

**SURFACTANT DIFFUSIVITY MEASUREMENTS BY
TRANSIENT CAPILLARY RISE**



Mr. Pree Enkvetchakul

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 974-17-2300-8

Thesis Title: Surfactant Diffusivity Measurements by Transient Capillary Rise
By: Mr. Pree Enkvetchakul
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Dr. Kitipat Siemanond
Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Prof. Edgar A. O'Rear, III

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:

Pramoch R.
.....
(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Kitipat Siemanond
.....
(Dr. Kitipat Siemanond)

Edgar A. O'Rear
.....
(Prof. Edgar A. O'Rear, III)

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

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

ABSTRACT

4471025063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Pree Enkvetchakul: Surfactant Diffusivity Measurement by Transient Capillary Rise.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Dr. Kitipat Siemanond, and Prof. Edgar A. O'Rear, III, 42 pp. ISBN 974-17-2300-8

Keywords: Sodium Dodecyl Sulfate/ Diffusivity/ Transient Capillary Rise

Surfactant diffusivity measurements are of great interest, in part, due to its importance in many aspects like cleaning processes and textile industries (Rosen 1989). Presently, the most commonly used technique to determine surfactant diffusivity is the Taylor dispersion (peak-broadening) method (Pratt and Wakeham 1974). Accuracy of the method comes with expensive equipment and complex analysis. Here, a new and simple method to obtain surfactant diffusivity is proposed based on the transient capillary rise. The method follows the change of surfactant concentration through surface tension measurements in a capillary tube. The change is then correlated to a mass balance equation, in which surfactant diffusivity is embedded. Sodium dodecyl sulfate (SDS), Tetradecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), and Octylphenol ethylene oxide condensate (Triton X-100) as an anionic, cationic and nonionic surfactant respectively were used to test the validity of the proposed method. The transient capillary rise method can readily be used to obtain SDS and Triton X-100 diffusivity with a small deviation from that obtained from the Taylor dispersion method. As the proposed method needs the change of surface tension data to obtain diffusivity and the surface tension of CTAB from the capillary tube method tends to be constant, it is not applicable for CTAB diffusivity measurements at any concentration.

บทคัดย่อ

ปรีดี อิงคเวชชากุล: การวัดสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารลดแรงตึงผิวโดยวิธีการเคลื่อนที่ขึ้นในกะปิลลารี (Surfactant Diffusivity Measurements by Transient Capillary Rise) อ. ที่ปริกษา : ผศ. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร, ดร. กิติพัฒน์ สีมานนท์, และ ศ. เอ็ดการ์ เอ โอเรีย ที่ 3, 42 หน้า ISBN 974-17-2300-8

การวัดการเคลื่อนที่ขึ้นในกะปิลลารีเป็นวิธีใหม่ที่ถูกเสนอขึ้นมา เพื่อใช้วัดสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารลดแรงตึงผิว หากเปรียบเทียบกับวิธีที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันคือวัดการกระจายของสารแบบเทย์เลอร์ วิธีการใหม่จะมีการวัดที่ง่ายและมีค่าใช้จ่ายถูก หลักการของวิธีนี้คือวัดระดับของสารละลายในกะปิลลารี ซึ่งสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวลดลงหรือแรงตึงผิวในกะปิลลารีเพิ่มขึ้น การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จากทฤษฎีของแรงกะปิลลารี ก็บส์ พล็อต (กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิวกับความเข้มข้น) และการถ่ายโอนมวลสารของสารลดแรงตึงผิวในหลอดกะปิลลารี เพื่อหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารลดแรงตึงผิว การหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารลดแรงตึงผิวทำได้โดยการเทียบแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เข้ากับการเปลี่ยนแปลงระดับความสูงของของเหลวในกะปิลลารีที่ขึ้นกับเวลา ในงานนี้ความถูกต้องของวิธีที่เสนอขึ้นทำโดยเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโซเดียมโคเดซิลซัลเฟต เตรตตะไตรเมททิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และอ็อกทิลเอทิลีนอ็อกไซค์คอนเดนเสต ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ บวก และไม่มีประจุตามลำดับกับค่าที่ได้จากวิธีอื่น ผลการทดลองปรากฏว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโซเดียมโคเดซิลซัลเฟตและอ็อกทิลฟีนอลเอทิลีนอ็อกไซค์คอนเดนเสตที่ได้จากวิธีของนี้มีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากวิธีการวัดการกระจายของเทย์เลอร์แต่ไม่สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของเตรตตะไตรเมททิลแอมโมเนียมโบรไมด์ได้เนื่องจากว่าค่าแรงตึงผิวของเตรตตะไตรเมททิลแอมโมเนียมโบรไมด์ที่วัดได้จากวิธีกะปิลลารีมีค่าคงที่ทุกๆความเข้มข้นซึ่งวิธีการนี้ไม่สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ได้ถ้าปราศจากการเปลี่ยนแปลงแรงตึงผิวในกะปิลลารี

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to sincerely express an extreme gratitude to Assistant Professor Pramoch Rangsunvigit, Dr. Kitipat Siemanond, and Professor Edgar A. O'Rear' III, my advisors, for invaluable and compassionate guidance, assistance, support, and friendship throughout this Master degree program and during the time in the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

Faithful thanks and grateful appreciations are also extended to Associate Professor Sumaeth Chavadej and Dr. Boonyarach Kitiyanan for serving on the dissertation committee and critical evaluation of manuscripts submitted for publications as well as an inestimable kindness and support throughout the master degree program.

In addition, the author wishes to specially thank all of the US Professors and staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all necessarily contributed knowledge and their absolute kind assistance, friendships and cooperation. This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, the author would also like to express respectful thanks to all teachers who always kindly provide their knowledge and experience.

Never shall the author forget them.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE	
Title Page	i	
Acceptance Page	ii	
Abstract (in English)	iii	
Abstract (in Thai)	iv	
Acknowledgments	v	
Table of Contents	vi	
List of Tables	viii	
List of Figures	ix	
 CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	2
	2.1 Capillary Theory	2
	2.2 Taylor Dispersion Method	3
	2.3 Least Model	4
	2.4 Literature Survey	5
III	EXPERIMENTAL	8
	3.1 Materials and Equipment	8
	3.2 Experimental Conditions	9
	3.3 Methodology	9
	3.3.1 Glassware Cleaning	9
	3.3.2 Mathematical Model Development	10
	3.4 Transient Capillary Rise Measurement	10

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	12
	4.1 Mathematical Modeling	12
	4.2 Effect of Capillary Size	15
	4.3 Surface Tension Measurements	17
	4.3.1 Surface Tension of SDS	18
	4.3.2 Surface Tension of Triton X-100	19
	4.3.3 Surface Tension of CTAB	19
	4.4 Diffusivity Determination	21
	4.4.1 SDS Diffusivity	21
	4.4.2 Triton X-100 Diffusivity	25
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	29
	5.1 Conclusions	29
	5.2 Recommendations	29
	REFERENCES	30
	APPENDICES	32
	Appendix A Experimental Data of Transient Capillary Rise of SDS	32
	Appendix B Experimental Data of Transient Capillary Rise of Triton X-100	37
	CURRICULUM VITAE	42

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Diffusivity from this model determined by using data from Samuhavinyoo (2002) compared to that from Leaist and Abdu (2001)	15
4.2	Diffusivity of SDS from this model compared to that from the Taylor dispersion method and Leaist model	24
4.3	Diffusivity of Triton X-100 from this model compared to that from the Taylor dispersion method and Leaist model	28
A.1	Transient capillary rise of SDS at concentration 3 mM	32
A.2	Transient capillary rise of SDS at concentration 4 mM	33
A.3	Transient capillary rise of SDS at concentration 5 mM	34
A.4	Transient capillary rise of SDS at concentration 7 mM	35
A.5	Transient capillary rise of SDS at concentration 8 mM	36
B.1	Transient capillary rise of Triton X-100 at concentration 0.05 mM	37
B.2	Transient capillary rise of Triton X-100 at concentration 0.10 mM	38
B.3	Transient capillary rise of Triton X-100 at concentration 0.15 mM	39
B.4	Transient capillary rise of Triton X-100 at concentration 0.20 mM	40
B.5	Transient capillary rise of Triton X-100 at concentration 0.25 mM	41

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Relation between diffusivity of SDS in water and concentration determined by the Taylor dispersion method and Leaist Model	5
3.1	Chemical structure of SDS	8
3.2	Chemical structure of CTAB	8
3.3	Chemical structure of Triton X-100	9
3.4	Schematic diagram of the experimental set-up for the transient capillary rise method	11
4.1	Schematic diagram of the transient capillary rise resulting from diffusion of a surfactant into water	12
4.2	Effect of capillary size on the change in liquid height with time, initial SDS concentration of 3 mM, 0.34 mm ID, 1.16 mm ID	15
4.3	SDS concentration of surfactant solution inside the capillary tubes, initial SDS concentration of 3 mM, 0.34 mm ID, 1.16 mm ID	16
4.4	Effect of capillary size by the change in liquid height with time, initial SDS concentration of 0.25 mM SDS, 0.34 mm ID, 1.16 mm ID	17
4.5	Comparison of the Gibbs plot from the capillary tube method, Du-Nauy ring tensiometer and literature (Tsujii, 1998) at 25 °C	18
4.6	Relationship between surface tension and concentration of Triton X-100, determined by Du-Nauy Ring tensiometer and the capillary method	19

FIGURE		PAGE
4.7	Relationship between surface tension and concentration of CTAB, determined by Du-Nauy Ring tensiometer and the capillary method	20
4.8	Height of SDS solution inside the capillary tube with 1.16 mmID after flushing	22
4.9	Slope determination of SDS results using linear least square method	23
4.10	Height of Triton X-100 solution inside the capillary tube with 1.16 mm ID after flushing	26
4.11	Slope determination of Triton X-100 results using linear least square method	27