

ISSN 0041-8811
DEPÓSITO LEGAL pp 76-654

Revista de la Universidad del Zulia

Fundada en 1947
por el Dr. Jesús Enrique Lossada



Ciencias
Exactas
Naturales
y de Salud

Año 4 N° 9
Mayo - Agosto 2013
Tercera Época
Maracaibo - Venezuela

Efecto del surfactante de par iónico alquilcarboxilato de ciclohexilamonio en las transiciones de fase en un sistema querosén/agua

*Bélgica Bravo**
*Gerson Chávez**
*Edwin Montiel**
*Nelson Márquez**
*Nacarid Delgado**
*Milangel Luzardo**
*Iran Parra**
*Ana Cáceres***

Resumen

En este trabajo se sintetizaron surfactantes de contraion orgánico de tipo alquilcarboxilato de ciclohexilamonio (cHACn), a través de la neutralización de la ciclohexilamina con ácidos carboxílicos de 12, 14,16 átomos de carbono, con rendimientos > 95 % m/v. Las condiciones de reacción se optimizaron, y se corroboró la presencia de los mismos por la técnica de espectrometría de infrarrojo (FTIR). Así mismo, se realizaron medidas de conductividad encontrando una menor interacción entre el grupo carboxilato y el ciclohexila-

* Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia.

** Laboratorio de Desarrollo de Métodos de Análisis. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. belgicabravo@gmail.com

monio con el aumento de la longitud de la cadena alquílica. Para cHAC12 se encontró transiciones de tipo WI \rightarrow WIII \rightarrow WII; y un incremento de la zona WIII con el aumento de la concentración de este surfactante. El estudio de transiciones de fase a través de mapas de formulación estuvo en concordancia con los cambios observados en las medidas de conductividad y tamaño de gota de las emulsiones formadas.

PALABRAS CLAVE: Emulsiones, surfactante de contraión orgánico, variables de formulación, transiciones de fase, winsor.

Effect of the Ion Pair Surfactant Cyclohexylammonium Alkylcarboxylate on Phase Transitions in a Kerosene/Water System

Abstract

In this study, counterion organic surfactants of the alkylcarboxylate of cyclohexylammonium type were synthesized by neutralizing cyclohexylamine with chain carboxylic acids (C12, C14 and C16) with yields 95% m / v. The reaction conditions were optimized, and presence of the products was corroborated by infrared spectrometry (FTIR). Likewise, conductivity measurements were carried out for these surfactants finding less interaction between the carboxylate group and cyclohexylammonium as the alkyl chain length increased. For cHAC12, transitions of the WI \rightarrow WIII \rightarrow WII type and an increased WIII zone with an augmented concentration of this surfactant were found. The study of phase transitions through formulation maps agreed with the changes observed in conductivity measurements and droplet size of the emulsions formed.

Keywords: Emulsions, variable formulation, organic counterion surfactant, phase transitions, Winsor.

Introducción

Los surfactantes son sustancias anfífilas que tienen una dualidad polar-apolar lo cual le confiere dos propiedades: una de adsorberse en una interfase aceite/agua o aire/agua disminuyendo la tensión superficial, y la otra es que a cierta concentración, los surfactantes interactúan entre sí formando estructuras organizadas llamadas micelas, concentración conocida como concentración micelar crítica (cmc). Estas dos propiedades los hace atractivos en diversas aplicaciones a nivel doméstico e industrial (Bourrel y Schechter, 1988).

Actualmente, las investigaciones están dirigidas hacia la formulación de nuevas especies tensoactivas que sean amigables al ambiente. Se han llevado a cabo estudios basados en ácidos carboxílicos de cadena corta asociados a contraiones orgánicos de tipo imidazol y pirrolidina, los cuales son denominados como líquidos iónicos próticos, presentando propiedades tensoactivas con posibles aplicaciones como surfactantes (Vilasau *et al.*, 2010; Laosiripojana *et al.*, 2010; Alimohammadi *et al.*, 2012; Anouti *et al.*, 2009).

Debido a que pocos estudios se han dedicado a los compuestos con carácter anfílico como las sales de ácidos carboxílicos grasos en el campo de la industria, estas especies podrían representar una nueva familia en la clasificación de los surfactantes como surfactantes de contraion orgánico (Matsubara *et al.*, 2010). Los mismos están compuestos por un anión y un catión, los cuales pueden ser variantes y presentar propiedades tensoactivas. Dichas propiedades son de gran importancia para determinar sus posibles aplicaciones e incluso su destino ambiental.

Por lo anteriormente expuesto, se discutirán los aspectos fundamentales que rigen el comportamiento de los surfactantes de contraion orgánico. Para este caso en particular se emplearán ácidos carboxílicos grasos con número de átomos de carbono de intervalo de C12, C14 y C16 asociados a un contraion orgánico de tipo amina primaria como la ciclohexilamina. Se determinarán las transiciones de fase en un sistema ciclohexilamina-ácido carboxílico/querosén/agua, evaluando el efecto de las variables de formulación tales como: concentración de surfactante, sal (NaCl), *n*-butanol como co-surfactante y la temperatura, realizando barridos unidimensionales de formulación fisicoquímica, así como también algunas propiedades de las emulsiones formadas, como conductividad y tamaño de gota.

1. Metodología

1.1. Equipos y materiales

Para la caracterización de los derivados, se usó un espectrómetro de infrarojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Shimadzu modelo 8400S. Las medidas de conductividad se realizaron en un conductímetro TetraCon®325 modelo LF 320. El tamaño de gota de las emulsiones se midió en un espectrofotómetro UV-Visible marca Agilent Technologies, modelo 8453 con arreglos de diodos.

1.2. Reactivos

Para la preparación de los barridos de formulación se empleó querosén (como la fase orgánica) y agua (como la fase acuosa). Como anfifílos se usaron los siguientes ácidos carboxílicos: dodecanoico (C12), tetradecanoico (C14) y hexadecanoico (C16) (99% de pureza, Merck). Se empleó la ciclohexilamina (99% de pureza, Merck) como contraión orgánico. Como electrólito el cloruro de sodio (NaCl) (99,5% de pureza, Merck) y n-butanol (99,7% de pureza, Scharlau) como co-surfactante.

1.3. Procedimiento experimental

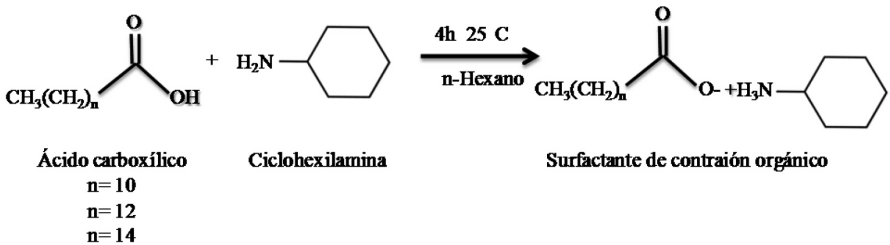
La reacción de neutralización ácido/base se llevó a cabo disolviendo una cantidad equimolar de ácido en 50 mL de hexano y, luego, se añadió el equivalente de ciclohexilamina dejando bajo agitación durante un tiempo determinado de reacción, los derivados obtenidos se filtraron y se lavaron con hexano frío. Para el estudio del efecto de la concentración del surfactante en la transición de fase se seleccionó el dodecanoato de ciclohexilamonio (cHA-C12) a concentraciones de 0,2% m/v, 0,3 % m/v y 0,4% m/v, donde los sistemas se prepararon en el siguiente orden: en cada tubo de ensayo se pesó una masa de 0,002; 0,003 y 0,004 g de (cHA-C12), respectivamente; luego se solubilizaron en 5mL de fase orgánica (querosén) utilizando el baño ultrasónico; asimismo, se adicionaron volúmenes de solución madre al 10% m/v de NaCl de tal forma de evaluar la concentración de sal en el intervalo de (0 a 10% m/v NaCl) completando la fase acuosa con agua destilada hasta obtener el sistema de 10ml, de tal manera de mantener la relación aceite/agua igual a 1; seguidamente, se le adiciona-

ron a los sistemas un volumen de *n*-butanol para evaluar el efecto del mismo en el intervalo de concentraciones de (0,2 a 5,0% v/v *n*-butanol) los sistemas se agitaron manualmente cada dos horas por 12 horas y se dejaron estabilizar por 48 horas en un baño termostatzado a 25 °C.

De igual forma se prepararon a 0,3% m/v de cHA-C14 y cHA-C16 para evaluar el efecto de la cola lipofílica del surfactante. El comportamiento de fase se evaluó por observación directa mediante los modelos Winsor, construyendo mapas de formulación (concentración de *n*-butanol en función de la concentración de NaCl) para observar la transición de fase (Winsor de tipo I, II, III) en los sistemas preparados. Para esto, se contó con la ayuda de una luz láser y en base a la difusión del haz de luz se corroboró la ubicación del anfífilo en el sistema (fase acuosa u orgánica).

2. Resultados y discusión

La síntesis del ácido dodecanoico de contraíón orgánico (CicloC12) se realizó mediante la reacción de cantidades equimolares del ácido dodecanoico y la ciclohexil amina, como se muestra en la siguiente reacción.



Síntesis del ácido dodecanoico de contraíón orgánico

Los compuestos aislados fueron caracterizados por FTIR. El espectro FTIR mostró la banda intensa de alargamiento simétrica y asimétrica del grupo amonio a 2562-2208 cm^{-1} y una banda de deformación del respectivo grupo a 1533-1470 cm^{-1} correspondiente a la amina protonada. Así como la aparición de bandas intensas de alargamiento asimétricas y simétricas a 1624 y 1393 cm^{-1} del grupo carboxilato y aparición de la banda de deformación a 719 cm^{-1} .

La presencia de variables como: concentración de surfactante, salinidad en la fase acuosa y alcoholes en sistemas surfactantes/aceite/agua origi-

nan un cambio de afinidad del surfactante por modificación de su ambiente fisicoquímico (Ningning *et al.*, 2012; Di Michele *et al.*, 2011), otorgándole un comportamiento de fase a estos sistemas. Por lo que en este trabajo se evaluó el efecto de las variables en función del cambio de transición a través del modelo de Winsor a fin de encontrar la caracterización fisicoquímica para estos nuevos sistemas con surfactantes de contraíón orgánico.

En la Figura 1 se puede visualizar que para el dodecanoato de ciclohexilamonio se encontraron transiciones de fase de tipo $WI \rightarrow WIII \rightarrow WII$ a partir de 1,5% v/v *n*-butanol y 7,3% m/v NaCl. Por otro lado, al aumentar la concentración de surfactante de contraíón orgánico la zona WIII se hace mayor y ésta se desplaza a menores concentraciones de sal/alcohol. Por lo que se observa una compensación de las variables sal/alcohol para la formación de la transición WIII. Esto se ve atribuido a que con el incremento de la concentración disminuyen las interacciones entre las moléculas de agua y la cabeza del surfactante, adsorbiéndose en la interfase, y por efecto hidrófobo del mismo generan mayor formación de estructuras bicontínuas, promoviendo así un cambio de afinidad del surfactante acompañado de un cambio de transición de fase (WIII) por solubilización de la fase orgánica y agua creando una tercera fase o microemulsión.

El efecto de *n*-butanol como co-surfactante es ubicarse en el área interfacial minimizando las repulsiones entre moléculas de surfactantes (Mendonça *et al.*, 2009; Djekic y Primorac, 2008), debido a la naturaleza hidrofílica del alcohol éste se solubiliza mayoritariamente en la fase acuosa. No obstante, en presencia de electrolitos existe una competencia entre estas dos variables (sal/alcohol) (Jie *et al.*, 2010; Wendorf *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011). Las interacciones entre las moléculas de agua y electrolitos (Na^+ , Cl^-) son mayores que las del surfactante y las moléculas de agua, donde los iones son solvatados, originado a su vez repulsiones electrostáticas entre los iones Na^+ y la cabeza hidrofílica del surfactante. Las especies con dualidad polar-apolar (alcohol, surfactante de contraíón orgánico) en presencia de estas interacciones, migran promoviendo un cambio de afinidad, el cual se ve favorecido por la concentración de surfactante que contribuye al proceso de formación de micelas.

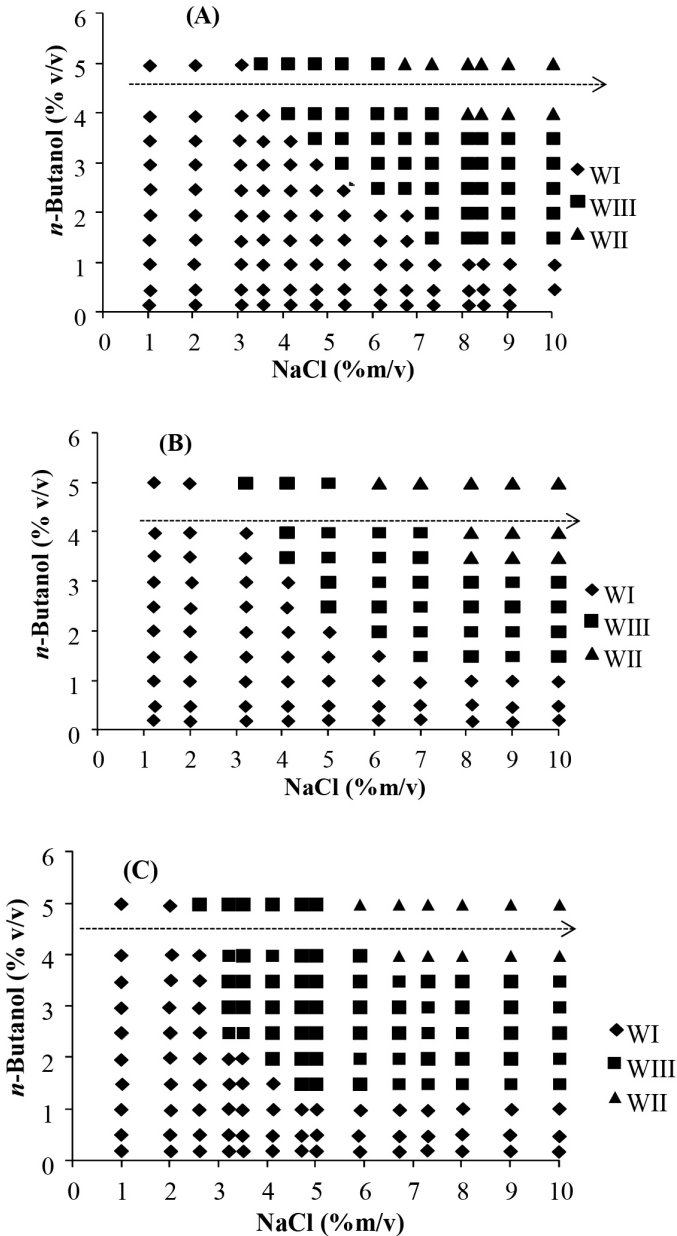


FIGURA 1. Mapas de transición de fase de sistemas CHA-C12/querosén/agua/NaCl/*n*-butanol bajo el efecto de la concentración de surfactante: (a) 0,2 % m/v, (b) 0,3 % m/v, (c) 0,4 % m/v

En la Figura 2 puede apreciarse la influencia de la cola lipofílica del surfactante. El cHAC12 es el más hidrofílico y parte de una transición WI, en cambio el cHAC14 y cHAC16, parten de WII por ser más hidrófobos. La aparición del cambio de transición es originado por las variables, se puede notar en la Figura 2, que para cHAC12, el desplazamiento de la transición WIII con el aumento de la cadena del surfactante hacia menor concentración de variables NaCl/n-butanol es de esperarse ya que al aumentar la lipofilidad del surfactante, las interacciones entre la parte lipofílica y el agua decrecen y éste se absorbe de manera más rápida en la interfase. Por otro lado, la presencia de las variables de formulación sal/alcohol en conjunto con el aumento de dos grupos metileno (-CH₂), favorecen la formación de micelas, de esta forma las micelas solubilizan de manera más efectiva la fase orgánica originando un cambio de fase a WIII, esto se logra más eficazmente con el surfactante de cadena más larga.

En este sentido, es de notar que el contraíón orgánico utilizado ejerce una influencia en el comportamiento del surfactante como tal en estos sistemas (Jingjing *et al.*, 2011; Anouti *et al.*, 2009; Guzmán *et al.*, 2010; Fameau *et al.*, 2011). La ciclohexilamina presenta en su estructura, un grupo ciclohexil unido a un grupo amino, por lo que contiene una dualidad al estar como catión en el grupo carboxilato contribuyendo a mejorar su propiedad tensoactiva. En general, para sistemas aceite/agua el comportamiento de un surfactantes estará totalmente influenciado por la estructura química de dicha molécula, así como también de las variables fisicoquímicas NaCl/n-butanol, ya que de esto dependerá la preferencia de interacciones del mismo con la fase hidrofílica o lipofílica.

El tipo de emulsión presente en los sistemas estudiados se determinó a través de medidas de conductividad. Para los sistemas que contienen cHAC12, la transición de fase parte de WI, por lo que éste se encuentra solubilizado en la fase acuosa en forma de micelas de tipo I o normales, estando presente una emulsión de tipo O/W. En la Figura 3 se observa el cambio de emulsión de O/W a W/O a partir de 6,1% m/v de NaCl y 3,0% v/v de n-butanol para 0,2% m/v de cHAC12. Para 0,3% m/v de cHAC12, el cambio de emulsión se observa a 5,2% m/v de NaCl y 3,0% v/v de n-butanol. De igual forma, para 0,4% m/v de cHAC12, los valores de variables NaCl/n-Butanol se mantienen similares a la concentración anterior, debido a la modificación del ambiente fisicoquímico del sistema en presencia

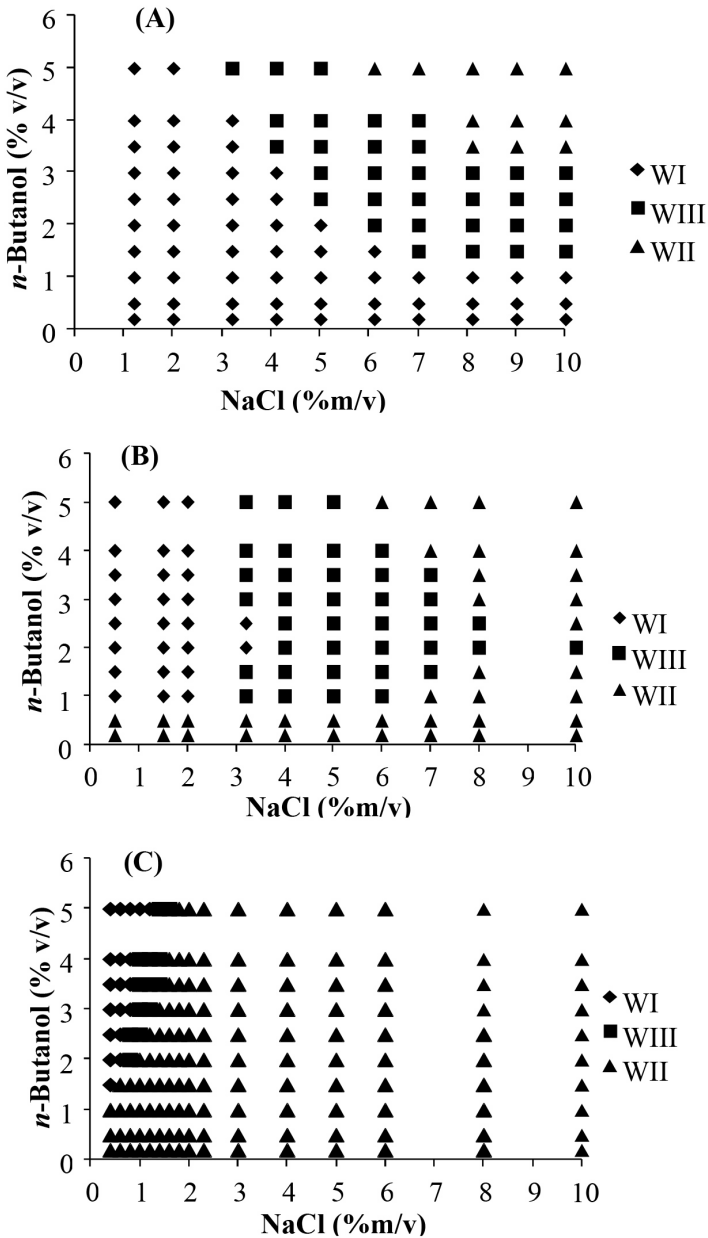


Figura 2. Mapas de transición de fase de sistemas surfactante/queposén/agua/NaCl/*n*-Butanol. Concentración de surfactante de contraión orgánico (0,3% m/v). (a) cHA-C12, (b) cHA-C14 y (c) cHA-C16.

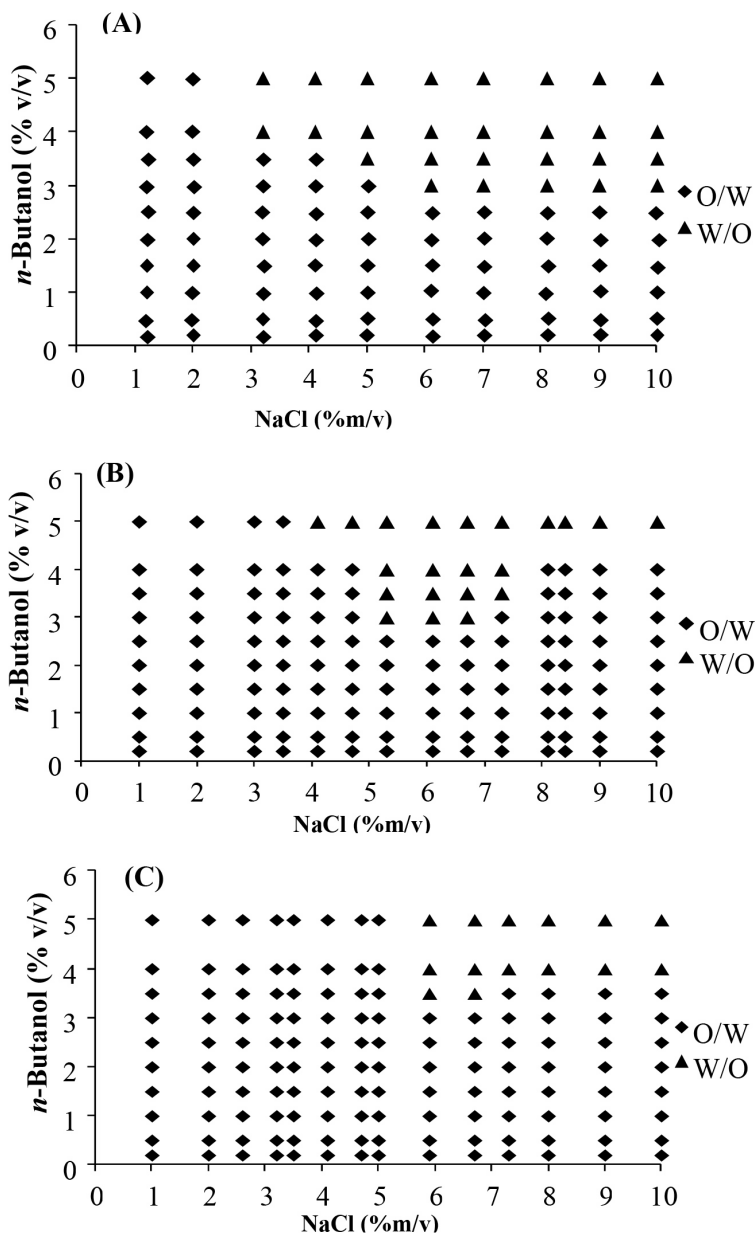


Figura 3. Mapas de inversión de emulsión de los sistemas cHA-C12/querosén/agua/NaCl/*n*-butanol a diferentes concentraciones: (a) 0,2% m/v, (b) 0,3% m/v, (c) 0,4% m/v

de las variables de NaCl/n-butanol. Por tal razón, la afinidad del surfactante hacia la fase orgánica aumenta, solubilizándose en la misma en forma de micelas de tipo II o inversas, generando el cambio de emulsión.

En el caso de los sistemas con diferente cadena lipofílica del surfactante a una misma concentración 0,3% m/v, se puede notar que la división de la zona de inversión de emulsión es desplazada hacia menor concentración de las variables NaCl/n-butanol, debido a la influencia de la lipofili- ciedad de las cadenas de los surfactantes de contraíón orgánico. Los valores de concentración de NaCl y n-butanol van disminuyendo con el aumento de la longitud de la cadena, ya que es necesaria menor cantidad de las variables para originar la inversión de la emulsión.

En la Figura 4 se muestra que para cHAC12 el cambio de emulsión se presenta en 6,1% m/v y 3,0% v/v n-Butanol, para cHAC14 en 1,8% m/v NaCl y 0,5% v/v n-butanol, mientras que para cHAC16 el cambio es observado a 0,9% m/v NaCl y 1,5% v/v n-butanol. El estudio de las propiedades de las emulsiones, así como el tipo de emulsión presente a través de medidas de conductividad es muy importante. Las variables de formulación presentes en las emulsiones generan un efecto significativo, promoviendo la inversión de las mismas debido al cambio de afinidad del surfactante. Por otro lado, para originar la dispersión de una fase en otra, es necesario someter los sistemas a una agitación mecánica, esto produce que las propiedades de las emulsiones cambien, ya sea en el tipo de emulsión o la estabilidad, lo cual se discutirá con más detalles a través de las medidas de tamaño de gota.

El tamaño de gota es una de las propiedades importantes en la estabilidad de emulsiones, ya que, las que presentan tamaños de gotas grandes tienen cierta inestabilidad debido a que éstas entran en contacto y por influencia de la gravedad coalescen rápidamente produciendo la separación del líquido disperso, caso contrario ocurre para emulsiones que presentan tamaños de gotas pequeñas, ya que éstas presentan mayor estabilidad (Kostoglou *et al.*, 2010; Yanzhen *et al.*, 2011; Celis y García, 2008). En este sentido, es importante determinar la estabilidad de las emulsiones en presencia de este nuevo surfactante de cotraíón orgánico a través de medidas de tamaño de gota basado en la teoría de Mie.

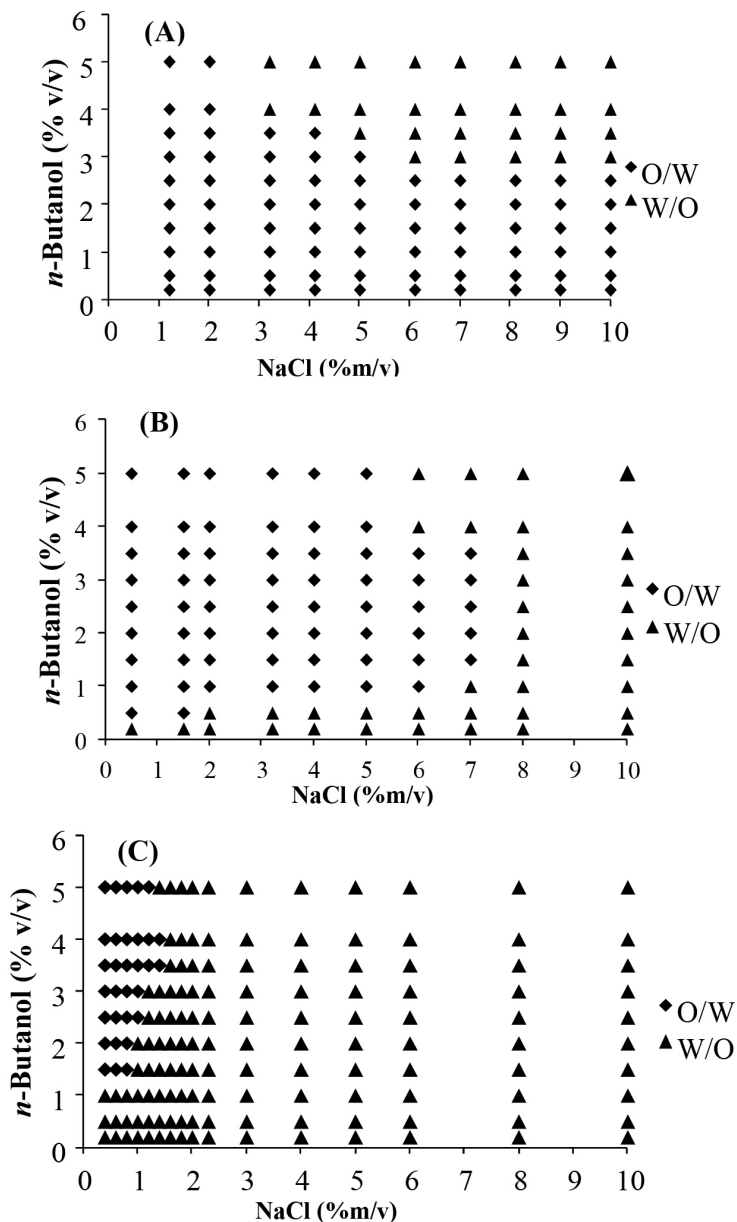


Figura 4. Mapas de inversión de emulsión de sistemas surfactante/querosén/agua/sal/alcohol a concentración de surfactante de contraíón orgánico (0,3% m/v) (a) CHAC12, (b) CHAC14 y (c) CHAC16.

En la Figura 5 se muestra la variación del tamaño de gota en función de las variables de formulación NaCl/n-butanol, la zona donde el tamaño de gota aumenta y es desplazada a menores concentraciones de NaCl/n-butanol debido al incremento de la concentración de cHAC12, es la misma zona WIII en los mapas de formulación. El tamaño de gota aumenta ya que el querosén es solubilizado dentro de las micelas, aumentando su tamaño, teniendo más contacto entre las mismas y por la influencia de la gravedad éstas coalescen, por lo que estos sistemas WIII se separan muy rápidamente. En los diagramas también se nota que el tamaño de gota vuelve a decaer al cambio de transición a WII debido al aumento de las variables de formulación por lo que éstas influyen de manera directa en el tamaño de gota. Este efecto de igual forma presenta concordancia con el cambio de fase en los mapas de formulación, así como también el cambio de conductividad en los diagramas de inversión de emulsión.

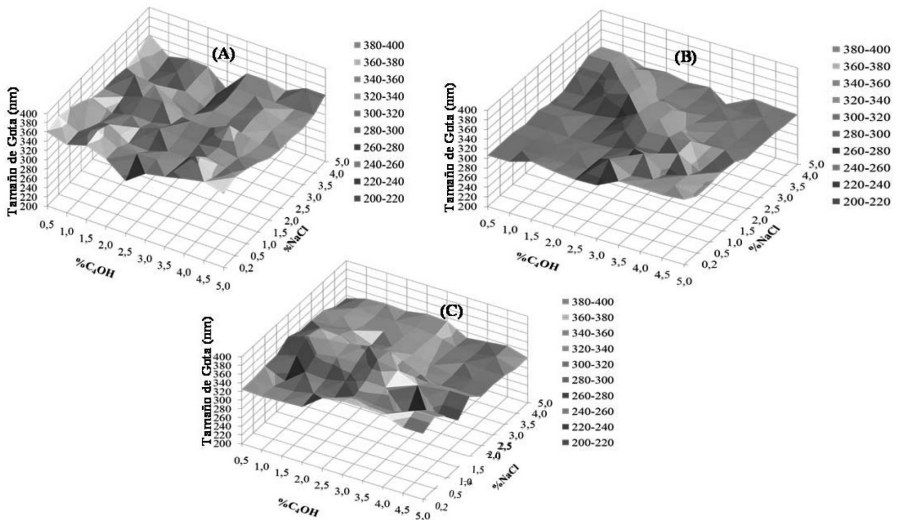


Figura 5. Diagramas de superficie de tamaño de gota de los sistemas cHAC12/querosén/agua/NaCl/n-butanol a diferentes concentraciones de surfactantes de contraión: (a) 0,2% m/v, (b) 0,3% m/v, (c) 0,4% m/v.

Las concentraciones de variables NaCl/n-butanol (Gordillo *et al.*, 2014) para el cambio de fase se hacen menores ya que éste prefiere satisfacer su afinidad de manera más efectiva con aumento de la cadena lipofílica del surfactante. En la Figura 6 se puede observar que la zona de aumento de tamaño de gota por el cambio de fase es generada por la influencia de la cadena lipofílica del surfactante, así como también el ambiente fisicoquímico en el que éste se encuentra. Las variables de formulación en conjunto con la lipofilidad del surfactante tienen una relación muy pronunciada en la variación del tamaño de gota, generándose emulsiones con tamaño de emulsiones submicrométricas comprendidas en un intervalo de (200-400), ofertándole estabilidad a los sistemas, así como también pueden ser de gran interés para posibles aplicaciones.

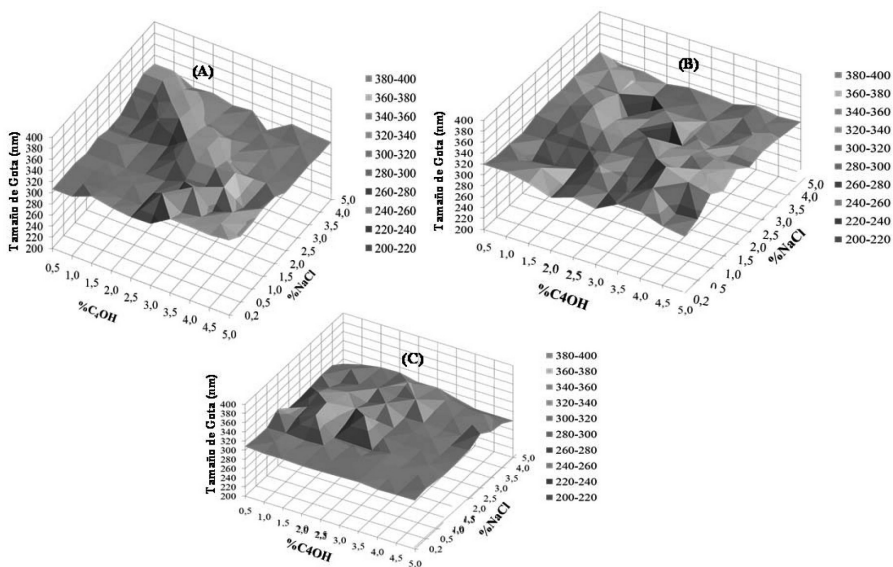


Figura 6. Diagramas de superficie de tamaño de gota de los sistemas surfactante de contraíón orgánico/querosén/agua/NaCl/n-butanol a 0,3 %m/v de: a) cHAC12, b) cHAC14, c) cHAC16

Conclusión

Se sintetizó una familia de tensoactivos basados en noveles sales de alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio (CycloCn), los cuales producen transiciones de fase de tipo WI→WIII→WII. En estas sales la naturaleza del contraión orgánico influye marcadamente en la transición de fase. El estudio de conductividad permitió observar la inversión de la emulsión bajo el efecto de las variables de formulación NaCl/n-Butanol.

Los sistemas para Dodecanoato de ciclohexilamonio partieron de emulsiones O/W, mientras que para Tetradecanoato de ciclohexilamonio y Hexadecanoato de ciclohexilamonio partieron de emulsiones de tipo W/O por lo que es evidente el efecto de la naturaleza lipofílica de la cadena del surfactante. El tamaño de gota encontrado para estas emulsiones varía según las variables fisicoquímicas y el cambio de fase, obteniéndose emulsiones con tamaño de gotas sub-micrométricas proporcionando gran estabilidad a los sistemas.

Referencias

- Alimohammadi, M.; Javadian, S.; Gharibi, H.; Tehrani-Bagha, A.; Mohammad, R. (2012). "Aggregation behavior and intermicellar interactions of cationic Gemini surfactants: Effects of alkyl chain, spacer lengths and temperature", *J. Chem. Thermodynamics*, 44, 107-115.
- Anouti, M.; Jones, J.; Boisset, A.; Jacquemin, J.; Caillon-Caravanier, M.; Lemordant, D. (2009). "Aggregation behavior in water of new imidazolium and pyrrolidinium alkylcarboxylates protic ionic liquids", *J. Coll. Interf. Sci.*, 340, 104-111.
- Bourrel, M.; Schechter, R.S. (1988). "Microemulsions and related systems", Marcel Dekker, New York, USA, Vol. 30.
- Celis, M.; García, L. (2008). "Interpretación espectral de dispersiones líquido-líquido usando espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)" *Ciencia e Ingeniería*, 29, 27-34.
- Di Michele, A.; Brinchi, L.; Di Profio, P.; Germani, R.; Savelli, G.; Onori, G. (2011). "Effect of head group size, temperature and counterion specificity on cationic micelles", *J. Coll. Interf. Sci.*, 358, 160-166.

- Djekic, L.; Primorac, M. (2008). "The influence of cosurfactants and oils on the formation of pharmaceutical microemulsions based on PEG-8 caprylic/capric glycerides", *Intern. J. Pharm.* 352, 231-239.
- Fameau, A.; Ventureira, J.; Novales, B.; Douliez, J-P. (2011). "Foaming and emulsifying properties of fatty acids neutralized by tetrabutylammonium hydroxide" *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, 403, 87-95.
- Gordillo, J. M.; Sevilla, A.; Campo-Cortés, F. (2014). "Global stability of stretched jets: conditions for the generation of monodisperse micro-emulsions using coflows". *J. Fluid Mech.*, 738, 335-357.
- Guzman, N.; Fernandez, J.; Parada, M.; Orbegozo, C.; Rodriguez, M.; Patrón, A. (2010). "Efecto del catión, el anión y del co-ion sobre la agregación de líquidos iónicos en solución acuosa". *Quim. Nova*, 33, 1703-1708.
- Jie, L.; Liqiang, Z.; Dezhi, S.; Xilian, W. (2010). "Salt effect on the complex formation between 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide and sodium carboxymethylcellulose in aqueous solution". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 358, 93-100.
- Jingjing, J.; Bin, D.; Huina, Z.; Yingyuan, Z.; Xiaoqing, W.; Li, Y. (2011). "Aggregation behavior of dodecyl sulfate-based anionic surface active ionic liquids in water". *J. Phys. Chem. B*, 116, 958-965.
- Kostoglou, M.; Varka, E.-M.; Kalogianni, E.P.; Karapantsios, T.D. (2010). "Evolution of volume fractions and droplet sizes by analysis of electrical conductance curves during destabilization of oil-in-water emulsions". *J. Coll. Interf. Sci.*, 349, 408-416.
- Laosiripojana, N.; Kiatkittipong, W.; Sutthisripok, W.; Assabumrungrat, S. (2010). "Synthesis of methyl esters from relevant palm products in near-critical methanol with modified-zirconia catalysts". *Bioresource Technol.*, 101, 8416-8423.
- Matsubara, H.; Onohara, A.; Imai, Y.; Shimamoto, K.; Takiue, T.; Aratono, M. (2010). "Effect of temperature and counterion on adsorption of imidazolium ionic liquids at air-water interface". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 370, 113-119.
- Mendonça, C.; Silva, Y.; Böckel, W.; Simó-Alfonso, E.; Ramis-Ramos G.; Piatnicki, C.; Bica, C. (2009). "Role of the co-surfactant nature in soybean w/o microemulsions". *J. Coll. Interf. Sci.*, 337, 579-585.
- Ningning, Li.; Robert, K.T.; Rennie, A. (2012). "Adsorption of non-ionic surfactants to the sapphire/solution interface – Effects of temperature and pH". *J. Coll. Interf. Sci.*, 369, 287-293.

- Vilasau, J.; Solans, C.; Gómez, M.J.; Dabrio, J.; Mújika-Garai, R.; Esquena, J. (2010). "Phase behaviour of a mixed ionic/nonionic surfactant system used to prepare stable oil-in-water paraffin emulsions". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384, 473-481.
- Wendorf, J.; Radke, C.; Blanch, H. (2010). "The role of electrolytes on protein adsorption at a hydrophilic solid-water interface". *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, 75, 100-106
- Yanzhen, Zg.; Yonghong, L.; Renjie, J.; Wang, F.; Baoping, C.; Hang, L. (2011). "Application of variable frequency technique on electrical dehydration of water-in-oil emulsion". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 386, 185-190.
- Zhang, X.; Taylor, D.; Penfold, T. (2011). "The role of electrolyte and polyelectrolyte on the adsorption of the anionic surfactant, sodium dodecylbenzene sulfonate, at the air-water interface". *J. Coll. Interf. Sci.*, 356, 656-664.