

ADSOLUBILIZATION OF TOLUENE AND ACETOPHENONE  
AS A FUNCTION OF SURFACTANT ADSORPTION

Ms. Potjanee Asvapathanagul

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 974-17-2296-6

T21100184

**Thesis Title:** Adsolubilization of Toluene and Acetophenone as a Function of Surfactant Adsorption  
**By:** Ms. Potjanee Asvapathanagul  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Pomthong Malakul  
Assoc. Prof. John H. O'Haver  
Prof. Jeffrey H. Harwell

---

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

*K. Bunyakit.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

**Thesis Committee:**

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

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

*Jeffrey H. Harwell*  
.....  
(Prof. Jeffrey H. Harwell)

*Chintana Saiwan*  
.....  
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

*Boonyarach Kitiyanan*  
.....  
(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

## ABSTRACT

4471022063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Potjane Asvapathanagul: Adsolubilization of Toluene and Acetophenone as a Function of Surfactant Adsorption

Thesis Advisors: Assit. Prof. Pomthong Malakul, Assoc. Prof. John H. O'Haver, Prof. Jeffrey H. Harwell 58 pp. ISBN 974-17-2296-6

Keywords : CTAB/ Adsolubilization/ Adsorption/ Admicelle/ Toluene/ Acetophenone/ Silica/ pH/ ionic strength

This study, investigated the adsorption of a cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), on precipitated silica and the adsolubilization of organic solutes into the adsorbed surfactant as a function of surfactant adsorption at two pH 5 and pH 8. Focusing on three different surface adsorptions corresponding to the equilibrium concentrations in regions I, II and III of the adsorption isotherms, adsolubilization of toluene and acetophenone were investigated both in single- and mixed-solute systems. The results showed that the adsorption of CTAB depended strongly on pH and for each pH the adsolubilization increased with increasing surface adsorption. However the adsolubilization behaviors of the adsorbed CTAB aggregates in different adsorption regions were quite distinct, suggesting that the structural arrangement of the surfactant aggregates may play an important role in adsolubilization, as well as on the amount of adsorbed surfactant. This phenomenon was more noticeable at low surfactant adsorption than at higher adsorption. In mixed-solute systems, the presence of acetophenone had little effect on the toluene adsolubilization. In contrast, a synergistic effect was observed for the adsolubilization of acetophenone in the presence of toluene. With regard to differences in surface adsorption, the effect was more pronounced at higher adsorbed amounts of surfactant.

## บทคัดย่อ

พจนีย์ อัสวพัฒนากุล : ผลของการดูดซับสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อการแอดโซลูบิไลเซชันของโทลูอินและอะซิโตฟีโนน (Adsolubilization of Toluene and Acetophenone as a Function of Surfactant Adsorption) อ.ที่ปรึกษา ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา, รศ. ดร. จอห์น เฮช โอ เฮเวอร์ และ ศ. ดร. เจฟฟรีย์ เฮช ฮาร์เวลล์ 58 หน้า ISBN 974-17-2296-6

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (เซติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์หรือซีแทบ) บนพื้นผิวของซิลิกาและการแอดโซลูบิไลเซชันของสารอินทรีย์ในสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนซิลิกาในสภาวะความเป็นกรด-ด่าง (พีเอช) ที่ 5 และ 8 โดยทำการศึกษาที่การดูดซับบนพื้นผิวแตกต่างกัน 3 ค่า ซึ่งตรงกับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่สมดุลในช่วง I, II และ III ของแอดซอร์บชันไอโซเทอร์ม และทำการศึกษาการแอดโซลูบิไลเซชันของโทลูอินและ อะซิโตฟีโนน ทั้งในระบบสารละลายชนิดเดี่ยว และ สารละลายชนิดผสมจากการศึกษาพบว่า พีเอชของระบบมีผลกระทบต่อ การดูดซับของซีแทบอย่างมาก และในแต่ละพีเอช การแอดโซลูบิไลเซชันสูงขึ้นเมื่อการดูดซับซีแทบบนพื้นผิวเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามการแอดโซลูบิไลเซชันของพื้นผิวของซิลิกาที่มีปริมาณซีแทบดูดซับที่แตกต่างกันชี้ให้เห็นว่าการจัดเรียงตัวของสารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญในการแอดโซลูบิไลเซชัน เช่นเดียวกับปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับ ปรากฏการณ์นี้สามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจนเมื่อมีการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวของซิลิกาน้อยเมื่อเทียบกับในกรณีที่มีการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวสูงในระบบสารละลายผสมพบว่าอะซิโตฟีโนนมีผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่อการแอดโซลูบิไลเซชันของโทลูอิน ในทางตรงกันข้ามโทลูอินมีผลสนับสนุนต่อการแอดโซลูบิไลเซชันของอะซิโตฟีโนนและผลกระทบนี้เห็นเด่นชัดขึ้นเมื่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับสูงขึ้น.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was partially funded by Postgraduate Education and Research Program in petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium)

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

First of all, I am deeply indebted to my advisors, Asst. Prof. Pomthong malakul and Assoc. Prof. John H. O' Haver, my advisor from the university of Mississippi, for providing useful recommendation, creative comments, suggestions and encouragement throughout of my work.

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for providing me an opportunity to pursue my MS study.

I would like to thank Assoc. Prof. Chintana saiwan and Dr. Boonyarach Kitiyanan for being on the thesis committee and priceless suggestions.

I would like to extend special thanks to the faculty and staffs who contributed in various degrees to the success of my work.

I would like to thank Ms. Thunyarak Kanjanakhunthakul and all of my friends who give me useful information and practical techniques throughout of my work.

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

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>2</b>
2.1 Adsorption of Surfactant on Solid Surface	2
2.2 Solubilization and Adsolubilization	4
2.2 Factors Affecting Surfactant Adsorption and Adsolubilization	5
2.4 Previous Works	9
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
3.1 Materials	11
3.2 Methods	11
3.2.1 Adsorption of Surfactant on Precipitated Silica	11
3.2.2 Adsolubilization of Organic Solute on Adsorbed Precipitated Silica	12
3.3 Data Analysis	14
3.3.1 Surfactant Adsorption Isotherms	14
3.3.2 Partition Coefficient	14
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>15</b>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.1 CTAB Adsorption on Hi-Sil 255	15
4.1.1 CTAB Adsorption Isotherms	15
4.1.2 Different Surface Adsorption Regions Based on CTAB Equilibrium Concentration	16
4.2 Adsolubilization Studies	17
4.2.1 Single-Solute Systems	17
4.2.1.1 Adsolubilization of toluene	17
4.2.1.2 Adsolubilization of acetophenone	23
4.2.2 Mixed-Solute Systems	28
4.2.2.1 Adsolubilization of toluene in the presence of acetophenone	28
4.2.2.2 Adsolubilization of acetophenone in the presence of toluene	28
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>33</b>
5.1 Conclusions	33
5.2 Recommendations	34
<b>REFERENCES</b>	<b>35</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>38</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>58</b>

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4-1A	The amount of CTAB adsorbed on Hi-Sil 255 at pH 5	16
4-1B	The amount of CTAB adsorbed on Hi-Sil 255 at pH 8	16
A-1	Adsorption isotherm of CTAB at pH 5 and 8 and ionic strength 10 mM	38
A-2	Adsolubilization of toluene at pH 5 and I = 10 mM Region I	39
A-3	Adsolubilization of toluene at pH 5 and I = 10 mM Region II	40
A-4	Adsolubilization of toluene at pH 5 and I = 10 mM Region III	41
A-5	Adsolubilization of acetophenone at pH 5 and I = 10 mM Region I	42
A-6	Adsolubilization of acetophenone at pH 5 and I = 10 mM Region II	43
A-7	Adsolubilization of acetophenone at pH 5 and I = 10 mM Region III	44
A-8	Adsolubilization of toluene in the presence of acetophenone at pH 5 and I = 10 mM Region I	45
A-9	Adsolubilization of toluene in the presence of acetophenone at pH 5 and I = 10 mM Region II	46
A-10	Adsolubilization of toluene in the presence of acetophenone at pH 5 and I = 10 mM Region III	47
A-11	Adsolubilization of acetophenone in the presence of toluene at pH 5 and I = 10 mM Region I	48
A-12	Adsolubilization of acetophenone in the presence of toluene at pH 5 and I = 10 mM Region II	49
A-13	Adsolubilization of acetophenone in the presence of toluene at pH 5 and I = 10 mM Region III	50

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
A-14 Calibration curve of cetyltrimethylammonium bromide by Total organic carbon	51
A-15 Calibration curve of toluene by Head- space chromatography	52
A-16 Calibration curve of acetophenone by UV-VIS spectrophotometer	53

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Typical adsorption isotherm of surfactant on solid oxide surface.	2
2.2 The phenomena of solubilization and adsolubilization.	4
3.1 Schematic diagram of the adsorption of CTAB on silica.	12
3.2 Schematic diagram of the adsolubilization of toluene and acetophenone.	13
4.1 Adsorption isotherm of CTAB at pH 5 and 8 and I = 10 mM.	15
4.2 Adsolubilization of toluene in region I, II,III at pH 5, I = 10 mM.	18
4.3 The partition coefficient (K) of toluene in region I, II,III at pH 5, I= 10 mM.	19
4.4 Adsolubilization of toluene in region I, II,III at pH 8, I = 10 mM.	20
4.5 The partition coefficient (K) of toluene in region I, II,III at pH 8, I= 10 mM.	21
4.6 Adsolubilization of toluene in region I, II,III at pH 5 and 8, I = 10 mM.	22
4.7 Adsolubilization of acetophenone in region I, II,III at pH 5 I = 10 mM.	24
4.8 The partition coefficient (K) of acetophenone in region I, II,III at pH5, I= 10 mM.	24
4.9 Adsolubilization of acetophenone in region I, II,III at pH 8 I = 10 mM.	25
4.10 The partition coefficient (K) of acetophenone 26 in region I, II, III at pH8, I= 10 mM.	26
4.11 Adsolubilization of acetophenone in region I, II,III at pH 5 and 8 I = 10 mM.	27

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.12 Adsolubilization of toluene in the presence of acetophenone in region I, II,III at pH 5, I = 10 mM.	29
4.13 Adsolubilization of toluene in the presence of actophenone in region I, II,III at pH8, I = 10 mM.	30
4.14 Adsolubilization of acetophenone in the presence of toluene in region I, II,III at pH 5, I = 10 mM.	31
4.15 Adsolubilization of acetophenone in the presence of toluene in region I,II,III at pH 8, I = 10 mM.	32