# IMPACT OF LINKER MOLECULES ON ADSOLUBILIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY USING HYDROPHOBIC SILICA MODIFIED WITH EO/PO TRIBLOCK COPOLYMERS

Phongsakorn Banjai

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
2012

T 258737X c.5

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Impact of Linker Molecules on Adsolubilization of Organic Compounds by Using Hydrophobic Silica Modified with EO/PO Triblock Copolymers |
| **By:** | Phongsakorn Banjai |
| **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.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

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

.....
(Prof. John H. O'Haver)

.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

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

951862

# บทคัดย่อ

พงศกร บาลจ่าย : ผลของการใช้ตัวเชื่อมโยงโมเลกุลที่มีต่อการแอดโซลูบิไลเซชั่นของสารอินทรีย์โดยใช้ไฮโดรโฟบิกซิลิกาที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยเอททิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคโพลิเมอร์ (Impact of linker molecules on Adsolubilization of Organic Compounds by Using 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 61 หน้า

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา การใช้กระบวนการแอดโซลูบิไลเซชั่นเพื่อดูดซับสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆนั้นได้รับความสนใจมากขึ้น โดยกระบวนการแอดโซลูบิไลเซชั่นถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการดูดซับสารอินทรีย์จากน้ำเสียด้วยการใช้อนุภาคของแข็งที่ถูกนำมาปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ เมื่อเร็วๆนี้ เอทิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคโพลิเมอร์ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ มีโมเลกุลขนาดใหญ่ มีคุณสมบัติในการซักล้างที่ดี มีอัตราการหลุดออกต่ำ และมีความเป็นพิษน้อย ได้ถูกนำมาใช้ในการปรับปรุงพื้นผิววัสดุต่างๆ ได้แก่ ไฮโดรโฟบิกซิลิกาเพื่อใช้ศึกษาการแอดโซลูบิไลเซชั่นของสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงผลของการใช้ตัวเชื่อมโยงโมเลกุล ทั้งแบบที่ไม่ชอบน้ำ (เตตระเดคานอล) และแบบผสม (โซเดียม โดเดคซิล เบนซีน ซัลโฟเนตกับโดเดคานอล) ที่มีต่อการดูดซับของเอทิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ไตรบล็อกโคโพลิเมอร์บนพื้นผิวของไฮโดรโฟบิกซิลิกา และต่อพฤติกรรมการแอดโซลูบิไลเซชั่นของสารอินทรีย์บนไฮโดรโฟบิกซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว โดยการศึกษานี้ใช้เอทิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคโพลิเมอร์ 3 ชนิด ประกอบด้วย พี123 แอล64 และ 25อาร์4 และสารอินทรีย์ 3 ชนิดคือ ฟีนอล 2-แนฟทอล และแนฟทาลีน ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า ในระบบที่มีการใช้ตัวเชื่อมโยงโมเลกุลนั้น การดูดซับของ เอทิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคโพลิเมอร์เกือบทุกชนิดที่ศึกษาบนพื้นผิวของไฮโดรโฟบิกซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้น และในการศึกษาการแอดโซลูบิไลเซชั่นของสารอินทรีย์พบว่าในระบบที่ใช้ตัวเชื่อมโยงโมเลกุลนั้นพบว่า ไฮโดรโฟบิกซิลิกาที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยเอทิลีนออกไซด์/โพรพิลีนออกไซด์ ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ มีปริมาณสารอินทรีย์ประเภทอโรมาติกส์ที่ถูกแอดโซลูบิไลซ์มากกว่าในระบบที่ไม่ใช้ตัวเชื่อมเชื่อมโยงโมเลกุล

# ABSTRACT

5371017063: Petrochemical Technology Program
Phongsakorn Banjai: Impact of Linker Molecules on Adsolubilization of Organic Compounds by Using Hydrophobic Silica Modified with EO/PO Triblock Copolymers
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Prof. John H. O'Haver, and Asst. Prof. Manit Nithitanakul 61 pp.
Keywords: Adsorption/ Adsolubilizaton/ Block copolymer surfactants/ Aromatic organic compounds/ Lipophilic linker/ Combined linker

For the past decade, the use of an adsolubilization process to adsorb organic compounds has drawn increasing attention. The process has been found to be useful in applications for the removal of organic compounds from waste water by using solid particles modified with various types of surfactants. Recently, Ethylene Oxide/Propylene Oxide triblock copolymers, a nonionic macromolecular surfactants, which have a good detergency property, low toxicity and low desorption, have been used to adsorb onto various solid surfaces such as hydrophobic silica in order to study the adsolubilization of various organic compounds. The adsorption of EO/PO triblock copolymers (P123, L64, 25R4) onto hydrophobic silica by using both a lipophilic linker (tetradecanol) and a combined linker (sodium dodecyl benzene sulfonate/dodecanol), and the adsolubilization behavior of the modified hydrophobic silica for model organic compounds (phenol, 2-naphthol, and naphthalene) were studied. The results showed that by having the linker molecules in the system, the adsorption of almost all the triblock copolymers, used in this study, onto the hydrophobic silica surface increased. In the adsolubilization study, the results showed that the modified hydrophobic silica in the systems with linker molecules showed higher adsolubilized amounts of the model aromatic organic molecules than the systems without linker molecules.

# ACKNOWLEDGEMENTS

The work cannot be successful without the participation of the following individual and organizations.

I would like to show the highest appreciation 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 thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Metta Chareonpanich for their kind of advice and for being on the thesis committee.

I would like to thank Mr. Pattarit Sahasyodhin for his help, recommendation and suggestion.

It is my pleasure to acknowledge Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn university for financial support.

I also would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for the invaluable knowledge in the field of Petroleum and Petrochemical technology. Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who help me with invaluable and tireless assistance.

Finally, I would like take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all of my friends for their friendsly assistance, cheerfulness, creative suggestion, and encouragement. 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 |
| | 2.1 Surfactant | 3 |
| | 2.2 Surfactant Adsorption | 9 |
| | 2.3 Adsolubilization | 13 |
| **III** | **EXPERIMENTAL** | 21 |
| | 3.1 Materials | 21 |
| | 3.2 Experimental Procedures | 21 |
| | 3.2.1 Adsorption Isotherms | 21 |
| | 3.2.1.1 Determination of Surfactant Concentrations | 22 |
| | 3.2.2 Adsolubilization Isotherms | 22 |
| | 3.2.2.1 Preparation of Organic Solutions | 22 |
| | 3.2.2.2 Adsolubilization Studies | 23 |
| | 3.2.2.3 Determanation of Organic Solute Concentrations | 23 |

**CHAPTER** **PAGE**


**IV RESULTS AND DISCUSSION** 24

4.1 Adsorption of Surfactants onto Hydrophobic Silica 24

4.1.1 Adsorption Isotherm of Pluronic P123 with/ without Linker Molecules 24

4.1.2 Adsorption Isotherm of Pluronic L64 with/ without Linker Molecules 25

4.1.3 Adsorption Isotherm of Pluronic 25R4 with/ without Linker Molecules 26

4.2 Adsolubilization of Organic Compounds 27

4.2.1 Adsolubilization of Phenol 28

4.2.1.1 Adsolubilization of Phenol into Adsorbed Pluronic P123 Layer 28

4.2.1.2 Adsolubilization of Phenol into Adsorbed Pluronic L64 Layer 29

4.2.1.3 Adsolubilization of Phenol into Adsorbed Pluronic 25R4 Layer 29

4.2.1.4 The Maximum adsolubilization of Phenol into Adsorbed Pluronic Layer 31

4.2.2 Adsolubilization of 2-Naphthol 31

4.2.2.1 Adsolubilization of 2-Naphthol into Adsorbed Pluronic P123 Layer 31

4.2.2.2 Adsolubilization of 2-Naphthol into Adsorbed Pluronic L64 Layer 32

4.2.2.3 Adsolubilization of 2-Naphthol into Adsorbed Pluronic 25R4 Layer 33

4.2.2.4 The Maximum adsolubilization of 2-Naphthol into Adsorbed Pluronic Layer 34

4.2.3 Adsolubilization of Naphthalene 35

**CHAPTER** **PAGE**


4.2.3.1 Adsolubilization of Naphthalene into Adsorbed Pluronic P123 Layer 35

4.2.3.2 Adsolubilization of Naphthalene into Adsorbed Pluronic L64 Layer 36

4.2.3.3 Adsolubilization of Naphthalene into Adsorbed Pluronic 25R4 Layer 36

4.2.3.4 The Maximum adsolubilization of Naphthalene into Adsorbed Pluronic Layer 38

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 40

5.1 Conclusions 40

5.2 Recommendations 40

**REFERENCES** 41

**APPENDICES** 45

**Appendix A** Adsorption of Surfactants onto Hydrophobic Silica 45

**Appendix B** Adsolubilization of Organic Compounds 50

**CURRICULUM VITAE** 64

# LIST OF TABLES


| TABLE | | PAGE |
|---|---|---|
| 3.1 | Properties of Pluronics | 21 |
| 4.1 | The amount of adsorbed copolymer surfactants on the adsorbents used in the adsolubilization studies | 28 |

# LIST OF FIGURES


| FIGURE | | PAGE |
|---|---|---|
| 2.1 | Surfactant structures | 4 |
| 2.2 | Schematic of molecular interactions including lipophilic linker molecules | 7 |
| 2.3 | Schematic of molecular interactions including hydrophilic linker molecules | 7 |
| 2.4 | Schematic of molecular interactions including combined linker molecules | 8 |
| 2.5 | Four- regime adsorption isotherm of surfactant | 9 |
| 2.6 | Schematic representation of PEO-PPO-PEO triblock copolymers adsorbed at a hydrophobic and a hydrophilic surface | 11 |
| 2.7 | The phenomena of adsolubilization | 14 |
| 2.8 | The admicelle structure | 14 |
| 4.1 | Adsorption isotherm of Pluronic P123 with/ without linker molecules onto hydrophobic silica at 29°C | 24 |
| 4.2 | Adsorption isotherm of Pluronic L64 with/ without linker molecules onto hydrophobic silica at 29°C | 25 |
| 4.3 | Adsorption isotherm of Pluronic 25R4 with/ without linker molecules onto hydrophobic silica at 29°C | 26 |
| 4.4 | Adsolubization isotherm of Phenol with/ without linker molecules into adsorbed P123 layer at 29°C | 28 |
| 4.5 | Adsolubization isotherm of Phenol with/ without linker molecules into adsorbed L64 layer at 29°C | 29 |
| 4.6 | Adsolubization isotherm of Phenol with/ without linker molecules into adsorbed 25R4 layer at 29°C | 30 |
| 4.7 | The maximum adsolubilization of phenol into the adsorbed surfactant layer with/without linker molecules at 29 °C | 31 |

**FIGURE** **PAGE**


| | | |
|---|---|---|
| 4.8 | Adsolubization isotherm of 2-Naphthol with/ without linker molecules into adsorbed P123 layer at 29°C | 32 |
| 4.9 | Adsolubization isotherm of 2-Naphthol with/ without linker molecules into adsorbed L64 layer at 29°C | 33 |
| 4.10 | Adsolubization isotherm of 2-Naphthol with/ without linker molecules into adsorbed 25R4 layer at 29°C | 34 |
| 4.11 | The maximum adsolubilization of 2-Naphthol into the adsorbed surfactant layer of various types of pluronics with/without linker molecules at 29 °C | 34 |
| 4.12 | Adsolubization isotherm of Naphthalene with/ without linker molecules into adsorbed P123 layer at 29°C | 35 |
| 4.13 | Adsolubization isotherm of Naphthalene with/ without linker molecules into adsorbed L64 layer at 29°C | 36 |
| 4.14 | Adsolubization isotherm of Naphthalene with/ without linker molecules into adsorbed 25R4 layer at 29°C | 37 |
| 4.15 | The maximum adsolubilization of Naphthalene into the adsorbed surfactant layer of various types of pluronics with/without linker molecules at 29 °C | 37 |