

**INFLUENCE OF SURFACTANT STRUCTURE ON ADSOLUBILIZATION  
BEHAVIOR OF MIXED CATIONIC-NONIONIC SURFACTANT  
ADMICELLES**



Ms. Passaporn Kessadayurat

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  
Case Western Reserve University, The University of Michigan,  
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004

ISBN 974-9651-34-0

**Thesis Title:** Influence of Surfactant Structure on Adsolubilization Behavior of Mixed Cationic-Nonionic Surfactant Admicelles  
**By:** Ms. Passaporn Kessadayurat  
**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.

*K. Bunyakiat*

..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

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

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

*Pramoch Rangsunvigit*  
.....  
(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

*Boonyarach Kitiyanan*  
.....  
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

## ABSTRACT

4571013063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Passaporn Kessadayurat: Influence of Surfactant Structure on Adsolubilization Behavior of Mixed Cationic-Nonionic Surfactant Admicelles.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul and Assoc. Prof. John H. O'Haver, 96 pp. ISBN 974-9651-34-0

Keywords: Adsolubilization/ Adsorption/ Admicelle/ Toluene/ Acetophenone

In this research, we investigated the adsorption of surfactant and adsolubilization of toluene and acetophenone, in a binary system of cationic surfactant, CTAB, and nonionic surfactants with different hydrocarbon chain lengths, Triton X-165 and Triton X-305. These two nonionic surfactants were used to form mixed-surfactant admicelles with CTAB on precipitated silica at various molar ratios. The results showed that in single-surfactant systems CTAB adsorbed on precipitated silica is much higher than Triton X-165 and Triton X-305, respectively. The presence of nonionic surfactant in mixed-surfactant systems had significant effect on the amount of surfactant adsorbed as well as the CMC of the system. From the adsolubilization studies, the presence of nonionic surfactants had little effect on the adsolubilization of toluene in mixed-surfactant systems. In contrast, synergistic effect resulting from mixed cationic-nonionic surfactants was more pronounced in the adsolubilization of acetophenone, especially in the mixed system having Triton X-305, which has higher number of EO groups than Triton X-165.

## บทคัดย่อ

พรชัยพร เกศดาบุตรรัตน์ : อิทธิพลของโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวต่อการแอดโซลูบิไลเซชันของแอดไมเซลล์ผสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ (Influence of Surfactant Structure on Adsolubilization Behavior of Mixed Cationic-Nonionic Surfactant Admicelles) อ.ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา และ รศ. ดร. จอห์น เซซ ไอ เฮเวอร์ 96 หน้า ISBN 974-9651-34-0

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวและการแอดโซลูบิไลเซชันของโทลูอินและอะซีโตฟีโนนในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (เซติล ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์หรือซีแทบ) และสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุซึ่งมีความยาวของสายไฮโดรคาร์บอนที่แตกต่างกัน (ไตรตอนเอกซ์ 165 และ ไตรตอนเอกซ์ 305) สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุสองตัวนี้ถูกนำมาใช้ในการสร้างแอดไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวผสมกับซีแทบบนซิลิกาที่สกัดด้วยโมลต่างๆ จากการศึกษาพบว่าในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดเดียว ซีแทบดูดซับบนซิลิกาได้ดีกว่าไตรตอนเอกซ์ 165 และไตรตอนเอกซ์ 305 ตามลำดับ สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุที่อยู่ในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมมีผลกระทบในเชิงลบสำคัญต่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับและค่าซีเอ็มซีในระบบ จากการศึกษาการแอดโซลูบิไลเซชันพบว่า สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุที่อยู่ในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมมีผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่อการแอดโซลูบิไลเซชันของโทลูอินในทางตรงกันข้ามผลของการสนับสนุนซึ่งกันและกันซึ่งเป็นผลมาจากสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกและสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุในระบบเห็นเด่นชัดในการแอดโซลูบิไลเซชันของอะซีโตฟีโนน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในระบบสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมที่มีไตรตอนเอกซ์ 305 ซึ่งมีจำนวนของกลุ่มเอทิลีนออกไซด์มากกว่าไตรตอนเอกซ์ 165

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, I am deeply indebted to my advisors, Asst. Prof. Pomthong and Assoc. Prof. John H. O'Haver, my advisor from the university of Mississippi, for several enlighten suggestions, discussions, creative comments and problem solving throughout the course 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 Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit for being my thesis committee.

I would like to thank PPG Siam Silica Co. Ltd. for supporting Silica Hi-Sil® 255 and Dow Chemical (Thailand) for supporting Triton X-305.

I would like to extend special thanks to the faculty and staffs who contributed in various degrees to the success of my work.

I would like to thank Ms. Potjane Asvathanagul who gives me useful information and practical techniques throughout of my work.

Finally, I would like to take this opportunity to thank all of my friends for their friendly help and suggestions. I am also greatly indebted to my parents and my family for their support, love and understanding.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Figures	viii
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Surfactant	3
2.1.1 General Features and Behavior	3
2.1.2 General Effects of the Nature of the Hydrophobic Group	4
2.2 Surfactant Adsorption and Adsolubilization	5
2.2.1 Adsorption of Surfactant	5
2.2.2 Solubilization and Adsolubilization	8
2.2.3 Factors Affecting Adsorption and Adsolubilization	9
2.2.4 Mixed-Surfactant System	12
2.3 The Effect of Surfactant Structure on Adsorption and Adsolubilization	14
<b>III EXPERIMENTAL SECTION</b>	<b>17</b>
3.1 Materials	17
3.2 Methods	17
3.2.1 Adsorption of Surfactant on Precipitated Silica	17

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.2 Adsolubilization of Organic Solute on Adsorbed Precipitated Silica	19
3.3 Data Analysis	20
3.3.1 Surfactant Adsorption Isotherms	20
3.3.2 Adsolubilization Isotherms	20
3.3.3 Adsolubilization Equilibrium Constant or Partition Coefficient (K)	21
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>22</b>
4.1 Surfactant Adsorption	22
4.1.1 Single-Surfactant System	22
4.1.1.1 CTAB System	22
4.1.1.2 Triton X-165 and Triton X-305 Systems	23
4.1.2 Mixed-Surfactant Systems	25
4.1.2.1 CTAB and Triton X-165 Systems	25
4.1.2.2 CTAB and Triton X-305 Systems	28
4.2 Adsolubilization	30
4.2.1 Adsolubilization of Toluene	30
4.2.2 Adsolubilization of Acetophenone	36
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>42</b>
5.1 Conclusions	42
5.2 Recommendations	43
<b>REFERENCES</b>	<b>44</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>47</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>96</b>

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Typical adsorption isotherm of surfactant on solid oxide surface	6
2.2	The phenomena of solubilization and adsolubilization	8
3.1	Schematic diagram of the adsorption of surfactant on silica	17
3.2	Schematic diagram of the adsolubilization of toluene and acetophenone	19
4.1	Adsorption isotherm of CTAB on Hi-Sil®255	21
4.2	Adsorption isotherm of Triton X-165 on Hi-Sil®255	22
4.3	Adsorption isotherm of Triton X-305 on Hi-Sil®255	23
4.4	Adsorption isotherms of total surfactant in mixed CTAB: Triton X-165 adsorption on Hi-Sil®255 at various ratios	25
4.5	Adsorption isotherms of CTAB in mixed CTAB: Triton X-165 adsorption on Hi-Sil®255 at various ratios	26
4.6	Adsorption isotherms of Triton X-165 in mixed CTAB: Triton X-165 adsorption on Hi-Sil®255 at various ratios	26
4.7	Adsorption isotherms of total surfactant in mixed CTAB: Triton X-305 adsorption on Hi-Sil®255 at various ratios	28
4.8	Adsorption isotherms of CTAB in mixed CTAB: Triton X-305 adsorption on Hi-Sil®255 at various ratios	28
4.9	Adsorption isotherms of Triton X-305 in mixed CTAB: Triton X-305 adsorption on Hi-Sil®255 at various ratios	29
4.10	Adsolubilization isotherm of toluene in CTAB, Triton X-165, and Triton X-305	30
4.11	Adsolubilization isotherm of toluene in mixed-surfactant systems of CTAB and Triton X-165 at various ratios	31
4.12	Adsolubilization isotherm of toluene in mixed-surfactant systems of CTAB and Triton X-305 at various ratios	32
4.13	The Partition Coefficient (K) of toluene in CTAB, Triton X-165, and Triton X-305	33



<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.14	The Partition Coefficient (K) of toluene in mixed-surfactant systems of CTAB and Triton X-165 at various ratios	34
4.15	The Partition Coefficient (K) of toluene in mixed-surfactant systems of CTAB and Triton X-305 at various ratios	35
4.16	Adsolubilization isotherm of acetophenone in CTAB, Triton X-165, and Triton X-305	36
4.17	Adsolubilization isotherm of acetophenone in mixed CTAB:Triton X-165 systems at various ratios	37
4.18	Adsolubilization isotherm of acetophenone in mixed CTAB:Triton X-305 systems at various ratios	37
4.19	The Partition Coefficient (K) of acetophenone in single-surfactant system	38
4.20	The Partition Coefficient (K) of acetophenone in mixed-surfactant systems of CTAB and Triton X-165 at various ratios	39
4.21	The Partition Coefficient (K) of acetophenone in mixed-surfactant systems of CTAB and Triton X-305 at various ratios	39