

**BONDED FLUOROCARBON ADMICELLES:
PRODUCTION AND ADSOLUBILIZATION PROPERTIES**

Ms. Siriporn Jongpatiwut

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

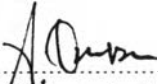
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

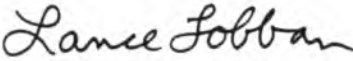
ISBN 974-638-475-9

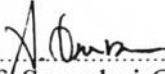
Thesis Title : Bonded Fluorocarbon Admicelles: Production and
Adsolubilization Properties
By : Ms. Siriporn Jongpatiwut
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Lance L. Lobban,
Prof. Somchai Osuwan,
Dr. Thirasak Rirksomboon

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:


.....
(Assoc. Prof. Lance L. Lobban)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Dr. Chintana Saiwan)

ABSTRACT

##961023 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: Admicelle/Bonding Fluorocarbon/Adsolubilization

Siriporn Jongpatiwut: Bonded Fluorocarbon Admicelles: Production and Adsolubilization Properties. Thesis Advisors: Assoc. Prof. Lance L. Lobban, Prof. Somchai Osuwan, and Dr. Thirasak Rirksomboon, 55 pp. ISBN 974-638-475-9

Adsolubilization of contaminants by media-sorbed surfactant is an important phenomenon for surfactant-based environmental technologies. However, the desorption and/or oxidation of surfactant can cause a problem in the development of admicellar catalysis for wastewater cleanup. In general, fluorocarbons are stable to chemically harsh environments. In this work, (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) dimethyl-chlorosilane (HFD) was chemically bonded with silanol groups of silica surface in order to investigate its adsolubilization properties and compare to those of the bonded octadecyltrichlorosilane (ODS). The maximum HFD adsorption of 260 $\mu\text{mole/g}$ is lower than that of ODS (430 $\mu\text{mole/g}$). The adsolubilization of two organic substrates, trichloroethylene (TCE) and phenol, was measured. Both the bonded HFD and bonded ODS were observed to be stable under agitation speeds up to 450 rpm, temperatures up to 70 °C, and various pH values. However, the bonded HFD was found to be more stable than the ODS under the ozone conditions.

บทคัดย่อ

ศิริพร จงผาคิวดี: การสร้างพันธะเคมีระหว่างสายฟลูออโรคาร์บอน บนพื้นผิวซิลิกา และ ศึกษาสมบัติในการแอดโซลูบิไลต์สารออร์แกนิก (Bonded Fluorocarbon Admicelles: Production and Adsolubilization Properties) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. แลนซ์ แอล ลอบแบน (Assoc. Prof. Lance L. Lobban) ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 55 หน้า ISBN 974-638-475-9

ปัจจุบันได้มีการนำเทคนิคการแอดโซลูบิไลต์เซชันของสารออร์แกนิกในแอดไมเซลล์ไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสีย แต่ยังพบปัญหาของการหลุดของสารลดแรงตึงผิว เนื่องจากความไม่แข็งแรงของพันธะกายภาพระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับพื้นผิวของแข็ง โดยทั่วไป สารจำพวกฟลูออโรคาร์บอนเป็นสารที่มีความเสถียรมากในสภาวะแวดล้อมต่าง ๆ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาถึงการสร้างพันธะเคมีของสารคล้ายลดแรงตึงผิว ชนิดฟลูออโรคาร์บอน (เฮปเตคาฟลูออโร-1,1,2,2-เตตราไฮโดรเดซิล ไดเมทิล-คลอโรซิลาน; HFD) บนพื้นผิวซิลิกา และ ศึกษาถึงคุณสมบัติในการแอดโซลูบิไลต์เซชันของสารออร์แกนิก และ ความเสถียรของพันธะเคมีในสภาวะต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบกับพันธะเคมีของสารคล้ายสารลดแรงตึงผิวชนิดไฮโดรคาร์บอน (โอคทีเอส; Octadecyltrichlorosilane; ODS)

การก่อพันธะสูงสุดของเฮปเตคาฟลูออโรคาร์บอนบนพื้นผิวซิลิกาสามารถวัดได้ 260 ไมโครโมลต่อกรัม ซึ่งต่ำกว่าการก่อพันธะสูงสุดของโอคทีเอสซึ่งมีค่าประมาณ 430 ไมโครโมลต่อกรัม พันธะทั้งสองถูกนำไปศึกษาการแอดโซลูบิไลต์ของสารอินทรีย์ 2 ชนิด ได้แก่ ฟีนอล และ ไตรคลอโรเอธิลีน ทั้งพันธะเคมีของเฮปเตคาฟลูออโรคาร์บอน และ พันธะเคมีของโอคทีเอส ยังคงมีความเสถียรมากในสภาวะการกวนสูงถึง 450 รอบต่อนาที, เวลาในการกวนนานถึง 2 ชั่วโมง, อุณหภูมิสูงถึง 70 องศาเซลเซียส, และทุกช่วงของความเป็นกรด-ด่าง อย่างไรก็ตามพันธะเคมีของเฮปเตคาฟลูออโรคาร์บอนจะมีความเสถียรสูงกว่าพันธะเคมีของโอคทีเอสมากในสภาวะที่มีแก๊สไอโซน

ACKNOWLEDGMENTS

I sincerely thank Prof. Somchai Osuwan and Dr. Thirasak Rirksomboon, for providing timely support and meaningful guidance on my thesis. Their easy-to-talk-to style has made me learn much about conducting scientific research. They also helped me in problem solving and continuing the experiments with a good plan.

I deeply appreciate Assoc. Prof. Dr. Lance L Lobban, for his consistent assistance, and for providing great help on the chemicals and knowledge on my thesis.

I would like to specially express my gratitude to Mr. Chainarong Takulsukanant who suggested me about the experiments in my thesis.

I would like to take this opportunity to thank PPG-Siam Silica Co. Ltd. who supported the silica Hisil®233 in this work.

I would like to thank Mr. Winai Sow and all of my friends, especially, Moo, Pa, Ji, Wan, Yim, Boy, Pe Tong and Pe Arm for their helps and suggestions on my thesis, and their friendliness that made me very happy when I encountered serious problems.

Finally, special thanks are due to my parents, brother, and sisters who have given me the inspiration and the power to succeed for my graduate study.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	viii
List of Figures	x
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
LITERATURE SURVEY	
2.1 Formation of surfactant aggregates	3
2.1.1 Micellization	3
2.1.2 Admicellization	4
2.2 Solubilization and adsolubilization	7
2.2.1 Solubilization	8
2.2.2 Adsolubilization	9
2.3 Preparation of chemically bonded phase on mineral oxide surface	12
2.4 Ozone oxidation	17
III	
EXPERIMENTS	
3.1 Materials	19
3.2 Methods	19

CHAPTER	PAGE
3.2.1 Chemically bonded monolayer of hydrocarbon on silica surface	19
3.2.2 Chemically bonded monolayer of fluorocarbon on silica surface	21
3.2.3 Adsolubilization measurements	21
3.2.4 Stability measurements	22
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Chemically bonded ODS and HFD on silica surface	25
4.2 Adsolubilization studies	28
4.3 Stability studies	33
V CONCLUSIONS	39
REFERENCES	40
APPENDIX A	45
APPENDIX B	46
CURRICULUM VITAE	55

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Increase of carbon percentage with increasing amount of ODS	27
4.2 Increase of carbon percentage with increasing amount of HFD	27
A.1 Changes of IR spectra of silica by treatment with ODS and HFD.	45
B.1 Bonded ODS adsorption isotherm on silica surface	46
B.2 Bonded HFD adsorption isotherm on silica surface	47
B.3 Adsolubilization of phenol into bonded ODS	47
B.4 Adsolubilization of phenol into bonded HFD	48
B.5 Adsolubilization of TCE into bonded ODS	48
B.6 Adsolubilization of TCE into bonded HFD	49
B.7 Effect of agitation speed on stability of the monolayers	49
B.8 Effect of agitation time on stability of the monolayers	49
B.9 Effect of pH on stability of the monolayers	50
B.10 Effect of temperature on stability of the monolayers	50
B.11 Effect of ozone concentration on stability of bonded ODS	50
B.12 Effect of ozone concentration on stability of bonded HFD	51

TABLE	PAGE
B.13 Effect of pH under ozone condition on stability of bonded ODS	51
B.14 Effect of pH under ozone condition on stability of bonded HFD	51

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Formation of micelle	3
2.2 Formation of admicelle	4
2.3 A typical surfactant isotherm	5
2.4 Solubilization and adsolubilization of nonpolar organic solute into micelle and admicelle	7
2.5 Schemes for chemical bonding	14
3.1 Experimental apparatus for ozone oxidation	24
4.1 Changes of IR spectra of silica by treatment with ODS and HFD.	26
4.2 Bonded ODS and HFD adsorption isotherms	28
4.3 Effect of adsorbed ODS and HFD on adsolubilized phenol	29
4.4 Effect of adsorbed ODS and HFD on adsolubilized TCE	30
4.5 Effect of adsorbed ODS and HFD on partition coefficient of phenol	31
4.6 Effect of adsorbed ODS and HFD on partition coefficient of TCE	31
4.7 Effect of adsorbed ODS and HFD on adsolubilization constant of phenol	32
4.8 Effect of adsorbed ODS and HFD on adsolubilization constant of TCE	33

FIGURE	PAGE
4.9 Effect of agitation speed on stability of bonded ODS and HFD	34
4.10 Effect of agitation time on stability of bonded ODS and HFD	34
4.11 Effect of temperature on stability of bonded ODS and HFD	35
4.12 Effect of pH on stability of bonded ODS and HFD	35
4.13 Stability of bonded ODS at various ozone concentrations	37
4.14 Stability of bonded HFD at various ozone concentrations	37
4.15 Stability of bonded ODS under ozone condition at various pH values	38
4.16 Stability of bonded HFD under ozone condition at various pH values	38
A.1 Changes of IR spectra of silica by treatment with ODS and HFD	45