

تعیین پارامترهای ترمودینامیکی و غلظت بحرانی میسل در سیستم امولسیون آب - تولوئن - سدیم دودسیل سولفات در حضور پلی متیل متاکریلات

فریبرز عزیزی نژاد*، سلیمه رضائی و محسن شعبانی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد رامین - پیشوا، گروه شیمی، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۲/۲۳

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۰۷

چکیده:

در این مطالعه تأثیر متیل متاکریلات در پایداری سیستم‌های امولسیون و توزیع آن در سیستم آب-تولوئن، زمان نیم عمر، کشش سطحی به روش قطره و غلظت بحرانی میسل به روش هدایت سنجی بررسی شده است. نتایج نشان داد، منومر در حضور ماده فعال سطحی آنیونی سبب کاهش غلظت بحرانی میسل می‌شود. در حضور متیل متاکریلات، در سیستم امولسیون آب - تولوئن به دلیل انحلال منومر در تولوئن غلظت بحرانی میسل در مخلوط کاهش یافت و هدایت الکتریکی وزمان نیم عمر در حضور منومر و سورفاکتانت افزایش یافت.

واژگان کلیدی: متیل متاکریلات، غلظت بحرانی میسل، سدیم دودسیل سولفات، امولسیون

۱ - مقدمه:

مواد فعال سطحی (سورفاکتانت‌ها) تقریباً در همه صنایع شیمیایی مانند شوینده‌ها، رنگها، پوشش کاغذ، جوهرها، پلاستیک‌ها، محصولات آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، دارویی و فرایندهای تولید غذا و غیره کاربرد دارند [۱]. به علت تنوع و کاربرد مواد فعال سطحی شناخت قوانین پایه‌ای جهت آماده سازی و پایداری سیستم‌های مختلف حائز اهمیت می‌باشد. مواد فعال سطحی معمولاً ترکیباتی آلی هستند که آمفی‌فیل هستند. [۲] یعنی دارای گروههای هیدروفوبیک که نقش دم و دنباله را دارد و گروههای هیدروفیلیک که نقش سر را ایفا می‌کنند. وجود طبیعت دوگانه به سبب ویژگی‌های خاص در این مولکول‌ها سبب می‌شود معمولاً به طور ناچیز در آب و حلال‌های آلی حل شوند. نوع مواد فعال سطحی و خصوصیات آن در تعیین نوع کاربرد آن‌ها مهم است. برای مثال مواد فعال سطحی برای جداسازی نفت از آب‌های آلوده [۳]، در رسانش دارویی به منظور کاهش دادن تخریب و اتلاف دارو، برای محافظت از اثرات مفید و نیز افزایش فراهمی زیستی دارو [۴]، در تهیه مواد کف‌زا، گونه‌های کف‌کننده، صابون‌ها و شامپوها و سایر مواد بهداشتی، در مناطق خشک برای کاهش تبخیر آب، در کشاورزی برای افزایش کارایی سموم و کودها و غیره استفاده می‌شوند [۵]. مواد فعال سطحی کوتاه زنجیر برای تهیه مواد شوینده مورد

استفاده در آب سرد بکار می‌روند و یا در داروسازی به منظور جلوگیری از تخریب میسل در خون، از مواد فعال سطحی دارای غلظت بحرانی میسل پایین استفاده می‌شود که معمولاً در محدوده‌های میلی مولاری است [۶]. هر چه زنجیر هیدروکربنی بلندتر باشد تمایل به جذب در سطح مشترک دو فاز بیشتر شده و در نتیجه کشش سطحی بیشتر کاهش می‌یابد و چون مواد فعال سطحی دارای سر آبدوست و آبگریز هستند حضور این دو گونه باعث پایداری لایه‌های سطحی و در نتیجه باعث پایداری سیستم می‌شود. قسمت آبگریز معمولاً یک اکی والان از یک زنجیر کربنی است که شامل ۸ تا ۱۸ کربن است و می‌تواند آلیفاتیک، آروماتیک و یا ترکیبی از این دو باشد. منابع آبگریز به طور معمول عبارتند از: چربی‌ها و روغن‌های طبیعی، اجزای نفتی، پلیمرهای مصنوعی نسبتاً کوتاه و یا الکل‌های مصنوعی با وزن مولکولی نسبتاً بالا. گروه‌های هیدروفیل معمولاً دسته‌بندی اولیه مواد فعال سطحی را مشخص می‌کند که می‌توانند آنیونی، کاتیونی و یا ذاتاً غیریونی باشند. یعنی می‌توان مواد فعال سطحی را بسته به نوع بار آنها و یا براساس کاربرد آنها دسته‌بندی کرد. از این رو تعیین غلظت بحرانی میسل هر ماده فعال سطحی و یا خواص دیگری مانند قطبیت و نقطه ابری شدن و دمای کرافت، در تعیین نوع کاربرد مواد فعال سطحی مؤثر است. مواد فعال سطحی آب را بوسیله جذب سطحی فصل مشترک (هوا-آب) و یا (آب-حلال آلی) کاهش می‌دهند، همچنین باعث کاهش کشش فصل مشترک آب و روغن بوسیله جذب سطحی فصل مشترک مایع-مایع می‌شوند. تعداد زیادی مولکول ماده فعال سطحی می‌توانند در توده محلول به هم وصل شده و تشکیل توده‌ای به نام میسل دهند. با توجه به خواص طبقه‌بندی شده سطوح، مواد فعال سطحی قادرند که در خصوصیات سطح و مابین سطوح تغییراتی ایجاد کنند، قرار گرفتن مواد فعال سطحی در فصل مشترک بین فازها و جذب موجب کاهش کشش سطحی بین سطوح می‌شوند، مواد فعال سطحی بدلیل ساختارشان پس از تجمع در فصل مشترک باعث کاهش انرژی آزاد سیستم می‌شوند که پس از جذب تشکیل میسل را سبب می‌شوند. فعالیت سطحی و خواص میسلی مواد فعال سطحی یک توانایی مهم بوده که مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. میسلی شدن در مواد فعال سطحی در محلول‌ها بعد از یک غلظت بحرانی که همان غلظت بحرانی میسل^۱ می‌باشد اتفاق می‌افتد. این غلظت بحرانی میسل به ساختمان مولکولی ماده فعال سطحی، ساختار آبگریزی (مانند طول زنجیر هیدروکربنی، شاخه‌ای یا زنجیری بودن، اشباعی یا غیر اشباعی بودن زنجیر)، فشار، pH، درجه حرارت و مواد افزودنی آلی و الکترولیت‌ها بستگی دارد [۷]. میسل‌ها از نظر ترمودینامیکی پایداری و به آسانی تکرار پذیر می‌باشند. اگر غلظت فعال کننده‌های سطحی در اثر رقیق نمودن با آب به پایین‌تر از غلظت بحرانی میسل رسانده شود، میسل تخریب می‌شود. در فرایند تشکیل میسل قبل از غلظت بحرانی میسل افزایش آنتروپی سیستم مشاهده می‌شود، بنابراین عامل پیش برنده تشکیل میسل در مواد فعال سطحی، افزایش آنتروپی می‌باشد. غلظت بحرانی میسلی شدن را می‌توان با بررسی تغییر در خواص فیزیکی-

^۱Critical Micelle Concentration

شیمیائی محلول مواد فعال سطحی با افزایش غلظت آنها تعیین نمود. برخی از خواص فیزیکی که برای این منظور پیشنهاد شده است، شامل گرانروی، چگالی، هدایت الکتریکی، کشش سطحی، فشاراسمزی، کشش در فصل مشترک، کدروی سنجی، پخش نور و ضریب شکست می‌باشند. در این پژوهش از روش هدایت سنجی به عنوان پایه برای تعیین غلظت بحرانی میسل استفاده گردید. نظر به اینکه سازگاری دو فاز غیر قابل امتزاج در صنعت از اهمیت فراوانی برخوردار است و استفاده از مواد فعال سطحی مختلف جهت سازگاری دو فاز نقش مهمی را ایفا می‌کند، بسیاری از محققین شیمی سطح معتقدند استفاده از دو ماده فعال سطحی بطور همزمان تأثیر فراوانی در کاهش بیشتر کشش سطحی دو فاز و غلظت بحرانی میسل ایفا می‌کند، در این راستا حضور منومرهای حاوی گروه‌های عاملی می‌توانند به عنوان مواد فعال سطحی کمکی نقش کاهنده بیشتری در کشش سطحی و غلظت بحرانی میسل داشته و از دیر باز تحقیقات فراوانی در خصوص برهم‌کنش منومرها با مواد فعال سطحی مختلف صورت گرفته و می‌گیرد. لذا در این پژوهش برهم‌کنش منومر متیل متاکریلات (MMA) که یک ترکیب آلی با فرمول $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$ است در حضور امولسیفایر آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) با فرمول $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$ مورد بررسی قرار گرفته است. بدیهی است در صورت کاهش کشش سطحی و غلظت بحرانی میسل سیستم (آب-تولون) در حضور امولسیفایر آنیونی می‌توان از این منومر در صنایع مختلف به عنوان ماده فعال سطحی کمکی استفاده نمود.

۲- مواد و روش‌ها:

متیل متاکریلات به عنوان منومر بعد از تقطیر در دستگاه تقطیر دورانی هیدولف آدر دمای $101^\circ C$ (نقطه جوش) و فشار بخار $29/3$ و 370 mmHg درجه خلاء برای حذف باز دارنده‌های موجود در منومر مورد استفاده قرار گرفت و بعد از تخلیص در یخچال نگه‌داری شد. سدیم دو دسیل سولفات (SDS) از کارخانه مرک با درجه خلوص ۹۹٪ و جرم مولکولی $288/38$ گرم بر مول تهیه شد و از تولون مرک با جرم مولکولی $92/14$ گرم بر مول به عنوان حلال آلی در آزمایشات هدایت سنجی در نسبت‌های حجمی تولون-آب (۱:۲) و (۱:۱) استفاده شد. آب دو بار تقطیر شده در کلیه آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت و برای کنترل دمایی از حمام آبی لادا - دی - ۴۰ - اس با کنترل وصحت دمایی $0/001$ درجه سانتی گراد استفاده شد.

۳- بحث و نتیجه گیری:

۳-۱- اندازه گیری هدایت الکتریکی:

برای تعیین غلظت بحرانی میسل (CMC) از دستگاه هدایت سنج دیجیتالی کرایسون جی ال پی ۳۲ (Crison GLP-32) با بررسی تغییرات رسانایی در مقابل غلظت مولار استفاده شد برای این منظور غلظت‌های مختلف از ماده فعال سطحی SDS تهیه و هدایت الکتریکی در غیاب و در حضور ۰/۷۵ میلی لیتر منومر متیل متاکریلات و در سیستم امولسیون آبی- تولوئن در نسبت‌های حجمی تولوئن- آب (۱:۲) و (۱:۱) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت ماده فعال سطحی و افزایش منومر به دلیل افزایش تعداد بار ماده فعال سطحی و گروه عاملی منومر متیل متاکریلات تا قبل از میسلی شدن هدایت الکتریکی افزایش یافت. در لحظه میسلی شدن یک شکست و تعلیق در هدایت و بعد از میسلی شدن، افزایش در هدایت به دلیل افزایش غلظت میسل مشاهده شد. نقطه شکست منحنی مؤید غلظت بحرانی میسل می باشد و در حضور منومر و ماده فعال سطحی SDS از ۰/۰۰۸۶ به ۰/۰۰۴۶ مولار کاهش یافت. در سیستم امولسیون تولوئن- آب نسبت (۱:۲) ۱۰ میلی لیتر آب مقطر + ۵ میلی لیتر تولوئن به غلظت‌های تهیه شده ماده فعال سطحی اضافه شد و هدایت الکتریکی در غیاب و حضور ۰/۷۵ میلی لیتر منومر اندازه‌گیری شد. در حضور منومر، کاهش در CMC از ۰/۰۰۵۵ مولار به ۰/۰۰۱۸ مولار تثبیت شد. در نسبت (۱:۱) تولوئن- آب کاهش CMC از ۰/۰۰۸۶ مولار به ۰/۰۰۰۶ مولار مشاهده شد و در حضور منومر به ۰/۰۰۴۴ مولار رسید که نشان دهنده سازگارپذیری ماده فعال سطحی SDS با منومر متیل متاکریلات می‌باشد [۸ و ۱۶].

۳-۲- روش قطره جهت تعیین کشش سطحی:

در این روش ابتدا یک شیشه ساعت خالی وزن شده سپس ۲۰ قطره آب مقطر در سه دمای ۲۵°C و ۳۰°C و ۵۰°C را بر روی شیشه ساعت ریخته و وزن آن‌ها بدست آمد. سپس ۲ mL آب مقطر + ۲ mL تولوئن + ۲ mL از ماده فعال سطحی ۱٪ مخلوط شده و در حالت سکون تا جدایی کامل دو فاز به حال خود رها شدند. سپس با احتیاط ۲۰ قطره از فاز روئی (فاز آبی) و ۲۰ قطره از فاز زیری (فاز آبی) برداشته و روی شیشه ساعت ریخته و وزن شد. بار دیگر همین مخلوط را تهیه کرده این بار ۱ mL منومر متیل متاکریلات به آن افزوده و بعد از جدا شدن فازها از دو فاز ۲۰ قطره برداشته و وزن شد. با دانستن کشش سطحی آب مقطر در هر یک از دماها کشش سطحی مجهول با استفاده از رابطه (۲) بدست آمد [۹ و ۱۰ و ۱۴].

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{W_1}{W_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad (1)$$

γ_1 (کشش سطحی آب مقطر)، γ_2 (کشش سطحی مجهول)، M_1-W_1 (جرم آب مقطر)، M_2-W_2 (جرم مجهول)، کشش سطحی آب مقطر در دمای ۲۵ و ۳۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد به ترتیب $71/97$ و $69/65$ و $67/91$ J/mol می باشد. سپس نمودار کشش سطحی نسبت به دما رسم شد و با توجه به معادله خط درجه ۱ $y = a + bx$ ، پارامترهای ترمودینامیکی سطحی با استفاده از رابطه (۳) بدست آمد.

$$\gamma = G^s = H^s - TS^s \quad (2)$$

با استفاده از رابطه (۲) انرژی آزاد گیبس سطحی (کشش سطحی مجهول) در دو فاز آبی و آلی در سه دمای 298 K و 303K و 323 K به دست آمد. نتایج نشان داد با افزایش دما از (298 K) به (323 K) در هر دو فاز آبی و آلی در غیاب منومر و در حضور منومر کشش سطحی کاهش یافت. زیرا با افزایش دما برهم کنش بین دو ماده به دلیل افزایش بی نظمی بیشتر شده و توازن مولکول‌ها بهم خورده و تمایل برای رسیدن به نظم و توازن سبب چیده شدن سریعتر و بهتر مواد فعال سطحی در سطح شده و به کاهش بیشتر کشش سطحی کمک می کند [۱۱].

۳-۳- تعیین زمان نیم عمر:

محلول‌های ۰/۵ و ۱/۲٪ از ماده فعال سطحی آنیونی SDS تهیه شد، سپس 1 mL از محلول‌های آماده را با 2 mL تولون و 2 mL آب مقطر مخلوط کرده و کاملاً هم زده تا محلول یکدستی به دست آمد. سپس زمان جدا شدن دو فاز (زمان نیم عمر) برای هر یک از غلظت‌ها تعیین گردید. سپس 1 mL منومر به هر یک از مخلوط‌ها اضافه شده و پس از هم زدن، زمان جدا شدن دو فاز تعیین شد. با افزایش منومر متیل متاکریلات زمان نیم عمر در حدود ۳ برابر افزایش یافت این امر نشان دهنده سازگاری بهتر ماده فعال سطحی آنیونی SDS با منومر بکار رفته است. با توجه به اینکه نقش مواد فعال سطحی در محلول کاهش کشش سطحی دو فاز نا ممزوج می باشد هنگامی که مواد فعال در سطح به محلول آبی افزوده می شوند ابتدا به سطح محلول مهاجرت می کنند، این تجمع در سطح محلول باعث شکسته شدن ساختار مولکول‌های آب در سطح شده در نتیجه، از تأثیر نیروهای بین مولکولی آب کاسته می شود و کشش سطحی کاهش می یابد و این کاهش کشش سطحی تا زمانی که سطح اشباع شود ادامه خواهد داشت و هر چه کشش سطحی بیشتر کاهش یابد پایداری دو فاز بیشتر شده و زمان جدائی دو فاز بیشتر می شود و افزایش منومر نیز به دلیل حضور گروه عاملی کاهش بیشتر کشش سطحی سبب شده و در نتیجه به پایداری بیشتر سیستم دو فازی غیر قابل امتزاج کمک می نماید [۱۲-۱۴]. کلیه آزمایشات در دمای ثابت ۲۹۸K انجام شد.

۳-۴- تعیین پارامترهای سطحی:

توابع ترمودینامیکی (آنتروپی سطحی و آنتالپی سطحی و انرژی آزاد گیبس سطحی) با استفاده از روابط (۴)، (۵) و (۶)

محاسبه شد [۱۵ و ۱۶].

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = 2.303RT (\log CMC - \log W) \quad (3)$$

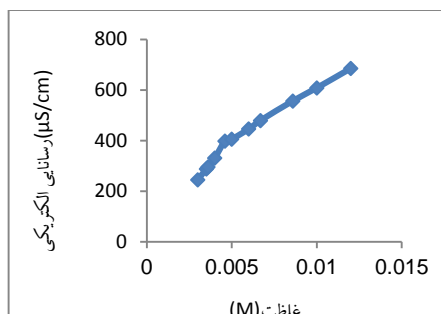
$$\Delta S^{\circ}_{mic} = - \frac{d(\Delta G^{\circ}_{mic})}{dT} \quad (4)$$

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = \Delta H^{\circ}_{mic} - T \Delta S^{\circ}_{mic} \quad (5)$$

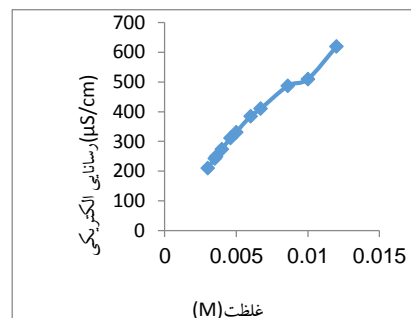
با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول ۳ کاهش انرژی آزاد گیبس سطحی و افزایش آنتروپی سطحی مشاهده شد.

۳-۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM):

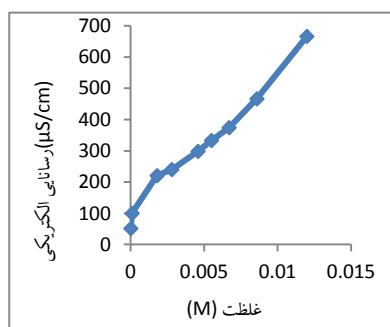
برای بررسی پایداری و همگنی سیستم‌های امولسیون تشکیل شده در غیاب و در حضور 1 mL منومر از میکروسکوپ الکترونی پویشی KYKY-EM 3200 استفاده گردید و در بزرگ نمائی‌های مختلف از فازهای آلی و آبی به دقت تصویر برداری شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش منومر اندازه و قطر ذرات SDS در فاز آلی به دلیل انحلال منومر متیل متاکریلات در حلال آلی افزایش یافته و همگنی و مورفولوژی میسل‌ها نسبت به حالت بدون منومر بیشتر شد و قطرات پلیمری پلی‌متیل-متاکریلات و تشکیل پیوندهای عرضی و شبکه‌ای شدن میسل‌ها مشاهده شد. اشکال 1-4



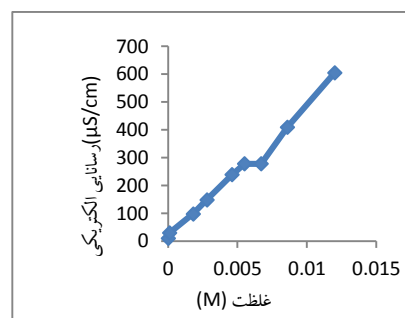
نمودار ۲. هدایت الکتریکی SDS در حضور 0.75ml منومر (CMC=0.0046M)



نمودار ۱. هدایت الکتریکی در غیاب منومر

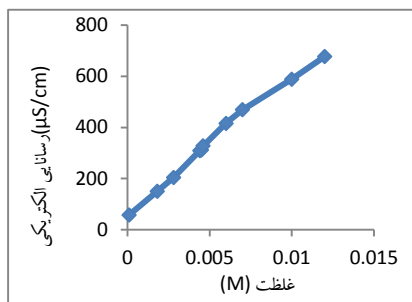


نمودار ۴. هدایت الکتریکی SDS در حضور 0.75ml منومر

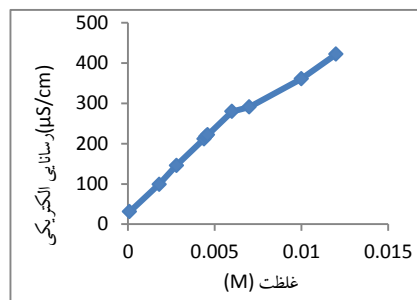


نمودار ۳. هدایت الکتریکی SDS در غیاب منومر

(CMC=0.0018M و T/W=1/2)



(CMC=0.0055M و T/W=1/2)



نمودار ۶. هدایت الکتریکی SDS در حضور 0.75ml منومر (CMC=0.0044M و T/W=1/1)

نمودار ۵. هدایت الکتریکی SDS در غیاب منومر (CMC=0.006M و T/W=1/1)

جدول ۱. تعیین پارامترهای سطحی سدیم دودسیل سولفات در دو فاز آبی و آلی به روش قطره

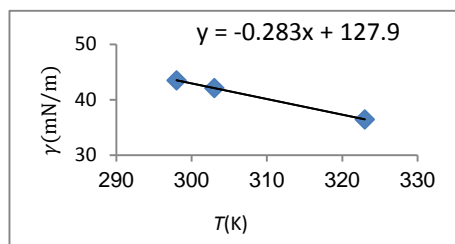
SDS	γ (298 K) (mN/m)	γ (298K)+MM A (mN/m)	γ (303 K) (mN/m)	γ (303K)+MM A (mN/m)	γ (323K) (mN/m)	γ (323K)+MM A (mN/m)	H^S (J)	H^S+MMA (J)	S^S (J/K)	S^S+MMA (J/K)
فاز آلی	40/63	36/35	39/56	35/81	35/57	34/19	101/6	61/69	0/20	0/085
فاز آبی	43/50	38/63	42/12	37/89	36/43	35/74	127/9	72/27	0/28	0/113

جدول ۲. زمان نیم عمر سدیم دودسیل سولفات در غیاب و در حضور 1ml منومر

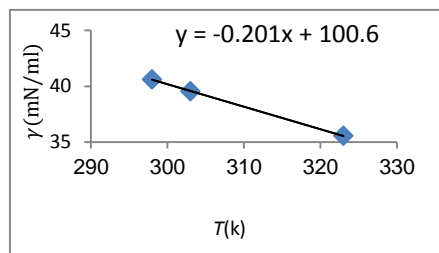
	$T_{1/2}$ (min)	$T_{1/2}$ (min)	$T_{1/2}$ (min)
آب / امولسیفایر (g/mL)	٪۰/۵	٪۱	٪۲
SDS	۳	۴	۵:۳۰
SDS+monomer	۹	۱۰:۳۰	۱۵

جدول ۳. تعیین توابع ترمودینامیکی سدیم دودسیل سولفات

SDS+V _{mL} MMA	CMC (mol/L)	$-\Delta G_{mic}^{\circ}$ (kJ/mol)	ΔS_{mic}° (J/K.mol)	ΔH_{mic}° (J/mol)
0 mL MMA	0/0086	21/731	72/9	-6/8
0/75 mL MMA	0/0046	23/125	77/6	-0/2



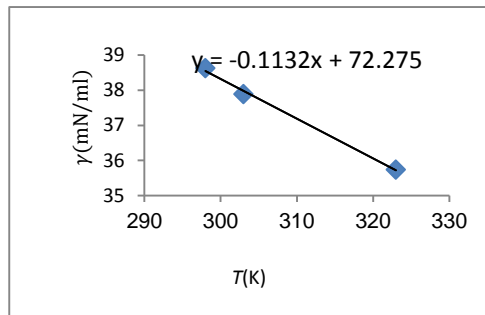
نمودار ۸. کشش سطحی فاز آبی SDS در غیاب منومر



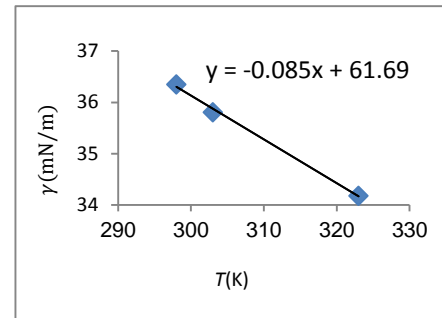
نمودار ۷. کشش سطحی فاز آلی SDS در غیاب منومر

(T=298,303,328K)

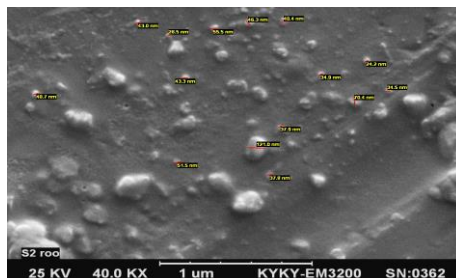
(T=298,303,328K)



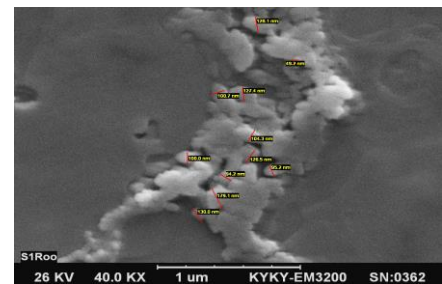
نمودار ۱۰. کشش سطحی فاز آبی SDS در حضور 1ml منومر (T=298,303,328K)



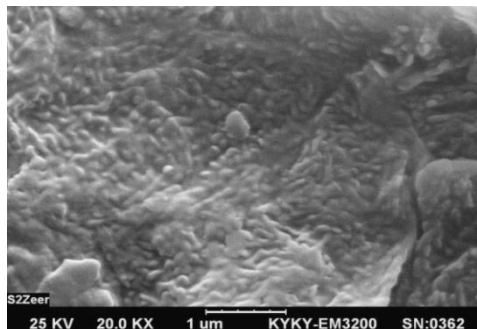
نمودار ۹. کشش سطحی فاز آبی SDS در حضور 1ml منومر (T=298,303,328K)



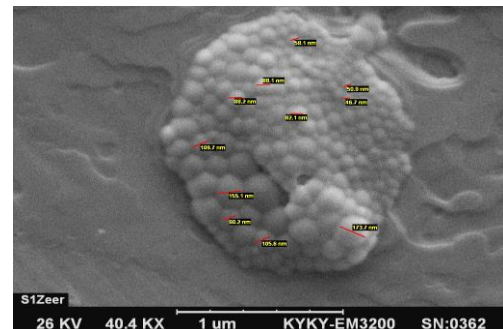
شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فاز آبی SDS در حضور 1ml منومر در 298K



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فاز آبی SDS در غیاب منومر در 298K



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فاز آبی در حضور 1ml منومر در 298K



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فاز آبی SDS در غیاب منومر در 298K

۴- نتیجه گیری:

تأثیر منومر متیل متاکریلات بر امولسیفایر آنیونی SDS در الکترورسانائی نشان داد SDS امولسیفایر مناسبی برای سیستم MMA-تولون-آب می باشد. متیل متاکریلات بکار رفته بر روی ویژگی های سطحی سیستم امولسیونی اثر گذاشته و باعث کاهش غلظت بحرانی میسل و کشش سطحی شد. زمان نیم عمر و پایداری دو فاز غیر قابل اختلاط افزایش یافت و در حقیقت منومر به عنوان یک ماده فعال سطحی کمکی مناسب عمل نمود. بنابراین می توان از این منومر در صنایع

مختلف از جمله رنگ جهت پایداری و ثبات رنگ استفاده کرد، همچنین می‌توان این منومر را در حضور مواد فعال سطحی آنیونی دیگر جهت کاهش بیشتر کشش سطحی بکار برد. نتایج بررسی های ترمودینامیکی نشان داد ΔG_{mic} در همه موارد منفی بوده و با افزایش مقدار منومر در مخلوط منفی تر می‌شود که نشان دهنده تجمع بهتر کمپلکس پلیمر - ماده فعال سطحی است و با افزایش مقدار منومر مقدار ΔS_{mic} مثبت تر شد که تاییدی بر میسلی شدن بیشتر در حضور منومر می‌باشد.

۵- مراجع:

- [1] D. Myers, "Surfactant Science and Technology", 3rd ed, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, Published by Simultaneously in Canada (2006).
- [2] R. M. Pashly and E. M. Karaman, "Micellar Drug Delivery and Controlled Release Agent to Help Stabilize pH" *Appl. Coll. Surface .Chem.* New York: Wiley, (2004) 61.
- [3] W. Norde "Colloides and Interfaces in Life Sciences", *Published in Taylor and Francis*, ISBN 0-203-91215-2 Master e-book (2005).
- [4] C. O. Rangel, A. P. Junior and L. C. Tavares, *J. Pharma. Sci*, **8(2)** (2005) 147.
- [5] Z. Sadowski, I. Polowczyk, E. Jazdyk and A. Szuber, *J. Phisicochem. Problems . Mineral .Process*, **38** (2004) 351.
- [6] N. Anton, *International. J. Pharmaceutics*, **398** (2010) 204.
- [7] L. Schramm, " Surfactants Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry", *United King dom*. **24**(2000).
- [8] H. Naorem , D. S .Dushila, *J. Surface .Sci. Technol.*, **22** (2006) 89.
- [9] M. Rosen, "Surfactant and Interfacial Phenomena", John Wily & Sons Inc., New York, (1989) 349.
- [10] D. Myers " Progress in Paper Recycling" *Surfactant Science and Technology*, *VCH Publishers*, New York, NY, PPR ,**4**(1998) 38.
- [11] B .Simoncic, J .Span. *Dyes. Pigments*. **36**(1998) 1.
- [12] T. Nasiru, L. Avila and M. Levine, *J. High School Res*. **2**(2011) 1.
- [13] B .Cabane, *J. Phys. Chem. Surfaces*, **81**(1977) 1639.
- [14] F. Azizinezhad, ", *Asian. J. Chem*, **22 (9)** (2010) 7308.
- [15] F. Azizinezhad. R Haroutiounian and M. Abdouss , *Asian. J. Chem* , **22 (9)**(2010) 7347.
- [16] P.S. Niranjana., S. Ratna and K. Santos , *J. Surfact. Deterg* . **15** (2012) 53.

