ENHANCED SORPTION OF HEAVY METAL AND ORGANIC CONTAMINANT USING A SURFACTANT-MODIFIED ZEOLITE (SMZ)

Ms. Sasitorn Saengchote

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,
and Case Western Reserve University
2003

ISBN 974-17-2305-9

I 21095917

Thesis Title:	Enhanced Sorption of Heavy Metal and Organic Contaminant Using Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)
By:	Ms. Sasitorn Saengchote
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Prof. David A. Sabatini

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

K. Bunyakiat

..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

.....

(Prof. David A. Sabatini)

.....

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

Kitipat Siemanond

.....

(Dr. Kitipat Seimanond)

ABSTRACT

4471022063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Sasitorn Saengchote: Enhanced Sorption of Heavy Metal and Organic Contaminants Using a Surfactant-Modified Zeolite (SMZ). Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Prof. David A. Sabatini 51 pp. ISBN 974-17-2305-9

Keywords : Separation processes/ Water treatment/ Bioremediation, Physicochemical remediation/ Soil decontamination

Mixed wastes containing both heavy metals and toxic organic compounds have long been considered one of the major environmental problems most difficult to deal with. In this study, a surfactant-modified zeolite (SMZ) was developed from naturally occurring zeolite, Clinoptilolite, and evaluated for its capability to adsorb heavy metal ions and organic pollutant separately and simultaneously. SMZ was prepared by using a simple two-step method by grafting a cationic surfactant onto the zeolite surface through ion exchange and then anchoring metal ligand such as a long-chain carboxylic acid onto the modified surface of the zeolite through hydrophobic interaction. The resulting SMZ was shown to selectively adsorb heavy metal ions such as cadmium (Cd^{2+}) from aqueous solution. The highly hydrophobic surface of SMZ also provided effective sorption sites for organic contaminants such as toluene. In mixed systems, where both Cd^{2+} and toluene are removed simultaneously, the adsorption capacity of SMZ decreased slightly. SMZ was shown to be easily regenerated by simple methods such as alteration of pH and air stripping, which makes SMZ a promising adsorbent for the simultaneous removal of heavy metal and organic contaminants from mixed wastes.

บทคัดย่อ

ศศิธร แสงโชติ: การเพิ่มความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก และ สารปนเปื้อนที่เป็นสารอินทรีย์ ด้วย ซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิว (เอสเอ็มซี) (Enhanced Sorption of Heavy Metal and Organic Contaminants Using a Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา และ ศาสตราจารย์ ดร. เดวิด เอ สบาตินี 51 หน้า ISBN 974-17-2305-9

ของเสียในรูปของผสมที่ประกอบไปด้วยโลหะหนัก และสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ เป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญและยากที่จะทำการบำบัด งานวิจัยนี้มุ่งที่จะพัฒนาตัวดูดซับชนิดใหม่ คือ ซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิว (Surfactant-Modified Zeolite) หรือ เอสเอ็มซี (SMZ) จากซีโอไลต์ธรรมชาติ (คลินอพทิโลไลท์) โดยใช้เทคนิคการปรับปรุงพื้นผิว และทำการศึกษาความสามารถของเอสเอ็มซีในการดูดซับโลหะหนัก และสารปนเปื้อนที่เป็นสารอินทรีย์ ทั้งในระบบสารละลายชนิดเดียว และระบบสารละลายชนิดผสม เอสเอ็มซีถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีอย่างง่าย 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรกสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของซีโอไลต์ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน และในขั้นตอนที่สองสารยึดเกาะโลหะ เช่น กรดคาร์บอกซิลิกที่มีสายโซ่ยาวจะถูกดูดซับบนพื้นผิวซีโอไลต์ด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างส่วนที่ไม่เข้ากับน้ำ จากการศึกษาพบว่า เอสเอ็มซีมีความจำเพาะเจาะจงในการดูดซับโลหะหนัก เช่น แคดเมียม (Cd^{2+}) จากสารละลาย และเนื่องจากเอสเอ็มซีมีพื้นผิวที่เป็นส่วนที่ไม่เข้ากับน้ำ จึงทำให้ดูดซับสารปนเปื้อนที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น โทลูอีน ได้อย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับระบบสารละลายชนิดผสม เอสเอ็มซีสามารถดูดซับแคดเมียม และ โทลูอีนได้ในเวลาเดียวกัน แต่ความสามารถในการดูดซับของเอสเอ็มซีลดลงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบอีกว่าเอสเอ็มซีสามารถรีเจนเนอร์เรท ได้ด้วยเทคนิคอย่างง่าย เช่น การปรับ พีเอชของระบบ และ การไล่ด้วยอากาศ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เอสเอ็มซีเป็นตัวดูดซับที่เหมาะสมในการกำจัดโลหะหนักและสารปนเปื้อนที่เป็นสารอินทรีย์จากของเสียในรูปของผสม

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank Thailand Research Funding (TRF) who supports the funding for this thesis work. And I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to thanks my advisors, Asst. Prof. Pomthong Malakul for providing useful recommendation, creative comments, suggestions and encouragement throughout of my work.

I would like to thanks my thesis committee, Assoc. Prof. Chintana Saiwan and Dr. Kitipat Seimanond for nice suggestions and comments.

I would like to extend special thanks to the faculty, staffs and my friends for helpful contributed to the success of my work.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my parents and my family for their forever love, endless encouragement and the greatest role in my success.

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	**BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Current Techniques for Contaminants Removal	3
	2.2 Clinoptilolite	4
	2.3 Adsorption Properties of Clinoptilolite	6
	2.4 Study of Cationic Surfactant Sorption on	7
	2.5 Use of SMZ to Adsorb Toxic Organics and Heavy Metals	9
	2.6 Regeneration of SMZ	11
III	**EXPERIMENTAL**	13
	3.1 Materials	13
	3.2 Experimental	13
	3.2.1 Clinoptilolite Characterization	13
	3.2.2 Study The Adsorption Isotherm of Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) on Clinoptilolite	13

CHAPTER **PAGE**

3.2.3 Preparation of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ) 14
3.2.4 SMZ Characterization 15
3.2.5 Batch Adsorption Experiments for Contaminants 15
3.2.6 Regeneration of SMZ 16

IV RESULTS AND DISCUSSION 17
4.1 Clinoptilolite Characterization 17
4.1.1 BET Surface Area 17
4.1.2 Chemical Composition 17
4.2 CTAB Adsorption on Clinoptilolite 18
4.3 Characterization of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ) 19
4.3.1 Surface Morphology of SMZ 19
4.3.2 Surface Functional Groups on SMZ 20
4.4 Kinetic Study of Cadmium Adsorption 21
4.5 Effect of pH on Cadmium Adsorption 23
4.5.1 Cadmium Adsorption on Clinoptilolite 23
4.5.2 Cadmium Adsorption on SMZ 24
4.6 Effect of Ionic strength on Cadmium Adsorption 25
4.7 Toluene Adsorption on Clinoptilolite and SMZ 26
4.8 Cadmium and Toluene Adsorption on SMZ in Mixed System 28
4.9 Regeneration of SMZ 30

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 31
5.1 Conclusions 31
5.2 Recommendations 32

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	34
APPENDIX	36
CURRICULUM VITAE	51

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Some fundamental IR adsorption frequencies of the clinoptilolite and SMZ	21
4.2	Partition coefficient of clinoptilolite and SMZ for toluene adsorption at pH 8	27
A1	Adsorption isotherm of CTAB on clinoptilolite at 30°C	36
A2	Zeta – Potential data for CTAB adsorption on clinoptilolite	36
A3	Amount of cadmium adsorbed on clinoptilolite at pH 8 as a function of time	37
A4	Amount of cadmium adsorbed on SMZ at pH 8 as a function of time	38
A5	Adsorption isotherm of cadmium on clinoptilolite at pH 4, 7 and 8	39
A6	Adsorption isotherm of cadmium on SMZ at pH 4,7 and 8	40
A7	Adsorption of cadmium on clinoptilolite at pH 8 and ionic strength 0,10 and 100mM	41
A8	Adsorption of cadmium on SMZ at pH 8 and ionic strength 0,10 and 100mM	41
A9	Adsorption isotherm of toluene on clinoptilolite at pH 4,7 and 8	42
A10	Adsorption isotherm of toluene on SMZ at pH 4,7 and 8	43
A11	Adsorption of cadmium on SMZ in the presence of toluene at pH 8	44
A12	Adsorption of toluene on SMZ in the presence of cadmium at pH 8	44
A13	Adsorption and desorption of cadmium by SMZ	45
A14	Adsorption and desorption of toluene by SMZ	46
A15	Calibration curve of toluene by Head space gas-chromatography	47

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	SEM image of clinoptilolite.	5
2.2	Clinoptilolite framework model view along cleavage plane of crystal plates.	6
2.3	Sketchy drawing of HDTMA forming bilayer (tail to tail) On the surface of clinoptilolite.	8
4.1	XRD pattern of clinoptilolite.	17
4.2	Adsorption isotherm of CTAB on clinoptilolite at 30°C.	18
4.3	Zeta potential of clinoptilolite as a function of CTAB loading.	19
4.4	SEM image of clinoptilolite.	20
4.5	SEM image of surfactant-modified zeolite (SMZ).	20
4.6	Kinetic study of cadmium adsorption on clinoptilolite at pH 8 and initial concentration of cadmium = 150 mg/l.	21
4.7	Kinetic study of cadmium adsorption on SMZ at pH 8 and initial concentration of cadmium = 150 mg/l.	22
4.8	Adsorption isotherms of cadmium on clinoptilolite at pH 4, 7 and 8.	23
4.9	Adsorption isotherms of cadmium on SMZ at pH 4,7 and 8.	24
4.10	Effect of ionic strength on the adsorption of cadmium by clinoptilolite and SMZ.	25
4.11	Adsorption isotherm of toluene on clinoptilolite and SMZ at pH 8.	27
4.12	Comparison of amount of cadmium adsorbed on SMZ in single-solutes and mixed-solute systems at pH 8.	29
4.13	Comparison of amount of toluene adsorbed on SMZ in single-solutes and mixed-solute systems at pH 8.	29
4.14	Adsorption and desorption of cadmium by SMZ.	31
4.15	Adsorption and desorption of toluene by SMZ.	31

FIGURE **PAGE**

A1	Calibration curve of toluene in water at 30°C.	47
A2	EDXS spectra of SMZ.	48
A3	EDXS spectra of SMZ saturated with cadmium.	48
A4	EDXS spectra of regenerated SMZ.	48
A5	FTIR spectra of clinoptilolite.	49
A6	FTIR spectra of SMZ.	49
A7	FTIR spectra of SMZ before and after saturated with cadmium	50