

**PREPARATION OF BACTERIAL CELLULOSE MEMBRANES FROM
NATA DE COCO WITH AND WITHOUT SILVER IONS
FOR CO₂/CH₄ SEPARATION**

Yanin Hosakun

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

2014


I 28370739

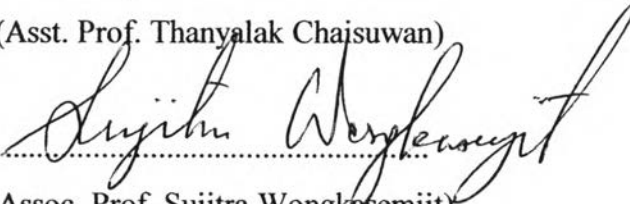
Thesis Title: Preparation of Bacterial Cellulose Membranes from Nata De
Coco with and without Silver Ions for CO₂/CH₄ Separation
By: Yanin Hosakun
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit


Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

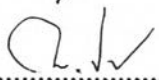

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Asst. Prof. Manit Nithithanakul)


.....
(Asst. Prof. Manop Panapoy)

ABSTRACT

5572032063: Polymer Science Program

Yanin Hosakun: Preparation of bacterial cellulose membranes from
Nata de coco with and without silver ions for CO₂/CH₄ separation

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof.

Sujitra Wongkasemjit 79 pp.

Keywords: Bacterial cellulose membrane, Nata de coco, CO₂/CH₄ separation,
silver ions

Carbon dioxide removal from natural gas is an important process because the existence of carbon dioxide in natural gas contributes to pipeline corrosion, reduces the heating value, and takes up volume in the pipeline. In this study, bacterial cellulose was chosen for the gas separation membrane due to the unique structure and prominent properties of bacterial cellulose. Moreover, bacterial cellulose can be obtained simply by culturing the bacteria so called "Acetobacter xylinum" through fermentation of coconut juice which is available abundantly in Thailand. Bacterial cellulose membranes with and without silver ions were prepared to investigate the effect of silver ions on the CO₂/CH₄ separation performance. Bacterial cellulose membranes without silver ions were prepared by varying the weight ratios of dried Nata de coco to water. SEM micrographs and gas pycnometer measurements were shown the effect of the addition of water. The gas separation measurements showed that bacterial cellulose membrane with the weight ratio of 1:10 achieved the highest CH₄/CO₂ selectivity and thus it was chosen for further studying the gas separation performance by impregnating with AgNO₃ solutions. The 1.0M Ag⁺-BC membrane showed the highest CH₄/CO₂ selectivity. The increasing of AgNO₃ concentrations could improve the selectivity.

บทคัดย่อ

ญาณินท์ โหสกุล : การเตรียมแบคทีเรียลเซลลูโลสเมมเบรนจากวุ้นมะพร้าวที่มีการใส่ซิลเวอร์ไอออนและไม่มีซิลเวอร์ไอออนสำหรับการแยกแก๊สคาร์บอนไดร็อกไซด์และแก๊สมีเทน (Preparation of bacterial cellulose membranes from Nata de coco with and without silver ions for CO₂/CH₄ separation) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ และ รศ. ดร. สุกิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 79 หน้า

กระบวนการแยกแก๊สคาร์บอนไดร็อกไซด์ออกจากแก๊สธรรมชาติเป็นกระบวนการที่สำคัญกระบวนการหนึ่ง เนื่องจากการมีอยู่ของแก๊สคาร์บอนไดร็อกไซด์จะส่งผลให้เกิดการหมักกร่อนของท่อ, ลดค่าความร้อนของเชื้อเพลิง ทั้งยังเปลืองเนื้อที่ในท่ออีกด้วย ในงานวิจัยนี้แบคทีเรียลเซลลูโลสถูกเลือกใช้เป็นเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊ส เนื่องจากแบคทีเรียลเซลลูโลสมีโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์และคุณสมบัติที่โดดเด่น นอกจากนี้ แบคทีเรียลเซลลูโลสสามารถเตรียมได้ง่ายจากกระบวนการหมักน้ำมะพร้าวโดยใช้เชื้อแบคทีเรียชื่อ อะเซคโตแบคเตอร์ ไชลินัม หรือ แบคทีเรียกรดน้ำส้ม ซึ่งน้ำมะพร้าวนี้สามารถหาได้ทั่วไปในประเทศไทย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เตรียมแบคทีเรียลเซลลูโลสเมมเบรนที่มีซิลเวอร์ไอออนและไม่มีซิลเวอร์ไอออนขึ้นมาเพื่อศึกษาผลของการใส่ซิลเวอร์ไอออนที่มีต่อการแยกแก๊สคาร์บอนไดร็อกไซด์และมีเทน รวมทั้งการเตรียมแบคทีเรียลเซลลูโลสเมมเบรนที่ไม่มีซิลเวอร์ไอออน โดยการผันแปรอัตราส่วนโดยน้ำหนักของผงวุ้นมะพร้าวแห้งต่อน้ำ โดยภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่งได้แสดงถึงลักษณะของเมมเบรนที่ได้จากการใส่น้ำที่ปริมาณต่างๆกัน และจากผลการทดสอบการแยกแก๊สพบว่า แบคทีเรียลเซลลูโลสเมมเบรนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็น 1:10 ให้ค่าความสามารถในการแยกแก๊ส (ซีเลคทิวิตี) ที่สูงสุด จึงนำเมมเบรนที่อัตราส่วนนี้มาใส่ซิลเวอร์ไอออนเพื่อศึกษาผลของการใส่ซิลเวอร์ไอออนต่อผลการแยกแก๊ส ซึ่งพบว่าเมมเบรนที่มีการใส่ซิลเวอร์ไอออนความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ให้ค่าซีเลคทิวิตีสูงสุด นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไอออนในเตรจจะช่วยให้ค่าซีเลคทิวิตีของการแยกแก๊สคาร์บอนไดร็อกไซด์และมีเทนได้

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to thank my advisor, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, for giving me the opportunity to work on this project. She has provided me the assistance, suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of my work. I am also very grateful to my co-advisor, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit for her kindness of advice and great support during my research period.

I would like to thank Asst. Prof. Manit Nithithanakul and Asst. Prof. Manop Panapoy for being on the thesis committee.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand. Finally, I would like to take this opportunity to thank Ph.D. Students, PPC-staffs, and all of my friends for their kind friendly assistance, cheerfulness, creative suggestion, and encouragement. Also, I am greatly indebted to my parents and family for their support, love and understanding.

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	 2
 III EXPERIMENTAL	 23
3.1 Materials and equipments	23
3.2 Experimental Procedures	24
 IV PREPARATION OF BACTERIAL CELLULOSE MEMBRANES FROM NATA DE COCO WITH AND WITHOUT SILVER IONS FOR CO₂/CH₄ SEPARATION	 28
4.1 Abstract	28
4.2 Introduction	29
4.3 Materials and methods	30
4.4 Results and Discussion	34
4.5 Conclusions	40
4.6 Acknowledgements	40

CHAPTER	PAGE
4.7 References	40
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	56
REFERENCES	57
APPENDICES	64
Appendix A The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membranes with the weight ratio of 1:7	64
Appendix B The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membranes with the weight ratio of 1:10	65
Appendix C The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membranes with the weight ratio of 1:13	66
Appendix D The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membranes with the weight ratio of 1:15	68
Appendix E The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membranes with the weight ratio of 1:17	69
Appendix F The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membranes with the weight ratio of 1:20	71
Appendix G The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membrane (weight ratio 1:10) with 0.1M silver ions 0.1M Ag ⁺ -BC	72
Appendix H The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membrane (weight ratio 1:10) with 0.5M silver ions 0.5M Ag ⁺ -BC	74
Appendix I The CO ₂ /CH ₄ separation results for bacterial cellulose membrane (weight ratio 1:10) with 1.0M silver ions 1.0M Ag ⁺ -BC	75
CURRICULUM VITAE	79

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Properties of plant (PC) and bacterial (BC) cellulose	2
2.2 Typical infrared absorption frequencies for bacterial cellulose	5
2.3 Examples of applications of bacterial cellulose	6
2.4 Medium for cellulose production from <i>Acetobacter xylinum</i>	8
2.5 Mechanical properties of NaOH treated BCM	9
2.6 Typical natural gas compositions	10
2.7 Molecular Weight (Da) and Kinetic Diameter (Å) of Gase	14
2.8 Gas permeance and separation factor of propylene and propane through PU membranes	21
4.3.1 FTIR peaks for each membrane	53
4.3.2 EDX measurements of the surfaces of bacterial cellulose membrane without silver ions (BC) and bacterial cellulose membranes impregnated with 0.1M (0.1M Ag^+ -BC), 0.5M (0.5M Ag^+ -BC) and 1.0M silver nitrate solution (1.0M Ag^+ -BC)	54
4.3.3 The amount of silver ions on the membrane's surfaces in the Molar unit	54
4.3.4 Average true density of bacterial cellulose membranes without silver ions measured by gas pycnometer	54
4.3.5 Membranes for CO_2/CH_4 separation study	55

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 (a) Raw bacterial cellulose hydrogels, (b) freeze-dried bacterial cellulose aerogel, (c) FE-SEM picture of cross section from bacterial cellulose aerogel, (d) scheme of bacterial cellulose fibrils structure: glucose chains, micro fibrils, and cellulose fibers.	3
2.2 The SEM image of bacterial cellulose.	3
2.3 Intra- and inter-molecular hydrogen bonds among cellulose chains.	4
2.4 FTIR spectrum of a 200- μ m thick bacterial cellulose membrane.	4
2.5 X-ray diffractogram of a bacterial cellulose membrane. The sample was supported on a borosilicate glass holder.	5
2.6 FTIR spectra of nascent and NaOH treated BCM.	8
2.7 Membrane classifications.	12
2.8 Effect of the crosslinking time on CO ₂ /CH ₄ separation performance for the polymer blend of 36 wt.% PVA and 64 wt.% PEG (MW 200) at 30°C.	13
2.9 Schematic representation of Knudsen diffusion.	15
2.10 Schematic representation of molecular sieving.	16
2.11 Schematic representation of solution-diffusion.	17
2.12 π -complexation between olefins and silver metal ions.	18
2.13 Effects of Silver Nitrate concentration on CO ₂ , CH ₄ and N ₂ permeability.	19
2.14 Pathway of gases depending on molecular kinetic diameter.	19
2.15 Effects of silver inclusion on CO ₂ /CH ₄ , CH ₄ /N ₂ and N ₂ /CO ₂ selectivity.	20

FIGURE	PAGE
2.16 FTIR spectra of PU film (A) and PU/AgCF ₃ SO ₃ (20% w/w) (B) in the hydrogen bonded NH region.	22
2.17 FTIR spectra of PU film (A) and PU/AgCF ₃ SO ₃ (20% w/w) (B) in the ester region.	22
3.1 The unit of separation study.	25
4.2.1 The unit of separation study.	32
4.3.1 TGA thermogram of bacterial cellulose membrane.	43
4.3.2 DSC thermogram of bacterial cellulose membrane.	43
4.3.3 FTIR spectra of (a) pure bacterial cellulose membrane (b) bacterial cellulose membrane with silver ions and (c) bacterial cellulose membrane with silver ions which was soaked in CO ₂ overnight before testing.	44
4.3.4 XRD pattern of bacterial cellulose membrane.	45
4.3.5 EDX spectra of bacterial cellulose membrane without silver ions.	45
4.3.6 EDX spectra of bacterial cellulose membrane impregnated with 0.1 M silver nitrate solution.	46
4.3.7 SEM micrographs of bacterial cellulose membranes at the weight ratio of 1:7 (dried Nata de coco: water) with a magnification of x35 (a) and x100 (b), 1:10 with a magnification of x35 (c) and x100 (d), 1:13 with a magnification of x35 (e) and x100 (f), 1:15 with a magnification of x35 (g) and x100 (h), 1:17 with a magnification of x35 (i) and x100 (j) and 1:20 with a magnification of x35 (k) and x100 (l).	46
4.3.8 SEM micrographs of bacterial cellulose membranes impregnated with 0.1 M AgNO ₃ with a magnification of x35 (a), x100 (b), x500 (c) and x3,500 (d), 0.5 M AgNO ₃ with a magnification of x35 (e), x100 (f), x500 (g) and x3,500 (h) and 1.0 M AgNO ₃ with a magnification of x35 (i), x100 (j), x500 (k) and x3,500 (l) at the weight ratio of 1:10 (dried Nata de coco: water).	48

FIGURE	PAGE
4.3.9 SEM micrograph of bacterial cellulose membrane without silver ions with a magnification of x3,500.	50
4.3.10 CO ₂ and CH ₄ permeance (GPU) of bacterial cellulose membranes.	51
4.3.11 CH ₄ /CO ₂ selectivity of bacterial cellulose membranes.	51
4.3.12 CO ₂ and CH ₄ permeance (GPU) of bacterial cellulose membranes (weight ratio of 1:10) incorporated with silver ions (0.1M, 0.5M and 1.0M AgNO ₃).	52
4.3.13 CH ₄ /CO ₂ selectivity of bacterial cellulose membranes (weight ratio of 1:10) incorporated with silver nitrate solution (0.1M, 0.5M and 1.0M AgNO ₃).	52