EFFECTS OF SODIUM CHLORIDE SALT, FATTY ACID SALT, AND NONIONIC SURFACTANT ON CONTACT ANGLE OF SATURATED CALCIUM DODECANOATE SOLUTION ON PRECIPITATED CALCIUM DODECANOATE SURFACE

Ms. Bungon Luepakdeesakoon

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-23-5

I 21616565

Thesis Title:	Effects of Sodium Chloride Salt Fatty Acid Salt and Nonionic Surfactant on Contact Angle of Saturated Calcium dodecanoate Solution on Precipitated Calcium dodecanoate Surface
By:	Ms. Bungon Luepakdeesakoon
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Chintana Saiwan
	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.

K. Bunyakiat

..... College Director

(Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Chintana Saiwan

.....

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

John Scamehorn

.....

(Prof. John F. Scamehorn)

Nantaya Yanumet

.....

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Pramoch R.

.....

(Asst. Prof. Promoch Rangsunvigit)

บทคัดย่อ

บังอร ลือภักดีสกุล : ผลของเกลือโซเดียมคลอไรด์ เกลือของกรดไขมัน และสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุต่อมุมสัมผัสของสารละลายอิ่มตัวแคลเซียมโดเดคาโนเอทบนพื้นผิวตะกอนของแคลเซียมโดเดคาโนเอท (Effects of Sodium Chloride Salt, Fatty Acid Salt, and Nonionic Surfactant on Contact Angle of Saturated Calcium Dodecanoate Solution on Precipitated Calcium Dodecanoate Surface) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ์ และ ศาสตราจารย์ จอห์น เอฟ.สเคมีฮอร์น 73 หน้า ISBN 974-9651-23-5

การวัดมุมสัมผัสของสารละลายอิ่มตัวแคลเซียมโดเดคาโนเอทที่มีสารละลายไม่อิ่มตัวของสารลดแรงตึงผิวชนิดที่สองบนพื้นผิวตะกอนของสาร โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์รูปร่างของหยดของเหลว เพื่อศึกษาผลของสารละลายไม่อิ่มตัวของสารลดแรงตึงผิวชนิดที่สองที่มีต่อความสามารถในการเปียกของพื้นผิวตะกอนแคลเซียมโดเดคาโนเอท สารลดแรงตึงผิวไม่อิ่มตัวชนิดที่สองได้แก่ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต โซเดียมออคทาโนเอท และสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุโนนิลฟีนอลเอทอกซีเลท จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดที่สองสามารถทำหน้าที่เป็นสารทำให้เปียก โดยที่โซเดียมโดเดคาโนเอทมีประสิทธิภาพสูงสุด ในขณะที่โนนิลฟีนอลเอทอกซีเลทมีประสิทธิภาพต่ำสุด ค่าซีเอ็มซีของสารละลายผสมของสารลดแรงตึงผิวสามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมสัมผัสกับค่าความเข้มข้นของสารละลายของสารลดแรงตึงผิวชนิดที่สอง การเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์สามารถลดค่าซีเอ็มซีของสารละลายผสมของสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตและสารละลายอิ่มตัวของแคลเซียมโดเดคาโนเอท โดยการลดแรงผลักทางประจุไฟฟ้าระหว่างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว สารละลายไม่อิ่มตัวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตแสดงประสิทธิผลสูงสุดในการลดค่าแรงตึงผิวระหว่างพื้นผิวสัมผัสของของแข็งกับสารละลาย โดยที่ค่าจะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ในขณะที่สารละลายไม่อิ่มตัวโนนิลฟีนอลเอทอกซีเลทแสดงประสิทธิผลต่ำสุด ค่าแรงตึงผิววิกฤตของพื้นผิวตะกอนแคลเซียมโดเดคาโนเอตที่ได้จากสมการของชิสแมนแตกต่างกันเนื่องจากใช้สารละลายไม่อิ่มตัวชนิดที่สองทั้งสามชนิด มีผลจากความแตกต่างทางโครงสร้างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวและความเฉพาะของการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวนั้นๆ บนพื้นผิวตะกอนแคลเซียมโดเดคาโนเอต

ABSTRACT

4571002063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Bungon Luepakdeesakoon: Effects of Sodium Chloride Salt, Fatty Acid Salt, and Nonionic Surfactant on Contact Angle of Saturated Calcium Dodecanoate Solutions on Precipitated Calcium Dodecanoate Surface.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan and Prof. John F. Scamehorn, 73 pp. ISBN 974-9651-23-5
Keywords: Contact Angle/ Wetting Agent/ Spreading Pressure

The contact angles of saturated calcium dodecanoate (CaC_{12}) solution containing a second subsaturated surfactant on its precipitated surfaces were measured by using the drop shape analysis technique. The second subsaturated surfactants used were sodium dodecylsulfate (NaDS), sodium octanoate (NaC_8), and nonylphenol ethoxylate nonionic surfactant (NPE). The results show that the second surfactants can act as a wetting agent. NaC_8 is the most effective wetting agent, while NPE is the least effective one. The graphical plot between contact angles and surfactant concentrations can be used in determination of the CMC value. Addition of NaCl can reduce the CMC of the anionic surfactant mixture of subsaturated NaDS and saturated CaC_{12} solution by reducing electronic repulsion between surfactant molecules. The subsaturated NaDS system provides the highest effectiveness in spreading pressure and its value decreases with increase in NaCl concentration, while the subsaturated NPE system gives the lowest value. Different values of the critical surface tension obtained from the Zisman method of the three subsaturated surfactants of NaDS, NPE, and NaC_8 were due to molecular structures and specific adsorption effects.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude to many persons who have contributed to this research work. The first thanks go to my US advisor, Prof. John F. Scamehorn, who initiated this topic and gave me a lot of valuable information.

Special thanks go to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, my College Advisor, who always provided valuable suggestions and useful comments.

Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit who were my thesis committees.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I also thank the Petroleum and Petrochemical College research staffs for their help and all of my friends for their friendship and friendly help.

Finally, I am deeply indebted to my family for their invaluable love and precious support throughout my study.

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	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	4
	2.1 Surfactant	4
	2.2 Wetting and Its Modification by Surfactants	8
	2.3 Contact Angle	11
	2.4 Factors Affecting Contact Angle and Wettability	12
	2.5 Application and Related Works	13
III	**EXPERIMENTAL**	16
	3.1 Materials	16
	3.1.1 Surfactants	16
	3.1.2 Fatty Acids	16
	3.1.3 Reagents	16
	3.1.4 Water	16
	3.2 Methodology	17
	3.2.1 Preparation of Calcium Soap Precipitate	17
	3.2.2 Solid Substrate Preparation	17
	3.2.3 Saturated Solution of Calcium Dodecanoate Preparation	17

CHAPTER		PAGE
	3.2.4 Surfactant Mixture Preparation	17
	3.2.5 Contact Angle and Surface Tension Measurement	18
	3.2.6 Adsorption Measurement	19
	3.2.7 Analysis	20
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	21
	4.1 Results	21
	4.1.1 Contact Angle	21
	4.1.2 The Liquid-Vapor Interfacial Tension	23
	4.1.3 Adsorption of Subsaturated Surfactant on to Precipitated Surfactant	26
	4.1.4 Calculation of Solid/Liquid Surface Tension	28
	4.1.5 Calculation of Critical Solid Surface Tension	34
	4.2 Discussion	36
	4.2.1 Effect of Subsaturated NaDS and NaCl	36
	4.2.2 Effect of NPE Nonionic Surfactant	37
	4.2.3 Effect of NaC_8	38
	4.2.4 The Critical Solid Surface Tension	38
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	41
	REFERENCES	42
	APPENDICES	46
	Appendix A Experimental data of contact angle study	46
	Appendix B Experimental data of surface tension measurement	50
	Appendix C Experimental data of adsorption study	56
	Appendix D Correlation of contact angle and surface tension	61
	Appendix E Calculation of solid/liquid interfacial tension	67
	CIRRICULUM VITAE	73

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Abbreviations of each surfactant used	20

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Diagram of Young's Equation	2
2.1	General representation of a surfactant molecule	4
2.2	Adsorption from aqueous solution onto hydrophobic surface	5
2.3	Micelle formation	7
2.4	Schematic diagram of monomer-micelle-precipitate equilibrium in an anionic surfactant system	8
2.5	Zisman plot	9
2.6	Surfactant alignment in a vapor/liquid/solid system	10
3.1	Schematic of the DSA Instrument	19
4.1	Contact angle of saturated CaC_{12} solution with varying NaDS concentrations in the system with different NaCl concentrations	21
4.2	Contact angle of saturated CaC_{12} solution with varying NPE concentrations	22
4.3	Contact angle of saturated CaC_{12} solution with varying NaC_8 concentrations	23
4.4	Liquid-vapor surface tension as a function of NaDS concentration	24
4.5	Liquid-vapor surface tension as a function of NPE concentration	25
4.6	Liquid-vapor surface tension as a function of NaC_8 concentration	26
4.7	Adsorption of NaDS onto CaC_{12} precipitate at various NaCl concentrations	27
4.8	Adsorption of NPE onto CaC_{12} precipitate	28
4.9	The relationship between contact angle and liquid-vapor interfacial tension of mixed solution of saturated CaC_{12} and NaDS	30
4.10	The relationship between contact angle and liquid-vapor interfacial tension of mixed solution of saturated CaC_{12} and NPE	30

FIGURE **PAGE**

4.11 The relationship between contact angle and liquid-vapor interfacial tension of mixed solution of saturated CaC_{12} and NaC_8 31
4.12 Solid-liquid spreading pressure of mixed solution of saturated and subsaturated NaDS as a function of NaDS concentration 31
4.13 Solid-liquid spreading pressure of mixed solution of saturated CaC_{12} and subsaturated NaDS as a function of NaDS adsorption 32
4.14 Solid-liquid spreading pressure of mixed solution of saturated CaC_{12} and subsaturated NPE as a function of NPE concentration 32
4.15 Solid-liquid spreading pressure of mixed solution of saturated CaC_{12} and subsaturated NPE as a function of NPE adsorption 33
4.16 Solid-liquid spreading pressure of mixed solution of saturated CaC_{12} and subsaturated NaC_8 as a function of NaC_8 concentration 33
4.17 Zisman plot of the data from the surfactant mixture solution between saturated CaC_{12} and NaDS 34
4.18 Zisman plot of the data from the surfactant mixture solution between saturated CaC_{12} and NPE 35
4.19 Zisman plot of the data from the surfactant mixture solution between saturated CaC_{12} and NaC_8 35