SURFACTANT AQUEOUS-BASED FOR VEGETABLE OIL EXTRACTION USING MICROEMULSION SYSTEM

Miss Apasee Naksuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management
(Interdisciplinary Program)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2006
Copyright of Chulalongkorn University

การใช้ระบบไมโครอีมัลชันในสารละลายลดแรงตึงผิวเพื่อการสกัดน้ำมันพืช

นางสาว อาภาสี นาคสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

492232

Thesis Title	SURFACTANT AQUEOUS-BASED FOR VEGETABLE OIL EXTRACTION USING MICROEMULSION SYSTEM
By	Miss Apasee Naksuk
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Chantra Tongcumpou, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor David A. Sabatini, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Professor David A. Sabatini, Ph.D.)

..... Member
(Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Alisa Vangnai, Ph.D)

อาภาสี นาคสุข : การใช้ระบบไมโครอีมัลชันในสารละลายลดแรงตึงผิวเพื่อการสกัดน้ำมันพืช. (SURFACTANT AQUEOUS-BASED FOR VEGAETABLE OIL EXTRACTION USING MICROEMULSION SYSTEM) อ.ที่ปรึกษา : ดร. จันทรา ทองคำเภา, อ.ที่ปรึกษาร่วม : PROF. DAVID A. SABATINI, Ph.D., 102 หน้า.

กระบวนการสกัดน้ำมันพืชจากเมล็ดพืชน้ำมันเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการผลิตน้ำมันพืชเพื่อให้ได้รับประสิทธิภาพสูงสุด กระบวนการสกัดน้ำมันพืชที่ใช้โดยทั่วไปจะใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลาย แต่เนื่องจากเฮกเซนจัดเป็นสารอันตรายที่มักเกิดการรั่วไหลสู่บรรยากาศในระหว่างกระบวนการสกัดและก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นวัตถุประสงค์หลักของการศึกษานี้มีจุดมุ่งหมายที่จะหาวิธีการสกัดน้ำมันพืชที่เป็นเทคโนโลยีสะอาด ไม่ปลดปล่อยมลพิษออกสู่สิ่งแวดล้อม โดยการนำสารละลายลดแรงตึงผิวในระบบไมโครอีมัลชันมาใช้เป็นสารละลายเพื่อการสกัด ระบบไมโครอีมัลชันสามารถลดแรงตึงผิวระหว่างผิวของเมล็ดพืช และน้ำมัน ดังนั้นน้ำมันพืชจึงสามารถสกัดออกมาจากเมล็ดพืชได้ เนื่องจากมีการลดแรงตึงผิวที่พื้นผิวของเมล็ดพืช อย่างไรก็ตามคุณสมบัติการละลายของน้ำมันในไมเซลมักเกิดขึ้นร่วมด้วยในระบบที่มีแรงตึงผิวที่ต่ำ ดังนั้น การศึกษาเลือกระบบที่เหมาะสมสำหรับการสกัดจึงเป็นขั้นตอนแรกของการศึกษา โดยระบบที่เหมาะสมต้องเป็นระบบที่ลดแรงตึงผิวดีพร้อมทั้งควรลดการละลายของน้ำมันในไมเซลอีกด้วย เมื่อได้ระบบที่เหมาะสมจากการศึกษาในขั้นตอนแรกแล้ว ระบบที่เหมาะสมจะถูกนำมาใช้สำหรับการสกัดน้ำมันออกจากเมล็ดพืช เมล็ดถั่วเหลืองและเมล็ดปาล์มเนื้อในเป็นเมล็ดพืชน้ำมันที่ใช้ในการศึกษาในครั้งนี้ สำหรับน้ำมันถั่วเหลืองในการศึกษาครั้งนี้จะเน้นในส่วนคุณภาพของน้ำมันที่สกัดได้จากระบบที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษาของคณะผู้วิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งผลการศึกษาพบว่ามีสารละลายลดแรงตึงผิวละลายอยู่ในปริมาณที่น้อยมากในน้ำมันที่สกัดได้ อีกทั้งการละลายของโปรตีนจากเมล็ดพืชเข้าสู่ชั้นสารละลายลดแรงตึงผิวระหว่างสกัดอยู่ในระดับต่ำเช่นกัน สำหรับน้ำมันปาล์มจากเนื้อในเมล็ด ผลการทดลองพบว่า ระบบสารละลายลดแรงตึงผิวผสมทั้ง 2 ระบบระหว่าง 3 % คอมเพอแลนด์ เคดี และ 0.1% อัลโฟเทอรา145-5 พีโอ และ ผสมระหว่าง 3% คอมเพอแลนด์ เคดี และ 0.1% อัลโพเทอรา5-8พีโอ สามารถลดค่าแรงตึงผิวถึงระดับที่ต่ำมาก ในช่วง 10^{-1}-10^{-2} mN/m และได้นำมาใช้ในการสกัดทั้งสองระบบ ทั้งนี้พบว่าระบบการสกัดที่เหมาะสมซึ่งให้ประสิทธิภาพการสกัดสูงกว่า 85% สำหรับน้ำมันปาล์มจากเนื้อในเมล็ด คือ ใช้ขนาด 0.212-0.425 มิลลิเมตร, 1 กรัมของเมล็ดปาล์ม และ ที่เวลาสกัด 30 นาที ซึ่งสามารถได้ประสิทธิภาพการสกัดเกือบเท่าเฮกเซนในระบบการสกัด ในการเปรียบเทียบคุณภาพของน้ำมันด้วยเทคนิคนี้กับวิธีการสกัดด้วยวิธีการสกัดโดยเฮกเซน พิจารณาจาก ปริมาณน้ำที่หลงเหลืออยู่, องค์ประกอบของกรดไขมัน และ ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่หลงเหลืออยู่ในน้ำมันที่สกัดได้ ซึ่งพบว่า คุณภาพของน้ำมันดีเทียบเท่าหรือดีกว่าวิธีการสกัดโดยใช้เฮกเซน กล่าวโดยสรุปได้ว่าวิธีการสกัดโดยการใช้สารลดแรงตึงผิวที่นำเสนอจากการศึกษาในครั้งนี้จะเป็นทางเลือกที่ดีสำหรับอุตสาหกรรมน้ำมันพืชในอนาคต

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....อาภาสี นาคสุข.....

ปีการศึกษา 2549 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4889539620 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: MICROEMULSIONS/ VEGETABLE OIL / EXTRACTION

APASEE NAKSUK : SURFACTANT AQUEOUS-BASED FOR VEGETABLE OIL EXTRACTION USING MICROEMULSION SYSTEM. THESIS ADVISOR : CHANTRA TONGCUMPOU, Ph.D., THESIS COADVISOR : PROF. DAVID A. SABATINI, Ph.D., 102 pp.

Vegetable oil extraction is a crucial process for achieving high yield of oil from vegetable seeds. The conventional practice for the vegetable oil extraction is using hexane as solvent. The impact of this method is a leak of hexane which is considered a hazardous air pollutant (HAPs) to the atmosphere. So, the main objective of this study aimed to find the cleaner process for vegetable oil extraction process by introducing the surfactant aqueous-based using microemulsion system as extraction solution. Microemulsion system is able to reduce interfacial tension (IFT) between oil seed solid surface and the liquid oil. Hence, the vegetable oil can be extracted from their seeds due to the reducing IFT at the oil seed surface. However, high solubilization of oil in micelles often occurred with low IFT. Thus, to design a microemulsion system for oil extraction, one needs to minimize IFT as well as to minimize solubilization. To obtain this target, an investigation on a microemulsion system has been carried out. Then, the selected system will be used for extraction study. Soybean and palm kernel oil seeds were selected for this study. However, for soybean oil, this work emphasized only on oil quality study of the extracted oil obtained from the condition recommended from the previous study. It found that the soybean oil extracted from this work contains very low surfactant and very low concentration of protein loss from seed meal to the aqueous solution. For palm kernel oil, the phase study showed that the mix surfactant systems of 3% Comperlan KD and 0.1% Alfoterra145-5PO and of 3% Comperlan KD and 0.1% Alfoterra5-8PO achieved the ultra low IFT in the range of 10^{-1} - 10^{-2} mN/m. The optimum condition which achieved the extraction efficiency higher than 85% for palm kernel oil was at grain size 0.212-0.425 millimeter, 1 g of palm kernel load and 30 minutes contact time. The extraction efficiency of our surfactant aqueous-based system is almost as good as the one from hexane in conventional extraction process. In comparison for the quality of extracted oil, the oil from our technique is almost the same quality or even better than the hexane extraction in term of water content in oil phase, fatty acid composition of extracted oil and surfactant partitioning into oil phase. In conclusion, surfactant aqueous-based system can be considered as a promising alternative approach for oil extraction industry in the future.

Field of study Environmental Management Student's signature.....
Academic year 2006 Advisor's signature.....
Co-advisor's signature.....

ACKNOWLDGEMENTS

During the time of my thesis work, there are so many people who cooperate, support and encourage me to carry on this study. This thesis has been made possible because of these people.

Firstly, I do wish to express my graceful appreciation to Dr. Chantra Tongcumpou who is my thesis advisor and Professor Dr. David A. Sabatini who is my thesis co-advisor for their helpful to provide information, recommend and encourage me throughout my research work. Especially, thank you so much for my advisors who give me the inspiration and take care of me all the time and also Dr.Tawan Limpiyakorn who give me a lot of valuable recommendations.

Moreover, I would like to express my appreciation and sincere gratitude to Dr. Mansakorn Rachakornkij who is the chairman of the committee, Dr. Punjaporn Weschayanwiwat and Assistant Professor Dr. Alisa Vangnai who are committees for their suggestions and recommendations throughout my research work.

This thesis has been made possible thanks to the full scholarship, funding and supporting facilities of the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) and funding from the Graduate School for conducting the research.

I would like to specially thank to Miss Ramnaree Netvichian, Miss Chantana Intim and all staffs at NRC-EHWM program especially Miss Walanya Kongsang for their help to facilitate my work.

In addition, I would like to express my sincere gratitude to Lam Soong (Thailand) Public Company Limited which donate me the palm kernel oil and palm kernel for my laboratory work. I also would like to thank Miss Wikanya Thirawut for her graceful help to contact the company.

Many thanks go to friends at KMITL and NRC-EHWM for a lot of inspiration and having faith in my abilities to complete this work. Specially thanks to Suwat, Pattaraporn, Settha, Kanthima, Chodchanok, Jindaporn, Korrakod, Patcharat and Rachot who had listened to me all the times when I was in trouble.

Last but definitely not least, I would like to express my deep appreciation to my family for their warmest love and stand by me along the way of my thesis journey.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (IN THAI).....iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....v
ACKNOWLEDGEMENT.....vi
CONTENTS.....vii
LIST OF TABLES.....x
LIST OF FIGURES.....xi
ABBREVIATIONS.....xiii

CHAPTER I Introduction.....1
1.1 Motivation.....1
1.2 Objectives.....4
1.3 Hypotheses.....5
1.4 Scopes of Study.....5

CHAPTER II Theoretical Backgrounds.....6
2.1 Vegetable oil.....6
2.1.1 Soybean oil.....7
2.1.2 Palm oil.....8
2.1.3 Vegetable oil extraction process.....10
2.1.3.1 Soybean oil extraction.....10
2.1.3.2 Palm kernel oil extraction.....12
2.2 Hexane.....15
2.3 Surfactant.....17
2.4 Microemulsions.....18
2.4.1 Types of Microemulsions.....19
2.4.2 Microemulsion properties.....21

CHAPTER III Methodology.....26
3.1 Materials.....26
3.2 Methodology.....27

Page

3.2.1 Microemulsions formation and phase study.....29
3.2.2 Interfacial Tension in batch study.....30
3.2.3 Vegetable oil extraction..... 31
3.2.3.1 Hexane extraction 31
3.2.3.2 Surfactant aqueous based extraction..... 32
3.2.4 Oil quality.....33
3.2.5 Analytical method.....33

CHAPTER IV Results and Discussion.....35
4.1 Phase behavior study.....35
4.1.1 Investigation microemulsion system.....35
4.1.2 Interfacial tension surfactant and vegetable oil.....37
4.2 Vegetable oil extraction.....41
4.2.1 Palm kernel oil extraction by selected surfactant difference salinity scan.....41
4.2.2 Palm kernel oil extraction at various contact time with salinity scan.....45
4.2.3 Palm kernel oil extraction efficiency at various palm kernel load.....48
4.2.4 Palm kernel oil extraction by using hexane.....49
4.3 Oil quality.....50
4.4 Re-use of aqueous surfactant solution for new grinded seed extraction.....54

CHAPTER V Conclusions.....56
5.1 Conclusions.....56
5.2 Recommendations.....57

REFERENCES.....58

Page

APPENDICES..... 63

Appendix A Experimental data for phase behavior study..... 64

Appendix B Experimental data for vegetable oil extraction study.... 70

Appendix C Experimental data for extracted oil quality study..... 87

Appendix D Re-Use surfactant study..... 101

BIOGRAPHY..... 102

LIST OF TABLES

Table **Page**

2.1 World consumption of vegetable oil.....6

2.2 Composition of fatty acid in soybean oil, palm oil and palm kernel oil.....8

2.3 Physical properties of hexane..... 16

3.1 Properties and selected characterization of surfactant.....26

3.2 Surfactant system for phase behavior study.....30

4.1 Interfacial tensions of the systems of mixed surfactant of 3% Comperlan KD and Alfoterra 5PO and 8PO at different concentrations..... 38

4.2 The parameters indicate soybean oil quality by using surfactant aqueous-based method. (0.1% Alfoterra145-5PO and 3% Comperlan KD at various NaCl concentration that extraction efficiency above 70%).....52

4.3 Comparison of the parameters indicate extracted palm kernel oil quality by hexane extraction and surfactant aqueous- based methods.....53

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

2.1 Compositions of palm oil.....9

2.2 Process of soybean oil extraction 11

2.3 Structure of hexane.....15

2.4 Molecule of surfactant.....17

2.5 Normal micelle and Reverse micelle.....17

2.6 Winsor phase diagram.....20

3.1 Flow chart for the step of the study on microemulsion and phase behavior.....28

3.2 Flow chart for the step of the study on oil extraction and its quality.....29

3.3 Experimental procedure of microemulsion formation.....31

3.4 Spinning drop tensiometer.....31

3.5 Apparatus set up for hexane extraction.....32

4.1 Logarithm scale plot between interfacial tension and the mix surfactant system at 0.1%, 0.2% and 0.3% Alfoterra 145-5PO respectively and 3% Comperlan KD with palm kernel oil at different NaCl concentration.....39

4.2 Logarithm scale plot between interfacial tension and the mix surfactant system at 0.1%, 0.2% and 0.3% Alfoterra 5-8PO respectively and 3% Comperlan KD with palm kernel oil at different NaCl concentration.....39

4.3 Relationship between efficiency of palm kernel oil extraction (%) and grain size at difference salinity by using mixed 0.1% Afoterra 145-5PO and 3% Comperlan KD.....42

4.4 Relationship between efficiency of palm kernel oil extraction (%) and grain size at difference salinity by using mixed 0.1% Alfoterra 5-8PO and 3% Comperlan KD.....43

Figure **Page**

4.5 Relationship between IFT value and efficiency extraction of the aqueous surfactant system A (3% Comperlan KD and 0.1% Alfoterra 145-5PO) and system B (3% Comperlan KD and 30.1% Alfoterra 5-8PO) with palm kernel oil at various salinities.....44

4.6 Palm kernel oil extraction efficiency (%) at different contact time by using mixed 0.1% Alfoterra 145-5PO and 3% Comperlan KD (System A); A-1 for the system at low salinity range, A-2. for the system at medium salinity range, A-3 for the system at high salinity range.....46

4.7 Palm kernel oil extraction efficiency (%) at different contact time by using mixed 0.1% Alfoterra 5-8PO and 3% Comperlan KD (System B; B1 for the system at low salinity range, B2. for the system at medium salinity range, B3 for the system at high salinity range.....47

4.8 Palm kernel oil extraction efficiency (%) using aqueous surfactant systems; and 3% Comperlan KD and Alfoterra 145-5PO (System A) and 3% ComperlanKD and Alfoterra5-8PO (System B) at different load of oil seeds. 48

4.9 Comparison extraction efficiency for palm kernel oil between conventional extraction method and surfactant aqueous based method; System A is the system of mixed 0.1% Alfoterra 145-5PO and 3% Comperlan KD at 10% NaCl and System B is the system of mixed 0.1% alfoterra5-8PO and 3% Comperlan KD at 10% NaCl 50

4.10 Comparison of the extraction efficiency between first batch extraction by the systems with 2 surfactant systems A and system B at 10% NaCl and the re-use surfactant solution for the second batch.....54

ABBREVIATIONS

CMC	=	Critical micelle concentration
cm^3	=	Cubic Centimeter
EATPP	=	Enzyme Assisted Three Phase Partitioning
g	=	Gram
g/L	=	Gram Per Liter
HAP	=	Hazardous Air Pollutant
HLB	=	Hydrophile-lipophile balance
IDLH	=	Immediately Dangerous to Life or Health
IFT	=	Interfacial tension (mN/m)
M	=	Middle phase microemulsion
mg/m^3	=	Miligram Per Cubic Meter
mL	=	Milliliter
NESHAP	=	National Emission standards for Hazardous Air Pollutant
NIOSH	=	The National Institute for Occupational Safety and Health
O	=	Excess oil phase
O_m	=	Water in oil microemulsion
OSHA	=	Occupational Safety and Health Administration
PEL	=	Permissible exposure limits
PIT	=	Phase Inversion Temperature
ppm	=	Part Per Million
REL	=	Recommended Exposure Limit
SDS	=	Sodium Dodecyl Sulfate
TLV	=	Threshold Limit Value
TWA	=	Time Weighted Average
US	=	The United States
USDA	=	The United States Department of Agriculture
USEPA	=	United State Environmental Protection Agency
W_m	=	Oil in water microemulsion
% wt	=	Percent by weight