

Werking van surfaktante in waterige oplossings en by die lug-water-tussenvlak: 'n Oorsig

EH Wiese, D Venter, DP Otto, FJ Smit, HCM Vosloo

Navorsingsfokusarea vir Chemiese Hulpbronveredeling, Katalise- en Sintesenavorsingsgroep, Noordwes-Universiteit, Suid-Afrika
Korresponderende outeur: Frans J Smit **E-pos:** frans.smit@nwu.ac.za of Daniel P Otto **E-pos:** daniel.otto@nwu.ac.za

Surfaktante is veelsydige verbindings wat in ons alledaagse lewe gebruik word. Dié verbindings is bestanddele van byvoorbeeld skoonmaakmiddels, brandstofbymiddels, kosmetiese produkte, medisyne en boumateriaal. Dit is belangrik om die oppervlak- en massavloei-eienskappe van surfaktante te verstaan. Die fisies-chemiese eienskappe van surfaktante kan gebruik word om weldeurdagte besluite te neem en om surfaktante doelgerig vir sekere toepassings te sintetiseer. Fisies-chemiese eienskappe, waaronder oppervlakversadigingskonsentrasie, kritieke miselkonsentrasie, Krafft-punt en wolkpunt val, kan die effektiwiteit en doeltreffendheid van 'n surfaktant beïnvloed. Dié eienskappe kan ook gemanipuleer word deur toestande soos temperatuur en surfaktantkonsentrasie te verander. Kennis oor die werking van surfaktante in waterige oplossings kan tot die verbetering van verskeie verbruikersgoedere lei. Verder is weinig Afrikaanse literatuur aangaande surfaktante beskikbaar. Hierdie oorsigartikel dien dus as 'n Afrikaanse inleiding tot die werking van surfaktante in waterige oplossings en by 'n lug-water-tussenvlak. Aangesien nie-ioniese surfaktante algemeen in die handel voorkom, word die werking van surfaktante hoofsaaklik aan die hand hiervan verduidelik.

Sleutelwoorde: oppervlakaktiewe middels, Fisies-chemiese eienskappe, waterige oplossings, Afrikaansliteratuur, nie-ioniese benattingsmiddels

Action of surfactants in aqueous solutions and at the air-water interface: An overview: Surfactants are versatile compounds used in our everyday lives. These compounds are constituents of, for example, cleaning agents, fuel additives, cosmetic products, medicines, and construction materials. It is essential to comprehend the surface and bulk flow properties of surfactants. The physicochemical properties of surfactants can be utilized to make well-informed decisions and to synthesize surfactants purposefully for specific applications. Physicochemical properties, including surface saturation concentration, critical micelle concentration, Krafft point and cloud point, can influence the effectiveness and efficiency of a surfactant. These properties can also be manipulated by altering conditions such as temperature and surfactant concentration. Knowledge of the functioning of surfactants in aqueous solutions can lead to improvements in various consumer goods. Furthermore, there is limited Afrikaans literature available concerning surfactants. Therefore, this review article serves as an Afrikaans introduction to the operation of surfactants in aqueous solutions and at an air-water interface. Since non-ionic surfactants are commonly found in commerce, the operation of surfactants is primarily explained with reference to these compounds.

Keywords: Surfactants, Physicochemical properties, Aqueous solutions, Afrikaans literature, Non-ionic surfactants

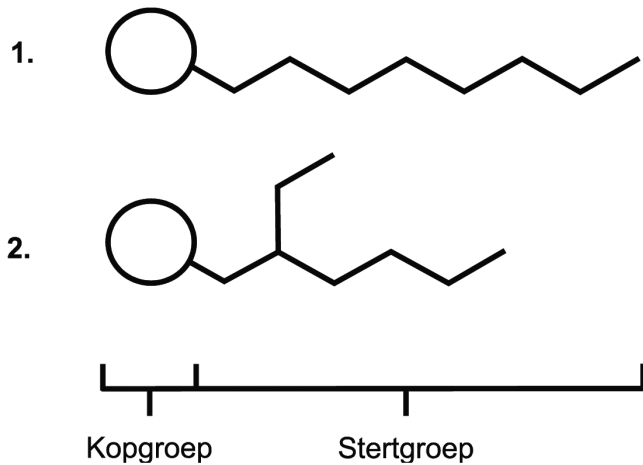
Inleiding

Surfaktante, ook bekend as oppervlakaktiewe stowwe, word al die afgelope vyf millennia in die vorm van seep deur die mensdom gebruik. Die oudste voorbeeld hiervan is 'n Babiloniese spykerskriftablet wat beskryf hoe olie en 'n alkali, waarskynlik in die vorm van houtas, gemeng kan word om seep te vorm (Levey, 1954). Die woord surfaktant is 'n afkorting van die Engelse term "surface active agent". Hierdie klas verbindings is oppervlakaktief, en beskik oor die vermoë om die vrye energie (G) van 'n tussenvlak¹ te beïnvloed. Gevolglik kan surfaktante die mengbaarheid van onmengbare fases bevorder (Tadros *et al.*, 2005). Ondanks die feit dat surfaktante al vyf millennia

gebruik word, het die navorsing daarvoor eers gedurende die afgelope eeu begin aftrek kry. Surfaktante word gewoonlik in huishoudelike skoonmaakmiddels gebruik, maar dit word ook in menige ander nywerhede aangewend, byvoorbeeld in ruolie-ontginning, sowel as in farmaseutika en kosmetika (Banat *et al.*, 2000; Myers, 2020; Quintero, 2002). Dus word surfaktant- en tussenvlakwetenskap as een van die belangrikste wetenskaplike velde geag (Clapés & Infante, 2002).

'n Surfaktantmolekule (**Figuur 1**) beskik gewoonlik oor 'n hidrofiliese kopgroep, wat met water mengbaar is en 'n hidrofobiese stertgroep, wat onmengbaar is. Hoewel olie en water nie mengbaar is nie, kan surfaktante as gevolg van hul unieke struktuur,

1. In surfaktantwetenskap word oppervlak, tussenvlak, koppelvlak, intervlak, ens. as sinonieme vir die Engelse woord "interface" gebruik. In hierdie artikel sal deurgaans van tussenvlak gebruik gemaak word om die vlak tussen twee fases te beskryf.



Figuur 1: Algemene strukture van (1) 'n lineêre en (2) 'n vertakte surfaktant

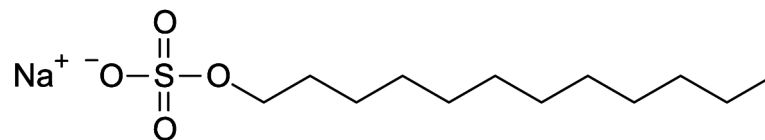
olie in water laat meng. Die verskynsel kom voor omdat die surfaktant die oppervlakspanning tussen die twee onmengbare fases verlaag.

Die toepassings van 'n spesifieke surfaktant word deur die struktureienskappe van die verbinding beïnvloed. Die omvang van die toepassing word hoofsaaklik deur die struktuur van die hidrofiliese kopgroep bepaal (Tadros *et al.*, 2005). Kopgroepe

word in vier kategorieë verdeel (**Figuur 2**) naamlik: nie-ionies (geen lading), kationies (positiewe lading), anionies (negatiewe lading) en zwitterionies (positiewe en negatiewe lading) (Rosen & Kunjappu, 2012). Die fisies-chemiese eienskappe, en dus die spesifieke toepassing, van 'n surfaktant word ook deur die struktuur van die hidrofobiese stertgroep beïnvloed. Byvoorbeeld: Indien die koolstofketting van 'n lineêre surfaktant, **1**, verleng word, sal beide die surfaktant se smeltpunt en die vermoë om die oppervlakspanning te verlaag, toeneem (Herrmann, 1966). Andersyds sal 'n vertakking, **2**, in 'n surfaktant met dieselfde getal koolstofatome, dieselfde impak op die oppervlakspanning-verlagingsvermoë hê, maar die teenoorgestelde impak op die smeltpunt (Varadaraj *et al.*, 1991). Variasies van beide die kop- en stertgroepe gee aanleiding tot die verskeidenheid in toepassings.

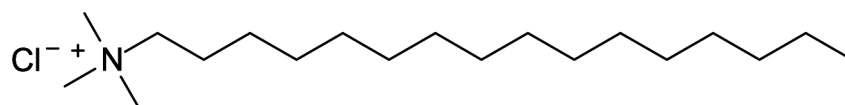
Wanneer nuwe, unieke molekules vervaardig word, is dit belangrik om metodes te implementeer wat akkurate fisies-chemiese data weergee. Die ontginning van fisies-chemiese data kan gebruik word om voorspellings ten opsigte van moontlike toepassings te maak. Fisies-chemiese eienskappe, byvoorbeeld die statiese en dinamiese oppervlakspanning, kan waardevolle inligting oor surfaktantwerking verskaf (Rosen & Dahanayake, 2000). Statiese oppervlakspanning word gemeet om die doeltreffendheid en effektiwiteit van 'n surfaktant om die oppervlakspanning te verlaag te bepaal. Dit is veral belangrik

Anionies:



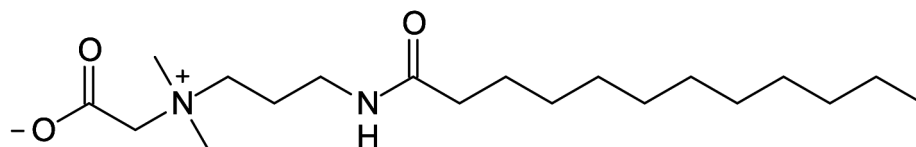
Natriumdodesielsulfaat

Kationies:



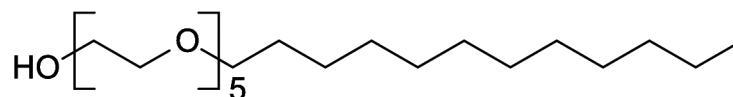
Trimetielammoniumheksadekaanchloried

Zwitterionies:



Kokamidopropielbetaïen

Nie-ionies:



Pentaëtileenglikolmonododesieleter

Figuur 2: Voorbeelde van die onderskeie surfaktantklasse

vir die formulering van emulsies. Dinamiese oppervlakspanning word gebruik om die oppervlakontspanningstyd te bepaal. Dié eienskap is belangrik om die tempo waarteen die surfaktant die oppervlakspanning verlaag te bepaal (Eastoe & Dalton, 2000; Ferri & Stebe, 2000). Surfaktante wat die oppervlakspanning vinnig kan verlaag, word veral in oppervlakbedekkers en spreimiddels gebruik.

Die rol wat konsentrasie, pH, temperatuur, soutgehalte en die oplosmiddel op die fisies-chemiese eienskappe van surfaktante speel, is ook belangrik (Rosen & Kunjappu, 2012). Konsentrasie het 'n belangrike invloed op die fisies-chemiese eienskappe soos oplosbaarheid en viskositeit van die surfaktante en sal deurgaans in die artikel gebruik word. Dié eienskappe word vir ioniese surfaktante beduidend deur die pH van 'n oplossing beïnvloed, in teenstelling met nie-ioniese surfaktante, waar pH 'n minimale invloed op die surfaktant se eienskappe het (Tadros *et al.*, 2005).

Opgeloste soute kan die grootte van die afstotende kragte tussen ioniese surfaktante verlaag, wat in sekere gevalle die doeltreffendheid van 'n surfaktant kan verhoog (Rosen en Kunjappu, 2012). Die temperatuur en die oplosmiddel kan ook die oplosbaarheid van die surfaktante affekteer, wat die konsentrasie van die surfaktante in oplossing kan beïnvloed. 'n Surfaktant se nuttigheid in 'n gegewe toepassing kan deur 'n verskeidenheid faktore beïnvloed word, daarom is dit noodsaaklik om surfaktantwerking op 'n teoretiese vlak te verstaan.

Hierdie oorsigartikel dien dus as 'n Afrikaanse inleiding tot die werking van surfaktante in 'n waterige oplossing en by 'n lug-water-tussenvlak. Die werking van surfaktante word aan die hand van nie-ioniese surfaktante verduidelik aangesien dié surfaktante algemeen in die handel gebruik word. Verder word die vorming van verskillende aggregate en vloeibare kristalle bespreek. Dit is belangrik om die werking van hierdie supramolekulêre strukture te verstaan omdat hulle die fisies-chemiese eienskappe van surfaktante verander.

Oppervlakspanning

Dit is nodig om begrip te verkry van oppervlakspanning om die werking van surfaktante te verstaan. Oppervlakspanning is die

weerstand teen vermenging wat, as gevolg van kohesie- en adhesiekragte, by 'n lug-water-tussenvlak voorkom. Oppervlakspanning (γ) kan wiskundig aan die hand van krag (Vergelyking 1) of aan die hand van arbeid (Vergelyking 2) voorgestel word.

$$\gamma = \frac{F}{2L} \quad (1)$$

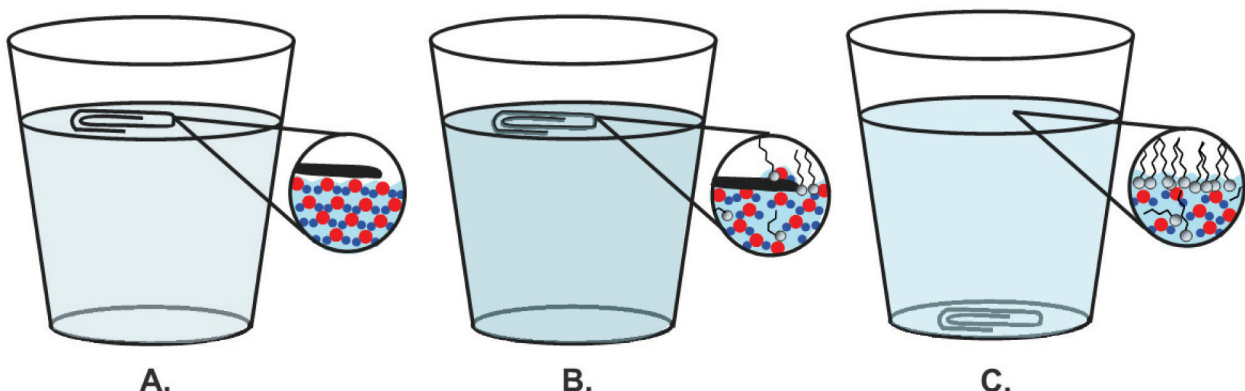
$$\gamma = \frac{W}{dA} \quad (2)$$

In Vergelyking 1 stel F die krag van die oppervlak voor wat op L , die lengte van die oppervlak, inwerk. In Vergelyking 2 kan γ bereken word as 'n funksie van arbeid, W , wat as potensiële energie in die oppervlak gestoor word. W ontstaan as gevolg van die krag, F , wat oor 'n sekere lengte, dx , op die oppervlak inwerk. Die verandering in oppervlakte wat die oppervlak as gevolg van W ondergaan, word deur dA voorgestel.

'n Bekende voorbeeld om die beginsel te illustreer is die drywende skuifspeld op water wat sink na gelang surfaktant bygevoeg word (Figuur 3). 'n Oppervlak bestaan tussen die polêre watermolekules en nie-polêre lugmolekules. Oppervlakspanning ontstaan by die lug-water-oppervlak as gevolg van die kohesiekragte wat tussen nabygeleë watermolekules voorkom. Die kohesiekragte van waterstofbindings is sterker as die adhesiekragte wat tussen lug- en watermolekules voorkom. Gevolglik word die watermolekules by die tussenvlak sterker deur die watermolekules onder en rondom hulle aangetrek as deur lugmolekules (Myers, 2020).

Indien 'n skuifspeld versigtig op die wateroppervlak geplaas word (Figuur 3 A) sal die skuifspeld se gewig oor 'n relatief groot oppervlakte verplaas word en verseker dat dit dryf. Die kragte wat tussen die watermolekules voorkom, is sterker as die arbeid wat loodreg deur die skuifspeld op die oppervlak uitgeoefen word.

Indien 'n surfaktant by die water gevoeg word (Figuur 3 B), sal die oppervlakspanning van die sisteem afneem as gevolg van



Figuur 3: Die invloed van surfaktantkonsentrasie op die kohesiekragte wat tussen watermolekules ervaar word (A: geen surfaktant, B en C: surfaktant bygevoeg).

die invloed wat die surfaktant op die adhesie- en kohesiekragte uitoefen. Aangesien die hidrofobiese stertgroep dit termodinamies ongunstig vir die surfaktant maak om in oplossing te wees, sal die surfaktantmonomere eerder by die lug-water-oppervlak adsorbeer. By die lug-water-oppervlak word die hidrofiliese kopgroep van die surfaktant na die watermolekules en die hidrofobiese stertgroep na die lugmolekules georiënteer. Omdat die hidrofobiese stertgroep nie meer in die water voorkom nie, word die vrye energie van die sisteem verminder. Die oppervlakspanning sal egter steeds afneem, aangesien die kopgroepe steeds die kohesiekragte tussen die watermolekules by die lug-water-oppervlak breek.

Indien die oppervlakspanning verlaag tot by die vlak waar die kohesiekragte tussen die watermolekules en surfaktantmonomere laer is as die arbeid wat deur die skuifspeld loodreg op die oppervlak uitgeoefen word (Figuur 3 C) sal die skuifspeld deur die oppervlak breek en sink.

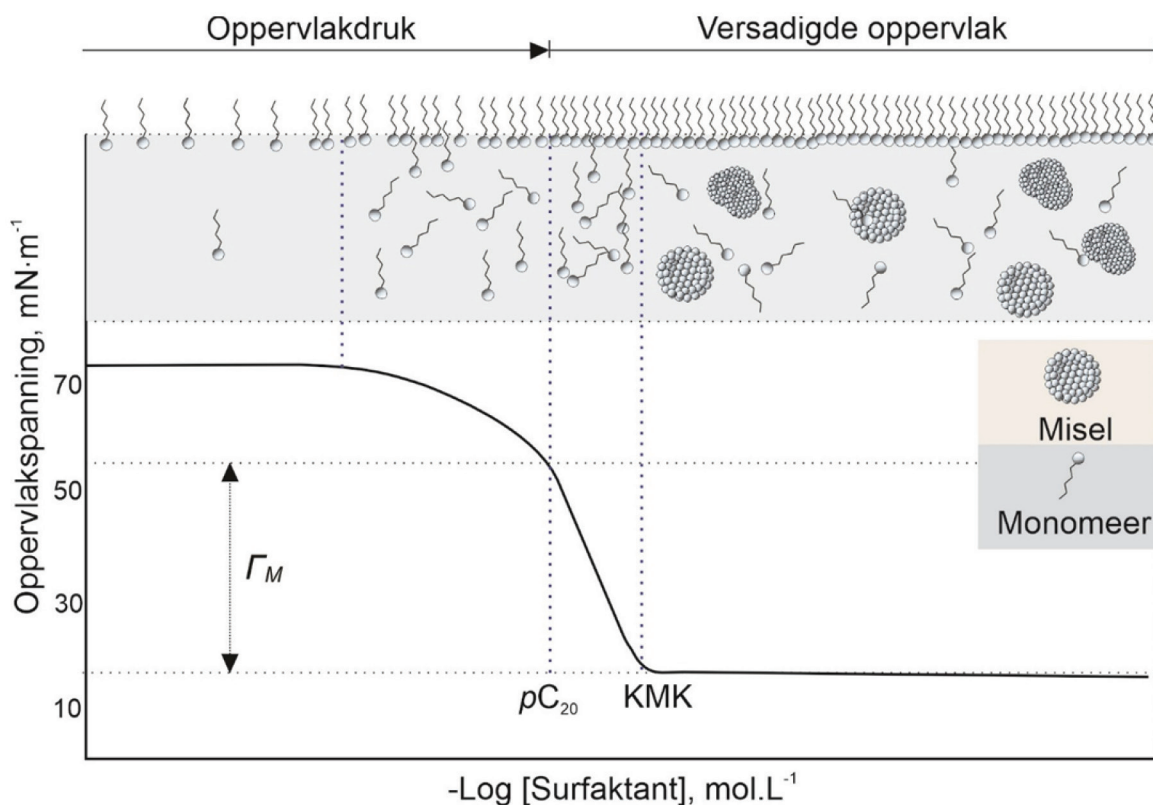
Surfaktantwerking

Wanneer surfaktante in water opgelos word, sal die vrye energie van die grootskaalse fase toeneem. Hierdie verskynsel ontstaan as gevolg van die ongunstige interaksie tussen die hidrofobiese stertgroep van die surfaktant en die geordende, polêre watermolekules. Om die vrye energie van die grootskaalse fase te verlaag, sal van die surfaktantmonomere wat in die sisteem voorkom by die tussenvlakke adsorbeer (Rosen & Kunjappu, 2012). Indien die konsentrasie van die surfaktant hoog genoeg is, sal hierdie tussenvlakke uiteindelik met surfaktantmonomere versadig word (Figuur 4).

'n Gevolg van toenemende surfaktantkonsentrasie, is dat die surfaktantmonomere by 'n sekere konsentrasie spontaan aggregeer om supramolekulêre strukture, wat miselle genoem word, te vorm. Spontane aggreegasie vind plaas omdat die vrye energie van die sisteem in ooreenstemming met die surfaktantkonsentrasie toeneem. By 'n sekere konsentrasie sal die vrye energie van die sisteem hoog genoeg wees dat dit energeties meer gunstig is om, deur middel van aggreegasie, die hidrofobiese groepe van die watermolekules af te sonder. Die konsentrasie waar hierdie supramolekulêre strukture vorm, word die kritieke miselkonsentrasie, of KMK, genoem (Zana, 2005). Miselle is kolloïdale, sfeer- of staafagtige aggregeate, hoewel surfaktante ook verskeie ander supramolekulêre strukture kan aanneem.

Die vorming van die verskillende supramolekulêre strukture word deur die konsentrasie, temperatuur, pH en soutgehalte van die surfaktante beïnvloed. Daar is dus twee eienskappe wat die werking van surfaktante kan verduidelik, naamlik die adsorpsie van 'n surfaktant by 'n tussenvlak, en die vorming van aggregeate in oplossing (Porter, 2013).

Die invloed wat surfaktantkonsentrasie op die oppervlakspanning van 'n oplossing uitoefen en 'n visuele voorstelling van wat in oplossing en by tussenvlakke plaasvind, word in Figuur 4 uitgebeeld. Vanuit Figuur 4 is dit duidelik dat die oppervlakspanning verlaag na gelang die surfaktantkonsentrasie in oplossing, en dus by die oppervlak, toeneem.



Figuur 4: Ewewigstoestand tussen surfaktantmonomere en miselle

Wanneer die oppervlakspanning met $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ verlaag het, met ander woorde $\Delta\gamma = 20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, kan mens aanneem dat die oppervlakversadigingskonsentrasie, Γ_M , feitlik bereik is (Rosen & Kunjappu, 2012). Die negatiewe logaritme van die surfaktant-konsentrasie by $\Delta\gamma = 20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ word as 'n maatstaf vir die doeltreffendheid van adsorpsie van 'n surfaktant beskou en staan as pC_{20} bekend (Rosen & Kunjappu, 2012).

Die opvolgende infleksiepunt is 'n aanduiding dat die KMK bereik is. Die oppervlakspanning by KMK, γ_{KMK} , staan as die effektiwiteit van die surfaktant bekend (Porter, 2013; Rosen & Kunjappu, 2012). Vervolgens bly die oppervlakspanning konstant met 'n toename in surfaktantkonsentrasie. Hierdie verskynsel kom voor omdat die miselle as reservoirs vir surfaktantmonomere optree. Voordat die oplossing miselle bevat het, sou 'n toename in die oppervlakte die uniforme monolaag wat die surfaktantmonomere gevorm het, gebreek het. Die teenwoordigheid van miselle impliseer dat daar 'n oormaat van die surfaktant opgelos is. 'n Toename in die oppervlakte sal dus nie die monolaag breek nie. Enige gaping wat in die monolaag vorm, word onmiddellik deur monomere uit die omgewing of deur miselle gevul.

Om die werkverrigting van 'n surfaktant te bepaal, moet beide die doeltreffendheid van adsorpsie, pC_{20} , en die effektiwiteit van oppervlakspanningverlaging, Π_{KMK} , van die surfaktant vasgestel word. Die doeltreffendheid en effektiwiteit van 'n surfaktant is nie altyd eweredig aan mekaar nie, en die twee parameters is soms omgekeerd eweredig. Die verhouding tussen die twee parameters word gewoonlik deur die surfaktantklas bepaal (Rosen & Kunjappu, 2012).

Adsorpsie by 'n lug-water-oppervlak

Die skuim-, benattings- en dispersievermoë van 'n surfaktant word deur die adsorpsie-eienskappe van die surfaktant bepaal (Sakamoto *et al.*, 2017). Die adsorpsie van 'n surfaktant by 'n vloeistof-vastestoftussenvlak kan gravimetries bepaal word. Die metode behels dat die verskil in surfaktantkonsentrasie van 'n oplossing bereken word voor en nadat 'n voorwerp met bekende oppervlakte aan die oplossing blootgestel word (Porter, 2013).

Dit is egter moeiliker om adsorpsie by 'n gas-vloeistof- of 'n vloeistof-vloeistof-tussenvlak te meet. Indirekte metodes soos tensiometrie word gebruik om die adsorpsie-eienskappe by 'n lug-water-tussenvlak te bepaal en sal hier omvattend beskryf word. Die invloed wat die surfaktantkonsentrasie, C_1 , op die oppervlakspanning, γ , word gewoonlik gebruik om adsorpsie-eienskappe te beskryf (Porter, 2013) (Vergelyking 3). Die Gibbs-adsorpsie-isoterm kan as die grondslag beskou word van al die adsorpsievergelykings wat monolaagprosesse beskryf (Gibbs, 1928).

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^{n-1} \bar{\Gamma}_i^{(oplosmiddel)} d\mu_i \quad (3)$$

Die oppervlakversadigingsdigtheid en die verandering in die chemiese potensiaal van komponent i in die sisteem word onderskeidelik deur $\bar{\Gamma}_i^{(oplosmiddel)}$ en $d\mu_i$ voorgestel. Die veran-

dering in die oppervlakspanning vanaf die suiwer oplosmiddel, γ_0 , relatief tot die oppervlakspanning, γ , wat deur die verandering in die chemiese potensiaal voortgebring is, word deur dy voorgestel.

Vergelyking 4 kan vir 'n ideale sisteem toegepas word om die chemiese potensiaal van komponent i in die sisteem, μ_i , te bepaal:

$$\mu_i = \mu_i^o + 2,303 RT \log(C_i) \quad (4)$$

In hierdie vergelyking word die chemiese potensiaal, μ_i , van die sisteem by 'n spesifieke konsentrasie, C_i , van komponent i voorgestel. Die chemiese potensiaal van die aanvanklike toestand van die sisteem word deur μ_i^o voorgestel, terwyl R en T onderskeidelik die universele gaskonstante en die absolute temperatuur in Kelvin voorstel.

Deur Vergelyking 4 by Vergelyking 3 in te voeg, is dit moontlik om die adsorpsie by die lug-water-oppervlak met Vergelyking 5 te beskryf. Vir sisteme waar 'n verdunde surfaktantkonsentrasie teenwoordig is, $\leq 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, kan die oppervlakkonsentrasie, Γ_1 , met Vergelyking 5 bereken word:

$$d\gamma = - 2,303 RT \Gamma_1 d \log C_1 \quad (5)$$

Vergelyking 5 is spesifiek van toepassing op sisteme wat nie-ioniese surfaktante bevat en waar geen ander bymiddels, soos byvoorbeeld soute, teenwoordig is nie. Menige ander vergelykings bestaan wat die adsorpsie-eienskappe van surfaktante noukeuriger beskryf. Hierdie oorsigartikel sal egter op die uitbreiding van Vergelyking 5, die Gibbs-isoterm, fokus. Vir ioniese surfaktant-vloeistof-mengsels kan die oorsigartikel van Prosser en Franses geraadpleeg word (Prosser & Franses, 2001).

Volgens die literatuur is dit moontlik om die waarde van die oppervlakversadigingskonsentrasie, Γ_M , vas te stel. Γ_M is veral belangrik om die effektiwiteit van adsorpsie te bereken. Die effektiwiteit van adsorpsie van die surfaktant neem toe na gelang die oppervlakte afneem wat per surfaktantmolekule beset word. Die oppervlakversadigingskonsentrasie kan bereken word deur in ag te neem dat die oppervlak 84,0–99,9% versadig is wanneer die oppervlakspanning met $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ gedaal het.

Dus, om Γ_M te bereken, kan Vergelyking 5 as Vergelyking 6 herskryf word, deur $\Delta\gamma = 20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, die KMK en die oppervlakspanning by KMK, γ_{KMK} , in te voeg. Beide die KMK en γ_{KMK} kan eksperimenteel bepaal word. Neem in ag dat water, $\gamma = 72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, as die oplosmiddel in hierdie voorbeeld gebruik word, dus word $\gamma_0 = 52 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$:

$$\Gamma_M = \frac{1}{2,303 RT} \frac{0,052 N \cdot \text{m}^{-1} - \gamma_{KMK}}{(\log(KMK) - \log(C_{20}))} \quad (6)$$

Die eerste uitbreiding van die Gibbs-isoterm, Vergelyking 5, word verkry deur die Langmuir-isoterm (Langmuir, 1917), Vergelyking 8, in die vergelyking in te voeg. Om die Langmuir-isoterm te verduidelik moet die dinamiese aard van surfaktantadsorpsie by die tussenvlak vooraf beskryf word:

$$k_a C_1 (1 - \theta) = k_d \theta \quad (7)$$

In Vergelyking 7 word die konsentrasie van die surfaktant deur C_1 voorgestel en die fraksie van die oppervlak wat deur die surfaktant beset is, word deur θ voorgestel. Die eersteorde-adsorpsietempokonstante word deur k_a voorgestel, terwyl die eersteordedesorpsietempokonstante deur k_d voorgestel word. Hierdie twee konstantes beteken dat uitruiling tussen die surfaktantmonomere wat by die tussenvlak adsorbeer en die monomere wat in oplossing voorkom, plaasvind. Die ewewig-konstante vir adsorpsie en desorpsie, die adsorpsiekoëffisiënt, word weergegee deur: $K_L = \frac{k_a}{k_d}$. Deur Γ_M en K_L in Vergelyking 7 in te stel word die Langmuir-isoterm (Vergelyking 8) afgelei:

$$\theta = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_M} = \frac{K_L C_1}{1 + K_L C_1} \quad (8)$$

Dus kan die adsorpsiekoëffisiënt, K_L , uit Vergelyking 8 verkry word. Die vergelyking kan vereenvoudig word deur K_L met die omgekeerde waarde, $a = \frac{1}{K_L}$, te vervang. Wanneer Vergelyking 8 herrangskik word en a in plaas van K_L gebruik word, kan die Langmuir-isoterm deur Vergelyking 9 voorgestel word (Rosen en Kunjappu, 2012):

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_M C_1}{C_1 + a} \quad (9)$$

Vergelyking 9 kan vervolgens by Vergelyking 5 ingevoeg word om Vergelyking 10 te lewer:

$$dy = -2,303 RT \left(\frac{\Gamma_M C_1}{C_1 + a} \right) d \log C_1 \quad (10)$$

Die verandering in oppervlakspanning, dy , kan ook aan die hand van oppervlakdruk, Π , uitgedruk word:

$$\Pi = dy = \gamma_0 - \gamma \quad (11)$$

Dus kan Π deur die verskil tussen die oppervlakspanning van die oplosmiddel, γ_0 , en die oplossing, γ , bereken word. Indien Vergelyking 11 in ag geneem word, kan Vergelyking 10 herskryf word om die Szyszkowski-vergelyking (Szyszkowski, 1908) te gee (Rosen & Kunjappu, 2012):

$$\Pi = 2,303 RT \Gamma_M \log \left(\frac{C_1}{a} + 1 \right) \quad (12)$$

Vergelyking 12 word algemeen in die literatuur vermeld omdat dit die verband tussen die oppervlakspanning en surfaktant-konsentrasie gewoonlik met voldoende akkuraatheid beskryf.

Laastens word die Frumkin-vergelyking gebruik om die oppervlakdruk, Π , met die oppervlakversadigingskonsentrasie, Γ_M , in verband te bring (Frumkin, 1925), Vergelyking 13:

$$\Pi = -2,303 RT \Gamma_M \log \left(1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_M} \right) \quad (13)$$

Die oppervlakdruk is eweredig aan die surfaktantoppervlak-konsentrasie, Γ_1 . Die druk ontstaan as gevolg van die stert- en kopgroepe van surfaktantmonomere wat by die tussenvlak bots en neem toe na gelang die hoeveelheid afstotende interaksies tussen monomere verhoog.

Die oppervlakte per surfaktantmonomeer by 'n tussenvlak, A , word gebruik om die interaksies tussen die monomere by die

tussenvlak te beskryf. Die oppervlakte, A , kan deur die Avogadrogetal, N_A , en die oppervlakversadigingskonsentrasie, Γ_M , soos in Vergelyking 14 voorgestel, bereken word.

$$A_M = \frac{1}{N_A \Gamma_M} \quad (14)$$

Die werkverrigting van verskillende surfaktante by 'n spesifieke tussenvlak kan met behulp van die pC_{20} , Π_{KMK} , Γ_M , A_M , sowel as die waarde van K_L of van a , met mekaar vergelyk word. Die waardes wat hier bespreek word, kan ook gebruik word om die vrye energie van adsorpsie, ΔG_{ads} , die standaardentropie van adsorpsie, ΔS_{ads} , en die standaardentalpie van adsorpsie, ΔH_{ads} , by die lug-water-oppervlak te bepaal.

Die oppervlakspanning-konsentrasiekromme (Figuur 4), wat in die omgewing van die KMK voorkom, verskaf die nodige inligting om ΔG_{ads} van verdunde ($<10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) nie-ioniese surfaktante te bereken. ΔG_{ads} kan met behulp van die berekening wat deur Rosen en Aronson voorgestel is, Vergelyking 15, bereken word (Rosen & Kunjappu, 2012):

$$\Delta G_{ads} = 2,303 RT \log \left(\frac{C_\Pi}{\omega} \right) - \Pi A_M \quad (15)$$

In Vergelyking 15 stel C_Π die surfaktantkonsentrasie by 'n oppervlakdruk van Π voor, en ω die molhoeveelheid water wat in 'n liter voorkom. Indien die oppervlakspanning met $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ daal, kan die vergelyking herskryf word as:

$$\Delta G_{ads} = -(2,303 RT) pC_{20} - 20(A_M) - 2,303 RT \log(\omega) \quad (16)$$

Die waarde van ΔG_{ads} beskryf die surfaktant se vermoë om by die lug-water-oppervlak te adsorbeer. 'n Negatiewe waarde vir ΔG_{ads} dui daarop dat adsorpsie by die tussenvlak spontaan plaasvind. Aangesien alle surfaktante spontaan by die tussenvlakke adsorbeer, het alle surfaktante 'n negatiewe ΔG_{ads} -waarde. Indien dié waarde nul nader, sal 'n surfaktant eerder in oplossing bly as om by die oppervlak te adsorbeer. Indien die waarde negatief is, sal die surfaktant eerder by 'n oppervlak adsorbeer as om opgelos te bly.

Die waardes van ΔH_{ads} en ΔS_{ads} kan bepaal word deur die volgende vergelyking te gebruik:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (17)$$

Dus, indien ΔH_{ads} oor 'n bepaalde temperatuurgebied konstant is, kan ΔS_{ads} deur die volgende vergelyking verkry word:

$$\frac{d\Delta G_{ads}}{dT} = -\Delta S_{ads} \quad (18)$$

Op soortgelyke wyse kan ΔH_{ads} deur middel van Vergelyking 19 bepaal word, indien ΔS_{ads} oor 'n bepaalde temperatuurgebied konstant is:

$$T^2 d \left(\frac{\Delta G_{ads}}{T} \right) dT = -\Delta H_{ads} \quad (19)$$

Die waarde van ΔS_{ads} beskryf die geordendheid van 'n sisteem. 'n Positiewe waarde beteken dat 'n minder geordende sisteem bestaan, waar 'n negatiewe waarde 'n meer geordende sisteem beskryf. ΔH_{ads} beskryf die vorming of breking van intermole-

kulêre interaksies tydens adsorpsie. 'n Positiewe ΔH_{ads} beskryf die vorming, terwyl 'n negatiewe waarde daarteenoor op die breking van interaksies tydens adsorpsie dui. Aangesien die adsorpsie van surfaktantmonomere die geordende struktuur van die watermolekules by die lug-water-oppervlak onderbreek, sal die waarde van ΔS_{ads} normaalweg positief wees. Hierdie positiewe verandering in ΔS_{ads} is die vernaamste rede vir die negatiewe ΔG_{ads} en is die hooforsaak van spontane adsorpsie wat by die tussenvlak plaasvind (Rosen en Kunjappu, 2012).

Aggregasie in water

Die aggregasie-eienskappe van surfaktante word deur die surfaktantkonsentrasie, die viskositeit en die oplosbaarheidskapasiteit van die surfaktantoplosmiddelmengsel bepaal (Myers, 2020). By die KMK word die maksimum monomeerkonsentrasie bereik. By dié konsentrasie is dit termodinamies meer gunstig om kolloïdale aggregate te vorm. Die relatiewe grootte en vorm van die aggregate kan van die viskositeit van die oplossing afgelei word. Die viskositeit van die oplossing neem toe na gelang die gemiddelde grootte van die aggregate in suspensie toeneem. Die gemiddelde vorm van die aggregate verander met 'n toename in die grootte van die aggregate om vrye energie van die oplosmiddel so laag as moontlik te hou.

Aangesien die vorm en grootte van surfaktantaggregate 'n groot of besondere invloed op die toepassings van surfaktante het, is aggregasie deeglik in die literatuur ondersoek (Nagarajan, 1993; Nagarajan, 2002; Rosen en Kunjappu, 2012). Aggregasie van surfaktante om miselle te vorm vind by die KMK plaas. Die grootte van die aggregate word deur die struktuur en konsentrasie van die surfaktant, sowel as die pH, soutgehalte en oplosmiddel van die oplossing bepaal (Tabel I) (Kosswig, 2000). Die grootte van die aggregate beïnvloed onder andere die viskositeit en die oplosbaarheidskapasiteit van die oplossing.

Tussen 1976 en 1981 het Israelachvili, Mitchell en Ninham 'n nuttige, maar tog betwiste konsep, naamlik die molekulêre pakkingsparameter, voorgestel (Israelachvili *et al.*, 1976). Die molekulêre pakkingsparameter, P , in Vergelyking 20, kan gebruik word om die ewewigsvorm en -grootte van 'n aggregaat aan te dui. Die vergelyking is gegrond op die ruimtelike afmetingseienskappe van verskeie aggregate en die volume wat 'n surfaktantmonomeer beslaan:

$$P = \frac{v}{a_0 l} \quad (20)$$

In Vergelyking 20 stel v en l die volume en lengte van die hidrofobiese stertgroep voor, terwyl a_0 die optimale oppervlakte voorstel wat 'n surfaktant by die misel-water-tussenvlak beset. Dus kan die vorm van die misel deur 'n verhouding van die oppervlakte wat die kopgroep beset, teenoor die volume van die stertgroep van die surfaktant, bepaal word. **Tabel I** illustreer die invloed wat die surfaktantstruktuur op die pakkingsparameter en, gevolglik, die struktuur van die aggregaat het.


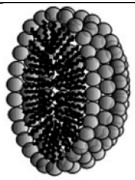

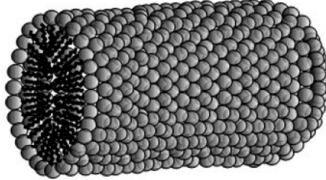

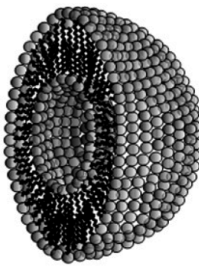

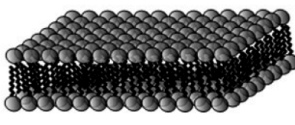
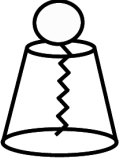
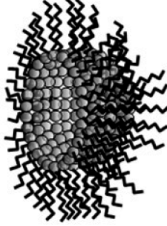
Indien P kleiner as 0,33 is, sal sferiese miselle vorm; byvoorbeeld, wanneer 'n ioniese, kortketting-monoalkielsurfaktant by die surfaktant se KMK in water opgelos is. In die geval waar P groter as 0,33 maar kleiner as 0,5 is, sal langwerpige miselle vorm. Surfaktante met kort, maar lywige, hidrofobiese groepe en klein, diggepakte hidrofiliese groepe, se P -waarde val normaalweg in hierdie gebied (Kosswig, 2000; Rosen & Kunjappu, 2012). Sferiese miselle kan ook by hoër konsentrasies na stokvormige of skyfvormige miselle omgeskakel word (Rosen & Kunjappu, 2012). Die omskakeling mag as 'n tweede KMK waargeneem word, waar die massaoplossingseienskappe weereens verander. Die viskositeit en stabiliteit van die vloeistof kan gevolglik verhoog word. Ander aggregate, soos lamelfases of vesikels, kan ook vorm as die verbinding onversadigde koolwaterstofkettings bevat (Myers, 2020). Lamelfases is surfaktantdubbellae, wat as groot velle ("sheets") in oplossing voorkom. Vesikels is sferiese dubbellaagstrukture, wat oor interne vloeistofholtes beskik (Rosen & Kunjappu, 2012). Vesikels word algemeen vir die enkapsulering van byvoorbeeld genesmiddels gebruik.

Vergelyking 20 vereenvoudig die effek wat faktore soos surfaktantkonsentrasie, temperatuur, pH en soutgehalte op die pakkingsparameter het. Indien hierdie veranderlikes gemanipuleer word, kan die impak daarvan deur 'n verandering in a_0 voorgestel word. Indien die soutgehalte van 'n ioniese surfaktant-in-water-oplossing byvoorbeeld verhoog word, sal die a_0 -waarde daal. Hierdie daling ontstaan omdat die soutione tussen die ioniese surfaktantkopgroepe by die miseloppervlak adsorbear. Soutione kan as teenione optree waar die elektrostatiese afstotingskragte tussen surfaktantkopgroepe verminder word. Deur die surfaktantkonsentrasie te verhoog, kan a_0 ook verlaag word, en so kan vloeibare kristalfases vorm. Indien sferiese miselle nie in stokvormige of skyfvormige miselle omgeskakel word nie, kan dit in 'n blokvormige vloeibare kristalfase omgeskakel word. Stokvormige miselle kan op dieselfde wyse in heksagonale vloeibare kristalfases en skyfvormige miselle in plaatvormige vloeibare kristalfases omgeskakel word (Kosswig, 2000; Sakamoto *et al.*, 2017). Figuur 5 illustreer 'n hipotetiese verandering in aggregaatstruktuur, na gelang die surfaktantkonsentrasie toeneem (figuur aangepas vanaf Sakamoto *et al.*, 2017).

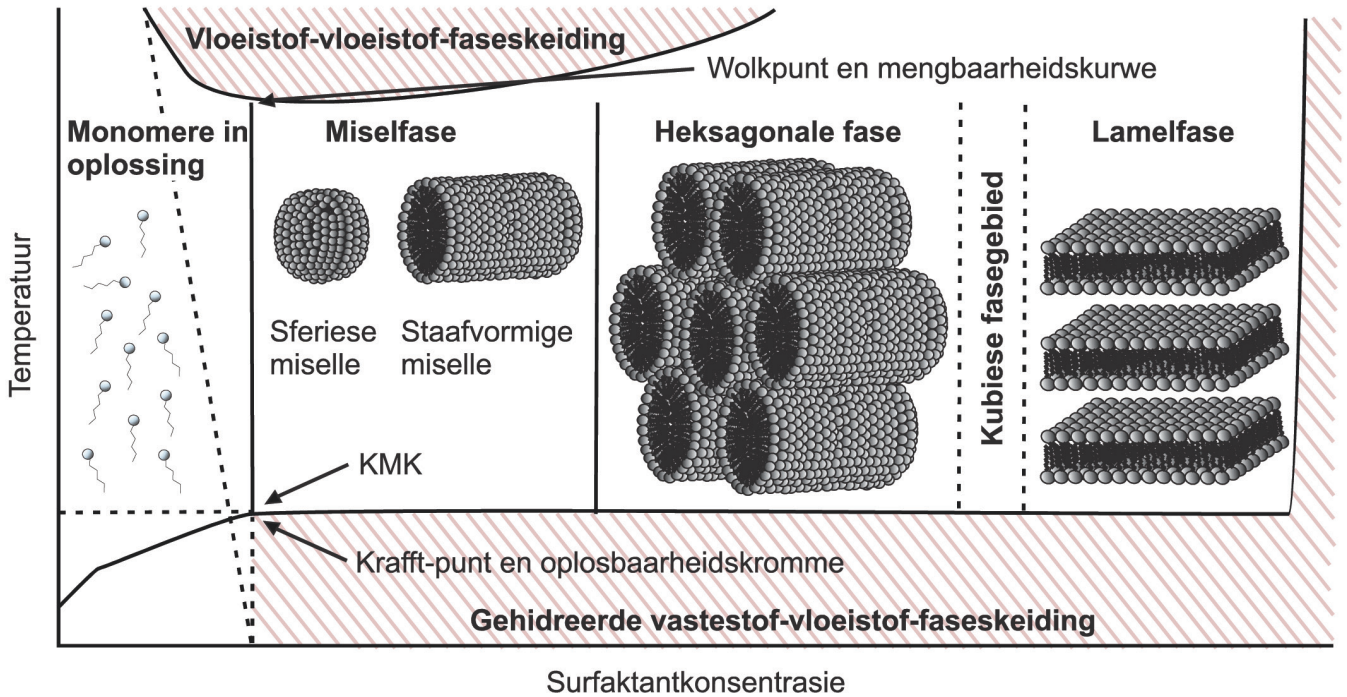
Molyneux *et al.* het meer as 50 jaar gelede 'n model ontwikkel wat handel oor selfaggregasie en die teenstrydige kragte wat surfaktante in water ervaar (Molyneux *et al.*, 1965; Nagarajan, 2002; Tanford, 1980). Die model verskaf 'n kwantitatiewe voorstelling van die verandering in vrye energie, ΔG_{misel} (Vergelyking 21), wat tydens miselvorming in 'n sisteem plaasvind. Die model verduidelik ook hoe die afstotende elektrostatiese kragte wat die kopgroepe op mekaar uitoefen, die groei van aggregate termodinamies tot 'n sekere grootte en vorm beperk. Daar is ook bevind dat surfaktante in oplossing met surfaktante in miselle uitruil om 'n ewewig te handhaaf (Nagarajan, 2002).

$$\Delta G_{misel} = 2,303 RT \log\left(\frac{KMK}{\omega}\right) \quad (21)$$

Tabel 1: 'n Vergelyking tussen die kritiese pakkingsparameter en die strukturele eienskappe van surfaktante en aggregate (Myers, 2020; Sakamoto *et al.*, 2017; Tadros *et al.*, 2005)

Stertgroeppvolume en die kritiese pakkingsparameter (P)	Struktuur van aggregraat	Algemene struktuur en voorbeeld van 'n surfaktant
 $< 0,33$	 Sferiese of ellipsoïedale misel	Groot hidrofobiese groep, enkelkettingstertgroep; natriumlourielsulfaat.
 $0,33 - 0,5$	 Stokvormige misel	Kleiner kopgroep of ioniese surfaktante tesame met 'n groot hoeveelheid van elektroliet; natriumlourielsulfaat met hoë soutkonsentrasie.
 $0,5 - 1,0$	 Vesikel ²	Groot kopgroep met dubbelkettingstertgroep wat vrylik beweeg; fosfatidiegliserol.
 $1,0$	 Dubbellaagstrukture, soos vesikels of vloeibare lamelkristalfases (Sakamoto <i>et al.</i> , 2017).	Klein kopgroep met rigiede dubbelkettingstertgroep; fosfatidieserien tesame met kalsiumsout.
 $> 1,0$	 Omgekeerde misel (net in nie-polêre oplosmiddels)	Klein kopgroep, baie groot lywige dubbelkettingstertgroep; onversadigde fosfatidieletanolamien.

2. Die Afrikaanse vertaling van die Engelse woord "vesicle" is blasje, gasblasie, gasholte, ens. Maar aangesien die holte hier met vloeistof/vastestof gevul is, word die woord vesikel gebruik om hierdie tipe struktuur te beskryf.



Figuur 5: Konsentrasie- en temperatuurverwantskap tussen verskillende fases van 'n surfaktant in 'n waterige oplossing (Sakamoto *et al.*, 2017)

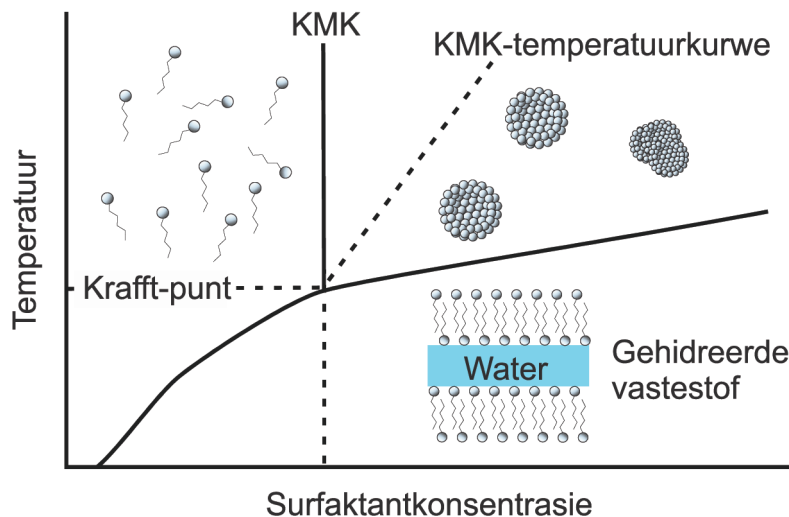
Vergelyking 21 is net geldig indien die KMK onder $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ is en is hoofsaaklik op nie-ioniese surfaktante van toepassing. Die model is al deur verskeie navorsers aangepas om eksperimentele data te beskryf, en sekere modelle het die vermoë om die termodinamiese eienskappe van miselvorming te voorspel (Fiscaro *et al.*, 2008; Israelachvili *et al.*, 1977; Khoshnood *et al.*, 2016; Maibaum *et al.*, 2004; Nagarajan, 1993; Nagarajan, 2002; Nagarajan & Ruckenstein, 1991; Tanford, 1974; Zhu & Free, 2015).

Aangesien die verhouding wat in Vergelyking 17 voorgestel is vir beide aggregasie en miselvorming geldig is, kan die waardes van ΔS_{misel} en ΔH_{misel} deur Vergelyking 22 en Vergelyking 23 onderskeidelik bepaal word:

$$\frac{d\Delta G_{\text{misel}}}{dT} = -\Delta S_{\text{misel}} \quad (22)$$

$$T^2 d\left(\frac{\Delta G_{\text{misel}}}{T}\right) dT = -\Delta H_{\text{misel}} \quad (23)$$

Beide van hierdie vergelykings kan slegs op sisteme toegepas word indien die hoeveelheid monomere in die aggregraat, met ander woorde die aggregasiegetal n , konstant bly. Gewoonlik is dit nie die geval vir nie-ioniese surfaktante nie. Gevolglik val dié waardes normaalweg buite die omvang van wat deur navorsers vermeld word.



Figuur 6: Krafft-punt en die invloed van temperatuur op die waarde van die KMK (Sakamoto *et al.*, 2017)

Krafft- en wolkpunt

'n Surfaktant kan slegs veranderinge in 'n vloeistofsisteem aanbring indien die surfaktant opgelos is. Daarom is dit belangrik om die oplosbaarheidseienskappe van 'n surfaktant as 'n funksie van temperatuur, soutgehalte en pH te verstaan. Die temperatuur, by 'n spesifieke pH en soutgehalte, waarby die oplosbaarheid van ioniese surfaktante aansienlik afneem, staan as die Krafft-punt bekend; terwyl die temperatuur waarbo die oplosbaarheid van nie-ioniese surfaktante aansienlik afneem, as die wolkpunt bekend staan (Sakamoto *et al.*, 2017).

Die Krafft-punt is 'n trippelpunt waar miselle, monomere en onoplosbare, gehidreerde surfaktante in ewig voorkom (Tadros *et al.*, 2005). Figuur 6 illustreer die effek wat temperatuur en konsentrasie op die oplosbaarheid en KMK van 'n surfaktant het.

Die Krafft-punt van surfaktante word beduidend deur die hidrofobiese en hidrofiliese groepe beïnvloed. In die geval waar 'n lineêre koolstofketting as 'n stertgroep gebruik word, sal die oplosbaarheid in water afneem en die Krafft-punt toeneem weens 'n toename in metileenkoolstofgroepe. Daarteenoor sal polêre, ioniseerbare funksionele groepe, soos amiene of karboksiesure, die oplosbaarheid van die surfaktant verhoog en sodoende ook die Krafft-punt verlaag.

Waar ioniese surfaktante gewoonlik 'n toename in oplosbaarheid ervaar nadat die Krafft-punt oorskry is, tree nie-ioniese surfaktante teenoorgesteld op. Sodra die temperatuur verby 'n sekere punt, bekend as die wolkpunt, verhoog word, is die afname in oplosbaarheid beduidend. In ooreenstemming met die Krafft-punt word die wolkpunt ook deur die balans tussen die hidrofiliese kopgroep en die hidrofobiese stertgroep beïnvloed. Indien die hidrofiliese kopgroep van 'n surfaktant

etergroepe bevat, sal die wateroplosbaarheid van die surfaktant deur waterstofbindings tussen die etersuurstowwe en watermolekules veroorsaak word. In water sal die kopgroep opgevoer voorkom (Figuur 7).

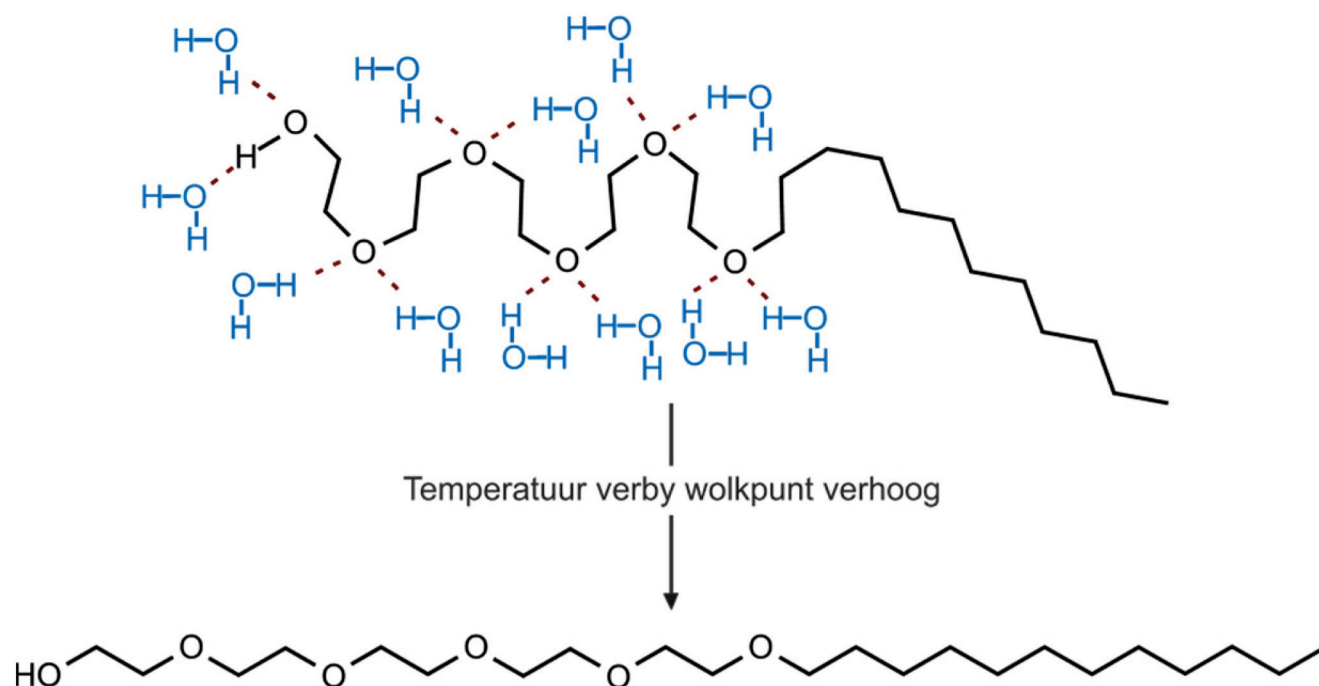
Dus sal minder ongunstige interaksies tussen die eterkoolstowwe en water voorkom en terselfdertyd sal 'n maksimum getal waterstofbindings tussen die etersuurstowwe en watermolekules vorm (Sakamoto *et al.*, 2017). Na gelang die temperatuur toeneem, sal die waterstofbindings tussen die opgevoerde kopgroep en die watermolekules breek, en gevolglik sal die kopgroep uitgestrek word. Daarna sal die wolkpunt bereik word, waar die surfaktant hoofsaaklik onoplosbaar in water is (Sakamoto *et al.*, 2017).

Gevolgtrekking

Vanuit 'n industriële oogpunt, is surfaktante van die belangrikste chemiese verbindings. Die vermoë van hierdie verbindings om onmengbare stowwe se mengbaarheid te verhoog en tussenvlakke se eienskappe te verander, het hulle waarde in die moderne samelewing bevestig. Belangrike eienskappe van surfaktante in waterige oplossings is in hierdie oorsigartikel bespreek, met die doel om vir Afrikaanssprekendes 'n geleentheid te bied om hierdie navorsingsveld beter te verstaan. Die inligting wat in hierdie artikel weergegee word, sal die leser ook in staat stel om deurdagte besluite te neem indien hulle surfaktante in formulerings moet gebruik.

Outeursbydrae

Die oorsig is deur EHW en DV nagevors en geskryf. DPO, HCMV en FJS het die oorsig gekonseptualiseer, die manuskrip hersien en geredigeer.



Figuur 7: Temperature bo die wolkpunt verhoog sodat waterstofbindings wat by die hidrofiliese kopgroep voorkom, breek (Sakamoto *et al.*, 2017)

Erkenning

Die outeurs bedank die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns (studiebeurs vir EHW), die navorsingsfokusarea vir Chemiese Hulpbronverdeling (CRB) van die Noordwes-Universiteit (NWU), Sasol en die Suid-Afrikaanse Departement van Wetenskap en Innovasie en die Nasionale Navorsingstigting se Sentrum van Uitnemendheid in Katalise (c*change) vir finansiële ondersteuning.

Datums

Ontvang: 17/05/2023
Aanvaar: 26/09/2023
Gepubliseer: 17/11/2023

Verwysings

- Banat, I.M., Makkar, R.S., Cameotra, S.S., 2000, Potential commercial applications of microbial surfactants, *Applied Microbiology and Biotechnology* 53, 495-508. <https://doi.org/10.1007/s002530051648>.
- Clapés, P., Infante, M., 2002, Amino acid-based surfactants: Enzymatic synthesis, properties and potential applications, *Biocatalysis and Biotransformation* 20, 215-233. <https://doi.org/10.1080/10242420290004947>.
- Eastoe, J., Dalton, J., 2000, Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface, *Advances in Colloid and Interface Science* 85, 103-144. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00017-2).
- Ferri, J.K., Stebe, K.J., 2000, Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption, *Advances in Colloid and Interface Science* 85, 61-97. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00027-5).
- Fiscaro, E., Compari, C., Duce, E., et al., 2008, Thermodynamics of micelle formation in water, hydrophobic processes and surfactant self-assemblies, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10, 3903-3914. <https://doi.org/10.1039/b719630j>.
- Frumkin, A., 1925, Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 116, 466-484. <https://doi.org/10.1515/zpch-1925-11629>.
- Gibbs JW. 1928. The collected works of JW Gibbs, Longmans, Green.
- Herrmann, K., 1966, Micellar properties of some zwitterionic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science* 22, 352-359. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(66\)90015-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90015-4).
- Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W., 1976, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 72, 1525-1568. <https://doi.org/10.1039/f29767201525>.
- Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W., 1977, Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 470, 185-201. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(77\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0005-2736(77)90099-2).
- Khoshnood, A., Lukanov, B., Firoozabadi, A., 2016, Temperature effect on micelle formation: Molecular thermodynamic model revisited, *Langmuir* 32, 2175-2183. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00039>.
- Kosswig, K., 2000, Surfactants, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/10.1002/14356007.a25_747
- Langmuir, I., 1917, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids, *Journal of the American Chemical Society* 39, 1848-1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>.
- Levey, M., 1954, The early history of detergent substances: A chapter in Babylonian chemistry, *Journal of Chemical Education* 31, 521. <https://doi.org/10.1021/ed031p521>.
- Maibaum, L., Dinner, A.R., Chandler, D., 2004, Micelle formation and the hydrophobic effect, *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 6778-6781. <https://doi.org/10.1021/jp037487t>.
- Molyneux, P., Rhodes, C., Swarbrick, J., 1965, Thermodynamics of micellization of N-alkyl betaines, *Transactions of the Faraday Society* 61, 1043-1052. <https://doi.org/10.1039/tf9656101043>.
- Myers, D., 2020, Surfactant science and technology, derde uitg. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Nagarajan, R., 1993, Modelling solution entropy in the theory of micellization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 71, 39-64. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80027-C](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80027-C).
- Nagarajan, R., 2002a, Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: the neglected role of the surfactant tail, *Langmuir* 18, 31-38. <https://doi.org/10.1021/la010831y>.
- Nagarajan, R., Ruckenstein E. 1991. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir* 7, 2934-2969. <https://doi.org/10.1021/la00060a012>
- Porter, M.R., 2013, Handbook of surfactants, eerste uitg. Springer, New York.
- Prosser, A.J., Franses, E.I., 2001, Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air-water interface: review and evaluation of equilibrium models, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 178, 1-40. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00706-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00706-8).
- Quintero, L., 2002, An overview of surfactant applications in drilling fluids for the petroleum industry, *Journal of Dispersion Science and Technology* 23, 393-404. <https://doi.org/10.1080/01932690208984212>.
- Rosen, M.J., Dahanayake, M., 2000, Industrial utilization of surfactants: principles and practice, American Oil Chemists' Society, Illinois.
- Rosen, M.J., Kunjappu, J.T., 2012, Surfactants and interfacial phenomena, vierde uitg. John Wiley & Sons, New York. <https://doi.org/10.1002/9781118228920>.
- Sakamoto, K., Lochhead, R., Maibach, H., et al., 2017, Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications, eerste uitg. Elsevier, Amsterdam.
- Szyszkowski, B., 1908, Experimental studies of the capillary properties of aqueous solutions of fatty acids, *Z Phys Chem* 64, 385-414. <https://doi.org/10.1515/zpch-1908-6425>.
- Tadros, T., Sousa, F., Moreira, S., Oliveira, A., 2005, Applied surfactants: principles and applications, eerste uitg. Wiley-VCH, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/3527604812>.
- Tanford, C., 1974, Thermodynamics of micelle formation: prediction of micelle size and size distribution, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 71, 1811-1815. <https://doi.org/10.1073/pnas.71.5.1811>.
- Tanford, C., 1980, The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes, tweede uitg. J. Wiley., New York.
- Varadaraj, R., Bock, J., Valint, Jr P., et al., 1991, Fundamental interfacial properties of alkyl-branched sulfate and ethoxy sulfate surfactants derived from Guerbet alcohols, *The Journal of Physical Chemistry* 95, 1671-1676. <https://doi.org/10.1021/j100157a033>.
- Zana, R., 2005, Dynamics of surfactant self-assemblies: micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases, eerste uitg. CRC press, Florida. <https://doi.org/10.1201/9781420028225>.
- Zhu, Y., Free, M.L., 2015, Evaluation of ion effects on surfactant aggregation from improved molecular thermodynamic modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, 9052-9056. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02103>.