

LIST OF SYMBOLS

γ	Surface tension