

**OILY SOIL DETERGENCY UNDER LOW INTERFACIAL TENSION
CONDITIONS USING METHYL ESTER SULFONATE AND ALCOHOL
ETHOXYLATE**


Raat Kusuma Na Ayuthya

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
2010


I 28375713

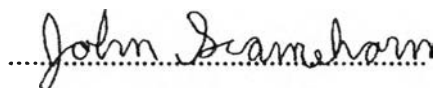
Thesis Title: Oily Soil Detergency under Low Interfacial Tension Condition
using Methyl Ester Sulfonate
By: Mr. Raat Kusuma Na Ayuthya
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Prof. John F. Scamehorn

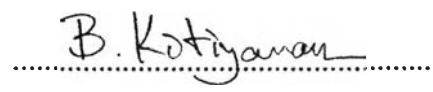
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


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

Thesis Committee:


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


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


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


.....
(Dr. Veerapat Tantayakom)

ABSTRACT

5171019063: Petrochemical Technology Program

Raat Kusuma Na Ayuthya: Oily Soil Detergency under Low Interfacial Tension Condition using Methyl Ester Sulfonate and Alcohol Ethoxylate

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. John F. Scamehorn.

Keywords: Microemulsion/ Detergency/ Methyl Ester Sulfonate/ Oily soil

The objective of this research was to study the correlation between the phase behavior of microemulsions and the detergency performance of oily soil removal. A mixed surfactant system of alcohol ethoxylate (AE) and methyl ester sulfonate (MES) was selected to form different microemulsions with motor oil. The interfacial tension (IFT) of various microemulsion systems was used to determine a selected formulation that corresponded to the lowest IFT condition. The lowest IFT of the mixed system was 0.0342 mN/m and the selected formulation was 88.23 % AE and 11.77 % MES. For the detergency experiments, the optimum detergency performance was found at 0.3 % active concentration. Three types of fabrics (100% polyester, 100% cotton, and a 65/35 polyester/cotton blend) soiled with motor oil were tested with the selected formulation. Among the three fabrics, the oil removal of the 100% cotton was the highest and the 100% polyester had the lowest oil removal. For any given test fabric, the selected formulation showed a higher oil removal than commercial detergent. In addition, the redeposition of the motor oil onto the fabrics was less than 1 % in the three fabrics.

บทคัดย่อ

รัฐ กุสุมา ณ อยุธา : การขจัดคราบน้ำมันภายใต้สภาวะไมโครอิมัลชันโดยใช้เมทิลเอสเตอร์ซัลโฟเนต (Detergency of Oily Soil Removal under Low Interfacial Tension Conditions using Methyl Ester Sulfonate and Alcohol Ethoxylate) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช ศ.ดร. จอห์น เอฟ สแกมมีย์ฮอร์น

จุดประสงค์หลักของงานวิจัยฉบับนี้คือ การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างพฤติกรรมเกิดไมโครอิมัลชันระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับน้ำมัน และศึกษาประสิทธิภาพในการซักและขจัดคราบน้ำมัน ระบบสารละลายผสมระหว่างสารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด ได้แก่ เมทิล เอสเตอร์ ซัลโฟเนต และแอลกอฮอล์ เอทอกซีเลท ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาการเกิดสภาวะไมโครอิมัลชันกับน้ำมันเครื่อง ค่าแรงตึงผิวระหว่างสารละลายผสมกับน้ำมัน ถูกนำมาใช้ในการพิจารณาหาความเข้มข้นและสูตรของระบบสารละลายผสมที่มีความเหมาะสมมากที่สุด หรือสามารถกล่าวได้ว่าระบบของสารละลายผสมที่มีค่าแรงตึงผิวกับน้ำมันน้อยที่สุดคือระบบที่เหมาะสม จากการทดลองพบว่าค่าแรงตึงผิวต่ำสุดมีค่าเท่ากับ 0.0342 mN/m และระบบที่เหมาะสมที่สุดคือ ระบบของสารละลายผสมที่ประกอบด้วย แอลกอฮอล์ เอทอกซีเลท 88.23% และ เมทิล เอสเตอร์ ซัลโฟเนต 11.77% ในส่วนของการทดลองการขจัดคราบน้ำมัน เมื่อใช้ระบบสารละลายที่เหมาะสมทำการซักผ้าที่มีคราบน้ำมัน พบว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 0.3 %wt/v นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับชนิดของผ้าในการนำมาซัก ได้แก่ ผ้าฝ้าย100% ผ้าเนื้อผสมระหว่างฝ้าย/พอลิเอสเตอร์ในอัตราส่วน 65/35 และผ้าพอลิเอสเตอร์100% รวมสามชนิด จากการทดลอง พบว่าผ้าฝ้าย 100% มีประสิทธิภาพในการซักสูงสุด และผ้าพอลิเอสเตอร์มีประสิทธิภาพในการขจัดคราบน้ำมันต่ำสุด ในการทดลองขจัดคราบน้ำมันบนผ้าพบว่าระบบสารละลายที่ใช้สามารถขจัดคราบน้ำมันบนผ้าได้ดีกว่าผงซักฟอกทั่วไป และพบว่าปริมาณของน้ำมันที่กลับมาเกาะบนเนื้อผ้า มีค่าต่ำกว่า 1%

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

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.

I would like to thank to all of my friends for their helps and suggestions.

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	v
Table of Contents	vi
List of Figures	ix
Abbreviations	xi
List of Symbols	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	4
2.1 Microemulsion	4
2.1.1 Types of Microemulsion	4
2.2 Phase Behavior and Microemulsion Formation	5
2.3 Mechanism of Oily Soil Removal	7
2.3.1 Roll-up mechanism	7
2.3.1.1 Increased contact angle process	7
2.3.1.2 Surfactant head group repulsion process	8
2.3.2 Emulsification	9
2.3.3 Solubilization	10
2.4 Application of Microemulsion for Detergency	11
2.5 Factors Affecting Oily Soil Detergency	12
2.5.1 Surfactant System	12
2.5.2 Nature of Oil	14
2.5.3 Salt	15

CHAPTER		PAGE
	2.5.4 Substrate	15
	2.5.5 Water hardness	16
	2.5.5 Other Factors	17
III	EXPERIMENTAL	18
	3.1 Materials	18
	3.1.1 Surfactant	18
	3.1.2 Oil	18
	3.1.3 Dyed Oil	18
	3.1.4 Fabric	18
	3.1.5 Electrolyte	18
	3.1.6 Commercial Detergent	18
	3.1.7 Other Chemicals	19
	3.2 Experimental Procedures	19
	3.2.1 Overview of Procedures	19
	3.2.2 Phase Behavior and Microemulsion Formation	19
	3.2.3 Detergency Experiments	20
	3.2.3.1 Fabric Preparation	20
	3.2.3.2 Soiling Procedure	20
	3.2.3.3 Laundry Procedure	20
	3.2.3.4 Detergency Measurement	21
	3.2.3.5 Oil Removal Measurement	21
	3.2.3.6 Residual Surfactant Measurement	22
IV	RESULTS AND DISCUSSION	23
	4.1 Microemulsion Formation Study	33
	4.1.1 Single System of Surfactant	23
	4.1.1.1 Effect of MES Concentration	23
	4.1.1.2 Effect of Salinity	24

CHAPTER	PAGE
4.1.1.3 Effect of EO Groups and concentration of Alcohol Ethoxylate	25
4.1.2 Mixed system of Surfactants	27
4.1.2.1 Effect of Salinity	29
4.1.2.2 Effect of Active Surfactant Concentration	30
4.2 Detergency Performance Study	30
4.2.1 Correlation of Microemulsion Formation and Detergency Performance	30
4.2.1.1 Effect of MES Concentration	30
4.2.1.2 Effect of AE Concentration	31
4.2.1.3 Effect of Mixed System	32
4.2.1.4 Effect of Active Surfactant Concentration	33
4.2.2 Effect of Type of fabrics on Detergency Performance	34
4.2.3 Effect of oil redeposition	37
4.2.4 Effect of Residual Surfactant Adsorption on Fabric after Last Rinsing	39
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	43
REFERENCES	44
APPENDICES	47
Appendix A Experimental Data of Microemulsion Formation	47
Appendix B Experimental Data of Detergency Experiment	54
CURRICULUM VITAE	70

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Correlation between typical phase behavior of microemulsion and HLB.	6
2.2 Correlation between interfacial tension (IFT) and HLB, salinity, temperature.	7
2.3 The contact angle between an oil droplet and substrate in bath (surfactant solution).	8
2.4 Roll-up mechanism shows the complete removal of oil droplets from the substrate by hydraulic currents when $\theta > 90^\circ$ (Rosen, 2004).	8
2.5 Repulsion force of surfactant head groups.	9
2.6 Emulsification mechanism shows partial removal of oil droplets from substrate $\theta < 90^\circ$ (Rosen, 2004).	10
2.7 Solubilization.	11
2.8 Emulsification.	11
3.1 Schematic experiment of microemulsion formation.	19
4.1 Interfacial tension (IFT) of motor oil and various MES concentration solution.	24
4.2 Interfacial tension as a function of salinity at 2 % MES concentration.	25
4.3 Interfacial tension as a function of AE ethylene oxide (EO) groups and concentration.	26
4.4 Interfacial tension as a function of AE ethylene oxide (EO) groups at constant 5 %wt/v AE concentration.	27
4.5 Interfacial tension of mixed surfactant system as a function of AE and MES weight ratio at constant 0.3 % active concentration.	28

FIGURE	PAGE
4.6 Interfacial tension of the mixed system as a function of salinity.	29
4.7 Interfacial tension as a function of active surfactant concentration.	30
4.8 The correlation between interfacial tension (IFT), detergency (%), and oil removal (%) of motor oil in pure MES system.	31
4.9 The correlation between interfacial tension (IFT), detergency (%), and oil removal (%) of motor oil in AE single system.	32
4.10 The correlation between interfacial tension (IFT) and %detergency of mixed system.	33
4.11 Oil removal of the selected formulation and commercial detergent product as a function of active surfactant concentration.	34
4.12 Color measurement values (<i>L</i> -values) of fabrics soiled with used motor oil.	35
4.13 The percentage detergency comparison of three types of fabrics.	36
4.14 The percentage oil removal comparison of three types of fabrics.	36
4.15 The oil redeposition on fabric as a function of MES	37
4.16 redeposition on fabric as a function of AE(EO3) concentration.	38
4.17 The oil redeposition on fabrics as a function of mixed surfactant ratios.	39
4.18 The residual surfactant on fabrics as a function of mixed surfactant ratios.	40
4.19 The residual AE3 on fabrics in each step of washing.	41
4.20 The residual MES on fabrics in each step of washing.	41

ABBREVIATIONS

MES	Methyl ester sulfonate
AE	Alcohol ethoxylate
EO	Ethylene oxide
LAS	Linear alkylbenzene sulfonate
Alfotera 145-3PO	Branched alcohol propoxylate sulphate sodium salt with 14-15 carbons and 3 propylene oxides
HLB	Hydrophilic-lipophilic balance
IFT	Interfacial tension (mN/m)
O/W	Oil-in-water microemulsion
W/O	Water-in-oil microemulsion
PIT	Phase inversion temperature

LIST OF SYMBOLS

θ	Contact angle (degree)
ρ	Density (g/mL)
d	Diameter (mm)
γ_{OB}	Interfacial tension at the liquid soil-bath interface (mN/m)
γ_{OS}	Interfacial tension at the liquid soil-substrate interface (mN/m)
γ_{SB}	Interfacial tension at the substrate-bath interface (mN/m)