

ADSORPTION AND ADSOLUBILIZATION USING POLYMERIZABLE SURFACTANTS
ONTO ALUMINUM OXIDE SURFACE

Miss Chodchanok Attaphong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Environmental Management
(Interdisciplinary Program)
Chulalongkorn University
Academic Year 2006
Copyright of Chulalongkorn University

การดูดซับและการดูดซึมของสารลดแรงตึงผิวที่ทำปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรซ์ได้บนพื้นผิวอะลูมิเนียมออกไซด์

นางสาว ชดชนก อัครมพงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

491196

ชดชนก อัทธพงษ์: การดูดซับและการดูดซึมของสารลดแรงตึงที่ทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไว้ได้บนพื้นผิวอะลูมินัมออกไซด์. (ADSORPTION AND ADSORPTION USING POLYMERIZABLE SURFACTANTS ONTO ALUMINUM OXIDE SURFACE). อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุธา ชาวเอียร, อ.ที่ปรึกษาร่วม : PROF. DAVID A. SABATINI, Ph.D. 79 หน้า.


ปัจจุบันได้มีการศึกษาการนำสารลดแรงตึงผิวเพื่อใช้กับงานทางด้านสิ่งแวดล้อมอย่างกว้างขวาง การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวของแข็งเป็นเรื่องที่น่าสนใจ หนึ่งในปัญหาที่มีผลกับค่าใช้จ่ายของระบบของการใช้ตัวกลางซึ่งเคลื่อนไปด้วยสารลดแรงตึงผิวคือการสูญเสียสารลดแรงตึงผิวจากการเปลี่ยนแปลงของพีเอชหรือจากการเจือจางของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหรือจากการที่สารลดแรงตึงผิวหลุดออกจากตัวกลางงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะหาแนวทางที่จะลดปริมาณการสูญเสียสารลดแรงตึงผิวที่หลุดออกจากพื้นผิวของตัวกลางโดยใช้สารลดแรงตึงผิวที่สามารถทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไว้ได้โดยที่เมื่อทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไว้กับสารลดแรงตึงผิวแล้วจะเกิดฟิล์มเคลือบอยู่บนตัวกลางซึ่งฟิล์มนี้มีความแข็งแรงในการดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวกลางอีก การวิจัยครั้งนี้จะทำการศึกษาการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวที่สามารถทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไว้ได้และสารลดแรงตึงผิวที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไว้ได้ การดูดซับของสารอินทรีย์ชนิดมีขั้วและไม่มีขั้วในสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับอยู่บนตัวกลาง และ การหลุดออกจากพื้นผิวอะลูมินาของสารลดแรงตึงผิว ผลการศึกษาพบว่าเมื่อจำนวนกลุ่มเอทิลีนออกไซด์เพิ่มขึ้น พื้นผิวต่อโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเพิ่มขึ้นในขณะที่การดูดซับสูงสุดของสารลดแรงตึงผิวจะลดลง ค่าการดูดซับสูงสุดของสารลดแรงตึงผิวที่มีจำนวนกลุ่มเอทิลีนออกไซด์เท่ากับ 20 (Hitenol BC 20) จะมีค่าต่ำสุดซึ่งเท่ากับ 0.08 มิลลิโมล/กรัม หรือ 0.34 โมเลกุล/นาโนเมตร² ซึ่งเป็นผลมาจากส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวมีขนาดใหญ่ สำหรับความสามารถในการละลายของสารอินทรีย์พบว่าเมื่อจำนวนกลุ่มเอทิลีนออกไซด์เพิ่มขึ้น การละลายของสารอินทรีย์ชนิดมีขั้วจะลดลงและการละลายของสารอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้วจะเพิ่มขึ้น สำหรับการศึกษาสารลดแรงตึงผิวที่หลุดออกจากพื้นผิวอะลูมินาพบว่าการทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไว้ของสารลดแรงตึงผิวที่สามารถทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไว้ได้เป็นการช่วยเพิ่มความแข็งแรงในการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวอะลูมินาและเป็นการลดการสูญเสียสารลดแรงตึงผิวที่หลุดออกจากพื้นผิวอะลูมินาจากผลการศึกษาสามารถนำไปเป็นข้อมูลสำหรับการประยุกต์ใช้สารลดแรงตึงผิวกับงานทางด้านสิ่งแวดล้อมและทางอุตสาหกรรมได้

สาขาวิชา.....การจัดการสิ่งแวดล้อม.....

ปีการศึกษา.....2549.....

ลายมือชื่อนิสิต.....รชชก อัทธพงษ์.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ธ อ.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..........

4889416020: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEYWORD: ADMICELLAR POLYMERIZATION / ADSOLUBILIZATION / ALUMINA / IRRADIATION /
POLYMERIZABLE SURFACTANTS / POLYMERIZATION

CHODCHANOK ATTAPHONG: ADSORPTION AND ADSOLUBILIZATION USING
POLYMERIZABLE SURFACTANTS ONTO ALUMINUM OXIDE SURFACE. THESIS ADVISOR:
ASSOC. PROF. SUTHA KHAODHIAR, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: PROF. DAVID A.
SABATINI, Ph.D., 79 pp.

Recently, surfactant-based processes have been widely investigated for environmental application. In all of these applications, surfactant adsorption onto solid surface is of interest. One of the problems of using surfactant-modified adsorbents, which oppose the economics of the system, is losses of surfactants from the adsorbent due to pH changes or dilution of surfactant concentration and desorption. The purpose of this research is to minimize the surfactant losses from alumina surface using polymerizable surfactants. Minimum surfactant losses can be achieved because the polymerized film, which comes from polymerization of polymerizable surfactants, acts as strong surfactant bilayer coated onto alumina surface. The specific objectives of this study are to investigate the surfactant adsorption both polymerizable surfactants and non-polymerizable surfactant; the adsolubilization capacity for organic solutes of polar nature, styrene, and non-polar nature, ethylcyclohexane into admicelles; and the desorption of the surfactants from alumina surface. The results showed that as the number of EO groups of the surfactants increased, the area per molecule increased and the maximum adsorption decreased. The lowest maximum adsorption was obtained at the number of EO groups of 20 of Hitenol BC 20 corresponding to 0.08 mmole/g or 0.34 molecule/nm². This attributed to the most bulky head due to the highest number of EO groups. For adsolubilization capacity of organic solutes, increasing the number of EO groups of the surfactants decreased the adsolubilized styrene and increased the adsolubilized ethylcyclohexane. For the surfactant desorption study, the polymerization of polymerizable surfactants could enhance the stability of surfactants adsorbed onto alumina surface and reduce the desorption of the surfactants from alumina surface. These results provide the useful information of the surfactant systems for designing surface modification to enhance contaminant remediation and industrial scale applications.

Field of study.....Environmental Management ..

Student's signature.....

Chodchanok Attaphong

Academic year.....2006.....

Advisor's signature.....



Co-advisor signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful very much for the efforts of my advisor, Dr. Sutha Khaodhiar, for his time, guidance, and the support that he provided throughout this study. I appreciate very much my advisor, Dr. David A. Sabatini, for his time, guidance, and the support of his laboratory equipment and materials at the University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, USA. I would like to thank Prapas Lohateeraparp for his time, suggestions, and valuable comments for this study. I would also like to thank the members of my committee, Dr. Chantra Tongcumpou, Dr. Khemarath Osathaphan, and Dr. Punjaporn Weschayanwiwat.

In addition, I show appreciation for my parent, Vittaya and Dujapun Attaphong, for their encouragement, understanding, and support through the year. I would also like to thank Ampira Chareonsang and Emma Asnachinda for their generous assistances at Norman, Oklahoma, USA including in Thailand.

TABLE OF CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
TABLE OF CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES	xii
LIST OF APENDIX FIGURES.....	xiii
LIST OF APENDIX TABLES.....	xiv
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 Background.....	1
1.2 Objectives.....	2
CHAPTER II: THEORETICAL ASPECTS AND LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Surfactants Phenomena.....	3
2.2 Aluminum Oxide Surface Structure.....	5
2.3 Adsorption of Ionic Surfactants onto Solid Oxide Surface.....	6
2.3.1 Surface Tension and Calculation of Surface Concentrations and Area Per Molecule at the Interface Using the Gibbs Equation.....	9
2.3.2 Parameters affecting surfactant adsorption.....	12
2.4 Solubilization and Adsolubilization of Organic Solutes.....	14

	page
2.5 Polymerizable surfactants.....	16
2.6 Dispersion Stability and Surface Modification by Polymerizable Surfactants.....	17
2.7 Admicellar Polymerization and Ultrathin Polymer film.....	18
2.8 Literature Reviews.....	19
2.9 Scopes of the study.....	21

CHAPTER III: ADSORPTION AND ADSOLUBILIZATION USING

POLYMERIZABLE SURFACTANTS.....	22
Abstract.....	22
1. Introduction.....	23
2. Background.....	24
3. Experiment Section.....	29
(i) Experiment Approach.....	29
(ii) Materials.....	29
(iii) Experimental Methods.....	31
a) <i>Surfactant Adsorption Study</i>	31
b) <i>Surfactant Polymerization Study</i>	31
c) <i>Adsolubilization Study</i>	31
d) <i>Surfactant Desorption Study</i>	32
(iv) Analytical Methods.....	32

	page
4. Results and Discussion.....	33
(i) Surfactant Adsorption Study.....	33
(ii) Adsolubilization Study.....	36
a) <i>Styrene</i>	37
b) <i>Ethylcyclohexane</i>	40
(iii) Surfactant Polymerization and Surfactant Desorption Studies.....	42
5. Conclusions.....	44
CHAPTER IV: SUMMARY, CONCLUSIONS, AND ENGINEERING	
SIGNIFICANCE.....	48
4.1 Summary.....	48
4.2 Conclusions.....	49
4.3 Engineering Significance.....	50
4.4 Future Studies.....	52
REFERENCES.....	53
APPENDICES.....	57
APPENDIX A: Figures.....	58
APPENDIX B: Equations.....	64
APPENDIX C: Experimental data.....	68
BIOGRAPHY.....	79

LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	Example of surfactant micellization.....	4
2.2	Schematics of crystal structure and surface layer of alpha aluminum oxide.....	5
2.3	Schematic presentation of typical surfactant adsorption isotherm.....	7
2.4	Plot of surface tension versus log of the bulk phase concentration for an aqueous solution of a surfactant	11
2.5	Phenomena of solubilization and adsolubilization.....	14
2.6	The bilayer structure of surfactant admicelles at the solid-liquid interface.....	15
3.1	Schematic presentation of typical surfactant adsorption isotherm.....	25
3.2	Phenomena of solubilization and adsolubilization.....	27
3.3	The interfacial surface tension of Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of 25 ± 2 °C.....	33
3.4	The adsorption isotherm of Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of 25 ± 2 °C.....	34
3.5	Adsolubilization of styrene by Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 with 95% confidence intervals at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of 25 ± 2 °C	38
3.6	The styrene admicellar partitioning coefficient (K_{adm}), the slope from adsolubilization of styrene by Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of 25 ± 2 °C.....	38
3.7	Plotted X_{adm}/X_{aq} of styrene versus styrene concentration at equilibrium for Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08.....	39
3.8	Adsolubilization of Ethylcyclohexane by Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 with 95% confidence intervals at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of 25 ± 2 °C	41
3.9	The ethylcyclohexane admicellar partitioning coefficient (K_{adm}), the slope from adsolubilization of ethylcyclohexane by Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of 25 ± 2 °C.....	41

Figure		page
3.10	Plotted X_{adm}/X_{aq} of ethylcyclohexane versus ethylcyclohexane concentration at equilibrium for Hitenol BC 05, Hitenol BC 10, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08.....	42
3.11	The FTIR spectra between 1000 and 2600 cm^{-1} of alumina, Hitenol BC 20 before polymerization, and Hitenol BC 20 after polymerization.....	43
3.12	The desorption of Hitenol BC 05, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 with and without irradiation.....	45
4.1	The admicellar-enhanced chromatography process.....	51

LIST OF TABLES

Table		page
2.1	The examples of some surface tensions at 20°C.....	10
3.1	The properties of surfactants used in this study.....	30
3.2	Properties of organic solutes.....	30
3.3	Experimentally determined CMCs from surface tension, the minimum surface tension, surfactant adsorption, and area per molecule for Hitenol BC 05, BC 10, BC 20 and Hitenol N 08.....	34
3.4	Experimentally determined CMCs from adsorption isotherm, maximum adsorption, and molecule per area for Hitenol BC 05, BC 10, BC 20 and Hitenol N 08.....	35
3.5	The number of EO groups, styrene and ethylcyclohexane adsolubilization that consist of the organic solute admicellar partitioning coefficient (K_{adm}) and $\log K_{adm}$	37
3.6	The desorption of Hitenol BC 05, Hitenol BC 20, and Hitenol N 08 with and without irradiation.....	45

LIST OF APPENDIX FIGURES

Figure		page
A.1	The example of the UV spectra of polymerizable surfactant before polymerization.....	58
A.2	The example of the UV spectra of polymerizable surfactant after polymerization.....	58
A.3	The FTIR spectra between 1000 and 2600 cm^{-1} of alumina, Hitenol BC 05 before polymerization, and Hitenol BC 05 after polymerization.....	59
A.4	The FTIR spectra between 1000 and 2600 cm^{-1} of alumina, Hitenol BC 10 before polymerization, and Hitenol BC 10 after polymerization.....	59
A.5	The FTIR spectra between 1000 and 2600 cm^{-1} of alumina, Hitenol BC 20 before polymerization, and Hitenol BC 20 after polymerization.....	60
A.6	The FTIR spectra between 1000 and 2600 cm^{-1} of alumina, Hitenol N 08 before polymerization, and Hitenol BC N 08 after polymerization.....	60
A.7	The UV lamp (9815 series, Cole - Palmer Instrument Company with UV lamp 2X15 watts) for polymerization study.....	61
A.8	The polymerization sytem with the UV lamp (9815 series, Cole - Palmer Instrument Company with UV lamp 2X15 watts) and shaker instrument for polymerization study.....	61
A.9	The High Performance Liquid Chromatography (HPLC 1100, Agilent) with UV detector without column.....	62
A.10	Gas Chromatography (GC 6890N, Agilent) with FID detector.....	62
A.11	UV/Visible spectrophotometer (Helios-Alpha, Thermo Electron Corporation).....	63
A.12	Schematic presentation of the mechanism of admicellar polymerization.....	63

LIST OF APPENDIX TABLES

Table		page
C.1	Hitenol BC 05 adsorption onto alumina, initial $10^{-6} - 10^{-3}$ M at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 , and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	68
C.2	Hitenol BC 10 adsorption onto alumina, initial $10^{-6} - 10^{-3}$ M at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 , and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	68
C.3	Hitenol BC 20 adsorption onto alumina, initial $10^{-6} - 10^{-3}$ M at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 , and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	69
C.4	Hitenol N 08 adsorption onto alumina, initial $10^{-6} - 10^{-3}$ M at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 , and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	69
C.5	Adsolubilization of styrene by Hitenol BC 05 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	70
C.6	Adsolubilization of styrene by Hitenol BC 10 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	71
C.7	Adsolubilization of styrene by Hitenol BC 20 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	72
C.8	Adsolubilization of styrene by Hitenol N 08 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	73
C.9	Adsolubilization of ethylcyclohexane by Hitenol BC 05 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	74
C.10	Adsolubilization of ethylcyclohexane by Hitenol BC 10 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	74

Table	page	
C.11	Adsolubilization of ethylcyclohexane by Hitenol BC 20 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$	75
C.12	Adsolubilization of ethylcyclohexane by Hitenol N 08 onto alumina at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl, equilibrium pH of 7 ± 0.5 and temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$	75
C.13	Desorption data of Hitenol BC 05 adsorbed onto alumina with polymerization.....	76
C.14	Desorption data of Hitenol BC 20 adsorbed onto alumina with polymerization.....	76
C.15	Desorption data of Hitenol N 08 adsorbed onto alumina without polymerization.....	76
C.16	Desorption data of Hitenol N 08 adsorbed onto alumina with polymerization.....	76
C.17	Surface tension of Hitenol BC 05 at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl and temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ by Tensiometer.....	77
C.18	Surface tension of Hitenol BC 10 at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl and temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ by Tensiometer.....	77
C.19	Surface tension of Hitenol BC 20 at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl and temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ by Tensiometer.....	78
C.20	Surface tension of Hitenol N 08 at electrolyte concentration of 0.001 M NaCl and temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ by Tensiometer.....	78