

DISTRIBUTION OF CHLORINATED ALKANES BETWEEN THE
COACERVATE AND DILUTE AQUEOUS PHASES INDUCED BY
NONIONIC SURFACTANTS AND COMPARISON TO
SOLUBILIZATION IN MICELLES

Mr. Surat Sakulwongyai

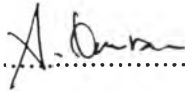
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1997

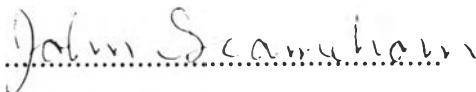
ISBN 974-635-954-1

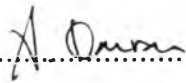
Thesis Title : Distribution of Chlorinated Alkanes between the Coacervate and Dilute Aqueous Phases Induced by Nonionic Surfactants and Comparison to Solubilization in Micelles
By : Mr. Surat Sakulwongyai
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. John F. Scamehorn
Prof. Somchai Osuwan


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


..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. John F. Scamehorn)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Pornpote Piumsomboon)

ABSTRACT

951018 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD : COACERVATE, PHASE SEPARATION, SOLUBILIZATION

SURAT SAKULWONGYAI : DISTRIBUTION OF CHLORINATED
ALKANES BETWEEN THE COACERVATE AND DILUTE
AQUEOUS PHASES INDUCED BY NONIONIC SURFACTANTS
AND COMPARISON TO SOLUBILIZATION IN MICELLES.

THESIS ADVISORS : PROF. JOHN F. SCAMEHORN AND PROF.
SOMCHAI OSUWAN 41 pp. ISBN 974-635-954-1

At temperatures above the cloud point, aqueous solutions of nonionic surfactants separate into a coacervate phase and a dilute phase. The distribution of di-, tri-, and tetra-chloroethanes between these phases was shown to increasingly favor the coacervate phase as the hydrophobicity (degree of chlorination) of the solute increases, as expected if the surfactant aggregate structures in the coacervate resemble micelles in structure. The solute distribution coefficient was shown to be very similar for solubilization into coacervate surfactant aggregates compared to micellar solubilization per aggregated surfactant molecule for octylphenol polyethoxylate surfactants. Solubilization of the solute in micelles in the dilute phase substantially reduces the partition ratio of the solute between coacervate and dilute phases.

บทคัดย่อ

สุรัตน์ สกุลวงศ์ใหญ่ : การกระจายตัวของคลอรีเนตอัลเคนในวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากและปริมาณน้อย โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ และเปรียบเทียบค่าการละลายในกลุ่มของสารลดแรงตึงผิว (Distribution of Chlorinated Alkanes between the Coacervate and Dilute Aqueous Phases Induced by Nonionic Surfactants and Comparison to Solubilization in Micelles) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร. จอห์น เอฟ สเกมาฮอร์น และ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ, 41 หน้า ISBN 974-635-954-1

ณ อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิขุ่น (cloud point temperature) สารละลายของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ จะเกิดการแยกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณมาก (coacervate phase) และวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณน้อย (dilute phase) การกระจายตัวของสารอินทรีย์ ไค- ไตร- และเตตระคลอโรอีเทนในวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนคลอรีน (degree of chlorination) ของตัวถูกละลายเพิ่มขึ้นตามที่คาด ถ้าโครงสร้างของการรวมกลุ่มของสารลดแรงตึงผิว (surfactant aggregate structure) ในวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากจะคล้ายกับโครงสร้างของกลุ่มสารลดแรงตึงผิว (micelles)

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสารอินทรีย์ในวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากให้ผลคล้ายกับค่าการละลายของสารอินทรีย์ในกลุ่มของสารลดแรงตึงผิว (micellar solubilization) ต่อโมเลกุลการรวมกลุ่มของสารลดแรงตึงผิวประเภทออกทิวฟีนอล โพลีเอทอกซิเลต และค่าการละลายของตัวถูกละลายในวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณน้อยจะลดลงตามอัตราส่วนสัดส่วนของตัวถูกละลายของวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากต่อวัฏภาคที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวในปริมาณน้อย

ACKNOWLEDGMENTS

This work could not have been done without the help of a number of following individuals and organizations. I would like to thank all of them for making this work a success.

I would like to thank my research advisor, Dr. John F. Scamehorn, for all of his help and suggestion during my research work. In addition, I would like to thank Dr. Somchai Osuwan and Dr. Sherril D. Christian for their help, advice, insightful discussion and encouragement on this work.

I would like to thank Esso (Thailand) Public Company Limited for the scholarship and the National Research Council of Thailand for their financial support of this work.

Special thanks to Mr. Warophat Kimchuwamit who gave me a lot of useful information and special technique for this work and also to the Petroleum and Petrochemical College staff. I would also like to thank Mr. Boonyarach Kitiyanan (Luke) and Mr. Anawat Bhummasobhana (Obe) for their great help, including, Mr. Achille E. Riviello Junior and Mrs. Pat Wilson for their help in many ways while I stayed at the University of Oklahoma.

Finally, I would like to thank my colleagues and research group-mates, Anawat, Chanasit, Krit, Supachai, Manat, Supachan, Pakornphant, Sophon, Rapee, Jiranaree, Natchira, Sirirat, Piyaporn, Waraporn, Pattama, Penny, Ratchada and Piyarat. Without them, my time in graduate school would not have been nearly so interesting.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND	
2.1 Surfactant Structure	4
2.2 Adsorption	4
2.3 Micellization	5
2.4 Solubilization	6
2.5 Extraction into Coacervate	9
2.6 Phase Separation Extraction	12
III MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS	
3.1 Materials	16
3.2 Experimental Methods	16
3.3 Analysis	17

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Results	19
4.2 Discussion	30
4.2.1 Effect of Temperature on Coacervate Extraction	30
4.2.2 Effect of Organic Solute Structure on Coacervate Extraction	31
4.2.3 Comparison Solute Solubilization between Coacervate and Micelles	31
V CONCLUSIONS	33
REFERENCES	34
APPENDIX	38
CURRICULUM VITAE	41

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 CMC of OP(EO) ₇ with no solubilizates at various temperatures	20
4.2 Cloud point temperatures of 50 mM OP(EO) ₇ system	20
4.3 Liquid-coacervate extraction data : initial [OP(EO) ₇] = 50 mM, initial [solute] = 1.0 mM	21
4.4 Fractional distribution of components between coacervate and dilute phases	25
4.5 Partition ratios of components between coacervate (C) and dilute (D) phases	26
4.6 Semi-equilibrium dialysis data for micellar solubilization of 50 mM OP(EO) ₉ and 1.0 mM organic solute initial retentate concentrations	27
4.7 Comparison of K_m and K_c	29
A-1 Technical data describing organic solutes	39

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic of semi-equilibrium dialysis	8
2.2 Schematic of liquid-coacervate extraction	10
4.1 Dichloroethane concentration and partition ratio in coacervate as a function of temperature	22
4.2 Surfactant concentration in coacervate and fractional volume of coacervate phase in system with dichloroethane	22
4.3 Trichloroethane concentration and partition ratio in coacervate as a function of temperature	23
4.4 Surfactant concentration in coacervate and fractional volume of coacervate phase in system with trichloroethane	23
4.5 Tetrachloroethane concentration and partition ratio in coacervate as a function of temperature	24
4.6 Surfactant concentration in coacervate and fractional volume of coacervate phase in system with tetrachloroethane	24
4.7 Comparison for the fraction of the chloroethanes in coacervate	28
4.8 Comparison for the solubilization of the chloroethanes	28
A-1 Structure of Igepal CA-620	38
A-2 Structure of Igepal CA-630	39
A-3 Structure of organic solutes	40