

**ADSORPTION OF HEAVY METAL AND ORGANIC CONTAMINANTS
BY NATURAL ZEOLITE MODIFIED
BY CATIONIC AND ANIONIC SURFACTANTS**

Nattikan Termkaew

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

2006

ISBN 974-9937-67-8

492216

Thesis Title: Adsorption of Heavy Metal and Organic Contaminants by
Natural Zeolite Modified by Cationic and Anionic Surfactants
By: Nattikan Termkaew
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul
Prof. David A. Sabatini

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)

David A. Sabatini
.....
(Prof. David A. Sabatini)

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

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

ABSTRACT

- 4776013061: Petrochemical Technology Program
Nattikan Termkaew: Adsorption of Heavy Metal and Organic Contaminants by Natural Zeolite Modified by Cationic and Anionic Surfactants
Thesis Advisor: Asst. Prof. Pomthong Malakul and Prof. David A. Sabatini, 85 pp. ISBN 974-9937-67-8
- Keywords: Adsorption process/ Heavy metal/ Organic contaminant/ Surfactant-modified zeolite

Mixed wastes usually contain both heavy metals and toxic organic contaminants that seriously threaten human health and the environment. It is increasingly recognized that the adsorption process may provide a feasible and economical method for treating these wastes. In the present study, several surfactant-modified zeolite adsorbents (SMZs) were developed by using a cationic surfactant (CTAB) and three different anionic surfactants (DOWFAX 8390, DOWFAX 2A1, and SDBS) and were evaluated for their ability to remove heavy metals (Cd^{2+} and Pb^{2+}) and an organic compound (toluene). Clinoptilolite, a natural zeolite, was modified by forming a monolayer of cationic surfactant and a second layer of anionic surfactant on its surface. The results show that all SMZs adsorb toluene significantly greater than unmodified clinoptilolite. The toluene adsorption exhibits a linear-type isotherm and the extent of the adsorption follows in the order of SMZ-DOWFAX 8390 > SMZ-DOWFAX 2A1 > SMZ-SDBS > unmodified clinoptilolite. For heavy metal adsorption, SMZs were shown to have nearly the same ability to adsorb Cd^{2+} and Pb^{2+} when compared to unmodified clinoptilolite in both single- and mixed-metal systems. The heavy metal adsorption follows the Langmuir isotherm. In the mixed-metal system, SMZs could adsorb both Cd^{2+} and Pb^{2+} but at lower capacity, which is probably due to the competing effects for the adsorption sites on SMZs.

บทคัดย่อ

ณัฐติกา เต็มแก้ว : การดูดซับสารปนเปื้อนประเภท โลหะหนักและสารอินทรีย์ด้วย ซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวกและประจุลบ (Adsorption of Heavy Metal and Organic Contaminants by Natural Zeolite Modified by Cationic and Anionic Surfactants) อ.ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา และ ศ. ดร. เดวิด เอ สบาตินี 85 หน้า ISBN 974-9937-67-8

ในปัจจุบันน้ำเสีย มักมีสารปนเปื้อนหลายชนิดทั้ง โลหะหนักและสารอินทรีย์ ซึ่งมีผลเสียต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก กระบวนการดูดซับได้รับความสนใจมากขึ้นถึงความเป็นไปได้และความคุ้มค่าในการบำบัดน้ำเสีย ที่มีสารปนเปื้อนหลายชนิดผสมกันอยู่ งานวิจัยนี้ใช้ซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิว หรือเอสเอ็มซี จาก ซีโอไลต์ธรรมชาติ (คลินอพที โลไลต์) และสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวก (ซีเทป) และ สารลดแรงตึงผิวประเภทประจุลบ (ควาแฟกซ์ 8390 ควาแฟกซ์ 2101 และ เอสดีบีเอส) โดยใช้เทคนิคการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อให้เกิดการเรียงตัวแบบสองชั้นของสารลดแรงตึงผิวทั้งสองประเภทซึ่งสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวกเกิดการเรียงตัวก่อนในชั้นแรกและต่อมาสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุลบในแต่ละประเภทถูกเรียงตัวในชั้นที่สองบนพื้นผิวของซีโอไลต์ หลังจากนั้นเอสเอ็มซีที่เตรียมขึ้นนี้ได้นำมาศึกษาความสามารถการดูดซับ โลหะหนัก(แคดเมียมและตะกั่ว) และสารอินทรีย์(โทลูอิน) จากการศึกษาพบว่าความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ ขึ้นอยู่กับชนิดและ โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว และเอสเอ็มซีสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้มากกว่าซีโอไลต์ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว สำหรับการดูดซับโลหะหนักนั้น พบว่าเอสเอ็มซีที่เตรียมขึ้น และซีโอไลต์ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว มีความสามารถใกล้เคียงกันและสามารถดูดซับตะกั่วได้มากกว่าแคดเมียม

ACKNOWLEDGMENTS

This work would not have been possible, if the following people were not present.

First of all, I would like to give a special thank to Asst. Prof. Pomthong Malakul for his helpful insights, patient guidance and constant encouragement throughout this project. And the thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and the Research Units of Applied Surfactants for Separation and Pollution Control Supported by Ratchadapisak Sompote Fund, Chulalongkorn University.

I would like to thank Prof. David A. Sabatini for his useful suggestions and comments in this research work and being US advisor.

I would like to express my sincere appreciation to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for their valuable comments and suggestions and being my thesis committee.

I sincerely extend my appreciation to all my friends and all PPC's staffs for their friendly help, creative suggestion and encouragement.

Finally, I am deeply indebted to my family for their forever love, understanding, encouragement and support me all the time.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Mixed Wastes	3
2.2 Treatment Waters	5
2.3 Natural Zeolite	7
2.4 Surfactant Adsorption onto Adsorbents	9
2.5 Adsorption of Contaminants by Natural Zeolite	11
2.6 Modified of Adsorbents Using Surfactant	13
2.7 Adsorption of Contaminants by Surfactant Modified Adsorbents	16
 III METHODOLOGY	
3.1 Materials	22
3.2 Experimental	24
3.2.1 Preparation of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)	24
3.2.1.1 Adsorption of Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) on Clinoptilolite	24
3.2.1.2 Precipitation Study	25

CHAPTER	PAGE
3.2.1.3 Adsorption of Anionic Surfactant on CTAB-Modified Zeolite	25
3.2.2 SMZ Characterization	25
3.2.3 Adsorption Experiments for Heavy metals and Organic Contaminant	26
3.2.3.1 Adsorption of Heavy Metals in Single-Metal System	26
3.2.3.2 Adsorption of Heavy Metals in Mixed-Metals System	26
3.2.3.3 Adsorption of Toluene in Single-Solute System	27
IV RESULTS AND DISCUSSION	28
4.1 Adsorption of CTAB on Clinoptilolite	28
4.2 Adsorption of Anionic Surfactants	30
4.3 Characterization of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)	33
4.4 Adsorption of Contaminants	38
4.4.1 Adsorption of Heavy Metal Ions in Single-Metal System	38
4.4.2 Adsorption of Heavy Metal Ions in Mixed-Metal System	44
4.4.3 Adsorption of Toluene on SMZ in Single-Solute System	51
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	54
5.1 Conclusions	54
5.2 Recommendations	55
REFERENCES	56

CHAPTER**PAGE****APPENDIX**

60

CURRICULUM VITAE

85

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Primary Contaminants in Mixed Wastes	3
2.2 Threshold Limiting Value (TLVs) and Effects of Poisoning of some Organics and Metals	4
3.1 Surfactants used in this research	23
3.2 Physical and chemical properties of the contaminants used in this research	23
4.1 Some fundamental IR absorption frequencies of clinoptilolite and SMZ	38
4.2 Langmuir parameters for the adsorption of cadmium on SMZs and clinoptilolite in single-metal system at 30°C and pH 5	42
4.3 Langmuir parameters for the adsorption of lead on SMZs and clinoptilolite in single-metal system at 30°C and pH 5	42
4.4 Langmuir parameters for the adsorption of cadmium on SMZs and clinoptilolite in mixed-metal systems at 30°C and pH 5	46
4.5 Langmuir parameters for the adsorption of lead on SMZs and clinoptilolite in mixed-metal systems at 30°C and pH 5	46
4.6 The partitioning coefficients of SMZs and clinoptilolite for toluene adsorption	52

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Crystal Structure for Clinoptilolite Structure	9
2.2	Schematic presentation of a typical surfactant adsorption isotherm	10
2.3	Diagrams of HDTMA sorbed as a monolayer and as a bilayer on the zeolite surface	14
2.4	Schematic diagram of sorption mechanisms for anions, cations, and nonpolar organics on SMZ	18
2.5	Schematic diagrams of sorption mechanisms for cadmium and toluene on SMZ	20
4.1	Adsorption isotherm of CTAB on clinoptilolite at 30 °C	28
4.2	Zeta potential of clinoptilolite as a function of CTAB loading	29
4.3	Dynamic adsorption of anionic surfactants on CTAB-modified clinoptilolite at 30 °C	31
4.4	Schematic of CTAB binding onto clinoptilolite in monolayer form	32
4.5	Schematic of CTAB binding onto clinoptilolite in monolayer and bilayer form	32
4.6	Schematic showing synergism between anionic surfactant and CTAB	32
4.7	FTIR spectra of clinoptilolite	33
4.8	FTIR spectra of CTAB	34
4.9	FTIR spectra of DOWFAX 8390	34
4.10	FTIR spectra of DOWFAX 2A1	35
4.11	FTIR spectra of SDBS	35
4.12	FTIR spectra of CTAB-modified clinoptilolite	36
4.13	FTIR spectra of SMZ-DOWFAX 8390	36
4.14	FTIR spectra of SMZ-DOWFAX 2A1	37

FIGURE	PAGE
4.15 FTIR spectra of SMZ-SDBS	37
4.16 Chemical equilibrium diagram for cadmium at various pH	39
4.17 Chemical equilibrium diagram for lead at various pH	39
4.18 Adsorption isotherms of cadmium on SMZs and clinoptilolite in single-metal system at 30°C and pH 5	40
4.19 Adsorption isotherm of lead on SMZs and clinoptilolite in single-metal system at 30°C and pH 5	41
4.20 Adsorption isotherm of cadmium on SMZs and clinoptilolite in mixed-metal system at 30°C and pH 5	45
4.21 Adsorption isotherm of lead on SMZs and clinoptilolite in mixed-metal system at 30°C and pH 5	45
4.22 Adsorption isotherm of cadmium on SMZs and clinoptilolite in mixed and single-metal systems at 30°C and pH 5	48
4.23 Adsorption isotherm of lead on SMZs and clinoptilolite in mixed and single-metal systems at 30°C and pH 5	49
4.24 Adsorption isotherm of lead and cadmium on adsorbents in mixed-metal systems at 30°C and pH 5	50
4.25 Adsorption isotherms of toluene on SMZs and clinoptilolite at 30°C	52