ADSOLUBILIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY HYDROPHOBIC SILICA MODIFIED WITH EO/PO TRIBLOCK COPOLYMERS

Pattarit Sahasyodhin

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
2011

I26374472

Thesis Title:	Adsolubilization of Organic Compounds by Hydrophobic Silica Modified with EO/PO Triblock Copolymers
By:	Pattarit Sahasyodhin
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	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.

..... Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

.....

(Prof. John H. O'Haver)

.....

(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

.....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....

(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

ABSTRACT

5271023063: Petrochemical Technology Program
Pattarit Sahasyodhin: Adsolubilization of Organic Compounds by Hydrophobic Silica Modified with EO/PO Triblock Copolymers
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Prof. John H. O'Haver, and Asst. Prof. Manit Nithitanakul 65 pp
Keywords: Adsorption/ Adsolubilizaton/ Block Copolymer Surfactants/ Modified-hydrophobic Silica/ Aromatic Organic Compounds

This work focused on the modification of hydrophobic silica particles with EO/PO triblock copolymer surfactants, which are Pluronic L31, P123, L64, 17R2, 25R4, and 10R5, and used the modified hydrophobic silica to adsolubilize various target aromatic organic compounds, including phenol, 2-naphthol, and naphthalene. The adsorption results show that all triblock copolymers used in this study were shown to preferably adsorb onto the hydrophobic silica surface. The configuration, HLB values, and EO/PO ratio of copolymers were found to be important factors affecting adsorption. In contrast to our previous work, the hydrophobic silica is a better substrate for EO/PO triblock copolymers than hydrophilic silica because larger range of HLB values can be used. In the adsolubilization study, the hydrophobic silica modified with copolymers has shown to be very effective in adsolubilizing the model aromatic organic molecules from aqueous phase. The EO/PO ratio and number of EO groups of copolymers were found to affect the phenol adsolubilization. While 2-naphthol adsolubilization was affected by only the number of EO groups in the same trend with phenol. For naphthalene, the adsolubilization has shown to be nearly the same for all copolymers studied with the exception of L31. In addition, the hydrophobic silica modified with EO/PO triblock copolymers shows higher ability to adsolubilization of aromatic organic compounds than the hydrophilic silica used in our previous study.

บทคัดย่อ

ภัททฤทธิ์ สหัสโยธิน : การแอดโซลูบิไลเซชันของสารอินทรีย์โดยใช้ไฮโดรโฟบิกซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวด้วย เอททิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคโพลิเมอร์ (Adsolubilization of Organic Compounds by Hydrophobic Silica Modified with EO/PO Triblock Copolymers) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา ศ.ดร. จอห์น เอช โอเฮเวอร์ และ ผศ.ดร. มานิต นิธิธนากุล 65 หน้า

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่การปรับปรุงพื้นผิวของไฮโดรโฟบิกซิลิกาด้วยสารลดแรงตึงผิวประเภทเอทิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคโพลิเมอร์ ได้แก่ พลูโรนิก แอล31 พี123 แอล64 17อาร์2 25อาร์4 และ 10อาร์5 และใช้ไฮโดรโฟบิกซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวแล้วในการดูดซับสารอินทรีย์ประเภทอโรมาติกชนิดต่างๆ ได้แก่ ฟีนอล 2-แนฟทอล และแนฟทาลีน ผลการทดลองพบว่าไตรบล็อกโคโพลิเมอร์ทุกชนิดที่ใช้ในการศึกษานี้สามารถดูดซับลงบนพื้นผิวของไฮโดรโฟบิกซิลิกาได้ดี โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ รูปร่าง ค่าเอชแอลบี และอัตราส่วนระหว่างเอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ของโคโพลิเมอร์ เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าไฮโดรโฟบิกซิลิกาเป็นซับสเตรทที่ดีกว่าไฮโดรฟิลิกซิลิกาเพราะสามารถนำไปใช้กับโตรบล็อกโคโพลิเมอร์ในช่วงค่าเอชแอลบีที่กว้างกว่าได้ ในการศึกษาการดูดซับสารอินทรีย์พบว่าไฮโดรโฟบิกซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยโคพอลิเมอร์มีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับสารอินทรีย์ประเภทอโรมาติกที่ใช้ในการศึกษาทุกชนิดจากน้ำ อัตราส่วนระหว่างเอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ และจำนวนหมู่เอทิลีออกไซด์ในโคพอลิเมอร์ส่งผลต่อการดูดซับฟีนอล แต่สำหรับ 2-แนฟทอลพบว่ามีเพียงจำนวนหมู่ของเอทิลีนออกไซด์เท่านั้นที่ส่งผลต่อการดูดซับ สำหรับแนฟทาลีนพบว่าโคพอลิเมอร์ทุกชนิดยกเว้นชนิด แอล31 สามารถดูดซับแนฟทาลีนได้ในประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ผลการศึกษาพบว่าไฮโดรโฟบิกซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเอทิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ประเภทอะโรมาติกทั้ง 3 ชนิดได้ดีกว่าไฮโดรฟิลิซิลิการซึ่งใช้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Thailand.

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, Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Prof. John H. O'Haver for their greatest supports, recommendations, and inspirations throughout this research.

I would like to show my respects to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. 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		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Surfactant	3
	2.2 Adsorption of Surfactant on Solid Oxide Surfaces	6
	2.3 Adsolubilization	14
	2.4 Factors Affecting Surfactant Adsorption and Adsolubilization	22
III	**EXPERIMENTAL**	26
	3.1 Materials	26
	3.2 Experimental Procedures	26
	3.2.1 Determination of Surfactant Concentrations	26
	3.2.2 Adsorption of Surfactants onto Hydrophobic Silica	27
	3.2.3 Adsolubilization of Organic Compounds	27
	3.2.3.1 Preparation of Organic Solutions	27
	3.2.3.2 Adsolubilization	28

CHAPTER PAGE

IV RESULTS AND DISCUSSION 29

4.1 Adsorption of Surfactants onto Hydrophobic Silica 29

4.1.1 Adsorption Isotherm of Pluronic L31 29

4.1.2 Adsorption Isotherm of Pluronic P123 30

4.1.3 Adsorption Isotherm of Pluronic L64 30

4.1.4 Adsorption Isotherm of Pluronic 17R2 31

4.1.5 Adsorption Isotherm of Pluronic 25R4 32

4.1.6 Adsorption Isotherm of Pluronic 10R5 32

4.2 Adsolubilization of Organic Compounds 35

4.2.1 Adsolubilization of Organic Compounds 35

4.2.1.1 Adsolubilization of Phenol 35

4.2.1.2 Adsolubilization of 2-Naphthol 37

4.2.1.3 Adsolubilization of Naphthalene 39

4.2.2 The Effect of The Structures of The Aromatic Organic Molecules to The Adsolubilization Behaviors 41

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 45

5.1 Conclusions 45

5.2 Recommendations 46

REFERENCES 47

APPENDICES 51

Appendix A Adsorption of Surfactants onto Hydrophobic Silica 51

Appendix B Adsolubilization of Organic Compounds 54

CURRICULUM VITAE 63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Properties of Pluronics	26
4.1	The amount of adsorbed copolymer surfactants on the adsorbents used in the adsolubilization studies	35

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Typical adsorption isotherm of surfactant on solid oxide surface	7
2.2	Schematic representation of PEO-PPO-PEO triblock copolymers adsorbed at a hydrophobic and a hydrophilic surface	10
2.3	The phenomena of solubilization and adsolubilization	14
2.4	The admicelle structure	15
4.1	Adsorption isotherm of Pluronic L31 onto hydrophobic silica at 29°C	29
4.2	Adsorption isotherm of Pluronic P123 onto hydrophobic silica at 29°C	30
4.3	Adsorption isotherm of Pluronic L64 onto hydrophobic silica at 29°C	31
4.4	Adsorption isotherm of Pluronic 17R2 onto hydrophobic silica at 29°C	31
4.5	Adsorption isotherm of Pluronic 25R4 onto hydrophobic silica at 29°C	32
4.6	Adsorption isotherm of Pluronic 10R5 onto hydrophobic silica at 29°C	33
4.7	Adsorption isotherms of various copolymers on hydrophobic silica	33
4.8	The adsolubilization of phenol in the examined surfactants	36
4.9	Adsolubilization ratio of phenol	37
4.10	The adsolubilization of 2-naphthol in the examined surfactants	38
4.11	Adsolubilization ratio of 2-naphthol	39

FIGURE **PAGE**

4.12	The adsolubilization of naphthalene in the examined surfactants	40
4.13	Adsolubilization ratio of naphthalene	40
4.14	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene into the adsorbed layer of L31 on hydrophobic silica	41
4.15	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene into the adsorbed layer of P123 on hydrophobic silica	42
4.16	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene into the adsorbed layer of L64 on hydrophobic silica	42
4.17	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene into the adsorbed layer of 17R2 on hydrophobic silica	43
4.18	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene into the adsorbed layer of 25R4 on hydrophobic silica	43
4.19	The adsolubilization of phenol, 2-naphthol, and naphthalene into the adsorbed layer of 10R5 on hydrophobic silica	44