# FOAMING PROPERTIES OF ANIONIC SURFACTANT IN THE PRESENCE OF CALCIUM SOAP PRECIPITATES

Ms. Jaruwan Muenthongchin

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

2001

ISBN 974-13-0700-4

**Thesis Title** 

: Foaming Properties of Anionic Surfactant in the Presence

of Calcium Soap Precipitates

By

: Ms. Jaruwan Muenthongchin

**Program** 

: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Prof. John F. Scamehorn

Asst. Prof. Nantaya Yanumet

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

K. Bunyalint. College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:** 

(Prof. John F. Scamehorn)

(Asst. Prof. Nantaya Yanumet)

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

#### **ABSTRACT**

4271004063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Jaruwan Muenthongchin: Foaming Properties of Anionic

Surfactant in the Presence of Calcium Soap Precipitates.

Thesis advisors: Prof. John F. Scamehorn and Asst. Prof.

Nantaya Yanumet, 65 pp ISBN 974-13-0700-4

Keywords : Foam/ Anionic surfactant/ Calcium soap precipitate

Calcium soaps are believed to act as an antifoamer for other surfactants. They were the first compounds to be used as the antifoamer in low foaming detergent products. However, despite the importance of calcium soaps, there have not been many studies on the antifoaming behaviors and the mechanism by which calcium soaps reduce foam is still unclear. In previous work, calcium soaps with alkyl chain C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> were found to give an antifoaming effect on SDS solution only at the concentration below CMC and only when calcium soaps are present in the form of insoluble precipitates. In this work, the effect of calcium soaps with alkyl chain  $C_{12}$ - $C_{22}$  on the foamability and foam stability of SDS solution was studied and the contact angles of SDS solution on the calcium soap surfaces were measured to verify the antifoaming mechanism for this system. The results of foam stability of SDS solution were in agreement with the results of contact angle measurement. Only calcium soap with alkyl chain  $C_{22}$  which has a contact angle > 90° gives the antifoaming effect on SDS solution and the bridging-dewetting antifoaming mechanism is proposed for this system.

## บทคัดย่อ

จารุวรรณ เหมือนทองจีน : การเกิดฟองของสารลดแรงตึงผิวประจุลบที่มีเกลือ แกลเซียมของกรดไขมัน (Foaming Properties of Anionic Surfactant in the Presence of Calcium Soap Precipitates) อ. ที่ปรึกษา : ศ.คร.จอห์น เอฟ สเคมีฮอร์น และ ผศ.คร.นันทยา ยานุเมศ 65 หน้า ISBN 974-13-0700-4

เกลือแคลเซียมของกรคไขมันเป็นสารประกอบชนิคแรกที่เชื่อว่าทำหน้าที่ลคฟองในผลิต ภัณฑ์ผงซักฟอก ถึงแม้ว่าสารคังกล่าวจะมีความสำคัญ ปัจจุบันความรู้และความเข้าใจในพฤติกรรม และกลไกการลดของโฟมก็ยังไม่ชัดเจน จากผลงานก่อนหน้านี้พบว่า เกลือแคลเซียมของกรคไข มันอิ่มตัวที่ประกอบค้วยการ์บอนอะตอม 8-18 ตัว มีผลในการลคฟองของสารละลายโซเคียมโคเค ซิลซัลเฟตซึ่งเป็นสารลคแรงตึงผิวประจุลบที่ความเข้มข้นต่ำกว่าซีเอ็มซีเท่านั้น และเมื่อมีตะกอน ของเกลือแคลเซียมเหลืออยู่ในสารละลาย

สำหรับงานวิจัยนี้ ได้มีการศึกษาผลของเกลือแคลเซียมของกรดไขมันอิ่มตัวที่ประกอบ ค้วยการ์บอนอะตอม 12-22 ตัว ต่อความสูงเริ่มด้นและเสถียรภาพของฟองของสารละลายโซเคียม โคเคซิลซัลเฟต และนอกจากนี้มุมสัมผัสของสารละลายโซเคียมโคเคซิลซัลเฟตบนพื้นผิวของเกลือ แคลเซียมก็ได้มีการศึกษาในงานวิจัยนี้ค้วยเพื่อพิสูจน์กลไกการลดของโฟม จากผลการทคลองพบ ว่ามีความสอดคล้องกันระหว่างผลของการวัดมุมสัมผัสและการทคสอบคุณสมบัติของฟอง เกลือ แคลเซียมของกรดไขมันที่ประกอบค้วยอะตอมคาร์บอน 22 ตัว ที่มีมุมสัมผัสมากกว่า 90° เท่านั้นที่ ทำหน้าที่ในการลดฟอง และผลการทคลองยังเป็นการยืนยันว่าตะกอนของเกลือแคลเซียมของกรด ใขมันอิ่มตัวดังกล่าวสามารถลดฟองของสารละลายโซเคียมโคเคซิลซัลเฟตโดยกลไกบริจจิ้ง-ดีเวต ตึ้ง

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

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

First of all, the author is deeply indebted to Professor John F. Scamehorn and Asst.Prof. Nantaya Yanumet, her thesis advisors, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of her work.

The author would like to thank Assoc.Prof. Chintana Saiwan for her kind advice and for being on the thesis committee.

Special thanks to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their friendly help, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. The author had the most enjoyable time working with them all. The author is also greatly indebted to her parents and her family for their support, love, and understanding.

## 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	3
	2.1 Surfactant	3
	2.2 Foam	4
	2.3 The Drainage and Thinning of Foams	5
	2.4 Foaming Properties	7
	2.5 Antifoaming	8
	2.6 Antifoaming Mechanism	9
	2.7 Measurement of the Contact Angle	12
	2.8 Precipitate Phase Boundaries	13
III	EXPERIMENTAL	16
	3.1 Materials	16
	3.2 Experimental Equipment	17
	3.2.1 Ross-Miles Method Equipment	17

CHAPTER		PAGE
	3.3 Experimental Methods	19
	3.3.1 Preparation of Calcium Soap Precipitate	19
	3.3.2 Contact Angle Measurement	20
	3.3.3 Foam measurement by Ross-Miles Method	21
IV	RESULTS AND DISCUSSION	23
	4.1 Contact Angle Measurement	23
	4.2 Foaming Properties of SDS Solution in the Presence	
	of Calcium Soap	24
	4.3 The Effect of Particle Size of Calcium Soap on the	
	Foaming Properties of SDS Solution	26
	4.4 The Effect of Concentration of Calcium Soap on the	
	Foaming Properties of SDS Solution	28
	4.5 The Effect Hardness Tolerance on the Foaming	
	Properties of SDS Solution in the Presence of	
	Calcium Soaps	29
	4.6 The Effect of NaHCO <sub>3</sub> on the Foaming Properties of	
	SDS Solution in the Presence of Calcium Soaps	33
V	CONCLUSIONS	36
	REFERENCES	37
	APPENDICES	40
	CURRICULUM VITAE	65

# LIST OF TABLES

TABLE	
4.1 The number of carbon atom per molecule of calcium soap	22
A-1 The contact angle of SDS solution of varying concentration	
on calcium soap surface	40
B-1 The change in foam height with time using the Ross-Miles	
foam test	41
C-1 The change in foam height with time of sodium dodecyl	
sulfate solution in the presence of calcium soap which has	
the particle size in the range of $< 212 \mu m$	44
C-2 The change in foam height with time of sodium dodecyl	
sulfate solution in the presence of calcium soap which has	
the particle size in the range of 212-425 $\mu m$	46
D-1 The change in foam height with time of SDS solution in the	
presence of varying concentration of CaC <sub>14</sub> and CaC <sub>22</sub>	49
E-1 The effect of hardness tolerance on the foaming properties of	
pure SDS solution	52
E-2 The effect of hardness tolerance on the foaming properties of	
SDS solution in the presence of CaC <sub>14</sub>	54
E-3 The effect of hardness tolerance on the foaming properties of	
SDS solution in the presence of CaC <sub>22</sub>	56
F-1 The effect of NaHCO <sub>3</sub> on the foaming properties of SDS in the	
presence of CaC <sub>14</sub>	59
F-2 The effect of NaHCO <sub>3</sub> on the foaming properties of SDS in the	
presence of CaC <sub>22</sub>	62

## LIST OF FIGURES

IGUI	URE P	
2.1	Foam structure of a surfactant solution in a cylindrical vessel	
	generated by shaking method	4
2.2	Plateau border at point of meeting of three bubbles	5
2.3	An increase in surface viscosity can be achieved by the presence	e
	of a high packing density of certain types of surfactant species	
	which can cause strong cohesive interactions	6
2.4	Replacement-destabilization antifoaming mechanism	9
2.5	Bridging-dewetting antifoaming mechanism	10
2.6	Micelle-monomer-precipitate equilibrium diagram for sodium	
	dodecyl sulfate (SDS) in the presence of calcium ions	15
2.7	Precipitation phase boundaries (hardness tolerance) for SDS	15
3.1	The Ross-Miles pipette	18
3.2	The Ross-Miles receiver	18
3.3	Schematic of equipment for Ross-Miles foam test	19
3.4	The contact angle of water on the calcium soap C <sub>12</sub> pellet	20
4.1	The contact angle of SDS solution on varying concentration on	
	calcium soap surface	24
4.2	The change in foam height with time using the Ross-Miles foar	n
	Test	25
4.3	The change in foam height with time of sodium dodecyl	
	sulfate solution in the presence of calcium soap which has the	
	particle size in the range of < 212 μm	27

FIGURE		PAGE
4.4	The change in foam height with time of sodium dodecyl	
	sulfate solution in the presence of calcium soap which has the	
	particle size in the range of 212-425 μm	27
4.5	The change in foam height with time of SDS solution in the	
	presence of varying concentration of CaC <sub>14</sub>	28
4.6	The change in foam height with time of SDS solution in the	
	presence of varying concentration of CaC <sub>22</sub>	29
4.7	The effect of hardness tolerance on the foaming properties of	
	pure SDS solution	31
4.8	The effect of hardness tolerance on the foaming properties of	
	SDS solution in the presence of CaC <sub>14</sub>	32
4.9	The effect of hardness tolerance on the foaming properties of	
	SDS solution in the presence of CaC <sub>22</sub>	33
4.10	The effect of NaHCO <sub>3</sub> on the foaming properties of SDS	
	solution in the presence of CaC <sub>14</sub>	34
4.11	The effect of NaHCO <sub>3</sub> on the foaming properties of SDS	
	solution in the presence of CaC <sub>22</sub>	35