

**EFFECTS OF SALINITY ON MICROEMULSION BASED
MONOGLYCERIDE OILY SOIL DETERGENCY USING AN EXTENDED
SURFACTANT**

Nuntapron Trisinsomboon


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
2013

I28372165


560993

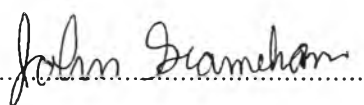
Thesis Title: Effects of Salinity on Microemulsion Based Monoglyceride
Oily Soil Detergency Using an Extended Surfactant
By: Ms. Nuntapron Trisinsomboon
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej
Prof. John F. Scamehorn

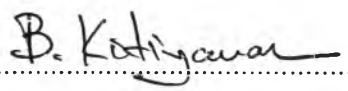
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

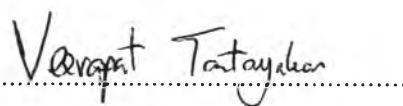

..... Dean
(Asst. Prof. Pomtong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Prof. John F. Scamehorn)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Dr. Veerapat Tantayakom)

ABSTRACT

5471010063: Petrochemical Technology Program
Nuntapron Trisinsomboon: Effects of Salinity on Microemulsion
Based Monoglyceride Oily Soil Detergency Using an Extended Sur-
factant 63 pp.
Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. John F.
Scamehorn
Keywords: Detergency/ Extended Surfactant/ Methyl Palmitate/ Monoglyceride

The objective of this research was to apply a microemulsion-based formation with low salinity for oily soil detergency for monoglyceride removal from fabrics. To form middle phase microemulsions (Winsor Type III), three different surfactants were used: an extended surfactant ($C_{12,13}\text{-4PO-SO}_4\text{Na}$), an ionic surfactant; 1-dodecanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$), a lipophilic linker; and sodium mono- and dimethyl naphthalene sulfonate (SMDNS), a hydrophilic linker. Methyl palmitate was selected as a monoglyceride oily soil model. Two types of standard unsoiled fabrics were studied: pure polyester and polyester/cotton blend (65:35). For the detergency experiments, soiled fabrics were cleaned by using a Terg-O-Tometer at different total surfactant concentrations, salinities and washing temperatures (20 to 50 °C) to cover both below and above the melting point of the studied oil (30 °C). The results showed that the mixed surfactants of 55 part of $C_{12,13}\text{-4PO-SO}_4\text{Na}$, 41 part of 1-dodecanol, and 4 part of SMDNS provided a maximum detergency of 70 % oil removal at a 0.3 %w/v total surfactant concentration with an optimum salinity of 3 %w/v at any washing temperature above the melting point. In addition, the re-deposition of removed oil decreased on all three types of fabrics as the washing temperature increased. The detergency efficiency on polyester/cotton blend fabric was the highest than that on other fabrics at any given washing temperature.

บทคัดย่อ

นันทพร ไตรสินสมบุรณ์ : ผลของความเข้มข้นของเกลือภายใต้สภาวะไมโครอิมัลชันของการทำความสะอาดคราบน้ำมัน โมโนกลีเซอไรด์โดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบขยายโมเลกุล (Effects of Salinity on Microemulsion Based Monoglyceride Oily Soil Detergency Using an Extended Surfactant) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช และ ศ.ดร. จอห์น เอฟ สกามีฮอร์น 63 หน้า

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ เพื่อศึกษาการเกิดไมโครอิมัลชันที่มีประสิทธิภาพในการซักและจัดคราบน้ำมัน โมโนกลีเซอไรด์ที่ติดอยู่บนผิวของผ้า โดยที่ใช้ความเข้มข้นของเกลือต่ำ การเกิดไมโครอิมัลชันที่เฟสกึ่งกลาง (วินเซอร์ชนิดที่ 3) ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ประกอบไปด้วย : สารลดแรงตึงผิวแบบขยายโมเลกุล (Extended surfactant; $C_{12,13}$ -4PO-SO₄Na) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไอออนิก, 1-โดเดคานอล ($CH_3(CH_2)_{11}OH$) เป็นสารเชื่อมประสานไลโปฟิลิก (lipophilic linker) และโซเดียม โมโน- และ ไดเมทิล แนฟทาลิน ซัลโฟเนต (SMDNS) เป็นตัวเติมชนิดไฮโดรฟิลิก (hydrophilic linker) เมทิล ปาล์มิเตท (Methyl palmitate) ถูกเลือกใช้เพื่อนำมาศึกษาแบบจำลองของน้ำมัน โมโนกลีเซอไรด์ และทดลองกับผ้า 2 ชนิด ได้แก่ ผ้าพอลิเอสเตอร์บริสุทธิ์และผ้าผสมพอลิเอสเตอร์กับฝ้าย (อัตราส่วน พอลิเอสเตอร์: ฝ้าย 65: 35) สำหรับการทดลองของการซักล้าง ผ้าที่ถูย้อมจะถูกทำความสะอาดด้วยเครื่องทดสอบการซักฟอก (Terg-O-Tometer) ที่ระดับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวและระดับความเค็มแตกต่างกัน และที่อุณหภูมิในการซักล้างต่างๆกัน (ตั้งแต่อุณหภูมิ 20 ถึง 50 องศาเซลเซียส) ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวได้ครอบคลุมจุดหลอมเหลวของน้ำมัน (30 องศาเซลเซียส) ผลของการทดลองพบว่าการผสมสารลดแรงตึงผิวของ 55 ส่วนของ สารลดแรงตึงผิวแบบขยายโมเลกุล, 41 ส่วนของ 1-โดเดคานอล และ 4 ส่วนของ โซเดียม โมโน- และ ไดเมทิล แนฟทา ลิน ซัลโฟเนต สามารถจัดคราบน้ำมันสูงสุด ซักได้ 70 % ของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว 0.3 % โดยมวลต่อปริมาตร และความเข้มข้นของเกลือ (Sodium Chloride) 3 % โดยมวลต่อปริมาตร ที่ อุณหภูมิในการซักล้างสูงกว่าจุดหลอมเหลวของน้ำมัน นอกจากนี้การกลับมาเกาะใหม่ของคราบน้ำมัน

ที่จัดออกไปแล้วบนทุกผิวผ้าจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการซักล้าง ดังนั้นประสิทธิภาพในการซักล้างบนผิวผ้าผสมพอลิเอสเตอร์กับฝ้ายมีค่ามากที่สุดของทุกๆอุณหภูมิในการซักล้าง

ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, I gratefully acknowledge Prof. Sumaeth Chavadej, Prof. John F. Scamehorn, for several constructive suggestions and discussion throughout the course of this work.

I would like to thank Sasol company for providing the chemicals using in this research.

I would like to thank Ms. Jarussri Chanwattanakit, Ms. Paweena Kanokkarn and Ms. Monnipa Wonganu for their suggestion and support.

I would like to thank to all faculties and staffs at PPC for the knowledge that I have learnt from them as well as their help to facilitate all my work.

Lastly, I would like to offer sincere gratitude to my family for their love, caring, supporting and understanding me all the time.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE	
Title Page	i	
Abstract (in English)	iii	
Abstract (in Thai)	iv	
Acknowledgements	vi	
Table of Contents	vii	
List of Tables	x	
List of Figures	xi	
Abbreviations	xiv	
List of Symbols	xv	
 CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
 II		THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE
	REVIEW	3
	2.1 Surfactant	3
	2.1.1 Anionic surfactants	4
	2.1.2 Cationic surfactants	4
	2.1.3 Nonionic surfactants	5
	2.1.4 Amphoteric/zwitterionic surfactants	5
	2.2 Extended surfactants	6
	2.3 Linkers	8
	2.4 Types of Soils	9
	2.4.1 Oily Soils	9
	2.4.2 Particulate Soils or Solid Soils	9
	2.4.3 Stains	10
	2.4.4 Monoglyceride	10
	2.5 Microemulsions	11
	2.5.1 Winsor's Type I	13

CHAPTER	PAGE
2.5.2 Winsor's Type II	13
2.5.3 Winsor's Type III	13
2.5.4 Winsor's Type IV	13
2.6 Mechanism of Oily Soil Removal	16
2.6.1 Roll-up Mechanism	16
2.6.2 Emulsification Mechanism	18
2.6.3 Solubilization Mechanism	18
2.7 Soil Re-deposition	19
2.8 Application of Microemulsion for Detergency	19
2.9 Factors Affecting Oily Soil Detergency	20
2.9.1 Surfactant System	20
2.9.2 Nature of Oil	23
2.9.3 Salt	23
2.9.4 Substrate	23
2.9.5 Water Hardness	24
2.9.6 Other Factors	26
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials and Equipment	27
3.1.1 Materials	27
3.1.2 Equipments	27
3.2 Experimental Methodology	28
3.2.1 Microemulsion Formation	29
3.2.2 Fabric Preparation	29
3.2.3 Soiling Experiment	30
3.2.4 Laundry Experiment	30
3.3 Measurement and Analysis Methods	31

CHAPTER	PAGE
3.3.1 pH Measurement	31
3.3.2 Detergency Efficiency Determination	31
3.3.3 Monoglyceride Removal Measurement	31
3.3.4 Dynamic Interfacial Tension Measurement	32
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Microemulsion Formation Study	33
4.2 Detergency Performance Results	34
4.2.1 Correlation of Microemulsion Formation and Detergency Performance	34
4.2.2 Effect of Type of fabrics on detergency performance	40
4.2.3 Comparison of selected formulation and commercial detergent	41
4.3 Correlation of dynamic interfacial tension (IFT) and monoglyceride removal	43
4.4 The critical micelle concentration (CMC) value	44
4.5 pH Results	46
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	47
REFERENCES	48
APPENDICES	
Appendix A Experimental Data of Detergency Experiment	54
CURRICULUM VITAE	63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The information and properties of methyl palmitate	11
4.1	pH values of mixed surfactant solutions at various concentration	46

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 A typical structure of a surfactant.	4
2.2 Anionic surfactant.	4
2.3 Cationic surfactant.	4
2.4 Nonionic surfactant.	5
2.5 Amphoteric/zwitterionic surfactant.	5
2.6 The molecular structure of Alfoterra.	7
2.7 Schematic of the linker effect, showing the surfactant, lipophilic, and hydrophilic linker at the oil/water interface	9
2.8 The molecular structure of methyl palmitate.	11
2.9 Illustration of the oil in water (O/W) and the water in oil (W/O) microemulsions.	13
2.10 Winsor classification and phase sequence of microemulsions encountered as temperature for nonionic surfactant.	14
2.11 Phase behavior showing interfacial tension (IFT) as a function of scanning variables. Where O is oil; W is water; M is middle phase; W _m is Oil-in-Water (O/W) microemulsions; O _m is Water-in-Oil (W/O) microemulsions.	15
2.12 The contact angle between an oil droplet and substrate in bath (surfactant solution).	16
2.13 Roll-up mechanism shows the complete removal of oil droplets from the substrate by hydraulic currents when $\theta > 90^\circ$.	17
2.14 Repulsion force of surfactant head group.	17
2.15 Emulsification mechanism shows partial removal of oil droplets from substrate $\theta < 90^\circ$.	18
2.16 A) solubilization and B) emulsification.	19
3.1 Schematic of the experiment for microemulsion formation.	29
3.2 Overview of laundry experiment.	30

FIGURE	PAGE
4.1 The phase behaviors of microemulsions of methyl palmitate with mixed surfactants (55 part of C _{12,13} -4PO-SO ₄ Na, 41 part of 1-dodecanol, and 4 part of SMDNS) as a function of salinity at 40 °C.	33
4.2 Detergency performance of monoglyceride as a function of total surfactant concentration under Winsor Type III microemulsion.	35
4.3 Monoglyceride removal as a function of total surfactant concentration under Winsor Type III microemulsion.	35
4.4 Monoglyceride re-deposition as a function of total surfactant concentration under Winsor Type III microemulsion.	36
4.5 The Detergency performance of monoglyceride as a function of salinity with 0.30 %w/v total surfactant concentration under 40 °C of washing temperature.	37
4.6 Monoglyceride removal as a function of salinity with 0.30 %w/v total surfactant concentration under 40 °C of washing temperature.	37
4.7 Monoglyceride re-deposition as a function of salinity with 0.30 %w/v total surfactant concentration under 40 °C of washing temperature.	38
4.8 Monoglyceride removal as a function of washing temperature using the selected formulation (0.3 %w/v total surfactant concentration and 3 %w/v NaCl).	39
4.9 Monoglyceride re-deposition as a function of washing temperature using the selected formulation (0.3 %w/v total surfactant concentration and 3 %w/v NaCl).	39

FIGURE	PAGE
4.10 The correlation of monoglyceride removal (%) with various types of fabrics as a function of washing temperature using the selected formulation (0.3 %w/v total surfactant concentration and 3 %w/v NaCl).	41
4.11 The correlation of monoglyceride re-deposition (%) with various types of as a function of washing temperature using the selected formulation (0.3 %w/v total surfactant concentration and 3 %w/v NaCl).	41
4.12 Monoglyceride removal as a function of total surfactant concentration of selected formulation and commercial detergent.	42
4.13 Monoglyceride re-deposition as a function of total surfactant concentration of selected formulation and commercial detergent.	42
4.14 The monoglyceride removal and dynamic IFT at different salinities above melting point.	43
4.15 The monoglyceride removal and dynamic IFT at different temperatures above the melting point.	44
4.16 Surface tension of selected formulation without salt and with 3 %w/v NaCl at 25 °C.	45
4.17 Surface tension of selected formulation without salt and with 3 %w/v NaCl at 40 °C.	45

ABBREVIATIONS

EO	Ethylene oxide
PO	Propylene oxide
C _{12,13} -4PO-SO ₄ Na	Branched alcohol propoxylate sulphate sodium salt with 12-13 carbons and 4 propylene oxides
NaCl	Sodium chloride
HLB	Hydrophilic-lipophilic balance
IFT	Interfacial tension (mN/m)
O/W	Oil-in-water microemulsion
W/O	Water-in-oil microemulsion

LIST OF SYMBOLS

σ	Interfacial tension (mN/m)
θ	Contact angle (degree)
ρ	Density (g/mL)
d	Diameter (mm)
$\gamma_{o/m}$	Interfacial tension between the excess oil phase and the micellar solution (mN/m)
$\gamma_{w/m}$	Interfacial tension between the excess water phase and the micellar solution (mN/m)