

**DETERGENCY OF OILY SOIL REMOVAL UNDER MICROEMULSION  
CONDITIONS USING METHYL ESTER SULFONATE**

Apisol Preechasil

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  
2009 ( ๕๒ )

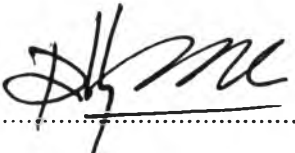
522070

I25163838


**Thesis Title:** Detergency of Oily Soil Removal Under Microemulsion  
Conditions Using Methyl Ester Sulfonate  
**By:** Mr. Apisol Preechasil  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej  
Prof. John F. Scamehorn

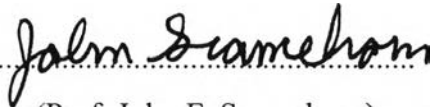
---

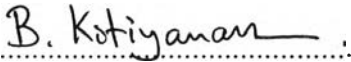
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

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

**Thesis Committee:**

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

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

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

  
.....  
(Dr. Veerapat Tantayakom)

## บทคัดย่อ

อภิสิทธิ์ ปรีชาศิลป์ : การกำจัดคราบน้ำมันภายใต้สภาวะไมโครอิมัลชันโดยการใช้เมทิล เอสเทอร์ ซัลโฟเนท ในการทำความสะอาด (Detergency of Oily Soil Removal Under Microemulsion Conditions Using Methyl Ester Sulfonate) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช ศ.ดร. จอห์น เอฟ สกามีฮอร์น 92 หน้า

ลิเนียร์ อัลคิลเบนซีน ซัลโฟเนท ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักในผงซักฟอกตามท้องตลาด ได้ถูกใช้กันอย่างกว้างขวางในการทำความสะอาดตามบ้านเรือน อย่างไรก็ตาม ลิเนียร์ อัลคิลเบนซีน ซัลโฟเนท เป็นสาเหตุทำให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำ (เนื่องจากโครงสร้างวงแหวนเบนซีน) และ ปัญหาการที่ไม่สามารถกำจัดคราบสกปรกได้หมด (โดยเฉพาะ คราบน้ำมัน) เพื่อแก้ไขปัญหานี้ เมทิล เอสเทอร์ ซัลโฟเนท ซึ่งผลิตมาจากกระบวนการซัลโฟเนชันของเมทิล เอสเทอร์ (ไบโอดีเซลซึ่งได้มาจากน้ำมันปาล์ม) ถูกพิจารณาให้เป็นหนึ่งในสารลดแรงตึงผิวเพื่อแทนที่ลิเนียร์ อัลคิลเบนซีน ซัลโฟเนท เนื่องจาก ความสามารถในการย่อยสลายได้เองทางชีวภาพ, คุณสมบัติ และประสิทธิภาพที่ดีกว่า ดังนั้นวัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้ คือ ศึกษาคุณสมบัติและประสิทธิภาพบางอย่างของเมทิล เอสเทอร์ ซัลโฟเนท ซึ่งประกอบด้วย ค่าความตึงผิว, ค่าความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์, ความสามารถในการละลาย, การเกิดฟองและประสิทธิภาพในการทำ ความสะอาด จากผลการทดลองพบว่า ค่าความเข้มข้นวิกฤตไมเซลล์ของเมทิล เอสเทอร์ ซัลโฟเนท น้อยกว่า ของลิเนียร์ อัลคิลเบนซีน ซัลโฟเนทถึง 8 เท่า มากกว่านั้น คุณสมบัติทางด้านการเกิดฟองของเมทิล เอสเทอร์ ซัลโฟเนท สามารถเปรียบเทียบได้กับของลิเนียร์ อัลคิลเบนซีน ซัลโฟเนท ส่วนผลทางด้านในการทำ ความสะอาด เมทิล เอสเทอร์ ซัลโฟเนท ภายใต้สภาวะไมโครอิมัลชันแสดง ประสิทธิภาพในการกำจัดคราบน้ำมันได้ดีกว่าลิเนียร์ อัลคิลเบนซีน ซัลโฟเนท เพื่อเพิ่ม ประสิทธิภาพในการกำจัดคราบน้ำมันนี้ อัลกอฮอล์ เอธอกซิลเลทได้ถูกผสมเข้ากับเมทิล เอสเทอร์ ซัลโฟเนท ในระบบผสมนี้ การกำจัดคราบน้ำมันได้สูงสุดถูกพบที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์ของสารลดแรง ตึงผิวทั้งหมด

## ABSTRACT

5071003063: Petrochemical Technology Program  
Apisol Preechasil: Detergency of Oily Soil Removal Under  
Microemulsion Conditions Using Methyl Ester Sulfonate  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. John F.  
Scamehorn 92 pp.  
Keywords: Microemulsion/ Detergency/ Methyl Ester Sulfonate

Linear alkylbenzene sulfonate (LAS), the main component in commercial detergents, has been widely used in household washing formulations. However, it causes several problems, such as water pollution (due to its benzene ring structure), and incomplete soil removal (especially oily soil). To solve these problems, methyl ester sulfonate (MES), which is produced from the sulfonation of methyl ester, a biodiesel obtained from palm oil, is considered to be one candidate to replace LAS because of its biodegradability, and better properties and performance. The main objective of this research was to study some basic properties and the performance of MES, including surface tension, critical micelle concentration (CMC), solubility, foaming, and detergency performance. The experimental results show that the CMC of MES is approximately less than 8 times that of LAS. Furthermore, the foaming property of MES was also comparable to that of LAS. From the detergency results, MES, under microemulsion conditions, provided higher efficiency in oily soil removal than LAS. To enhance the oily soil removal efficiency, an alcohol ethoxylate (AE) was mixed with MES. In the mixed surfactant system, maximum oil removal was obtained at 0.5 %w/v total surfactant concentration.

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xi
Abbreviations	xiii
List of Symbols	xiv
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Microemulsion	3
2.1.1 Types of Microemulsion	3
2.2 Phase Behavior and Microemulsion Formation	4
2.3 Mechanism of Oily Soil Removal	6
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	9
2.4 Application of Microemulsion for Detergency	10
2.5 Factors Affecting Oily Soil Detergency	11
2.5.1 Surfactant System	11
2.5.2 Nature of Oil	13
2.5.3 Salt	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.5.4 Substrate	14
2.5.5 Other Factors	15
2.6 Methyl Ester Sulfonate (MES)	16
2.6.1 MES Production Process	16
2.6.2 MES Performance	18
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>19</b>
3.1 Materials	19
3.1.1 Surfactant	19
3.1.2 Oil	20
3.1.3 Dyed Oil	20
3.1.4 Fabric	20
3.1.5 Electrolyte	20
3.1.6 Commercial Detergent	20
3.1.7 Other Chemicals	20
3.2 Experimental Procedures	21
3.2.1 Basic Property Studies	21
3.2.1.1 Surface tension and Critical Micelle Concentration (CMC)	21
3.2.1.2 Solubility	21
3.2.1.3 Foaming Power	21
3.2.2 Phase Behavior and Microemulsion Formation	22
3.2.3 Detergency Experiments	22
3.2.3.1 Fabric Preparation	22
3.2.3.2 Soiling Procedure	23
3.2.3.3 Laundry Procedure	23
3.2.3.4 Detergency Measurement	23
3.2.3.5 Oil Removal Measurement	24
3.2.3.6 Residual Surfactant Adsorption on Fabric Determination	24





	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	54
<b>Appendix A</b> Experimental data of microemulsion formation	54
<b>Appendix B</b> Experimental data of Detergency Experiment	62
<b>Appendix C</b> Experimental data of Residual Surfactant Adsorption on Fabric after Rinsing Determination	88
<b>CURRICULUM VITAE</b>	92

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Properties of used surfactant in this work	19
4.1	The detergency performance of oily soil removal comparison table, Chantra T. (2003), Parichat K. (2004), Pantipa R. (2005), Thitima R. (2006), and Apisol P. (2009).	46
4.2	Comparison of the amount of residual surfactant on the fabric after last rinsing at different type of surfactants	49

## 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	6
2.3 The contact angle between an oil droplet and substrate in bath (surfactant solution)	7
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	8
2.6 Emulsification mechanism shows partial removal of oil droplets from substrate $\theta < 90^\circ$ (Rosen, 2004)	9
2.7 Solubilization	10
2.8 Emulsification	10
2.9 MES production process	17
3.1 Schematic experiment of microemulsion formation	22
3.2 Schematic mass balance for calculation of residual surfactant adsorption	25
4.1 Surface tension and critical micelle concentration (CMC) of methyl ester sulfonate (MES), Alfotera and LAS	27
4.2 Solubility of different surfactants at room temperature	30
4.3 Foam ability and foam stability of methyl ester sulfonate (MES), Alfotera and LAS in 800 ppm surfactant concentration at temperature $30^\circ\text{C}$	32
4.4 Interfacial tension (IFT) of palm oil and various MES concentration solution	34

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.5 Interfacial tension as a function of salinity at 5% MES concentration	35
4.6 Interfacial tension as a function of AE ethylene oxide (EO) groups and concentration	37
4.7 Mixed system interfacial tension as a function of MES concentration at fixed 5%wt/v AE concentration	39
4.8 Interfacial tension of mixture of 5%wt AE and 5%wt MES as a function of salinity	40
4.9 Interfacial tension as a function of active surfactant concentration	41
4.10 The correlation of interfacial tension (IFT) and %oil removal and %detergency of MES	42
4.11 The correlation of interfacial tension (IFT) and %oil removal and %detergency of AE	43
4.12 The correlation of interfacial tension (IFT) and %oil removal and %detergency of LAS	44
4.13 The correlation of interfacial tension (IFT), %oil removal and %detergency of mixed system	45
4.14 % Oil removal as a function of active surfactant concentration of selected formulation and commercial detergent	46
4.15 Oil removal efficiency as a function of temperature	47
4.16 Comparison between the amount of residual surfactant per fabric area and typed of surfactant	49

**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**

$\theta$	Contact angle (degree)
$\rho$	Density (g/mL)
$d$	Diameter (mm)
$\gamma_{OB}$	Interfacial tension at the liquid soil-bath interface (mN/m)
$\gamma_{OS}$	Interfacial tension at the liquid soil-substrate interface (mN/m)
$\gamma_{SB}$	Interfacial tension at the substrate-bath interface (mN/m)