

**EFFECTS OF SOLUTION pH AND SALINITY ON  
EQUILIBRIUM SOLUBILITY AND DISSOLUTION RATE OF  
CALCIUM SOAP SCUM IN AMPHOTERIC SURFACTANT  
SOLUTIONS WITH Na<sub>2</sub>EDTA CHELANT**



Darunrat Ratanalet

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  
2012

551765

**Thesis Title:** Effects of Solution pH and Salinity on Equilibrium Solubility and Dissolution Rate of Calcium Soap Scum in Amphoteric Surfactant Solutions with Na<sub>2</sub>EDTA Chelant

**By:** Miss Darunrat Ratanalert

**Program:** Petrochemical Technology

**Thesis Advisors:** Prof. Sumaeth Chavadej  
Prof. John F. Scamehorn

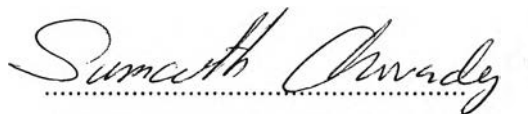
---

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

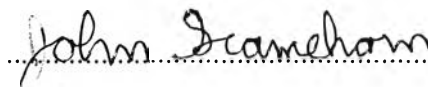


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

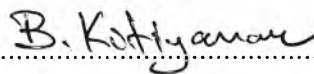
**Thesis Committee:**



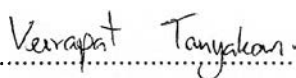
.....  
(Prof. Sumaeth Chavadej)



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



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



.....  
(Dr. Veerapat Tantayakom)

## ABSTRACT

5371005063: Petrochemical Technology Program

Darunrat Ratanalert: Effects of Solution pH and Salinity on Equilibrium Solubility and Dissolution Rate of Calcium Soap Scum in Amphoteric Surfactant Solutions with Na<sub>2</sub>EDTA Chelant.

Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej, and Prof. John F. Scamehorn 53 pp.

Keywords: Equilibrium solubility/ Dissolution rate/ Soap scum

A sticky stain or filmy layer around sanitary wares results from the reaction between soap and divalent cations in hard water. The objective of this study was to investigate equilibrium solubility and dissolution rate of calcium soap scum using an amphoteric surfactant with a chelant. The equilibrium solubility and dissolution rate of soap scum increased with increasing solution pH when the disodium ethylenediaminetetraacetate (Na<sub>2</sub>EDTA) chelant was added in the dimethyldodecylamine oxide (DDAO) system but in chelant-free systems, the opposite trend was observed. The added NaCl significantly increased the dissolution rate of soap scum at a high solution pH and reduced the effect of chelant on the equilibrium solubility of soap scum at high solution pHs. However, an addition of NaCl had insignificant effect on equilibrium solubility of soap scum under in the DDAO system. Furthermore, an increase in NaCl concentration had no effect on both equilibrium solubility and dissolution rate of soap scum in the DDAO system without Na<sub>2</sub>EDTA.

## บทคัดย่อ

ดร.รัตน์ รัตนเลิศ : การศึกษาผลของเกลือและค่าพีเอชของสารละลายที่มีต่อค่าสมดุลการละลายและค่าอัตราการละลายของคราบไคลสบู่ภายใต้สภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว (DDAO) และสารคีเลนต์ ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) (Effects of Solution pH and Salinity on Equilibrium Solubility and Dissolution Rate of Calcium Soap Scum in Amphoteric Surfactant Solutions with  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  Chelant) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร.สุเมธ ชวเดช และ ศ.ดร. จอห์น เอฟ สกามีฮอร์น, 53 หน้า

คราบสกปรกหรือคราบไคลสบู่ที่ติดอยู่ตามสุขภัณฑ์ในห้องน้ำเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสบู่กับไอออนประจุสองบวกที่มาจากน้ำกระด้างเช่นแคลเซียมไอออน, แมกนีเซียมไอออน เป็นต้น วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาค่าสมดุลการละลายและอัตราการละลายของคราบไคลสบู่โดยทำการศึกษาภายใต้สภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิวและสารคีเลนต์จากการทดลองพบว่าในระบบของสารลดแรงตึงผิวไดเมทิลโคเดซิลลามีน ออกไซด์ (DDAO) ที่มีสารคีเลนต์ ไคโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซีเตต ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) ผสมอยู่ ค่าสมดุลการละลายและค่าอัตราการละลายของคราบไคลสบู่จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของค่าพีเอชของสารละลายแต่ในสภาวะที่ไม่มีสารคีเลนต์นี้ ผลที่ได้พบว่าเป็นไปในทิศทางตรงกันข้าม นอกจากนี้การเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ลงไปในระบบจะเป็นการเพิ่มอัตราการละลายของคราบไคลสบู่ให้สูงขึ้น ที่ค่าพีเอชของสารละลายมีค่าสูงๆ อย่างไรก็ตามการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์นั้นไม่มีผลต่อค่าสมดุลการละลายของคราบไคลสบู่ภายใต้การทำละลายของสารลดแรงตึงผิวDDAO และนอกจากนี้ความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์ในสภาวะที่ปราศจากสารคีเลนต์นั้น ไม่มีผลทั้งต่อค่าสมดุลการละลายและค่าอัตราการละลายของคราบไคลสบู่ในระบบของสารลดแรงตึงผิว DDAO

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, I gratefully acknowledge 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 of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to thank to Ms. Sawwalak Itsadanont and friends for suggestion and recommendation.

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.

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

	<b>PAGE</b>
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
Abbreviations	xi
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEWS</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials	13
3.2 Equipment	13
3.3 Methodology	
3.3.1 Soap Scum Preparation	14
3.3.2 Mixture Preparation	14
3.3.3 Soap Scum Dissolution	14
3.3.4 Dissolution Rate of Soap Scum	15
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Equilibrium Solubility of Calcium Soap Scum	
4.1.1 Effect of NaCl Concentrations	16
4.1.2 Effect of Chelant and NaCl	17

CHAPTER	PAGE
<b>IV</b>	<b>RESULT AND DISCUSSION</b>
4.2	Dissolution Rate of Calcium Soap Scum
4.2.1	Effect of Solution pH
4.2.1.1	Water Solution 18
4.2.1.2	DDAO Solution 19
4.2.1.3	Mixture of DDAO and NaCl Solution 20
4.2.1.4	Mixture of DDAO and Na <sub>2</sub> EDTA Solution 22
4.2.1.5	Mixutre of DDAO, Na <sub>2</sub> EDTA and NaCl Solution 23
4.2.2	Effect of NaCl Concentration
4.2.2.1	Solution pH of 4 23
4.2.2.2	Solution pH of 7 25
4.2.2.3	Solution pH of 11 26
4.2.3	Effect of Chelant
4.2.3.1	Solution pH of 4 28
4.2.3.2	Solution pH of 7 29
4.2.3.3	Solution pH of 11 30
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b> 33
	<b>REFERENCES</b> 34
	<b>APPENDICES</b>
<b>Appendix A</b>	Equilibrium Solubility of Calcium Soap Scum 36
<b>Appendix B</b>	Accumulative Dissolution of Calcium Soap Scum 40
<b>Appendix C</b>	Dissolution Rate of Calcium Soap Scum 52

**CURRICULUM VITAE**



**LITS OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
2.1 Typical composition of natural oils and fats	5
4.1 Dissolution rate of calcium soap scum in various solutions at pH 4 and constant temperature of 25 °C	24
4.2 Dissolution rate of calcium soap scum in various solutions at pH 7 and constant temperature of 25 °C	26
4.3 Dissolution rate of calcium soap scum in various solutions at pH 11 and constant temperature of 25 °C	27
4.4 Dissolution rate of calcium soap scum in various solutions at pH 4 and constant temperature of 25 °C	29
4.5 Dissolution rate of calcium soap scum in various solutions at pH 7 and constant temperature of 25 °C	30
4.6 Dissolution rate of calcium soap scum in various solutions at pH 11 and constant temperature of 25 °C	31

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
1	Structure of a soap molecule	1
2.1	Saponification of a triglyceride	3
2.2	The structure of a micelle	6
2.3	Oils dissolve inside micelle	7
2.4	The surfactant molecule	10
3.1	Flow cell apparatus	15
4.1	Equilibrium solubility of calcium soap scum in DDAO surfactant at various solution pH and NaCl concentration at constant temperature of 25 °C	16
4.2	Equilibrium solubility of calcium soap scum in DDAO surfactant at various solution pH with and without chelant and NaCl at constant temperature of 25 °C	17
4.3	Accumulative dissolution and dissolution rate of calcium soap scum in de-ionized water solution at various solution pHs and constant temperature of 25 °C	18
4.4	Accumulative dissolution and dissolution rate of calcium soap scum in 0.1M DDAO surfactant at various solution pHs and constant temperature of 25 °C	19
4.5	Accumulative dissolution and dissolution rate of calcium soap scum in 0.1M DDAO surfactant at various NaCl concentrations; (a) 0.0001M NaCl; (b) 0.001M NaCl; (c) 0.01M NaCl; (d) 0.1M NaCl at various solution pHs at constant temperature of 25 °C	20
4.6	Accumulative dissolution and dissolution rate of calcium soap scum in 0.1M DDAO mixed with 0.1M Na <sub>2</sub> EDTA at various solution pHs and constant temperature of 25 °C	22

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.7	Accumulative dissolution and dissolution rate of calcium soap scum in 0.1M DDAO mixed with 0.1M Na <sub>2</sub> EDTA and 0.0001M NaCl at various solution pHs and constant temperature of 25 °C	23
4.8	Accumulative dissolution of calcium soap scum in 0.1M DDAO at various NaCl concentrations at pH 4 and constant temperature of 25 °C	24
4.9	Accumulative dissolution of calcium soap scum in various solutions at pH 7 and constant temperature of 25 °C	25
4.10	Accumulative dissolution of calcium soap scum in various solutions at pH 11 and constant temperature of 25 °C	27
4.11	Accumulative dissolution of calcium soap scum in various solutions at pH 4 and constant temperature of 25 °C	28
4.12	Accumulative dissolution of calcium soap scum in various solutions at pH 7 and constant temperature of 25 °C	30
4.13	Accumulative dissolution of calcium soap scum in various solutions at pH 11 and constant temperature of 25 °C	31

**ABBREVIATIONS**

DDAO	Dimethyldodecylamine oxide
Na <sub>2</sub> EDTA	Disodium ethylenediaminetetraacetate
Ca(C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub>	Calcium stearate or calcium soap scum
NaCl	Sodium chloride
NaOH	Sodium hydroxide
HCl	Hydrochloric acid
H <sub>2</sub> O	Deionized water
CMC	Critical micelle concentration
r	Rate of Ca(C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> (g/min)
k	Initial rate constant of soap scum dissolution (min <sup>-1</sup> )
M <sub>0</sub>	Initial mass of soap scum (g)
M	Remaining undissolved of soap scum (g)
t	time (min)
AAS	Atomic absorption spectrometer