

ด 1624

**STUDY OF ALCOHOL-FREE MICROEMULSION SYSTEMS
CONTAINING FATTY ACIDS AS COSURFACTANTS**

Mr. Prapas Lohateeraparp

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 974-13-0714-4


๙ ๙๙๙๙๙๙๙๙

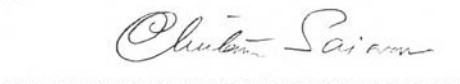
Thesis Title : Study of Alcohol-free Microemulsion Systems Containing Fatty Acids as Cosurfactants
By : Mr. Prapas Lohateeraparp
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Jeffrey H. Harwell
Asst. Prof. Chintana Saiwan

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

K. Bunyakit.
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Jeffrey H. Harwell)


.....
(Asst. Prof. Chintana Saiwan)

N. Yanumet.
.....
(Asst. Prof. Nantaya Yanumet)

ABSTRACT

4181001063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Microemulsion / Alcohol-free / Fatty Acid / SDS / Hexane /
Solubilization / Conductivity / Interfacial tension

Prapas Lohateeraparp : Study of Alcohol-free Microemulsion
Systems Containing Fatty Acids as Cosurfactants. Thesis
Advisors : Prof. Jeffrey H. Harwell and Asst. Prof. Chintana
Saiwan, 82 pp ISBN 974-13-0714-4

In this study, fatty acids with carbon chains ranging from 3 to 7 were used in place of alcohols to form microemulsion systems. The systems contained sodium dodecyl sulfate (SDS), hexanes, fatty acid, water and NaCl. The phase behavior of these systems was examined using the salinity scans at 25°C. The results showed that propanoic and butanoic acids promoted the formation of clear isotropic microemulsions whereas the other fatty acids promoted a gel formation. High solubilization of hexanes was obtained from all of the systems. The optimum solubilization parameter (SP^*) and optimum salinity (S^*) decreased with increasing SDS concentration. When the fatty acid chain length increased, S^* was diminished while SP^* was enhanced. From the pH measurement of microemulsions, it showed that there was an acid dissociation in microemulsion phase and the fatty acid concentration in continuous phase was near to the saturation. Moreover, the values of pKa and fatty acid solubility in water play an important role in the pH estimation. Conductivity measurements showed that, during the salinity scan, the conductivity of the systems could be relatively unchanged, gradually decreased, or reaching a maximum value. Interfacial tension measurements showed that ultralow interfacial tensions were realized between microemulsion and oil phases using the fatty acids.

บทคัดย่อ

ประภาส โลหะธีรภาพ : การศึกษาระบบไมโครอิมัลชันที่ปราศจากอัลกอฮอล์ที่มีกรดไขมันเป็นสารโคเซอร์แฟกแตนต์ (Study of Alcohol-free Microemulsion Systems Containing Fatty Acids as Cosurfactants) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดร. เจฟฟรีย์ เอช ฮาเวล และ ผศ. ดร. จินตนา สายวรรณ 82 หน้า ISBN

งานวิจัยนี้ เป็นการนำกรดไขมันมาใช้เป็นสาร โคเซอร์แฟกแตนต์แทนแอลกอฮอล์ในไมโครอิมัลชัน ระบบที่ทำการศึกษาประกอบด้วยน้ำ เฮกเซน โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต หรือเอสดีเอส กรดไขมัน และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของระบบไมโครอิมัลชัน โดยมีความเข้มข้นเกลือในระบบเป็นตัวแปรที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พบว่า ไมโครอิมัลชันที่มีลักษณะใสจะได้จากระบบที่ใช้โพรพานอริกและบิวทานอริกเป็นสารโคเซอร์แฟกแตนต์ ในขณะที่ไมโครอิมัลชันที่มีกรดไขมันตัวอื่นเป็นองค์ประกอบจะมีเจลเกิดขึ้น ไมโครอิมัลชันที่ทำการศึกษายังมีความสามารถในการละลายเฮกเซนได้ดี โดยค่าตัวแปรการละลายที่เหมาะสม และความเข้มข้นเกลือที่เหมาะสมจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารเอสดีเอสในระบบเพิ่มสูงขึ้น เมื่อความยาวโมเลกุลของกรดไขมันที่ใช้ในระบบเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นเกลือที่เหมาะสมในระบบมีค่าลดลง และค่าตัวแปรการละลายที่เหมาะสมมีค่าเพิ่มขึ้น ในการศึกษาค่าความเป็นกรดเบสของเฟสไมโครอิมัลชัน พบว่า มีการแตกตัวของกรดเกิดขึ้นในเฟสไมโครอิมัลชัน และความเข้มข้นของกรดไขมันในเฟสต่อเนื่องของไมโครอิมัลชันมีค่าใกล้เคียงความเข้มข้นที่จุดอิ่มตัวของกรดไขมันในน้ำ นอกจากนี้ ยังพบว่า ค่าคงที่การแตกตัวของกรด และค่าคงที่การละลายน้ำของกรดไขมันมีบทบาทสำคัญในการคำนวณค่าความเป็นกรดเบสของไมโครอิมัลชัน ผลจากการศึกษาจากการนำไฟฟ้าของไมโครอิมัลชันโดยมีค่าเข้มข้นเกลือเป็นตัวแปร พบว่า การเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าของระบบอาจมีการเปลี่ยนแปลงน้อย มีการเปลี่ยนแปลงค่าลดลง หรือมีการเปลี่ยนแปลงค่าเพิ่มสูงขึ้นถึงจุดสูงสุดแล้วลดต่ำลง นอกจากนี้ การศึกษาค่าแรงดึงผิวระหว่างเฟสไมโครอิมัลชันและเฟสน้ำมัน พบว่า ไมโครอิมัลชันที่ใช้กรดไขมันเป็นองค์ประกอบให้ค่าแรงดึงผิวระหว่างเฟสต่ำมาก

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my great gratitude to Prof. Jeffrey H. Harwell, my thesis advisor, for his guidance, discerning discussions, and encouragement throughout my work. This thesis would never come to the end without his professional advice and help. My appreciation also goes to Prof. David A. Sabatini and Prof. John F. Scamehorn for their discussions and suggestions.

I would also like to acknowledge Asst. Prof. Nantaya Yanumet to be my thesis committee. Thanks is also extended to Pongtai Wilaireungsuwan for his willing help and discussions along the way doing the research.

I would like to give my gratefulness to Siriphong, Punjaporn, and Passawadee for their cheerfulness throughout the three-and-a-half-year study period. They are always by my side whenever I face any problems. I would say that, because of them, my life in PPC is memorable and enjoyable.

I am grateful to the staffs at the University of Oklahoma, Dr. Boonyarach Kitiyanan, and Ms. Napaporn Komesvalakul for their assistance when I was in the United States of America.

The last but not least, I'd like to express my deep appreciation to my family for their eternal support and love.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE SURVEY	3
2.1 Microemulsion	3
2.2 Phase Diagram	6
2.3 Solubilization	8
2.4 Electrical Conductivity of Microemulsion	9
2.5 Interfacial Tension of Microemulsion	10
III EXPERIMENTAL SECTION	12
3.1 Chemicals	12
3.2 Experimental Procedures	13
3.2.1 Phase Diagram of Microemulsion	13
3.2.2 Effect of Temperature on Equilibrium of Microemulsion	13
3.2.3 Solubilization Study	13
3.2.4 pH Measurement of Microemulsion	14

CHAPTER		PAGE
	3.2.5 Measurement of Microemulsion Conductivity	14
	3.2.6 Measurement of Microemulsion Interfacial Tension	15
IV	RESULTS AND DISCUSSION	16
	4.1 Phase Diagram of Microemulsion	16
	4.2 Effect of Temperature on Equilibrium of Microemulsion	18
	4.3 Solubilization Study	19
	4.4 pH Measurement of Microemulsion	22
	4.5 Measurement of Microemulsion Conductivity	27
	4.6 Measurement of Microemulsion Interfacial Tension	33
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	40
	5.1 Conclusions	40
	5.2 Recommendations	41
	REFERENCES	42
	APPENDICES	47
	CURRICULUM VITAE	82

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Properties of fatty acid used in the study.	12
4.1 pH of microemulsion Winsor type I, III, and IV containing C ₃ to C ₇ fatty acids at 25°C.	26
4.2 pK _a and aqueous solubility of fatty acid at 25°C (Lide, 2000).	26
4.3 A comparison between the optimum salinity of the microemulsion systems obtained from the solubilization and interfacial tension measurements.	39
A-1 Winsor type of microemulsion and phase volume at different SDS and NaCl concentrations for microemulsion containing propanoic acid.	47
A-2 Winsor type microemulsion and phase volume at different SDS and NaCl concentration for microemulsion containing butanoic acid.	53
A-3 Winsor type microemulsion and phase volume at different SDS and NaCl concentration for microemulsion containing pentanoic acid.	57
A-4 Winsor type microemulsion and phase volume at different SDS and NaCl concentration for microemulsion containing hexanoic acid.	60
A-5 Winsor type microemulsion and phase volume at different SDS and NaCl concentration for microemulsion containing heptanoic acid.	64
A-6 Optimum solubilization parameter and optimum salinity at different SDS concentration.	68
C-1 Conductivity of microemulsion containing propanoic	

TABLE	PAGE
acid.	72
C-2 Conductivity of microemulsion containing butanoic acid.	73
C-3 Conductivity of microemulsion containing pentanoic acid.	74
C-4 Conductivity of microemulsion containing hexanoic acid.	75
C-5 Conductivity of microemulsion containing heptanoic acid.	76
D-1 Interfacial tension of microemulsion containing propanoic acid.	77
D-2 Interfacial tension of microemulsion containing butanoic acid.	78
D-3 Interfacial tension of microemulsion containing pentanoic acid.	79
D-4 Interfacial tension of microemulsion containing hexanoic acid.	80
D-5 Interfacial tension of microemulsion containing heptanoic acid.	81

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic of microemulsion types.	4
2.2 Schematic illustration of phase transition for microemulsion containing equal volume of aqueous phase and oil phase.	7
2.3 Solubilization parameter as a function of salinity.	9
2.4 Interfacial tension as a function of salinity.	11
4.1 Phase diagrams of microemulsion systems containing fatty acids (C_3 - C_7) at 25°C.	17
4.2 Optimum solubilization parameter of various SDS concentrations for the microemulsion systems containing fatty acids.	20
4.3 Optimum salinity of various SDS concentrations for the microemulsion systems containing fatty acids.	21
4.4 Optimum solubilization parameter (SP^*) and optimum salinity (S^*) at different percentage of SDS when the cosurfactant was pentanoic acid.	23
4.5 Optimum solubilization parameter (SP^*) and optimum salinity (S^*) at different percentage of SDS when the cosurfactant was hexanoic acid.	24
4.6 Optimum solubilization parameter (SP^*) and optimum salinity (S^*) at different percentage of SDS when the cosurfactant was heptanoic acid.	25
4.7 The electrical conductivity of the microemulsion systems containing propanoic acid.	28

FIGURE	PAGE
4.8 The electrical conductivity of the microemulsion systems containing butanoic acid.	29
4.9 The electrical conductivity of the microemulsion systems containing pentanoic acid.	30
4.10 The electrical conductivity of the microemulsion systems containing hexanoic acid.	31
4.11 The electrical conductivity of the microemulsion systems containing heptanoic acid.	32
4.12 The interfacial tension of the microemulsion systems containing propanoic acid.	34
4.13 The interfacial tension of the microemulsion systems containing butanoic acid.	35
4.14 The interfacial tension of the microemulsion systems containing pentanoic acid.	36
4.15 The interfacial tension of the microemulsion systems containing hexanoic acid.	37
4.16 The interfacial tension of the microemulsion systems containing heptanoic acid.	38