

**REMOVAL OF AROMATIC ORGANIC COMPOUNDS BY SILICA
MODIFIED WITH EO/PO-BASED BLOCK COPOLYMERS**



Pathamaporn Wattanaphan

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
2008

512000

Thesis Title: Removal of Aromatic Organic Compounds by Silica
Modified with EO/PO-based Block Copolymers

By: Miss Pathamaporn Wattanaphan

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul
Assoc. Prof. John H. O'Haver
Asst. Prof. Manit Nithitanakul

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)

.....*Manit Nithitanakul*.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

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

.....*Metta Chareonpanich*.....
(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

บทคัดย่อ

ปฐมาภรณ์ วัฒนพันธุ์ : การกำจัดสารอินทรีย์จำพวกอะโรมาติกโดยใช้ซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวด้วย โพลีเอททิลีน-โพลิโพรพิลีน บล็อกโคโพลิเมอร์ (Removal of Aromatic Organic Compounds by Silica Modified with EO/PO-based Block Copolymers) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา รศ.ดร. จอห์น เอช โอเฮเวอร์ และ ผศ.ดร. มานิต นิธิธนากุล 74 หน้า

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่การใช้กระบวนการแอดโซลูบิไลเซชันในการแยกสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษออกจากน้ำทิ้ง โดยใช้ซิลิกาที่นำมาปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิวประเภทโพลีเอททิลีน-โพลิโพรพิลีน บล็อกโคโพลิเมอร์ ที่นำมาดูดซับลงบนพื้นผิวของซิลิกา โดยใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีโครงสร้างและความสามารถในการละลายน้ำแตกต่างกัน ได้แก่ พลูโรนิก L31, พลูโรนิก 17R2, พลูโรนิก P123, พลูโรนิก 25R4, พลูโรนิก L64 และ พลูโรนิก 10R5 ซึ่งมีค่าเอชแอลบีอยู่ในช่วง 1-18 จากนั้นจึงนำซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงด้วยบล็อกโคโพลิเมอร์แล้วนั้นมาศึกษาการดูดซับสารอินทรีย์ประเภทอะโรมาติก คือ ฟีนอล, 2-แนฟทอล และ แนฟทาลีน ซึ่งมีความแตกต่างกันทั้งทางด้านขนาดและความเป็นขั้ว ผลการทดลองพบว่า บล็อกโคโพลิเมอร์ที่มีค่าเอชแอลบีน้อยกว่า 7 ไม่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของซิลิกา เนื่องจากมีจำนวนกลุ่มเอททิลีนออกไซด์ที่ปฏิสัมพันธ์กับพื้นผิวของซิลิกาน้อย ดังนั้นบล็อกโคโพลิเมอร์ที่ถูกดูดซับได้บนซิลิกานั้นจึงควรมีค่าเอชแอลบีอยู่ในช่วง 7-18 และลักษณะของการดูดซับเป็นไปตามรูปแบบของแลงเมียร์-ไอโซเทอม การศึกษาพบว่า ความสามารถในการละลายน้ำ (ค่าเอชแอลบี), โครงสร้าง, สัดส่วนของความเป็นขั้วต่อความไม่เป็นขั้ว และมวลโมเลกุลของบล็อกโคโพลิเมอร์ ส่งผลต่อพฤติกรรมการดูดซับโดยซิลิกา และเมื่อนำซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงด้วยบล็อกโคโพลิเมอร์มาดูดซับสารอินทรีย์ พบว่า ฟีนอล และ 2-แนฟทอล สามารถถูกดูดซับลงบนชั้นของบล็อกโคโพลิเมอร์ที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาได้ในปริมาณที่มากกว่าค่าที่พบในกรณีที่ใช้สารลดแรงตึงผิวทั่วไป โดยปริมาณการถูกดูดซับของฟีนอล และ 2-แนฟทอล มีค่าประมาณ 50 และ 10 เท่ามากกว่าปริมาณที่ถูกดูดซับลงบนสารลดแรงตึงผิวอื่นๆ

ABSTRACT

4971010063: Petrochemical Technology Program
Pathamaporn Wattanaphan: Removal of Aromatic Organic
Compounds by Silica Modified with EO/PO-based Block Copolymers
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Assoc. Prof. John
H. O'Haver, and Asst. Prof. Manit Nithitanakul 74 pp
Keywords: Adsorption/ Adsolubilization/ Block copolymer surfactants/ Modified-
silica/ Aromatic organics

This work focused on the use of the adsolubilization process to separate toxicants from a disposal stream. The adsorbents used in the experiments were silica and its modified forms with various EO/PO-based block copolymer surfactants having different configurations and HLB (hydrophilic lyophilic balance) values, namely Pluronic L31, Pluronic 17R2, Pluronic P123, Pluronic 25R4, Pluronic L64, and Pluronic 10R5. Firstly, the adsorption of block copolymers onto hydrophilic silica was studied for the tested copolymers which have an HLB in the range of 1–18. Phenol, 2-naphthol, and naphthalene were then used as the model organic contaminants in the subsequent adsolubilization study. The results showed that block copolymers with HLB values lower than 7 could not appreciably adsorb onto silica due to the small number of EO groups capable of interacting with the silica surface. Thus, the HLB values for the adsorption of EO/PO-based block copolymers onto silica were shown to be in the range of 7–18. The adsorption isotherms of block copolymers illustrate the Langmuir characteristic. HLB value, surfactant configuration, EO/PO ratio, and molecular weight were found to affect the adsorption behavior. In addition, the adsolubilization study revealed that organic compounds such as phenol and 2-naphthol were found to adsolubilize into the adsorbed layer of block copolymer on the modified silica much higher than the amount when using conventional surfactants. The amount of adsolubilized phenol and 2-naphthol appeared to be 50 and 10 times higher in adsorbed layer of copolymers, respectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

I am gratified for the full scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Research Units of Applied Surfactants for Separation and Pollution Control Supported by Ratchadapisak Sompote Fund, Chulalongkorn University, and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

Moreover, this research would not have been succeeded without all the following people:

I would like to show the highest appreciations to Asst. Prof. Pomthong Malakul and Assoc. Prof. John H. O'Haver, for their greatest supports, recommendations, and inspirations throughout this research.

I would like to express my gratefulness to Asst. Prof. Manit Nithitanakul for his assistance in polymer science.

I would like to show my respects to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Assoc. Prof. Dr. Metta Chareonpanich for their worth evaluation as being my thesis committee.

I would like extend special thanks to all my friends and PPC's staffs for their assistances and companionships during my study.

Lastly, I would not have reached this achievement without my family, who always be by my side for all times.

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 LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	20
3.1 Materials	20
3.2 Experimental procedures	20
3.2.1 CMC determination of surfactants	20
3.2.2 Determination of surfactant concentration	21
3.2.3 Adsorption of surfactants onto silica	21
3.2.4 Adsolubilization of organics	21
3.2.4.1 Preparation of organic solutions	21
3.2.4.2 Adsolubilization	22
3.2.5 Determination of surface characteristics by using AFM	22
3.2.5.1 Sample preparations	22
3.2.5.2 Surface determination	22

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	23
	4.1 CMC determination of surfactants	23
	4.1.1 CMC determination of surfactants in HLB range of 1-7	23
	4.1.2 CMC determination of surfactants in HLB range of 7-12	24
	4.1.3 CMC determination of surfactants in HLB range of 12-18	25
	4.2 Adsorption of surfactants onto silica	27
	4.2.1 Adsorption isotherms of surfactants with HLB in a range of 1-7	27
	4.2.2 Adsorption isotherms of surfactants with HLB in a range of 7-12	28
	4.2.3 Adsorption isotherms of surfactants with HLB in a range of 12-18	29
	4.3 Adsolubilization of organics	33
	4.3.1 Adsolubilization of organics	33
	4.3.1.1. Adsolubilization of phenol	33
	4.3.1.2. Adsolubilization of 2-naphthol	34
	4.3.1.3. Adsolubilization of naphthalene	36
	4.3.2 The effects of numbers of rings and polarities to the adsolubilization behaviors	39
	4.4 Determination of surface characteristics by using AFM	42
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
	REFERENCES	52

APPENDICES	56
Appendix A CMC determination of surfactants	56
Appendix B Adsorption of surfactants onto silica	60
Appendix C Adsolubilization of organics	65
CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Heavy metals and hydrocarbon contaminants in the Gulf of Thailand (EVS Environment Consultant, 1999)	3
3.1	Properties of Pluronics.	20
4.1	The Langmuir parameters for the adsorption of block copolymer surfactants onto silica surface	31
4.2	The maximum adsorbed copolymer surfactants onto silica	33
4.3	The maximum adsolubilized phenol with respect to surfactant concentration	34
4.4	The maximum adsolubilized 2-naphthol with respect to surfactant concentration	35
4.5	The maximum adsolubilized 2-naphthol with respect to surfactant concentration	37
4.6	Copolymers properties	38

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 S-shaped adsorption isotherm of surfactant	5
2.2 Structure of silicon dioxide (SiO ₂) or silica	9
2.3 The tested CMC of copolymers	12
2.4 Structures of EO/PO-based block copolymers	13
2.5 Homopolymer, diblock polymer, and triblock polymer adsorption at interfaces	14
2.6 Two types of cantilevered probes: silicon nitride (left), and crystal silicon (right)	18
2.7 Tapping cantilever in free air	18
2.8 Tapping mode concept	19
4.1 Surface tension versus concentration curve for Pluronics L31	23
4.2 Surface tension versus concentration curve for Pluronics 17R2	24
4.3 Surface tension versus concentration curve for Pluronics P123	24
4.4 Surface tension versus concentration curve for Pluronics 25R4	25
4.5 Surface tension versus concentration curve for Pluronics L64	25
4.6 Surface tension versus concentration curve for Pluronics 10R5	26
4.7 Surface tension versus concentration curve comparison for the investigated surfactants	26
4.8 Adsorption isotherm of Pluronics L31 onto silica at 29°C	27
4.9 Adsorption isotherm of Pluronics 17R2 onto silica at 29°C	27
4.10 Adsorption isotherm of Pluronics P123 onto silica at 29°C	28
4.11 Adsorption isotherm of Pluronics 25R4 onto silica at 29°C	29

4.12	Adsorption isotherm of Pluronic L64 onto silica at 29°C	29
4.13	Adsorption isotherm of Pluronic 10R5 onto silica at 29°C	30
4.14	Comparison of the adsorption isotherms	31
4.15	The adsolubilization of phenol in the examined surfactants	34
4.16	The adsolubilization of 2-naphthol in the examined surfactants	35
4.17	The adsolubilization of naphthalene in the examined surfactants	36
4.18	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene onto the adsorbed layer of Pluronic L64	39
4.19	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene onto the adsorbed layer of Pluronic 10R5	40
4.20	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene onto the adsorbed layer of Pluronic P123	40
4.21	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene onto the adsorbed layer of Pluronic 25R4	41
4.22	Topography images of unmodified silica: (a) 2-dimensional image (100nm x 100nm), (b) 3-dimensional image (100nm x 100nm x 100nm)	42
4.23	Phase images of unmodified silica: (a) 2-dimensional image (100nm x 100nm, 90°), (b) 3-dimensional image (100nm x 100nm x 90°)	43
4.24	Images of the silica modified with Pluronic L64: (a) Topography images (100nm x 100nm x 100nm), (b) Phase images (100nm x 100nm x 90°)	44
4.25	Images of the silica modified with Pluronic 10R5: (a) Topography images (100nm x 100nm x 100nm), (b) Phase images (100nm x 100nm x 90°)	45
4.26	Images of the silica modified with Pluronic P123: (a) Topography images (100nm x 100nm x 100nm), (b) Phase	

	images (100nm x 100nm x 90°)	45
4.27	Images of the silica modified with Pluronic 25R4: (a) Topography images (100nm x 100nm x 100nm), (b) Phase images (100nm x 100nm x 90°)	46
4.28	Phase images of the silica modified with Pluronic L64 (a), Pluronic 10R5 (b), Pluronic P123 (c), and Pluronic 25R4 (d), at 300nm x 300nm, 180°	47
4.29	Phase images of the silica modified with Pluronic L64 (a) and phase images of the silica modified with Pluronic L64 after adsorption of phenol, at 100nm x 100nm, 90°	48
4.30	Phase images of the silica modified with Pluronic 10R5 (a) and phase images of the silica modified with Pluronic 10R5 after adsorption of phenol, at 100nm x 100nm, 90°	49