

**EFFECT OF pH ON ADSOLUBILIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN
MIXED CATIONIC-NONIONIC SURFACTANT ADMICELLES**

Savanit Jermjarung

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 and Institut Français du Pétrole
2005
ISBN 974-9937-02-3

I 22243422

Thesis Title: Effect of pH on Adsolubilization of Organic Compounds in Mixed Cationic-Nonionic Surfactant Admicelles
By: Savanit Jermjarung
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul
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.

Nantaya Yanumet
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

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

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

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

B. Kitiyanan
.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

ABSTRACT

4671017063: Petrochemical Technology Program

Savanit Jernjarung: Effect of pH on Adsolubilization of Organic Compounds in Mixed Cationic-Nonionic Surfactant Admicelles

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, and Assoc. Prof. John H. O'Haver, 88 pp. ISBN 974-9937-02-3

Keywords: CTAB/ Triton X-100/ Mixed surfactant/ pH/ Adsorption/ Silica/ Adsolubilization/ Benzene/ Toluene/ Ethylbenzene

The adsorption of a cationic surfactant (CTAB) and a nonionic surfactant (Triton X-100) on precipitated silica and the adsolubilization of three organic compounds, benzene, toluene, and ethylbenzene, were investigated in both single- and mixed-surfactant systems. The experiments were carried out at three different pH values, 3, 5, and 8. The surfactant adsorption studies revealed that an increase in pH led to higher amounts of surfactant adsorbed onto the precipitated silica for the CTAB and mixed CTAB-Triton systems, whereas the effect of pH was not significant in the Triton system. The presence of a nonionic surfactant in mixed CTAB-Triton systems had a significant effect on the amount of adsorbed surfactant, as well as on the critical micelle concentration (CMC) of the system. For the adsolubilization of organic compounds, the effect of pH was clearly observed in CTAB and mixed CTAB-Triton systems. When comparing between the three model organic compounds, benzene adsolubilized more than toluene and ethyl benzene in both single- and mixed-surfactant systems. In addition, benzene was the only solute which solubilized more in the mixed CTAB-Triton system than in the pure Triton system. This may be attributed to the differences in polarity and structure of the solutes.

บทคัดย่อ

สวณิต เจริญจริง : ผลกระทบของความเป็นกรด-ด่างต่อการแอดโซลูบิไลเซชันของเบนซีนโทลูอินและเอทิลเบนซีนในแอดไมเซลล์ผสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ (Effect of pH on Adsolubilization of Organic Compounds in Mixed Cationic-Nonionic Surfactant Admicelles) อ.ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา และ รศ. ดร. จอห์น เฮช โอ เฮเวอร์ 88 หน้า ISBN 974-9937-02-3

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวก (ซีเทบ) และประเภทไม่มีประจุ (ไตรตอนเอ็กซ์ 100) บนซิลิกา และการแอดโซลูบิไลเซชันของสารอินทรีย์ (เบนซีน โทลูอินและเอทิลเบนซีน) ทั้งในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดเดี่ยวและชนิดผสม การทดลองทำในสถานะความเป็นกรด-ด่าง (พีเอช) 3 ค่า คือ 3 5 และ 8 ผลการทดลองสรุปได้ว่าเมื่อพีเอชสูงขึ้นทำให้การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนซิลิกามากขึ้นทั้งในระบบซีเทบและระบบผสมระหว่างซีเทบกับไตรตอน ในทางตรงข้ามพีเอชไม่มีผลกระทบในเชิงนัยสำคัญต่อระบบของไตรตอน สารลดแรงตึงผิวประเภทไม่มีประจุที่อยู่ในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมระหว่างซีเทบกับไตรตอนมีผลกระทบต่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับและค่าซีเอ็มซีของระบบ ในการศึกษาการแอดโซลูบิไลเซชันของสารอินทรีย์นั้นพบว่า พีเอชมีผลกระทบอย่างเห็นเด่นชัดในระบบซีเทบและระบบสารผสมระหว่างซีเทบกับไตรตอน เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารอินทรีย์ทั้งสามชนิดพบว่า เบนซีนสามารถแอดโซลูบิไลเซชันได้มากกว่าโทลูอินและเอทิลเบนซีนทั้งในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดเดี่ยวและชนิดผสม นอกจากนี้ ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า เบนซีนเป็นสารอินทรีย์ชนิดเดี่ยวที่แอดโซลูบิไลเซชันในระบบสารผสมระหว่างซีเทบกับไตรตอนมากกว่าในระบบไตรตอนชนิดเดี่ยว ซึ่งคาดว่าเป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างของค่าความมีขั้วและโครงสร้างของสารอินทรีย์

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express my sincere thankfulness to my advisors, Asst. Prof. Pomthong Malakul and Assoc. Prof. John H. O'Haver, my advisor from the university of Mississippi, for their useful recommendation, creative comment, problem solving and encouragement throughout of my work.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan for being my thesis committee.

I would like to thank Ms. Passaporn Kessadayurat and Ms. Siriporn Rojanakajorn who gave me useful information and practical techniques throughout of my work.

I would like to extent special thank all of my friends and PPC staffs who contributed in various degrees to the success of my work.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my family for their support, endless encouragement, understanding, and forever love.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Adsorption of Surfactant at Solid-Liquid Interface	3
2.1.1 Adsorption Isotherm for Ionic Surfactants on Polar Surfaces	3
2.1.2 Adsorption Isotherm for Nonionic Surfactants on Polar Substrates	5
2.1.3 Factors Affecting Surfactant Adsorption	6
2.1.4 Adsorption of Single Surfactant	8
2.1.5 Adsorption of Mixed Surfactants	10
2.2 Solubilization and Adsolubilization	13
2.2.1 Fundamental	13
2.2.2 Effect of Nature of Organic Compounds on Adsolubilization Behavior	14
2.2.3 Adsolubilization in Single-surfactant and Mixed-Surfactant Systems	17
2.2.3.1 Single-Surfactant System	17
2.2.3.2 Mixed-Surfactants System	19
2.3 Effect of pH on Adsorption and Adsolubilization	20

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	24
	3.1 Materials	24
	3.2 Experimental	24
	3.2.1 Adsorption of Surfactant on Precipitated Silica	24
	3.2.2 Adsolubilization of Organic Compounds into Surfactant Adsorbed on Precipitated Silica	25
	3.3 Data Analysis	27
	3.3.1 Surfactant Adsorption Isotherm	27
	3.3.2 Adsolubilization Isotherm	27
	3.3.2 Partition Coefficient (K)	27
IV	RESULTS AND DISCUSSION	28
	4.1 Surfactant Adsorption	28
	4.1.1 Single-Surfactant Systems	28
	4.1.1.1 CTAB	28
	4.1.1.2 Triton X-100	28
	4.1.2 Mixed-Surfactant Systems	30
	4.1.2.1 Total Surfactant Adsorption	31
	4.1.2.2 CTAB Adsorption	32
	4.1.2.3 Triton X-100 Adsorption	33
	4.2 Adsolubilization Studies	34
	4.2.1 Adsolubilization of Benzene	34
	4.2.2 Adsolubilization of Toluene	36
	4.2.3 Adsolubilization of Ethylbenzene	38
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	41
	5.1 Conclusions	41
	5.2 Recommendations	42

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	43
APPENDIX	48
CURRICULUM VITAE	88

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Typical adsorption isotherm of surfactant on solid oxide surface.	4
2.2	The phenomena of solubilization and adsolubilization.	14
2.3	The admicelle structure.	15
3.1	Schematic diagram of the adsorbed surfactant on silica.	25
3.2	Schematic diagram of the adsolubilization of organic compounds.	26
4.1	Adsorption isotherms of CTAB on Hi-Sil [®] 255 at pH 3, 5, and 8.	29
4.2	Adsorption isotherms of Triton X-100 on Hi-Sil [®] 255 at pH 3, 5, and 8.	29
4.3	Adsorption isotherms of total surfactant in mixed CTAB/ Triton X-100 adsorption on Hi-Sil [®] 255 at pH 3, 5, and 8.	31
4.4	Adsorption isotherms of CTAB on Hi-Sil [®] 255 in single system and mixed CTAB/Triton system at pH 3, 5, and 8.	32
4.5	Adsorption isotherms of Triton X-100 on Hi-Sil [®] 255 in single system and mixed CTAB/Triton system at pH 3, 5, and 8.	33
4.6	Adsolubilization of benzene in various surfactant systems at pH 3, 5, and 8.	35
4.7	Partition coefficient (K) of benzene adsolubilization in various surfactant systems at pH 3, 5, and 8.	36
4.8	Adsolubilization of toluene in various surfactant systems at pH 3, 5, and 8.	37
4.9	Partition coefficient (K) of toluene adsolubilization in various surfactant systems at pH 3, 5, and 8.	38
4.10	Adsolubilization of ethylbenzene in various surfactant systems at pH 3, 5, and 8.	39
4.11	Partition coefficient (K) of ethylbenzene adsolubilization in various surfactant systems at pH 3, 5, and 8.	40