

Université MUSTAPHA Stambouli
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي
معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de chimie

Laboratoire de chimie physique des macromolécules et interfaces biologiques

THESE de DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Intitulée

Etude des propriétés physico-chimiques des mélanges de tensioactifs

Présentée par : ARIBI Rachida

Le 22 / 06 / 2025

Devant le jury :

Président	REGUIG Bendoukha Abdelkrim	Pr	Université de Mascara
Examineur	MATMOUR Derouicha	MCA	Université de Sidi Bel Abbès
Examineur	AZAYEZ Mansour	MCA	Université de Chlef
Encadreur	FERGOUG Teffaha	Pr	Université de Mascara
Co-encadreur	BOUHADDA Youcef	Pr	Université de Mascara

Année Universitaire : 2024-2025

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah Al-Qader, Al-Wahab de m'avoir aidé de conclure ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma Pr. **FERGOUG Teffaha** pour son soutien, son encadrement et son orientation tout au long de mon parcours de thèse de doctorat. La réalisation de ce projet n'aurait pas été possible sans son expertise, ses conseils éclairés et son dévouement constant.

Je suis également infiniment reconnaissante à mon Pr **BOUHADDA Youcef**, co-encadrant de ce travail. Son expertise dans le domaine a été une source d'inspiration et d'apprentissage précieuse pour moi.

A **Pr. REGUIG Bendoukha Abdelkrim** Je demeure très sensible à l'honneur que vous m'accordez, en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Soyez assuré, Professeur de mon profond respect.

Mes remerciements les plus respectueux vont à **Dr. MATMOUR Derouicha** et **Dr. AZAYEZ Mansour** d'avoir accepté d'être parmi le jury de ce travail malgré leurs nombreuses charges scientifiques et administratives. Vos commentaires constructifs et vos suggestions pertinentes m'ont aidé à améliorer mon travail de recherche et à élargir ma perspective sur le sujet. Je suis reconnaissante de l'investissement que vous avez fait dans mon projet et de votre contribution à sa réussite.

Je souhaite également remercier **ZELMAT.C ; YSSAAD.F ; KADIRI.A; CHATER.F; DAIKH.Z** et tous les membres du laboratoire de chimie physique des macromolécules et interfaces biologique de l'université de Mascara qui ont contribué à mon cheminement académique. Leurs enseignements, leurs discussions et leur soutien ont joué un rôle essentiel dans ma formation et ma croissance en tant que doctorante surtout **Dr. DADOUCH Meriem** pour son partage et son soutien.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ma famille, (mon père **ARIBI Hadj Mohamed**, mon mari **BOUDJNANE Djamel**, mes frères et mes sœurs) pour leur soutien indéfectible tout au long de cette aventure. Leur soutien moral, leurs encouragements et leur compréhension face aux exigences de cette thèse ont été d'une importance capitale pour moi.

DEDICACE

Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma défunte mère **ARIBI KHEIRA**

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
I.A. Les surfactants.....	8
I.A.1. Classification.....	9
I.A.2. Usages des tensioactifs	11
I.A.3. Propriétés physicochimiques des surfactants.....	13
I.A.3.1. Propriétés d'auto-association et solubilité dans l'eau.....	13
I.A.3.2. Solubilité des tensioactifs.....	13
I.A.3.3. Organisations moléculaires de tensioactifs en milieu aqueux.....	14
I.A.4. Méthodes de la mesure de la concentration micellaire critique (cmc).....	15
I.A.5. Facteurs influençant la micellization.....	16
I.A.5.1. Effet de la tête polaire sur la concentration micellaire.....	16
I.A.5.2. Effet de la longueur de la chaîne.....	18
I.A.5.3. Effet du contre-ion.....	19
I.A.5.4. Effet de l'ajout d'électrolyte.....	19
I.A.5.5. Effet du solvant.....	20
I.A.6. Études des mélanges de tensioactifs.....	21
I.A.6.1. Cationique/Anionique.....	22
I.A.6.2. Cationique-Cationique.....	22
I.A.6.3. Non-ioniques / Ioniques.....	23
I.A.7. Facteurs influençant la formation de mélange des amphiphiles.....	24
I.A.7.1. Effet de sel.....	24
I.A.7.2. Effet de la tête polaire.....	25
I.A.7.3. Effet de la température.....	25
I.A.7.4. Effet de la longueur de la chaîne.....	26
I.A.8. Application.....	26
I.B. Le cholestérol.....	27
I.B.1. Historique du cholestérol.....	27
I.B.2. La structure du cholestérol.....	27
I.B.3. Transport de cholestérol dans le corps	29

I.B.3.1. Lipoprotéines de haute densité (HDL).....	30
I.B.3.2. Lipoprotéines de faible densité (LDL).....	30
I.B.4. Triglycérides.....	30
I.B.5. Interactions cholestérol/surfactant.....	31
I.C. Les cyclodextrines.....	32
I.C.1. Origine et caractéristiques structurales des cyclodextrines (CDs).....	32
I.C.2. Auto assemblage des cyclodextrines dans des solutions aqueuses.....	33
I.C.3. Mécanisme de formation de complexe d'inclusion.....	34
I.C.4. Les complexes d'inclusion.....	35
I.C.5. Applications.....	36
Chapitre II: Matériels et méthodes.....	37
II.1. Produits et Matériels.....	38
II.2. Tensiométrie (mesure de la tension superficielle).....	40
II.2.1. Principe de la méthode	40
II.2.2. Protocole de mesure.....	43
II.3. Diffusion dynamique de la lumière DLS.....	44
II.3.1. Principe de la méthode.....	44
II.3.2. Calcul du diamètre hydrodynamique.....	47
II.3.3. Dispositif expérimental et Protocoles de mesure.....	48
II.4. Conductimétrie.....	49
II.4.1. Principe de la méthode	49
II.4.2. Application aux surfactants.....	51
II.4.2.1. Détermination de la cmc.....	51
II.4.2.2. Degré de dissociation (α) (ionisation) des contre-ions.....	52
II.4.2.3. Caractéristiques de la conductivité thermique (Température de Krafft (T_k), et phénomène d'Hystérésis).....	53
II.4.3. Dispositif expérimental de la conductimétrie et Protocoles de mesure.....	56
II.5. Calorimétrie à Balayage différentielle (DSC).....	56
II.5.1. Principe de la méthode.....	57
II.5.2. La Cristallisation.....	58
II.5.3. La Fusion.....	59
II.5.4. Protocoles de mesure.....	60
II.6. Viscosimétrie.....	61
II.6.1. Viscosité dynamique.....	61

II.6.2. Viscosité cinématique	62
II.6.3. Description des dispositifs expérimentaux et Protocoles de mesure	63
II.7. Spectrophotométrie UV-visible.....	64
II.7.1. Analyse quantitative	64
II.7.2. Absorption de la lumière (loi de Bert-Lambert).....	65
II.7.3. Les transitions électroniques.....	66
II.7.4. Analyse qualitative.....	67
II.7.5. Effet de l'environnement sur les transitions.....	67
II.7.6. Effet de solvant.....	68
II.7.7. Effet de la taille.....	69
II.7.8. Protocole de mesure par UV-Visible.....	69
Chapitre III: Systèmes purs, Résultats expérimentaux et discussion.....	71
III .1. Introduction.....	72
PARTIE A: Etude physico-chimique des systemes purs.....	73
III.A.1. Les surfactants.....	74
III. A.1.1. Préparation des solutions.....	74
III.A.1.2. Détermination des propriétés d'auto-association.....	75
III.A.1.2.1. Etude par Tensiométrie.....	75
III.A.1.2.2. Etude par diffusion dynamique de la lumière.....	77
III.A.1.2.3. Etude par conductimétrie	83
II.A.1.2.3.1. Effet de la température.....	87
III.A.1.2.4. Calorimétrie Différentiel à Balayage (DSC).....	94
III.A.1.2.5. Étude par Viscosimétrie.....	98
III.A.1.2.6. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	102
III.A.1.2.6.1. Effet de concentration.....	103
III.A.1.2.6.2. Effet de la température de la solution aqueuse de CPC.....	104
III.A.2. Cholestérol.....	106
III.A.2.1. Etude du cholestérol par spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	106
III.A.2.1.1. Préparation du systèmes binaires (cholestérol + eau).....	106
III.A.2.1.2. Effet de concentration.....	107
III.A.3. Cyclodextrine.....	108
III. A.3.1. Etude de la β -CD par DLS.....	108
III. A.3.1.1. Préparation du systèmes binaires (cyclodextrine+ eau)	108

PARTIE B: Systèmes micellaires : Études des propriétés thermodynamiques et Diagrammes de phases.....	111
III.B.1. Solubilité (Concentrations à l'équilibre de dissolution).....	112
III.B.1.1. Solubilité CT (Concentrations à l'équilibre de dissolution pour $C > \text{cmc}$).....	112
III.B.1.2. Solubilité CT (Concentrations à l'équilibre de dissolution pour $C < \text{cmc}$).....	113
III.B.2. Diagramme de phases.....	117
III.B.3. Nombre d'agrégation	119
III.B.4. Paramètres thermodynamiques.....	120
III.B.5. Effet de compensation.....	123
Chapitre IV: Résultats expérimentaux des systèmes mixtes.....	126
IV.1. Introduction.....	127
IV.2. Préparation du complexe (eau/Cholestérol /molécule hôtes).....	127
IV.3. Résultats et discussion.....	130
VI.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	130
IV.3.2. Diffusion dynamique de la lumière DLS.....	139
Conclusion Générale.	146
Références bibliographiques.....	150
Résumé.....	171
Annexes.....	174

Liste des figures

Figure I.1: représentation d'une molécule amphiphile.....	8
Figure I.2: Illustration typique d'une micelle sphérique.....	8
Figure I.3: Différents Typologie structurale des tensioactifs.....	9
Figure I.4: Différents types de tensioactifs.....	9
Figure I.5: Exemple des structures des tensioactifs (Anionique ; Cationique ; Non-ionique zwitterioniques).....	11
Figure I.6: État d'agrégation d'un amphiphile en fonction de sa concentration et de la temperature.....	13
Figure I.7: Influence de la concentration du tensioactif sur la tension de surface.....	14
Figure I.8: Diagramme de phase stable du système CTAB / eau.....	15
Figure I.9: Détermination de cmc par différentes technique	16
Figure I.10: Tracé de la tension superficielle en fonction du log[concentration] de l'agent de surface en milieu aqueux à 298,15K	17
Figure: I.11 : Structures chimiques du DB, du DTAB.....	18
Figure I.12: Le DR-13 est de nature anionique et a donc tendance à résider près de la surface chargée positivement des micelles simples et mixtes.....	24
Figure I.13: Représentation structurale d'une molécule de cholestérol	28
Figure I.14: (a) athérosclérose qui se développe dans les artères, (b) de calculs biliaires de cholestérol dans la bile	29
Figure I.15: l'incorporation cholestérol dans la membrane	29
Figure I.16: Structure générale des lipoprotéines.....	30
Figure I.17: CDs obtenues de la dégradation enzymatique de l'amidon par la CGTase.....	32
Figure I.18: Structure générale des cyclodextrines.....	33
Figure I.19: Structures des cyclodextrine (CD).....	33

Figure I.20: Représentation schématique de l'agrégation de molécules CD	34
Figure I.21: Représentation schématique du modèle conventionnel pour la formation d'un complexe d'inclusion.....	35
Figure II.1: structures chlorure de Cétylpéridinium (CPC), Bromure Cétyltriméthylammonium (CTAB), cholestérol (Chol) et β -cyclodextrine (β -CD).....	39
Figure II.2: Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à la surface et à l'intérieur d'un liquid.....	40
Figure II.3: Variation de la tension superficielle en fonction de $\ln C$ d'un tensioactif pur dans l'eau.....	41
Figure II.4: Allures caractéristiques de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en surfactant: (a) cas idéal; (b) présence d'un faible pourcentage d'impuretés; (c) mélange ou produit très impur.....	43
Figure II.5: Tensiomètre (Lauda scientifique TC1).....	44
Figure II.6: Schéma du Principe de DLS.....	45
Figure II.7: Les trois étapes clefs d'une mesure par DLS : acquisition (1), corrélation (2), inversion (3)	46
Figure II.8: Distribution de taille : (a) en nombre ; (b) en volume ; (c) en intensité d'un échantillon qui ne contient que deux tailles de particules (5 nm et 50 nm) mais avec un nombre égale de chaque particule de taille.....	47
Figure II.9: Représentation schématique du diamètre hydrodynamique.....	48
Figure II.10: Image du Zetasizer Ultra de Malvern plus Schéma explicatif de la méthode DLS.....	49
Figure II.11: Schéma d'électrodes d'un conductimètre plongé dans une solution ionique.....	50
Figure II.12: Allure typique de la variation de la conductivité en fonction de la concentration selon l'état d'agrégation d'un tensioactif ionique P1,et P2 sont les pontes des droits	52
Figure II.13: Courbe typique de la variation de la conductivité en fonction de la température d'un tensioactif ionique à une concentration donné.....	53

Figure II.14: Hystérésis dans la conductivité du CTAB à la concentration 30 cmc dans la plage de température 10-70°C.....	54
Figure II.15: Courbes de conductivité en fonction de la température d'une solution aqueuse de CTAB obtenue à différentes vitesses de chauffage pour une vitesse de chauffage plus élevée (cercle ouvert) et pour une vitesse de chauffage plus faible.....	55
Figure II.16: Une hystérésis plus complexe dans les résultats de conductivité pour la concentration de solution de 180 cmc.....	55
Figure II.17: conductimètre Knick 703.....	56
Figure II.18: Schéma descriptif du principe de mesure général par DSC.....	57
Figure II.19: Courbe DSC typique d'un polymère.....	58
Figure II.20: Détermination graphique de la température de cristallisation.....	58
Figure II.21: Détermination graphique de la température de fusion.....	59
Figure II.22: Courbe typique obtenue par DSC permettant de déterminer T_k	60
Figure II. 23: Calorimètre à balayage différentiel DSC -60 Plus /60A Plus.....	61
Figure II.24: La force de frottement et le coefficient de viscosité.....	62
Figure II.25: (a)vibro-viscosimètre SV-10 et (b) LOVIS DMA 4500 M.....	63
Figure II.26: Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.....	64
Figure II.27: Atténuation d'une lumière incidente après passage dans une cellule de Longueur l contenant un composé de concentration.....	65
Figure II.28: Principales transitions électroniques.....	67
Figure II.29: les différents effets des spectres UV-visible.....	68
Figure II.30: effet de solvant sur un spectre d'absorption.....	69
Figure II.31: Déplacement du maximum vers les longueurs d'ondes les plus élevées ainsi qu'une Augmentation de la largeur des pics avec l'augmentation de la taille des nano sphères d'argent.....	69
Figure II.32: Spectrophotomètre UV-visible Specord 200plus.....	70

Figure III.A.1: organigramme des différentes étapes de caractérisation.....	74
Figure III.A.2: Variation de la tension superficielle (γ) des solutions (a) de CTAB et (b) de CPC en fonction du logarithme népérien de la concentration, à 25°C et 28°C respectivement.....	75
Figure III.A.3: Variation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la taille pour les solutions aqueuses de CTAB et de CPC équilibrées à 30°C.....	78
Figure III.A.4: Courbe de distribution de taille en volume et en nombre issue de la mesure en DLS pour une solution (a) CTAB et (b) CPC $3,33 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à $T=30^\circ\text{C}$	79
Figure III.A.5: Courbes de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la taille pour des solutions aqueuses de CPC 100 mM incubées à 5°C pendant différentes périodes (a) 10 min, (b) 1h, (c) 24h, et pour des solutions de CTAB 3,33 mM incubées à 15°C (d) 1h.....	81
Figure III.A.6: (a) Courbes DSC endothermiques pour les solutions aqueuses de CPC à 100 mM incubées à 5 ou 14 °C pendant diverses périodes. (b) Profil SAXS pour la solution de CPC à 100 mM incubée pendant environ 24 h à 5 °C en fonction de la température. (c) Profil SAXS pour la solution de CPC à 100 mM incubée pendant environ 10 minutes à 5 °C en fonction de la température.....	82
Figure III.A.7: Variation de la conductivité de (a) CTAB et (b) CPC en fonction de la concentration à différentes Températures.....	84
Figure III.A.8: Evolution de la conductivité spécifique, K, en fonction de la température pour (a) CTAB et (b) CPC à $C = 100 \text{ mM}$ et $44,4 \text{ mM}$, respectivement et détermination géométrique des points T_k et T_f des agents de surface CTAB et CPC dans une solution aqueuse.....	87
Figure III.A.9: Evolution de la conductivité spécifique, ΔK , en fonction de la température pour différentes concentrations de l'agent tensioactif (a) CTAB et (b) CPC dans une solution aqueuse.....	88
Figure III.A.10: Variation de la conductivité thermique du CPC à $C = 10^{-1} \text{M} = 100 \text{ cmc}$ (fraîche / recristallisée).....	90
Figure III.A.11: Variation de la conductivité thermique pour $C > \text{cmc}$	91
Figure III.A.12: Variation de la conductivité thermique pour $C < \text{cmc}$	92
Figure III.A.13: Variation de la conductivité thermique de CTAB pour $C > \text{cmc}$ et $C < \text{cmc}$	92

Figure III.A.14: Courbes conductimétriques pour les solutions aqueuses de CPC à 100 mM incubées à 5 pendant diverses périodes.....	93
Figure III.A.15: Courbe DSC endothermique et exothermique pour la solution aqueuse de CPC (0.1M).....	94
Figure III.A.16: Courbe DSC endothermique et exothermique pour la solution aqueuse de CTAB (0.1M).....	95
Figures III A.17: Courbes DSC du (a) CTAB et (b) CPC à l'état solide.....	97
Figure III.A.18: Variation de la viscosité des solutions aqueuses (a) CTAB) ; (b) CPC en fonction des concentrations à différentes Températures.....	98
Figure III.A.19: Variation de la viscosité de la solutions aqueuse de (a) CTAB); (b) CPC en fonction des concentration à T= 33°C	99
Figure III.A.20: viscosité en fonction de la Température pour différentes concentrations de tensioactif (a) CTAB et (b) CPC dans une solution aqueuse	101
Figure III.A.21: viscosité en fonction de la Température (a) CTAB et (b) CPC des solutions aqueuses pour des concentration 10^{-1} M et $6.66 \cdot 10^{-2}$ M respectivement.....	101
Figure III.A.22: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour CPC à C = $4 \cdot 10^{-4}$ M.....	103
Figure III.A.23: spectres d'absorption (a) du mélange binaire (CPC /eau) et (b) valeurs d'absorption en fonction de la concentration à $\lambda_{\max} = 259 \text{ nm}$ pour diverses solutions micellaires à T= 33°C	104
Figure III.A.24: (a) Variation de l'absorbance de la solution CPC pour C= $2,5 \cdot 10^{-5}$ M (C<cmc) et C= 10^{-3} M (C $\geq$ cmc), en fonction de la longueur d'onde à différents température (5 –37°C) ; (b) variation de l'absorbance de CPC pour les deux concentrations en fonction de la température à une longueur d'onde ($\lambda=300\text{nm}$).....	105
Figure III.A.25: (a) Procédé de préparation des solutions de cholestérol à analyser par spectrophotomètre UV-Vis. (b) Images montrant l'aspect visuel des mélanges binaire Chol/eau préparés par sonication.....	107
Figure III.A.26: Spectres d'absorption (a) de cholestérol+ RT en fonction de la longueur d'onde et (b) valeurs d'absorption en fonction de la concentration à $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ à T= 25°C.....	108

Figure III.A.27: Procédé de préparation des solutions de cyclodextrine par sonication à analyser par diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	109
Figure III.A.28: Distribution de taille pour une concentration en β -CD ($C_{\beta CD}=10^{-2}M > c.a.c$ (-) et une concentration $C_{\beta CD}=10^{-3}M < c.a.c$ (--) à $T= 25\text{ }^{\circ}C$	109
Figure III.B.1: La conductivité thermique pour $C < cmc$; (a) CTAB à 0,74 mM et (b) CPC à 0,485 mM.	114
Figure III.B.2: Variation thermique des solubilités monomérique, micellaire et totale du (a) CTAB et du (b) CPC en fonction de la temperature.....	116
Figure III.B.3: Diagramme de phase partiel des agents de surface (a) CTAB et (b) CPC dans l'eau.....	118
Figure III.B.4: Énergie de Gibbs standard ΔG°_m , enthalpie standard ΔH°_m , et entropie standard ΔS°_m , pour le processus de micellisation de l'agent tensioactif (a) CTAB et (b) CPC dans l'eau.....	123
Figure III.B.5: Variation de ΔH°_m en fonction de ΔS°_m pour les agents de surface (a) CTAB et (b) CPC dans l'eau, montrant l'effet de compensation enthalpie-entropie.....	125
Figure IV.1: Titration du Cholestérol par une molécule hôte (le CPC ou βCD).....	128
Figure IV.2: procédé de préparation des solutions du mélange Cholestérol et molécule hôte (CPC ou $\beta - CD$) à analyser par spectrophotomètre UV-Vis et DLS selon la méthode (2).....	129
Figure IV.3: (a) Spectres d'absorption du CPC dans le mélange de (Chol/ CPC) en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations et (b) valeurs d'absorption en fonction de la concentration à $\lambda_{max} = 259nm$ et à $T= 28^{\circ}C$	131
Figure IV.4: (a) Spectres d'absorption de la βCD dans le mélange de (Chol/ βCD) en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations et (b) valeurs d'absorption en fonction de la concentration à $\lambda_{max} = 500nm$ et à $T= 28^{\circ}C$	132
Figure IV.5: Tendance à la répartition et position des molécules de Cholestérol dans les milieux micellaires CPC et dans molécule hôte ($\beta - CD$).....	133
Figure IV.6: Spectres d'absorption du cholestérol dans le mélange (Chol /CPC) en fonction de la longueur d'onde à différents rapport molaire en présence et en absence du RT.....	134

Figure IV.7: Spectres d'absorption du cholestérol dans le mélange Chol/ β CD en fonction de la longueur d'onde à différents rapports molaires en présence et en absence du RT.....	134
Figure IV.8: (a) Images montrant l'aspect visuel des mélanges Chol/CPC préparés par sonication (b) Variation de la densité optique, mesurée à $\lambda = 500$ nm, en fonction des différentes valeurs de X= (Chol/CPC) en présence et en absence du RT.....	136
Figure IV.9: (a) Images montrant l'aspect visuel des mélanges Chol/ β CD préparés par sonication. (b) Variation de la densité optique, mesurée à $\lambda = 500$ nm, en fonction des différentes valeurs de X= (Chol/ β CD) en présence et en absence du RT.....	137
Figure IV.10: (a) Images montrant l'aspect visuel des mélanges Chol/CTAB préparés par sonication.(b) Variation de la densité optique, mesurée à $\lambda = 500$ nm, en fonction des différents valeurs de Q = (Chol /CTAB).....	138
Figure IV.11: Distribution de taille en intensité pour CPC, CTAB, Chol et β CD.....	140
Figure IV.12: Structures moléculaires du molécule CPC, CTAB, cyclodextrine et cholestérol ainsi que leurs assemblages supramoléculaires correspondants (micelles agrégat et cristaux, respectivement) formés en présence d'eau.....	140
Figure IV.13: Les distributions de taille des particules mesurées par DLS des assemblages supramoléculaires présents dans des mélanges de Chol/CPC dans l'eau à différents rapports molaires(X).....	141
Figure IV.14: Distribution de taille en intensité pour le mélange Chol / β – CD à différents rapport molaires (X).....	142
Figure IV.15: Les distributions de taille des particules mesurées par DLS des assemblages supramoléculaires présents dans des mélanges de Chol/CTAB dans l'eau à différents rapports molaires(X).....	143
Figure IV.16: Des nanostructures observées par microscopie électronique de transmission cryogénique dans des mélanges aqueux de Chol et CTAB les rapports molaires Chol/CTAB suivant : (a) $X = 1 \times 10^{-3}$ et (b) $X= 1$. L'insertion dans (a) montre les agrégats de micelles en forme de ver détectés à $X = 1 \times 10^{-3}$. B1: ver et F1: vésicule.....	145

Liste des tableaux

Tableau I.1: Différents types de tensioactifs et leurs applications (Aoudjit,2019); (Hubbard, 2006).....	12
Tableau III.A.1: Propriétés interfaciales du CTAB et du CPC en solution aqueuse à 25°C et 28°C respectivement par tension superficielle.....	77
Tableau III.A.2: valeurs cmc (expérimental, littérature) et degré de dissociation (α) du CTAB et du CPC à différentes températures par conductimétrie.....	85
Tableau III. A.3: Valeurs en (°C) des températures aux points critiques sur les figures III.A.8	89
Tableau III.A.4: $10^3 \text{cmc mol.l}^{-1}$ des solution aqueuses de chlorure de Cétylpéridinium (CPC) et le bromure de cetyltrimethylammonium (CTAB) à différentes Températures par la méthode viscosimétrie	100
Tableau III.A.5: Valeurs en (°C) des températures aux points critiques sur les figures III.A.21	102
Tableau III.B.1: Variation thermique de la solubilité des agents de surface aqueux CTAB et CPC pour $C > \text{cmc}$	113
Tableau III.B.2 : Valeurs du nombre d'agrégation (expérimentales et littératures) pour le CTAB et le CPC.....	120
Tableau III.B.3: Paramètres thermodynamiques à différentes températures du CTAB et du CPC	122
Tableau IV.1: Concentration de cholestérol et rapport molaire (X) = (Chol/CPC) et $X = (\text{Chol}/\beta\text{CD})$ des différents mélanges préparés.....	130

Liste des symboles et des abréviations

Abréviations

CDs: Cyclodextrines

Chol: Cholestérol

cmc: Concentration micellaire critique

CPB: Bromure d'hexadécylpyridinium

CPC: Chlorure chlorure de cétylpyridinium

CTAB: Bromure de cétyltriméthylammonium

CTAC: Chlorure hexadécyltriméthylammonium

DB: Bromure de domiphen

DLS: Dynamic light scattering (en), diffusion dynamique de la lumière

DMSO: Dimethyl sulfoxide

DO: Densité optique

DR-13: Direct Red 13

DSC: Differential scanning calorimetry (en), calorimétrie différentielle à balayage

DTAB: Bromure de dodecyltriméthylammonium

DTAC: Chlorure de dodécyltriméthylammonium

FF: Forces de friction

FTIR: Fourier Transform InfraRed spectroscopy (en), infrarouge à transformée de Fourier

HDL: Lipoprotéines de haute densité

HPyBr: Bromure d'hexadécylpyridinium

HPyCl: Chlorure d'hexadécylpyridinium

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry and international standards organizations (Union International de Chimie Pure et Appliquée)

LDL: Lipoprotéines de faible densité

LM: Liquide métastable

MA: Action de masse

MeCN : Cyanure de méthyle

NaCl: Chlorure de sodium

PDI: Indice de polydispersité

pH: Potentiel hydrogène

PTZ: Phénothiazine

PVA: Polyvinyle alcool

R6G ClO₄: Perchlorate de rhodamine

RN⁺(CH₃)₃X⁻: Composés azotés

RT: Réactif de travail

SANS: Small angle neutron scattering (en), diffusion des neutrons aux petits angles

SAXS: Small-angle X-ray scattering(en), diffusion des rayons X aux petits angles

SDS: Dodécylsulfate de sodium,

SV-10: Vibro-viscosimètre

T: Température

TC: Température de compensation

T_f: Température de fusion du dernier cristal hydraté

T_K: Température de Krafft

TX-100: Triton

UV-vis: Spectroscopie ultra-violet et visible

T_{spec}: Température limite spécifique

t_{inc}: Période d'incubation

Symboles

κ: Conductivité en S.m⁻¹

C_(T): Solubilité totale pour tout le domaine des concentrations ($C < \text{cmc}$ et $C > \text{cmc}$)

C_{1,t}: Concentrations à l'équilibre de dissolution sous forme de monomère

C_{2,t}: Concentrations à l'équilibre de dissolution sous forme micellaire

K_{cell}: Constante de la cellule

d_h: Diamètre hydrodynamique

$\frac{dv}{dz}$: Taux (ou vitesse) de cisaillement en s⁻¹

A: Absorbance

A: Surface par tête polaire

D: Coefficient de diffusion

I₀: Intensité du faisceau incident monochromatique

I_t: Intensité transmise

k: Constante de Boltzmann

K_m: Constante de micellisation

L: Longueur

m : Nombre moyen des contre-ions liés à la micelle

n : Nombre d'agrégation

N: Nombre d'Avogadro

P₁: Pente de la droite représentative du domaine pré- micellaires

P₂: Pente de la droite représentative du domaine post- micellaires

R: Constante des gaz parfait

R: Résistance (Ω)

S: Surface

T: Transmittance

X : Rapport molaire

X_{cmc} : Fraction molaire de la cmc

γ : Tension superficielle (N/m)

F: Force de glissement

Symboles grecs

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{Mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

ΔG_m° : Energie libre de Gibbs standard de micellisation

$\Delta H_m^{\circ*}$: Gain intrinsèque d'enthalpie

ΔH_{mic}° : Variation d'enthalpie standard de micellisation

ΔS_{mic}° : Variation d'entropie standard de micellisation

γ_{cmc} : Tension superficielle de la solution au cmc

π_{mic} : Pression de surface à la cmc

η : Coefficient de viscosité dynamique du fluide

α : Degré de dissociation (ionisation)

$\beta - CD$: β éta – cyclodextrine

β : Degré d'association

$\lambda_{\max}$: longueur d'onde maximal

Λ : Conductance équivalente molaire en $\text{S}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$

λ_i : Conductivités molaires ioniques de chaque ion i

ρ : Résistivité en $\Omega.\text{m}$

Γ : Excès de surface

γ_0 : Tension superficielle de l'eau

ν : Coefficient de viscosité cinématique

τ : Contrainte de cisaillement

ρ : Masse volumique du fluide

Introduction générale

Introduction générale

Le cholestérol est un lipide appartenant à la famille des stérols et constitue un composant crucial des membranes cellulaires animales, améliorant leur stabilité en s'intercalant parmi les phospholipides. Alors que le cholestérol est essentiel au bon fonctionnement de l'organisme, des niveaux excessifs dans la circulation sanguine posent des risques importants pour la santé car la suraccumulation de cholestérol dans divers tissus et organes est un facteur précurseur pour le développement de nombreuses maladies, notamment les troubles hépatiques, le diabète, les maladies rénales chroniques, la maladie d'Alzheimer, l'arthrose et récemment le COVID-19 (Song et al. 2021);(Yuan, Tang, and Zhang 2022). Un taux de cholestérol élevé peut aussi entraîner des complications cardiovasculaires, telles que l'athérosclérose, augmentant ainsi la probabilité de crises cardiaques et d'accidents vasculaires cérébraux (Mortensen and Nordestgaard 2020).

Son transport dans les environnements aqueux de l'organisme (plasma, lymphe, liquide interstitiel) est assuré par les lipoprotéines en raison du caractère amphiphile du cholestérol qui est constitué d'un squelette hydrocarboné hydrophobe portant une fonction alcool. Toute perturbation touchant l'équilibre lipoprotéine-cholestérol peut être le début d'une cascade de complications. Par conséquent, la solubilisation du cholestérol à travers le maintien de l'équilibre lipoprotéine-cholestérol ou l'utilisation d'autres types de molécules équivalentes dans le fonctionnement aux lipoprotéines est devenue un domaine de recherche important. Ainsi, parmi les différents types de molécules couramment explorés pour le transport et la solubilisation du cholestérol, les systèmes micellaires et les cyclodextrines (nanoparticules polymères glycosidiques cycliques) représentent les options les plus prometteuses.

Dans un environnement aqueux, les tensioactifs purs et mixtes s'auto-assemblent pour former des micelles. Ces derniers présentent un potentiel scientifique et pratique important, en particulier dans des secteurs tels que les détergents, les produits de nettoyage, les cosmétiques, la science des matériaux, l'encapsulation, l'administration de médicaments, la synthèse de nanomatériaux, l'exploration pétrolière, l'extraction de métaux, etc. (Mal et al. 2018).

Dans un système aqueux, la nature hydrophobe du noyau micellaire est utilisée pour l'inclusion de médicaments, leur permettant de se dissoudre, tandis que la partie externe des micelles stabilisée par la présence de contre-ions hydratés assure la stabilité des micelles contre l'auto-agrégation (Lalthlengliani, Gurung, and Pulikkal 2022). Ainsi, la formation de micelles

améliore la solubilisation des médicaments hydrophobes, réduisant ainsi la toxicité et augmentant leur biodisponibilité (Pokhrel et al. 2023).

D'autre part, les Cyclodextrines (CD) sont des molécules naturelles obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon produisant des oligomères cycliques de motifs glycosidiques. Les plus naturellement abondantes sont les hexamères (α -CD), Heptamères (β -CD) et Octamères (γ -CD). Les groupes polaires hydroxyles localisés à l'extérieur de la structure de la molécule de CD lui confèrent un caractère hydrophile à l'enveloppe externe. Cette organisation délimite ainsi une cavité interne rendue relativement apolaire, donc hydrophobe. C'est grâce à ce caractère amphiphile remarquable (hydrophile à l'extérieur, hydrophobe à l'intérieur) que les CD sont considérés comme molécule dotée de propriété tensioactif. Ces nanoparticules peuvent fonctionner comme des molécules hôtes en chimie supramoléculaire, avec des applications allant des produits pharmaceutiques aux détergents. En raison de leur biodégradabilité et non toxicité, les CD sont de plus en plus utilisés pour la vectorisation des médicaments. Les cyclodextrines demeurent un outil inestimable dans divers domaines d'intérêt, notamment la technologie pharmaceutique, la solubilité, la biodisponibilité, la stabilité des médicaments et l'administration ciblée (Duchene and Bochot 2016);(Challa et al. 2005) . Leur capacité à former des complexes d'inclusion est un aspect clé de leur utilité.

D'un point de vue physicochimique, l'interaction lipoprotéine cholestérol est équivalente à une interaction de deux entités amphiphiles qui aboutie à un complexe soluble et stable dans les conditions réelles du corps humain. Dans le but de tester d'autres molécules susceptibles de fonctionner comme les lipoprotéines, nous avons initié ce travail qui rassemble des molécules amphiphiles tensioactives qui sont : le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), le chlorure de cétylpyridinium (CPC) la β -cyclodextrine (β -CD) avec le cholestérol.

Notre recherche se concentre principalement en premier lieu sur un examen complet des propriétés micellaires des deux tensioactifs cationiques, qui possèdent des queues hydrophobes similaires mais diffèrent par leurs têtes polaires : le (CTAB), qui comporte un atome d'ammonium tétraédrique, et le (CPC), qui contient une tête polaire au sein d'une structure pyridinium avec un atome d'ammonium de configuration planaire. Dans la deuxième partie de cette étude, nous étudierons le système mixte cholestérol/ chlorure de cétylpyridinium (CPC) et cholestérol/ β -cyclodextrine (β -CD) en utilisant deux méthodes de préparation différentes pour des rapports molaires variables. L'objectif de cette section est de mettre en évidence la

solubilisation du cholestérol par un système micellaire formé par le surfactant chlorure de cétypyridinium (CPC) ou la molécule dite cage la β -cyclodextrine. Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) servira de molécule tensioactive référence pour expliquer et interpréter certaines propriétés spécifiques au CPC.

L'étude utilise des techniques telles que la conductivité thermique, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et les mesures de tension superficielle. Une analyse thermodynamique approfondie sera menée sur la base du modèle thermodynamique classique d'action de masse (MA), permettant de déterminer des paramètres clés, notamment la concentration micellaire critique (cmc), la température de Krafft (T_K), le nombre moyen d'agrégation des micelles (n), la dépendance de la température de la solubilité et l'élaboration d'un diagramme de phase près de leurs points de Krafft et de fusion correspondants. Les écarts entre les valeurs T_K et T_f rapportées dans la littérature seront abordés dans le cadre des études physicochimiques présentées dans ce travail. De plus, à l'aide des données cmc, les énergies libres associées à la formation des micelles seront calculées, et les contributions de l'enthalpie et de l'entropie au processus de micellisation seront discutées.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre fournit un aperçu bibliographique complet des tensioactifs purs et des mélanges binaires qui peuvent exister. Nous nous sommes particulièrement concentrés sur les propriétés liées à l'adsorption des molécules amphiphiles à l'interface eau-air, leur solubilité et l'auto-association de ces molécules dans l'eau. Ce chapitre comprend également une revue de la littérature sur les différentes familles de tensioactifs avec différents groupes de tête, détaillant leurs propriétés, leurs avantages, leurs inconvénients, ainsi que leurs utilisations et applications dans l'industrie. De plus, il présente une revue des recherches antérieures trouvées dans la littérature scientifique concernant nos systèmes purs (cyclodextrines et cholestérol), l'autoassemblage (mixte), les complexes d'inclusion, et les facteurs influençant leur stabilité et divers domaines d'application.

Le deuxième chapitre offre un aperçu théorique des techniques de caractérisation, y compris la tensiométrie, la conductimétrie, la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la spectrophotométrie UV-Visible, la viscosimétrie et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ainsi que les propriétés des produits chimiques utilisés. L'extraction des différents paramètres physicochimiques à partir des données de chaque technique sera souligné.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus au cours de ces longues années de recherche, organisés en deux sections. La première section est consacrée aux résultats expérimentaux et au traitement physico-chimique des tensioactifs purs. Dans un premier temps, nous examinerons le comportement des systèmes purs dans l'eau, en particulier le CPC, le CTAB, le cholestérol et la β -CD, en utilisant diverses techniques telles que la tensiométrie, la conductivité, la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la viscosité et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Nous déduirons des caractéristiques physicochimiques concernant les effets de la concentration et de l'influence thermique sur ces molécules pures. La deuxième section impliquera l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux, ce qui nous permettra d'explorer la thermodynamique de la micellisation dans ces systèmes purs, y compris le nombre moyen d'agrégation de micelles (n), la solubilité, les diagrammes de phase et les effets de compensation.

Le quatrième chapitre se penche sur une étude détaillée des phénomènes d'autoassemblage supramoléculaire impliquant le cholestérol et le comportement de phases associées à ces nouvelles nanostructures. Il aborde également leur application dans le développement de nouveaux matériaux à travers des mélanges aqueux de cholestérol, de tensioactifs ioniques et de CD. Les interactions d'autoassemblage entre les molécules de CPC et de cholestérol seront étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Vis, de la turbidité (densité optique) et de la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale qui résume les résultats globaux des principaux résultats obtenus.

Post script : Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie physique des biomolécules et interfaces biologiques (LCPMIB) à l'université de Mascara.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.A. Les surfactants

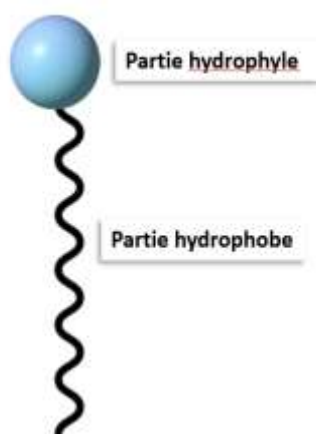


Figure I.1: représentation d'une molécule amphiphile

Les agents tensioactifs sont des composés capables de s'adsorber à la surface eau-air et de modifier les propriétés de surface de l'eau. Ces molécules se divisent en deux parties : l'une ayant une affinité pour le solvant, tandis que l'autre ne l'a pas. Dans des solutions aqueuses, ces deux parties présentent à la fois des propriétés hydrophobes et hydrophiles (Saikia Jadab, Saikia, and Saikia 2020). L'antagonisme de cette structure schématisée sur la figure (I.1) confère à ces molécules tensioactives des caractéristiques exceptionnelles, telles que la solubilisation (Singh 2012), l'activité de surface où elles se positionnent

d'abord à l'interface eau/air, ainsi qu'une capacité à réduire la tension superficielle de l'eau et de s'auto-assembler pour former des agrégats (Tiwari, Mall, and Solanki 2020); (Rakowska et al. 2017); (Moulik, Rakshit, and Naskar 2024). Ces agrégats sont désignés sous le terme de micelles, et la concentration à laquelle leur formation débute est appelée concentration critique de micellisation, ou cmc. La figure (I.2) présente la structure d'une micelle.

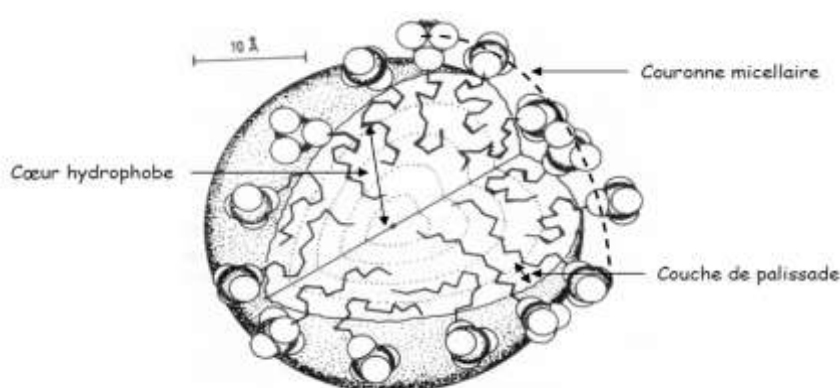


Figure I.2 : Illustration typique d'une micelle sphérique (Israelachvili, 2011); (Holmberg et al., 2002)

I.A.1. Classification

On peut classer les tensioactifs selon différents critères. Tout d'abord, ils sont classés selon la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8 - C_{10}), détergents (C_{12} - C_{16}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18} - C_{22}) de leur origine, naturelle ou synthétique (Aoudjit,2019); (Noiret, Benvegna, and Plusquellec 2002) ou bien encore en fonction de leurs structures générales comme le montre la figure suivante.

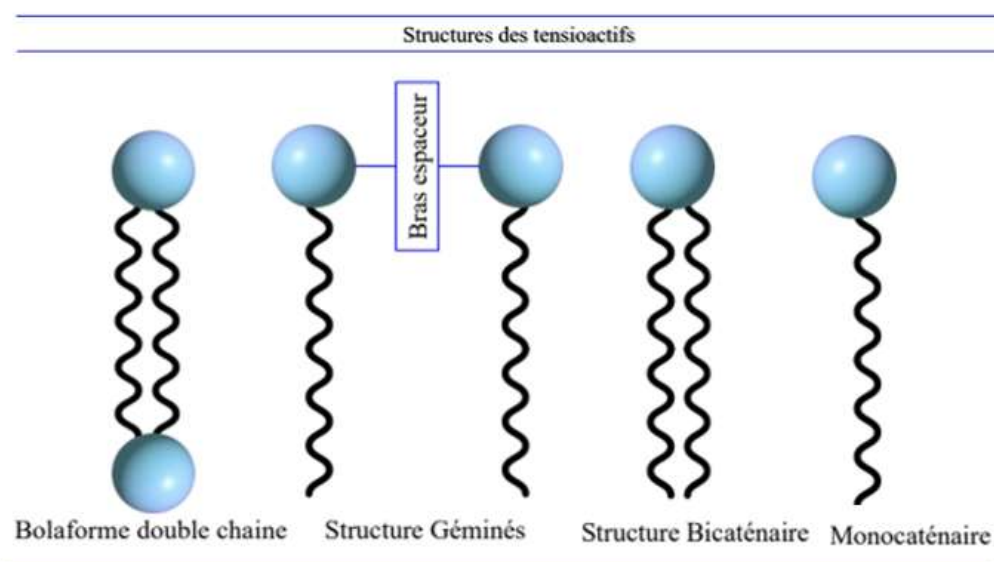


Figure I.3: Différents Typologie structurale des tensioactifs (Aoudjit,2019)

Ensuite, ils sont classés en fonction de la nature de leur tête hydrophile : (a) anionique (b) cationique (c) zwitterionique et (d) non ionique comme illustré dans la figure suivante.

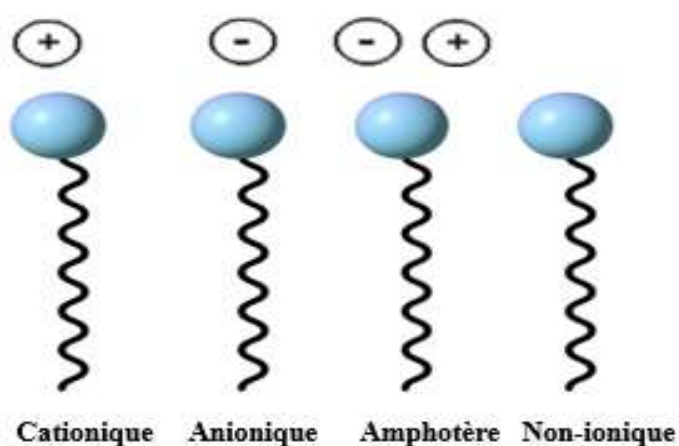


Figure I.4 : Différents types de tensioactifs

- **Anionique**

En milieu aqueux, ces tensioactifs se dissocient pour donner des ions amphiphiles chargés négativement, par exemple, les sulfates d'alkyl tel que le dodécylsulfate de sodium et le dodécylbenzène sulfonate de sodium figure (I.5.a).

- **Cationique**

Les agents de surface cationiques ont une tête chargée positivement, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire, ou d'imidizoline, ou des alkyls pyridinium. Leurs propriétés permettent de s'adsorber sur des substrats chargés négativement. Une très grande partie de cette classe correspond à des composés azotés qui sont la classe la plus importante de la formule $RN^+(CH_3)_3X^-$, comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) figure (I.5.b).

- **Zwitterioniques (Amphotère)**

Les agents de surface zwitterioniques ou amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique figure (I.5.c). Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine lequel des groupes domine, en favorisant l'une ou l'autre ionisation : anionique à pH alcalin et cationique à pH acide. Ces tensioactifs, situés près du point isoélectrique, ont les deux charges et sont considérés comme amphotères, avec souvent une faible activité interfaciale et une solubilité maximale dans l'eau en même temps. Les tensioactifs amphotères, en particulier ceux à base d'acides aminés, sont biocompatibles et utilisés dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques (Tripathy et al. 2018).

- **Non-ionique**

Ces catégories d'amphiphiles ont récemment pris beaucoup d'importance dans les applications domestiques et industrielles. En solution aqueuse, ces agents de surface ne produisent aucun ion. Ils sont hydrophiles parce qu'ils contiennent des groupements polaires tels que l'éther, l'alcool, le carbonyle ou même l'amine (Noiret, Benvegna, and Plusquellec 2002) ; (Aoudjit, 2019).

La figure I.5 regroupe quelque exemple de tensioactifs ayant des structures en fonction de la nature de leur tête polaire.

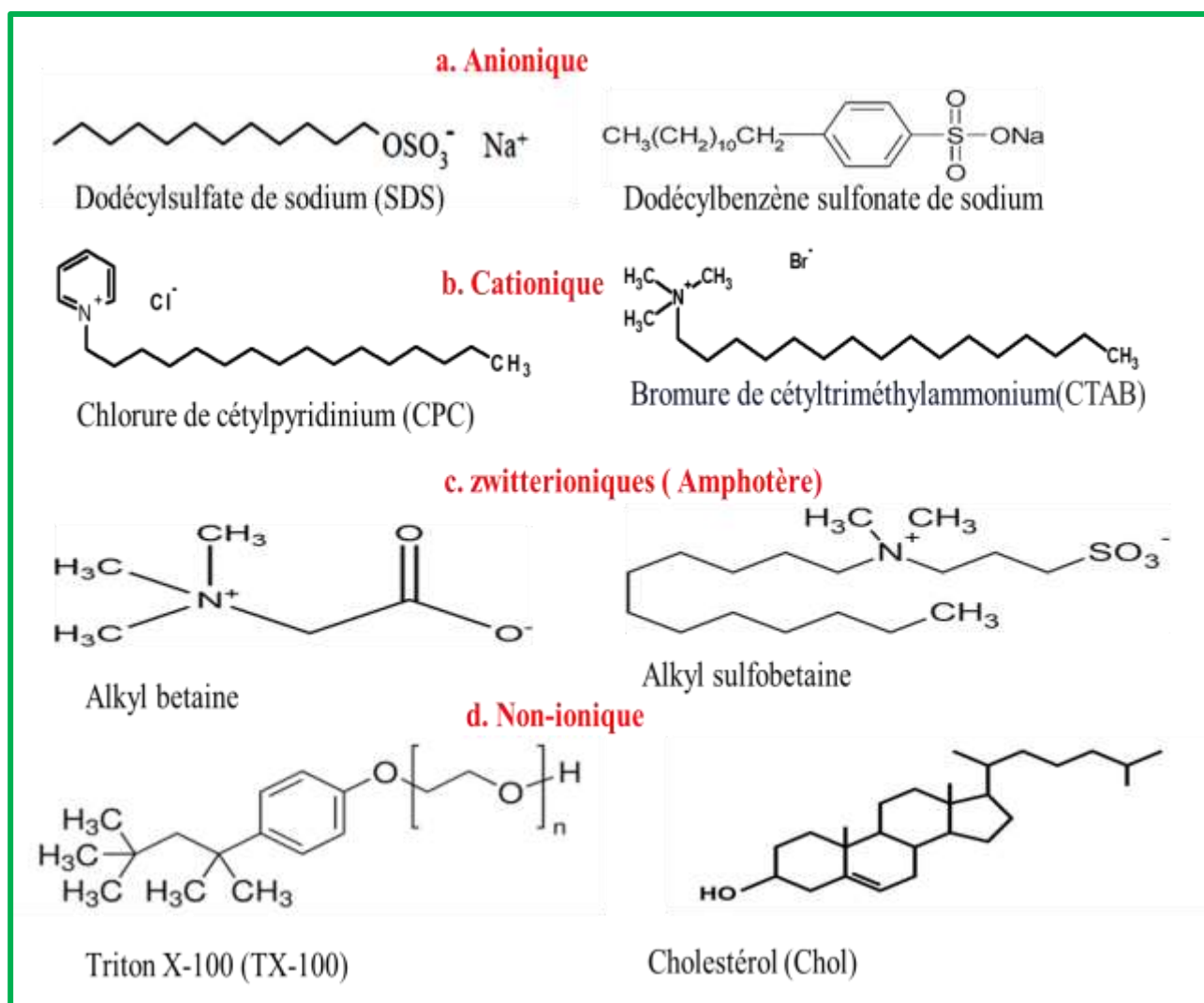


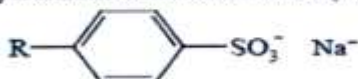
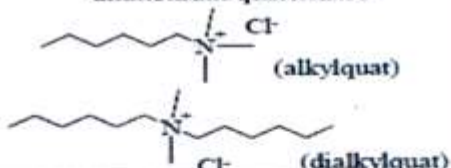
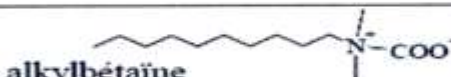
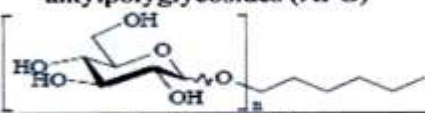
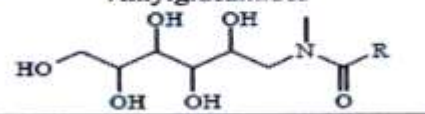
Figure I.5: Exemple des structures des tensioactifs (anionique, cationique, non-ionique zwitterioniques).

I.A.2. Usages des tensioactifs

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreux domaines majeurs. Ils sont utilisés soit comme matière première de base pour la fabrication de produits détergents ou cosmétiques, soit comme produits auxiliaires dans les processus de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Le tableau (I.1) présente les diverses catégories de tensioactifs et leurs utilisations.

Tableau I.1: Différents types de tensioactifs et leurs applications (Aoudjit,2019); (Hubbard 2006).

Tableau I.1: Différents types de tensioactifs et leurs applications (Aoudjit,2019); (Hubbard, 2006).

Famille de tensioactifs	Principaux caractères	Utilisation
ANIONIQUE		
savons $R-COO^- Na^+$ alkylsulfate $R-O-SO_3^- Na^+$ alkylbenzène sulfonate linéaire(LAS) 	- les plus courants - peu onéreux - n'irritent pas la peau - bonne biodégradabilité	Détergent agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
		agent émulsifiant, dispersant et détergent
CATIONIQUE		
ammonium quaternaire 	Clcharge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques)
ZWITTERIONIQUE		
alkylbétaine alkylsulfobétaine dérivés d'acides aminés 	peu agressifs pour les tissus vivants compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs	adoucissant pour textile et cheveux additif inhibiteur de corrosion
NON IONIQUE		
alcools éthoxylés $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ alkylphénols éthoxylés	peu biodégradables - très bas niveau de toxicité - pas sensible au pH - non irritant - bonne synergie avec les autres tensioactifs	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge) (n>10 OE)
alkylpolyglycosides (APG) 		C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie C12-C16 : co-tensioactif en détergence soins corporels
Alkylglucamides 		formulation pour shampooing et gel douche
esters de glycérol esters d'hexitols		agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique

I.A.3. Propriétés physicochimiques des surfactants

I.A.3.1. Propriétés d'auto-association et solubilité dans l'eau

Les molécules tensioactives ont également la capacité de s'autoorganiser suite à l'accumulation de monomères dans un milieu aqueux après avoir atteint la concentration micellaire critique (cmc). À faible concentration, les structures auto-agrégées se présentent principalement sous forme de micelles sphériques, bien que d'autres morphologies puissent également être observées (García-Rio and Basílio 2019) figure (I.6). La formation de micelles entraîne la libération des molécules d'eau qui étaient précédemment organisées autour des chaînes hydrophobes du tensioactif dissous de manière isolée, ce qui se traduit par une augmentation significative de l'entropie du système. La micellisation est un processus spontané et thermodynamiquement favorable, entraînant une augmentation considérable de la solubilité du tensioactif (Manet 2008).

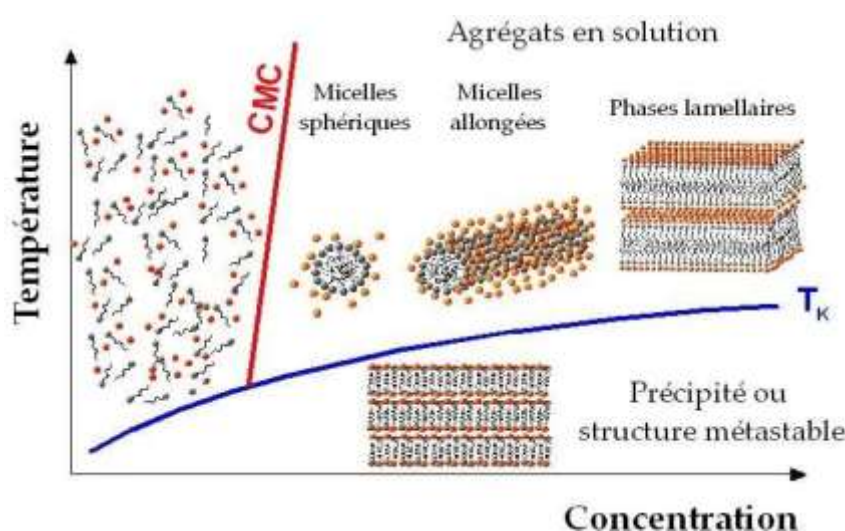


Figure I.6 : État d'agrégation d'un amphiphile en fonction de sa concentration et de la température (Manet, 2008).

I.A.3.2. Solubilité des tensioactifs

La solubilité des tensioactifs ioniques est très limitée en dessous d'une certaine température dite température de Krafft (T_K). A cette température, les monomères tensioactifs deviennent suffisamment solubles pour commencer l'agrégation ou la micellisation. En dessous de cette température, peu importe la quantité de monomères d'agents de surface ajoutés, aucune micelle ne se forme.

Dans tous les cas, c'est un paramètre important utilisé pour étudier la gamme de température appropriée de micellisation. La solubilité du monomère tensioactif augmente au

point où la formation d'agrégats peut commencer, et les agrégats micellaires deviennent thermodynamiquement favorisés (Sachin et al. 2019) ;(Sarker 2021). Le comportement d'un amphiphile en fonction de sa concentration et de sa température est illustré de manière schématique dans la figure ci-dessus. Ces deux paramètres physico-chimiques importants sont introduits pour déterminer l'état thermodynamiquement stable du tensioactif.

1.A.3.3. Organisations moléculaires de tensioactifs en milieu aqueux

Dans l'intervalle de faibles concentrations, les molécules du tensioactif vont se positionner de telle sorte que la tête polaire du tensioactif se dirige vers la phase aqueuse tandis que la chaîne hydrophobe se dirige vers la phase gazeuse, ce qui réduit la tension de la surface de l'eau. Une fois que l'interface eau/air et le volume de la solution sont saturés en monomères, ceux-ci s'organisent sous forme d'agrégats appelés micelles à partir d'une concentration critique nommée concentration micellaire critique (cmc) (Lavaud 2014) ;(Ul Haq et al. 2017) .

Une analyse de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif met en évidence la cmc comme le montre la figure (I.7) ci-dessous :

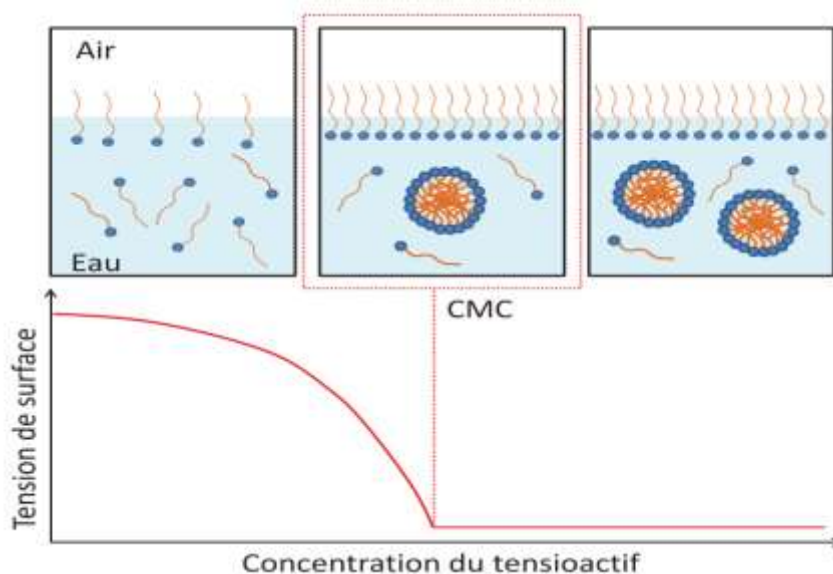


Figure I.7: Influence de la concentration du tensioactif sur la tension de surface
(Lavaud 2014)

Les arrangements moléculaires des tensioactifs varient généralement en fonction de la concentration et des conditions physico-chimiques de la solution. Selon les travaux de (Mata, Varade, and Bahadur 2005);(Yamamoto et al. 2021), les solutions de tensioactifs présentent des niveaux d'organisation distincts. Au-delà de la concentration micellaire critique (cmc), des variations significatives de la viscosité et de la conductivité peuvent être observées. Les interactions entre le solvant et les tensioactifs sont directement responsables de l'apparition de

ces structures, souvent désignées sous le terme de mésophases ou de phases de cristaux liquides. À mesure que la concentration en tensioactif augmente, la quantité de solvant disponible entre les micelles sphériques diminue, ce qui peut conduire à la formation de micelles allongées. En poursuivant l'augmentation de la concentration en tensioactif, des structures de micelles cylindriques peuvent s'organiser en un empilement hexagonal compact, donnant naissance à une phase appelée hexagonale, comme illustré dans la figure (I.8).

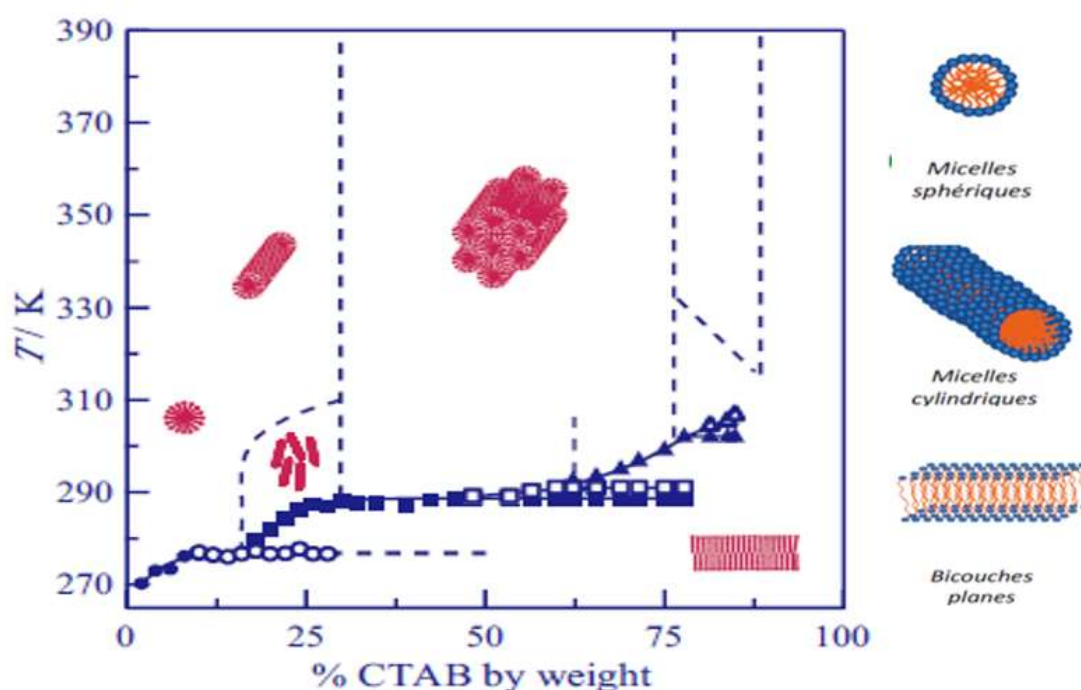


Figure I.8: Diagramme de phase stable du système CTAB/eau (Yamamoto et al. 2021)

I.A.4. Méthodes de la mesure de la concentration micellaire critique (cmc)

Une grande variété de techniques expérimentales sont utilisées pour la détermination de la cmc comme la conductimétrie, calorimétrie, surface Tension, viscosimétrie et de fluorescence etc,..... La cmc est dérivée expérimentalement des points d'inflexion de tracés de toutes ces propriétés physiques de la solution par rapport à la concentration (Rehman et al. 2020);(Ul Haq et al. 2017);(Al-Soufi and Novo 2021);(Shadloo, Peyvandi, and Shojaeian 2022) comme illustre dans la figure (I.9). Les agrégats formés dans ces cas sont appelés micelles. Les phénomènes d'auto-association sont des processus spontanés qui se produisent principalement par des forces de van der Waals, des liaisons H, des interactions hydrophobes, électrostatiques.

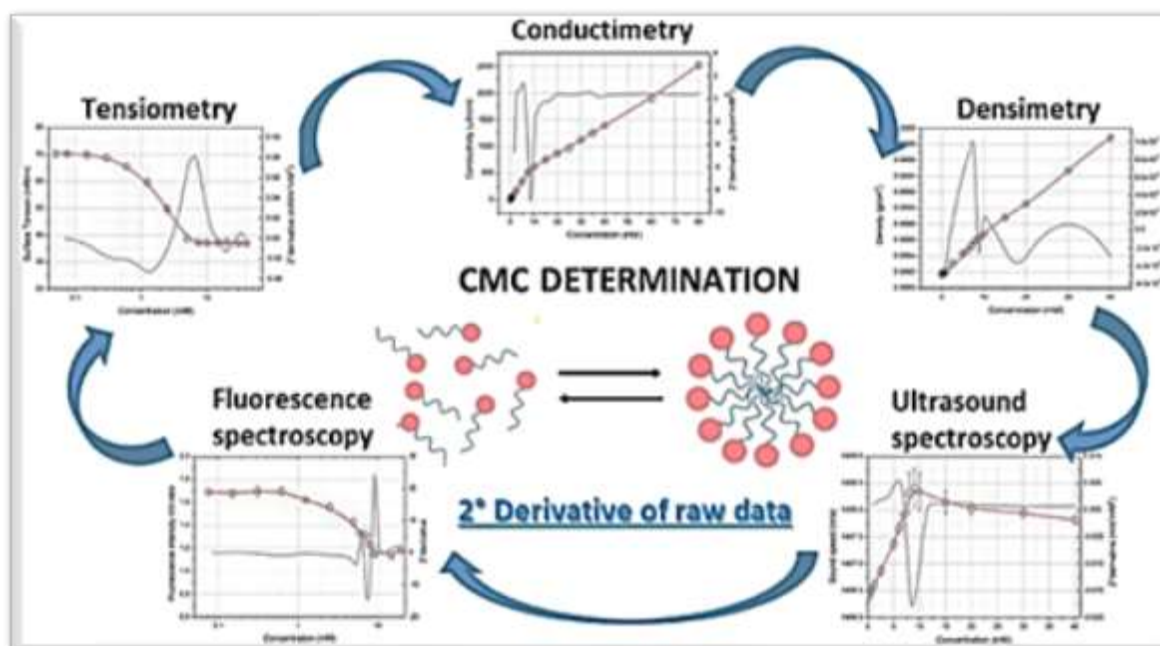


Figure I.9: Détermination de cmc par différentes technique (Perinelli et al. 2020)

La loi d'action de masse régit cette formation et met en jeu des forces antagonistes d'origines diverses. Elle provoque une variation brusque des propriétés physicochimiques du système, ce qui entraîne des changements rapides de pente dans les courbes de variation de ces propriétés. La cmc est simplement une mesure de l'énergie libre de micellisation (ou énergie libre de dissolution des micelles dans la solution de monomères (Ikeda 1984) ; (Talbi,2017) ; (Chaghi,2007)).

I.A.5. Facteurs influençant la micellisation

Plusieurs facteurs peuvent avoir un effet sur la valeur de la concentration micellaire critique des tensioactifs : la tête polaire (effet hydrophile), la longueur de la chaîne (effet hydrophobe), leurs structure, l'ajout d'électrolyte, d'additif organique et la température etc,... La valeur de la cmc est un élément unique et revêt une importance fondamentale dans la connaissance de tous les types de tensioactifs (Posa et al. 2023);(Ghasemi and Bagheri 2020).

I.A.5.1. Effet de la tête polaire sur la concentration micellaire

Bagheri (Bagheri,2021) a examiné les caractéristiques interfaciales et de micellisation de tensioactifs cationiques purs, tels que le chlorure de cétypyridinium (CPC) et le bromure de cétyl triméthylammonium (CTAB), ainsi que de tensioactifs non ioniques, notamment Brij-C2, Brij-C12, Brij-C15 et Brij-C20, qui possèdent une longueur de chaîne hydrocarbonée similaire ($C_{16}H_{33}$) mais des têtes polaires distinctes, dans un milieu aqueux à l'aide de la technique de

tensiométrie à 298,15 K, comme illustré dans la figure (I.10). Ils ont constaté que les valeurs de tension superficielle des solutions aqueuses de ces tensioactifs se classent dans l'ordre suivant : $CPC > CTAB > Brij-C20 > Brij-C15 > Brij-C12 > Brij-C2$. Par ailleurs, les propriétés de micellisation des tensioactifs indiquent des conditions plus spontanées et favorables pour les structures non ioniques. En outre, l'augmentation de l'hydrophilie des groupes de tête des tensioactifs de la série Brij, grâce à l'ajout d'une plus grande quantité de groupes oxyéthylène, a permis d'améliorer leur capacité de solubilisation en solution massique.

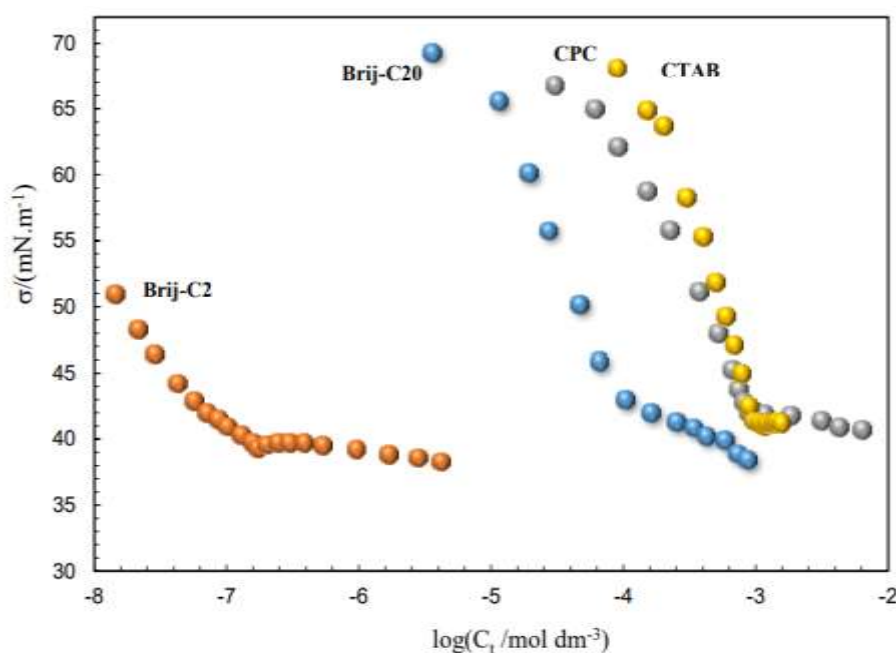


Figure I.10: Tracé de la tension superficielle en fonction du log[concentration] de l'agent de surface en milieu aqueux à 298,15 K

Khatua et al (Khatua, Gupta, and Dey 2006) ont constaté que l'augmentation de T_k est clairement attribuée à la présence d'un groupe de tête plus volumineux de tensioactifs cationiques possédant la même chaîne hydrophobe, à savoir le bromure de dodecyltriméthylammonium (DTAB) et le bromure de domiphen (DB) comme illustré à la figure (I.11).

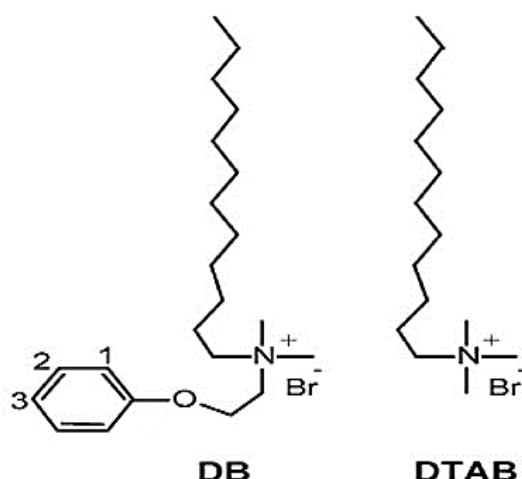


Figure I.11: Structures chimiques du DB, du DTAB (adaptée)(Khatua, Gupta, and Dey 2006)

La réduction de l'hydratation du groupe de tête, en raison de son volume important, limite le contact entre l'eau et l'atome d'azote chargé. De plus, l'efficacité d'adsorption du DB à l'interface air-eau est inférieure à celle du DTAB, et la formation de micelles est thermodynamiquement plus favorable pour le DB que pour le DTAB. Par exemple, la concentration micellaire critique (cmc) du DB est de 1,86 mM, tandis que celle du DTAB est de 15,80 mM.

I.A.5.2. Effet de la longueur de la chaîne

La concentration micellaire diminue à mesure que le nombre d'atomes de carbone dans le groupe hydrophobe augmente (Ali et al. 2014); (Ghasemi and Bagheri 2020) et (Vitková et al. 2017) et elle peut se stabiliser entre les longueurs de chaînes C₁₆ et C₁₈. Il a été aussi observé que l'évolution de certaines propriétés physiques des tensioactifs en fonction de leur longueur de chaîne que l'allongement de la chaîne hydrophobe déplace la discontinuité de Krafft vers une température plus élevée (Mata, Varade, and Bahadur 2005).

Pour une même longueur de la partie hydrophobe, la cmc pour un tensioactif ionique est supérieure à la cmc d'un tensioactif non ionique et zwitterionique. En règle générale, la cmc diminue d'un facteur d'environ 2 pour les ioniques (sans sel ajouté) et d'un facteur d'environ 3 pour les non ioniques lorsqu'on ajoute un groupe méthylène à la chaîne alkyle (Holmberg et al. 2002);(Mabrouk, Hamed, and Mansour 2022);(Scholz, Behnke, and Resch-Genger 2018).

I.A.5.3. Effet du contre-ion

L'impact du contre-ion des tensioactifs cationiques, tel que le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB), par rapport au chlorure de dodécyltriméthylammonium (DTAC), se manifeste par une augmentation des valeurs α uniquement lorsque le contre-ion Br^- (DTAB) est substitué par Cl^- (DTAC). Cette observation s'explique par la taille plus réduite de l'ion Cl^- par rapport à l'ion Br^- , ce qui entraîne une hydratation plus importante du premier ion par rapport au second (Ali et al. 2014). Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) et le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAC), ainsi que pour le chlorure d'hexadécylpyridinium (CPC) et le bromure d'hexadécylpyridinium (CPB) (Mata, Varade, and Bahadur 2005).

D'autre part, selon les travaux de (Mukerjee, Mysels, and Kapauan 1967), les effets de certains contre-ions monovalents sur la concentration micellaire critique (cmc) du système de sulfate de dodécyle, mesurés par conductimétrie, ont révélé que des rayons hydratés plus réduits favorisent une interaction accrue, entraînant des degrés de dissociation plus faibles et des doubles couches plus denses.

I.A.5.4. Effet de l'ajout d'électrolyte

Étant donné que les mélanges tensioactifs-sels ont un large éventail d'applications, y compris les formulations biologiques, technologiques, médicales et pharmaceutiques, la récupération assistée du pétrole et d'autres applications.

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système à tensioactifs ioniques. Il a été observé que la croissance micellaire en présence de sels se traduit clairement par une augmentation de la viscosité, du diamètre hydrodynamique (d) des micelles de ~ 2 nm à ~ 8 nm et du nombre d'agrégation (Varade et al. 2005). L'effet des sels ajoutés, sur les micelles du chlorure de cétylepyridinium (CPC) ont montré que la concentration critique des micelles de CPC diminue avec l'augmentation de la concentration en sel, l'effet du NaBr sur les micelles de CPC était plus important que celui du NaCl en raison de l'hydratation plus élevée des ions Cl^- , ce qui les rend moins efficaces pour neutraliser la charge sur la surface micellaire (Madaan and Tiyagi 2008) ;(Varade et al. 2005).

Des observations similaires ont été remarquées lors de l'ajout de KBr et de KCl au bromure de cétyletriméthylammonium (CPC) (N. Sultana and Ismail 2016) alors que (Roy, Islam, and Aktaruzzaman 2014) ont remarqué que l'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, cela favorise l'agrégation des tensioactifs, il en résulte une diminution de la cmc même à des concentrations élevées de surfactant/sel, ainsi

que le T_K du CTAB diminue de manière significative en présence de NaCl. Pour le cétypyridinium (CPC) avec un contre-ion chlorure ne forme pas de micelles en forme de bâtonnets dans l'eau et le NaCl a été montré par (Abezgauez et al. 2010).

I.A.5.5. Effet du solvant

Le phénomène d'agrégation des tensioactifs (amphiphiles) dans des milieux non aqueux a été largement étudié par de nombreux chercheurs. Ils ont démontré que l'ajout de solvants organiques influence le processus de micellisation en modifiant la densité d'énergie de cohésion de la phase globale. Cela est décrit par le paramètre de Gordon, qui est examiné ici pour plusieurs types de tensioactifs : les cationiques (DTAB, TTAB, CTAB), l'anionique (dodécylsulfate de sodium, SDS) et le non ionique (Triton X-100). L'introduction de solvants organiques rend le transfert de la queue hydrophobe vers les micelles moins favorable. Par conséquent, la variation de l'énergie libre de formation des micelles (ΔG_m°) augmente, devenant moins négative, ce qui rend le processus d'agrégation moins spontané (Rodríguez, Del Mar Graciani, and Moya 2008); (Mehta, Chaudhary, and Bhasin 2008).

Récemment, l'agrégation du chlorure de cétypyridinium dans des milieux non aqueux a suscité l'intérêt des chercheurs en raison de l'utilisation croissante de ces matériaux dans des applications nécessitant des environnements sans eau ou à faible teneur en eau. L'impact de l'ajout de DMF sur la température de Krafft du CPC a également été lié à la diminution du point de fusion, Selon (Bhattarai et al. 2017), la concentration micellaire critique (cmc) du chlorure de cétypyridinium (CPC) augmente avec l'ajout de volumes croissants de méthanol et de DMSO. Les études thermodynamiques montrent que l'hydrophobicité diminue avec l'augmentation de ces solvants, entraînant ainsi une élévation de la cmc. Par ailleurs, (Madaan and Tiyyagi 2008) ont constaté une réduction de 50 % des valeurs de cmc des solutions aqueuses de CPC suite à l'ajout de certains composés organiques, tels que le cyanure de méthyle (MeCN), l'urée, l'alcool laurique et le sulfate de lauryle de sodium.

Il est également essentiel de souligner que le solvant joue un rôle crucial dans les propriétés distinctives, telles que l'agrégation, la morphologie, la séparation de phase et les interactions interfaciales. La nature des agrégats et les valeurs de la cmc sont influencées par le type de solvant utilisé avec divers composés amphiphiles, tels que les surfactants, les polymères, les médicaments, etc.,....

I.A.6. Études des mélanges de tensioactifs

La majorité des tensioactifs employés dans les formulations industrielles, les produits pharmaceutiques et les préparations médicales se présentent sous forme de mélanges. Ils jouent un rôle fondamental dans des processus tels que la solubilisation, la suspension et la dispersion, ce qui met en évidence leur polyvalence et leur importance dans divers contextes. Il est donc crucial d'évaluer et de comprendre les interactions entre les différentes composantes du mélange (Sachin et al. 2021);(Chauhan and Sharma 2014). Lorsqu'une solution composée d'un mélange de tensioactifs présente de meilleures propriétés de surface (tension de surface réduite) que celles obtenues avec les composants pris séparément, on observe un phénomène de synergie. Les mélanges de deux tensioactifs peuvent manifester une synergie si ces derniers s'attirent suffisamment, notamment grâce aux attractions électrostatiques naturelles des groupes hydrophiles de charges opposées ou aux interactions de Van der Waals de leurs groupes hydrophobes. De nombreux exemples de mélanges de tensioactifs existent sur le marché des produits ménagers.

Plusieurs recherches ont mis en évidence que les tensioactifs anioniques (SDS), non ioniques (TX100) et cationiques (HDTAB) présentent une interaction synergique notable, avec des valeurs de concentration micellaire critique (cmc) atteignant respectivement 0,308 et 0,34 mM(Agneta et al. 2019). Kumari et ses collaborateurs (Kumari et al. 2019) ont étudié les effets synergiques de divers systèmes de tensioactifs anioniques et cationiques, tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), à différents rapports molaires, sur la tension interfaciale entre le pétrole brut et l'eau ainsi que sur l'efficacité de la récupération assistée du pétrole. Les systèmes de tensioactifs mixtes ont révélé des valeurs de cmc significativement inférieures à celles des systèmes individuels. L'emploi de tensioactifs mixtes a permis d'atteindre un taux de récupération de pétrole supérieur à celui obtenu avec des tensioactifs isolés. Les mélanges sont généralement effectués entre des tensioactifs de même nature ou sans opposition de charges (mélanges de tensioactifs anioniques/anioniques, cationiques/cationiques, non ioniques/non ioniques, amphotères/amphotères, anioniques/non ioniques, cationiques/non ioniques ou amphotères/non ioniques). Cependant, la synergie est accentuée en présence de tensioactifs de charges opposées (Rosen 1998);(Ramezani, Lashkarbolooki, and Abedini 2022). Une meilleure compréhension de ces systèmes pourrait donc élargir les perspectives de formulations.

I.A.6.1. Cationique / Anionique

Des études de simulation et de micellisation ont été réalisées sur ce type de mélange. Les propriétés physicochimiques révèlent les différentes activités structurales liées à l'interaction ionique, où une interaction synergique a été identifiée dans le système d'agents de surface mixtes. L'ajout de divers tensioactifs chargés constitue un facteur qui renforce également la stabilité micellaire de ce système d'agents de surface mixtes (Sachin et al. 2021);(Kang et al. 2020). Ainsi, (Sachin et al. 2019) ont démontré que les effets synergiques sont plus prononcés entre deux agents de surface de charges opposées, lorsqu'ils sont mélangés de manière homogène, ce qui se traduit par une concentration micellaire critique (cmc) plus faible, un point de Krafft réduit et des activités de surface accrues ; ces caractéristiques sont adaptées à leurs diverses applications.

Selon Naved Azum et ses collaborateurs (Azum et al. 2021), le comportement de micellisation mixte ainsi que les propriétés de surface des mélanges de médicaments et de tensioactifs, tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le chlorure de cétypyridinium (CPC), ont été étudiés en milieu aqueux à travers des mesures de la tension de surface. Différentes approches théoriques ont été mises en œuvre pour analyser le comportement synergique. Dans ce cadre, des tensioactifs mixtes, comprenant le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS), ont été étudiés par (Mal et al. 2018), qui ont observé la formation de vésicules et de précipités mixtes de SDS et CTAB. Les mélanges aqueux de tensioactifs anioniques et cationiques présentent des propriétés d'auto-agrégation remarquables, résultant de fortes interactions électrostatiques entre leurs groupes de tête et des interactions hydrophobes au niveau de leurs queues, ce qui conduit à la formation de micelles mixtes et de vésicules. Par ailleurs, W. Li et al (W. Li et al. 2021) ont démontré que les tensioactifs mixtes CTAB/SDS affichent une activité de surface supérieure et une organisation moléculaire plus dense par rapport aux systèmes CTAB ou SDS simples.

I.A.6.2. Cationique / Cationique

Les mélanges de tensioactifs cationiques, tels que le chlorure de cétypyridinium (CPC) et le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), ont été largement étudiés pour analyser les propriétés micellaires des systèmes mixtes cationiques. La concentration micellaire critique (cmc) des micelles mixtes, ainsi que le coefficient d'activité des composants dans cet état, révèlent une non-idéalité qui s'intensifie avec l'augmentation de la température. De plus, la valeur positive de β augmente également avec la température, ce qui indique une augmentation des interactions répulsives entre les composants dans l'état mixte (Saikia Jadab, Saikia, and

Saikia 2020) . Par ailleurs, (Chakraborty, Ghosh, and Moulik 2005) ont observé une interaction répulsive modérée, caractérisée par des valeurs positives de β relativement faibles, en raison de charges positives similaires sur les groupes têtes des amphiphiles dans le système binaire CPC/CTAB.

I.A.6.3. Non-ioniques / Ioniques

Étant donné la toxicité de nombreux surfactants ioniques, il est judicieux de les associer à des tensioactifs non ioniques tout en préservant un haut niveau d'efficacité solubilisant. L'utilisation de systèmes supramoléculaires en médecine et en pharmacologie soulève des préoccupations concernant la sécurité et la biocompatibilité des compositions, imposant des exigences strictes telles qu'une faible toxicité (Mirgorodskaya et al. 2019) ;(Lalthlengliani, Gurung, and Pulikkal 2022). En effet, la structure particulière des tensioactifs non ioniques les rend particulièrement adaptés à la recherche biologique et aux applications biotechnologiques.

L'incorporation d'un surfactant non ionique à un surfactant ionique réduit la densité de charge, atténuant ainsi les interactions répulsives entre les têtes polaires du surfactant cationique. Cela peut favoriser les interactions attractives ion-dipôles, stabilisant le système et diminuant la concentration micellaire critique (cmc) (Lalthlengliani, Gurung, and Pulikkal 2022) ; (Noor and Taj 2021) . Un exemple pertinent des mélanges binaires de chlorure de cétylpyridinium (CPC) et de TX-100 a été étudié et corrélé à l'aide de techniques tensiométriques, conductimétriques, spectrophotométriques, calorimétriques et polarographiques, comme décrit par (Mukherjee et al. 2009). Ils ont observé que les micelles mélangées présentaient des valeurs plus faibles, atteignant un minimum à une composition équimolaire. Une autre étude, utilisant des méthodes spectroscopiques et conductimétriques, a examiné la solubilisation du colorant anionique DR-13 par des milieux micellaires de tensioactifs cationiques (CTAB et CPC) ainsi que par des milieux micellaires mixtes combinant chacun d'eux avec un tensioactif non ionique (TX-100), réalisée par (Rehman et al. 2020). Cette étude a révélé que les micelles mixtes cationiques-non ioniques, plus stables et hydrophobes, constituent des candidats prometteurs pour la solubilisation du colorant anionique, comme illustré à la figure (I.12).

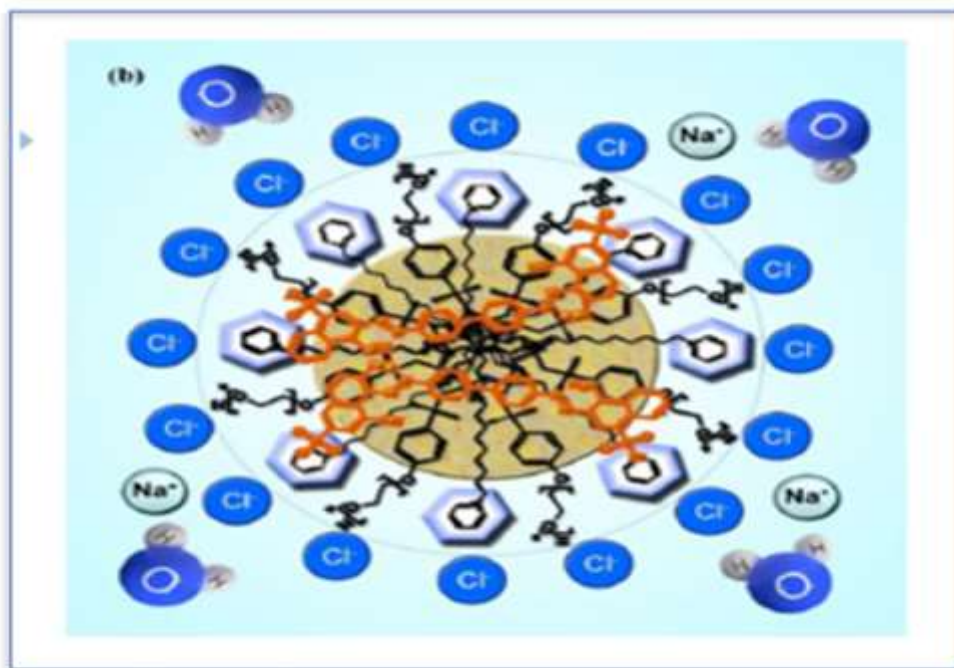


Figure I.12: Le DR-13 est de nature anionique et a donc tendance à résider près de la surface chargée positivement des micelles simples et mixtes (Rehman et al. 2020)

I.A.7. Facteurs influençant la formation de mélange des amphiphiles

De nouvelles recherches importantes sur l'effet de mélange des amphiphiles ont été obtenues sur les interactions entre les agents de surface dans les solutions binaires. Elle aborde la micellisation mixte, la synergie, l'antagonisme, l'adsorption et les interprétations théoriques.

La formation d'un système mixte dépend de plusieurs paramètres en particulier de la nature chimique du tensioactif comme la longueur de la chaîne, la taille de la tête polaire ainsi que celle du contre-ion (Lalthlengliani, Gurung, and Pulikkal 2022) et également de facteurs externes tels que la concentration en sel, solvant et température etc,...

I.A.7.1. Effet de sel

L'analyse de la formation de micelles mixtes entre le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) et le chlorure de dodécyltriméthylammonium (DTAC) en présence de chlorure de sodium a révélé que les valeurs de concentration micellaire critique (cmc) de leurs systèmes combinés étaient diminuées grâce à l'utilisation de la conductimétrie. Des phénomènes de synergie ainsi que des interactions attractives ont été notés dans les systèmes micellaires mixtes, où les interactions hydrophobes favorisent la formation de micelles mixtes en présence de NaCl (Hoque et al. 2017). Par ailleurs, la méthode de conductivité a été utilisée par Mahbub et al (Mahbub et al. 2019) pour étudier les propriétés de micellisation mixte entre un tensioactif anionique (SDS) et un tensioactif cationique (CTAB) à

différentes températures. Les valeurs de cmc des surfactants individuels sont supérieures à celles des systèmes de micelles mixtes, et cette valeur diminue en présence de sels, indiquant un phénomène de micellisation spontanée qui témoigne d'une grande stabilité des micelles mixtes.

I.A.7.2. Effet de la tête polaire

Un large éventail de données a été présenté par plusieurs chercheurs concernant l'impact des groupes polaires sur la micellisation mixte dans un milieu aqueux, suggérant que l'interaction entre les amphiphiles analysés est de nature synergique (Bakshi, Kaur, and Sood 2003);(Elahi et al. 2023). En raison d'une charge positive similaire sur les groupes de tête des amphiphiles, une interaction répulsive légère a été observée dans le système binaire CPC/CTAB. En revanche, des interactions attractives plus prononcées ont été notées lors du mélange du sodium de-oxycholate (SDC) avec le bromure d'hexadecyl-triméthylammonium (HTAB), par rapport à celles observées avec le bromure d'hexadecylpyridinium (HPyBr) et le chlorure d'hexadecylpyridinium (HPyCl). Ces résultats, soutenus par des mesures de conductivité et par RMN, soulignent que l'incompatibilité stérique liée aux groupes de tête pyridinium constitue le principal facteur expliquant ces variations(Bakshi, Kaur, and Sood 2003).

I.A.7.3. Effet de la température

La variation des valeurs de concentration micellaire critique (cmc) en fonction des changements de température est liée aux effets thermiques sur les différents types d'hydratation. Cela inclut l'hydratation hydrophobe, qui concerne la disposition de l'eau autour de la chaîne alkyle des surfactants monomères, ainsi que l'hydratation hydrophile, qui se rapporte à l'organisation de l'eau autour du groupe de tête des surfactants, qu'ils soient monomériques ou micellisés. Cette observation a été faite par S. Sultana et al (S. Sultana et al. 2021) lors de l'étude d'un mélange de tetradecyltriméthylammonium bromure (TTAB) et de polyvinyle alcool (PVA). Une telle diminution de la cmc est observée en raison d'une synergie identifiée dans les recherches sur la micellisation mixte de mélanges de surfactants, influencée par des électrolytes et des variations de température, impliquant deux tensioactifs de charges opposées, à savoir le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB), comme l'ont démontré Hasan et al (Hasan et al. 2020).

I.A.7.4. Effet de la longueur de la chaîne

Lalthlengliani et ses collègues (Lalthlengliani, Gurung, and Pulikkal 2022) ont démontré par le biais d'études conductimétriques que les valeurs de la concentration micellaire critique (cmc) des agents de surface tels que le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB), le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB), le chlorure de cétypyridinium (CPC), le bromure de cétypyridinium (CPB) et le dodécylsulfate de sodium (SDS) en présence de phénothiazine, un médicament peu soluble (PTZ), dans le triton (TX-100) sont inférieures à celles observées dans l'eau pure. La tendance générale des valeurs de cmc pour les agents de surface examinés dans les milieux aqueux PTZ-TX-100 se présente comme suit : (CTAB < CPB < CPC < TTAB < SDS), et dépend de la longueur de la chaîne hydrophobe, des types de contre-ions ainsi que de la nature des groupes de tête ioniques.

I.A.8. Application

La demande croissante et l'utilisation généralisée des tensioactifs s'expliquent par leur présence dans divers domaines, allant des détergents domestiques et des produits de soins personnels aux applications industrielles telles que les nettoyants, l'alimentation, le textile, les auxiliaires de transformation des plastiques, ainsi que les produits chimiques destinés aux secteurs pétrolier et agricole.

Dans le cadre des formulations pharmaceutiques et cosmétiques, les tensioactifs jouent un rôle crucial en tant qu'excipients, contribuant à la stabilisation des systèmes dispersés. Plus précisément, ils fonctionnent comme émulsifiants dans la création d'émulsions et de crèmes, tout en agissant également comme stabilisants (McClements and Jafari 2018). Par exemple, dans la pratique dentaire contemporaine, le CPC est principalement utilisé comme agent antimicrobien dans des produits en vente libre tels que les bains de bouche et les dentifrices, qui visent à réduire l'accumulation de plaque dentaire et l'inflammation des gencives (Mao et al. 2020).

D'autre part, les méthodes utilisant des tensioactifs respectueux de l'environnement ont suscité un intérêt considérable pour l'élimination des polluants dans divers milieux, en raison de leur durabilité écologique, de leur efficacité dans l'élimination des contaminants, de leur polyvalence et de leur fondement sur les principes de la « chimie verte ». L'utilisation de tensioactifs pour l'assainissement représente une approche efficace pour la dépollution environnementale (Rasheed et al. 2020). Ces substances amphiphiles possèdent d'excellentes capacités d'adsorption et d'association, leur conférant le potentiel d'être intégrées dans diverses

techniques visant à éliminer la pollution et à protéger l'environnement. Les tensioactifs sont également employés pour contrôler les risques liés aux déversements de pétrole (Saxena et al. 2023).

I.B. Le cholestérol

Les lipides alimentaires constituent l'un des sept éléments fondamentaux de notre régime alimentaire, aux côtés des glucides, des protéines, des vitamines, des oligo-éléments, des minéraux et de l'eau. Leur diversité est notable, et ils se divisent en sept catégories principales selon l'IUPAC : les acides gras, les stérols, y compris le cholestérol, les acylglycérols, les phospholipides, les sphingolipides, les terpènes et les glycolipides (Domínguez et al. 2022) ;(Balta et al. 2021) ; (Leray,2013). Dans la suite de ce texte, nous aborderons l'un des lipides les plus significatifs, à savoir le cholestérol.

I.B.1. Historique du cholestérol

La molécule la plus reconnue par le grand public est sans doute le cholestérol. Découvert au XVIII^e siècle par François Poulletier dans des calculs biliaires, son nom provient des termes grecs chole, signifiant bile, et stereos, signifiant solide. Le cholestérol appartient à la catégorie des lipides, plus précisément des stérols, qui sont parmi les plus fascinants dans le règne naturel. Bien qu'il soit principalement associé à un risque accru de maladies cardiovasculaires, il est moins connu qu'il sert de précurseur à de nombreuses molécules essentielles dans l'organisme et qu'il constitue un élément clé des membranes

I.B.2. La structure du cholestérol

Le cholestérol est une molécule amphiphile, un composé possédant à la fois des propriétés hydrophiles et lipophiles. Il contient à la fois un groupe hydroxyle polaire d'un côté et une structure cyclique stéroïdienne tétracyclique non polaire avec une queue ramifiée de l'autre figure (I.13). De plus, le cholestérol est composé d'une sous-unité plane rigide en raison de la configuration trans des cycles et d'une « queue » de chaîne latérale iso -octyle flexible Cette combinaison de rigidité et de flexibilité confère au cholestérol des propriétés d'orientation ordonnée et un comportement cristallin liquide, tout en permettant des interactions avec les membranes lipidiques amphiphiles (Hosta-Rigau et al. 2013).

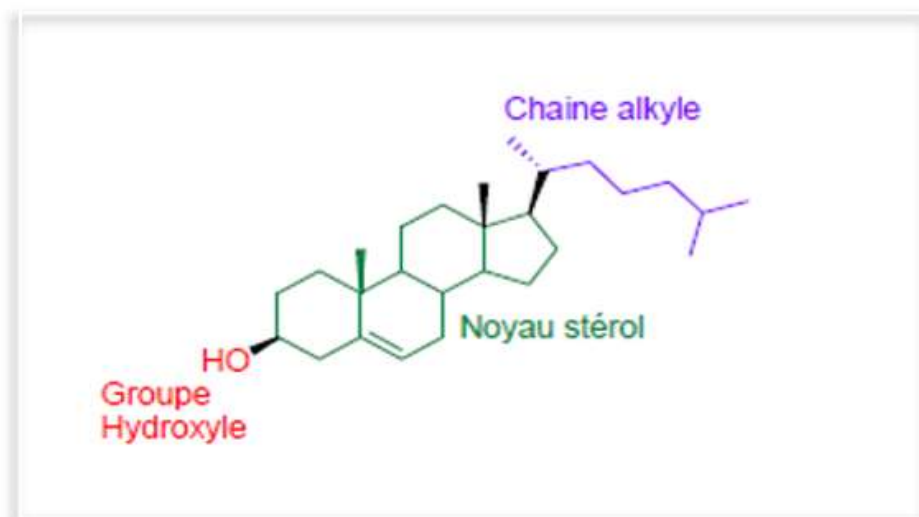


Figure I.13: Représentation structurelle d'une molécule de cholestérol (Róg et al. 2009)

Le cholestérol est une molécule reconnue pour ses propriétés biochimiques et son rôle fondamental dans les membranes biologiques. Il constitue un élément clé des membranes cellulaires, du cerveau et de la bile, participant ainsi à l'absorption des graisses et des vitamines liposolubles. L'organisme se sert du cholestérol pour produire la vitamine D ainsi que diverses hormones stéroïdiennes, telles que les œstrogènes, la testostérone et le cortisol. Bien que le corps puisse synthétiser le cholestérol nécessaire, il peut également être apporté par l'alimentation, notamment à travers des aliments tels que les poissons, les œufs, les fromages, les charcuteries et les viandes, ainsi que des produits d'origine végétale comme les graines, les fruits oléagineux et les huiles (Guo et al. 2024); (Maehre et al. 2015).

Une anomalie dans la composition de la bile se manifeste par la précipitation du cholestérol dans la vésicule biliaire, formant ainsi des calculs biliaires et lésions athéroscléroses (maladie dans laquelle des dépôts de substance grasses forment dans les parois des artères de moyen et gros calibre) figure (I.14) provoquant une diminution ou un blocage du flux sanguin lors de son interaction avec des sels biliaires et avec lipoprotéines sériques (Song et al. 2021). Une concentration plasmatique en cholestérol élevée constitue un facteur de risque pour les maladies cardiovasculaires(Shramko et al. 2020).

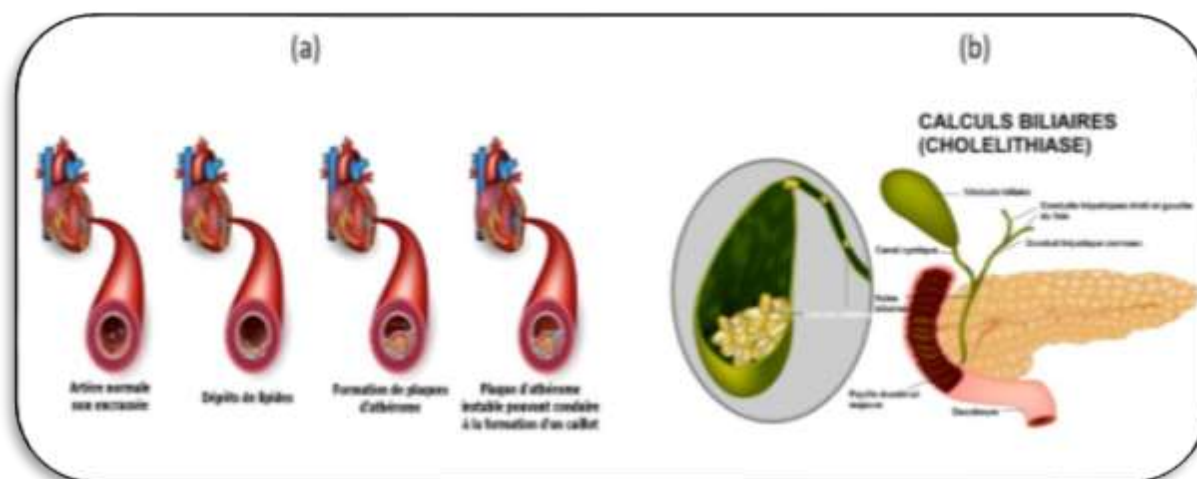


Figure I.14: (a) athérosclérose qui se développe dans les artères, (b) de calculs biliaires de cholestérol dans la bile <https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-nutrition/2846918-alimentation-calcul-biliaire-a-eviter/> le : 29.10.2024

Il est bien connu que l'incorporation de cholestérol dans des membranes naturelles ou artificielles peut stabiliser et rigidifier les bicouches membranaires. Également le cholestérol a démontré son impact sur l'organisation de la membrane en modifiant la perméabilité de la membrane aux ions, la capacité de compression des bicouches et la diffusion de l'oxygène (Sułkowski et al. 2005); (Cano-Sarabia et al. 2010). C'est un composant majeur des membranes cellulaires animales contribuant à leur stabilité en s'intercalant entre les phospholipides figure (I.15).

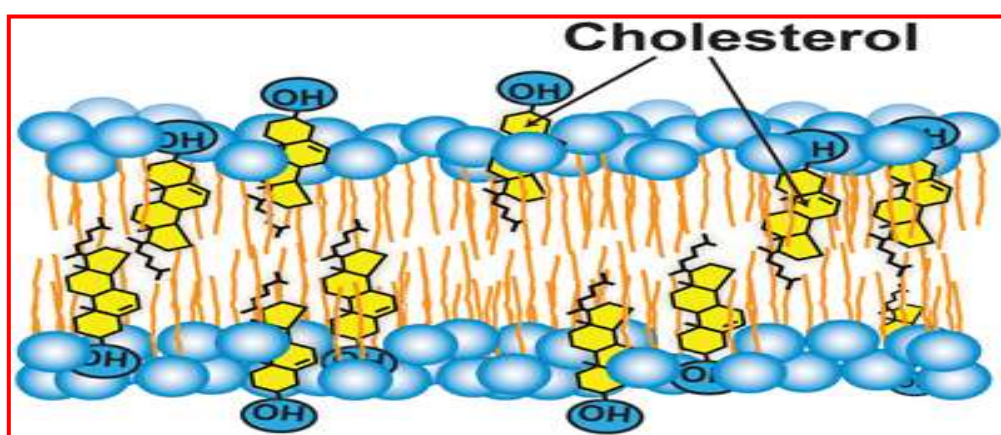


Figure I.15: L'incorporation cholestérol dans la membrane

I.B.3. Transport de cholestérol dans le corps

Le cholestérol agit comme un tueur silencieux, obstruant progressivement nos artères au fil du temps. Son transport et son fonctionnement au sein de l'organisme requièrent des intermédiaires qui facilitent leur passage à travers les divers compartiments corporels. Ces

intermédiaires sont désignés sous le nom de lipoprotéines (Kontush 2024). Les lipoprotéines se composent d'un noyau lipidique hydrophobe, principalement constitué de triglycérides et d'esters de cholestérol, entouré d'une surface lipidique polaire, qui est essentiellement formée de cholestérols libres, de phospholipides et d'apolipoprotéines (Ofori 2023) figure (I.16).

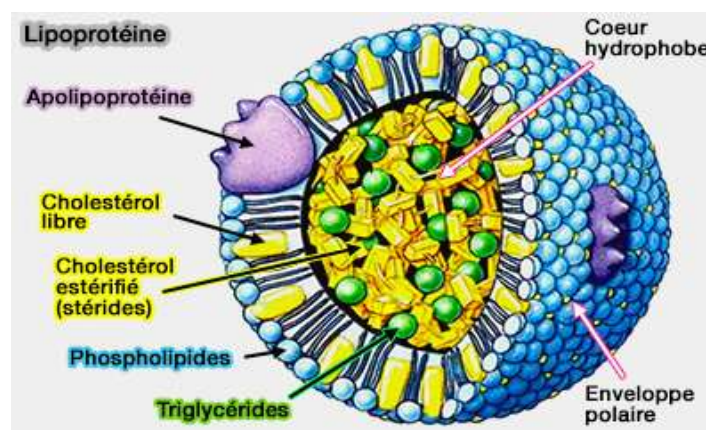


Figure I.16: Structure générale des lipoprotéines (Ofori 2023)

I.B.3.1. Lipoprotéines de haute densité (HDL)

Les HDL synthétisé principalement dans le foie, mais aussi dans l'intestin, leur rôle est de transporter le cholestérol des cellules vers le foie puis éliminées par la bile. Ils sont souvent considérés comme les bons transporteurs de cholestérol vu leur action bénéfique sur la santé cardiovasculaire en prévenant l'accumulation du cholestérol au niveau de la paroi artérielle réduisant ainsi le risque d'athérome (Morvaridzadeh et al. 2024).

I.B.3.2. Lipoprotéines de faible densité (LDL)

Il s'agit des lipoprotéines de basse densité, qui sont des particules de taille moyenne riches en cholestérol et en apoprotéine. Elles assurent le transport du cholestérol des lieux de sécrétion vers les cellules de l'organisme. Des taux importants de LDL conduisent généralement au dépôt de cholestérol sur les parois des artères sous forme de plaque d'athérome, ce qui accroît le risque de maladies cardiovasculaires (Durlach and Anglés-Cano 2024).

I.B.4. Triglycérides

Les triglycérides contenus dans les cellules adipeuses peuvent être métabolisés, puis utilisés comme source énergétique pour les processus métaboliques de l'organisme, comme la croissance. Les triglycérides sont produits dans l'intestin et le foie à partir de plus petites graisses appelées acides gras. Certains types d'acides gras sont produits par l'organisme, mais d'autres doivent être fournis par l'alimentation.

I.B.5. Interactions cholestérol/surfactant

L'interaction entre le cholestérol et d'autres surfactants est un domaine de recherche fascinant, car ces deux composants jouent des rôles cruciaux dans la santé du corps. (Yasamineh et al. 2022) ; (Chen et al. 2019) ont visualisé que la distribution ciblée des niosomes (préparées par du cholestérol et des tensioactifs non ioniques) pour traiter le cancer, les maladies infectieuses et d'autres troubles. Comprendre leur interaction et leur impact peut aider à mieux gérer les conditions de santé et à développer des traitements innovants. Cette synergie est essentielle non seulement pour la biologie cellulaire, mais aussi pour le développement de nouvelles thérapies et traitements dans des domaines variés tels que la médecine respiratoire et les maladies lipidiques.

Des recherches antérieures Ferrer-Tasies (Ferrer-Tasies 2016) ; Ferrer-Tasies (Ferrer-Tasies et al. 2013) ; Cano-Sarabia et al (Cano-Sarabia et al. 2010) ont démontré que l'autoassemblage moléculaire du cholestérol en présence de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) engendre des structures de nanovésicules thermodynamiquement stables, suscitant un intérêt considérable dans divers secteurs industriels, allant de la fabrication de nanomatériaux à la nanomédecine. Les nano vésicules constituées de stérols et d'agents de surface à base d'ammonium quaternaire (Chol - CTAB) ont été identifiées par spectroscopie UV-Vis comme possédant une durée de vie intrinsèque très élevée, avec une morphologie stable, non affectée par des variations de température ou de dilution (Cano-Sarabia et al. 2010).

Une autre étude menée par Surajit et ses collaborateurs (Surajit et al. 2015) indique que la charge de surface des vésicules cholestérol-SDS et cholestérol-CTAB exerce une influence plus significative que l'hydrophobicité de la bicouche vésiculaire sur le mouvement de rotation et la diffusion des molécules de perchlorate de rhodamine (R6G ClO₄). Par ailleurs, Pal and Moulik (Pal and Moulik 1983) ont examiné la solubilité du cholestérol dans des systèmes micellaires mixtes, qu'ils soient ioniques ou non ioniques.

Des effets synergétiques ont été observés dans les mélanges de tensioactifs étudiés, permettant la formation de micelles à des concentrations inférieures à celles requises par les tensioactifs pris individuellement, tout en démontrant une capacité accrue à solubiliser le cholestérol. En particulier, le Tween 61, avec sa longue chaîne alkyle et sa fraction hydrophile élevée, associé au cholestérol dans un rapport molaire de 1:1, a montré la plus grande efficacité pour piéger les substances solubles dans l'eau, comme l'a rapporté Manosroi et al (Manosroi et al. 2003).

I.C. Les cyclodextrines

I.C.1. Origine et caractéristiques structurales des cyclodextrines (CDs)

Les cyclodextrines (CD) sont des molécules naturelles obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon comme illustré dans la figure suivante.

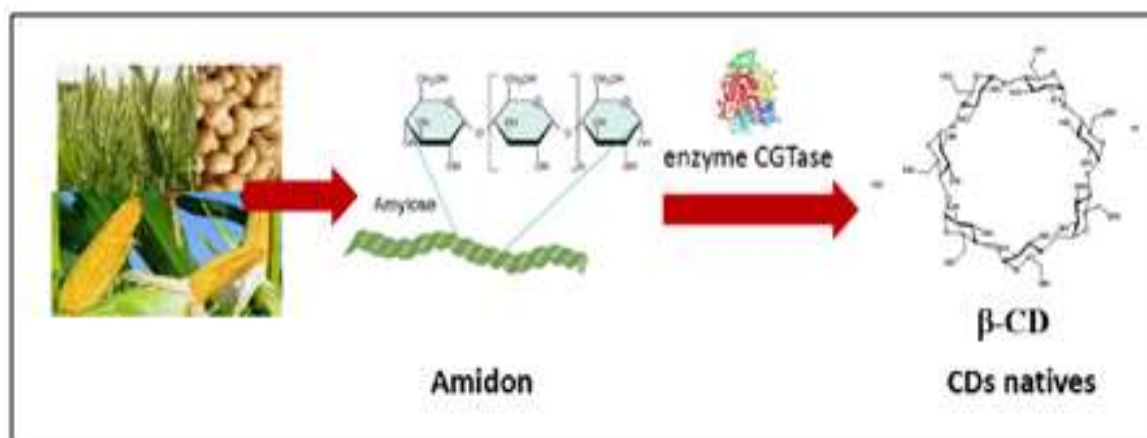


Figure I.17 : CDs obtenues de la dégradation enzymatique de l'amidon par la CGTase.

Au début du XX^{ème} siècle, Schardinger réussit à isoler plusieurs cyclodextrines mais n'en connaissait pas la structure. Il fallut attendre l'apparition des analyses au rayon X pour qu'en 1948 la structure macrocyclique des cyclodextrines soit déterminée, et depuis lors, les CD ont fait l'objet d'études approfondies dans divers domaines, tels que la chimie analytique, (S. Li and Purdy 1992) la technologie des enzymes, (Villalonga, Cao, and Frago 2007) les réactions catalytiques, (Breslow and Dong 1998) et la pharmacie (Davis and Brewster 2004).

Les CD sont souvent représentés sous forme d'un tore avec une cavité interne dont les dimensions varient selon le nombre d'unités glucose (Martín et al. 2017) ; (Kovacs et al. 2022). Tous les groupes polaires hydroxyles sont localisés à l'extérieur de la structure de la molécule de CD et confèrent donc un caractère hydrophile à l'enveloppe externe. Les fonctions alcools primaires (une par unité glucose en position C₆) sont orientées vers la partie la plus étroite du tronc de cône appelée aussi face primaire. Les fonctions alcools secondaires en position C₂ et C₃ sont situées à l'opposé sur la partie large de la couronne ou face secondaire. Cette organisation moléculaire délimite ainsi une cavité interne rendue relativement apolaire, donc hydrophobe comme illustré sur la figure (I.18). C'est

grâce à ce caractère amphiphile remarquable (hydrophile à l'extérieur, hydrophobe à l'intérieur) que les CD sont capables d'inclure dans leur cavité apolaire des molécules hydrophobes pour former des complexes d'inclusion solubles dans l'eau (Rekharsky and Inoue 1998).

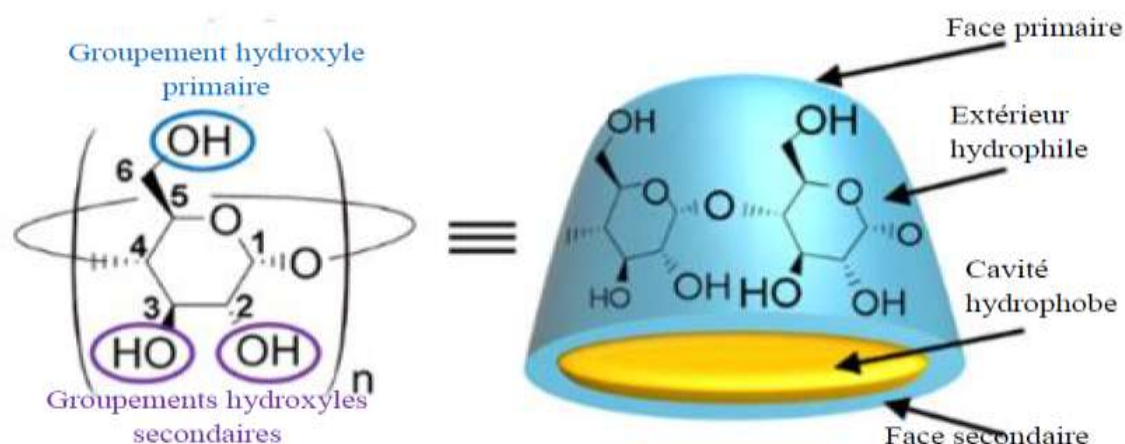


Figure I.18: Structure générale des cyclodextrines (Azayez,2021)

Les plus naturellement abondantes sont les hexamères (α CD), heptamères (β CD) et octamères (γ CD) figure (I.19) (González-Álvarez et al. 2013). En raison de leur biodégradabilité et non toxicité, les CD sont de plus en plus utilisés pour la vectorisation des médicaments.

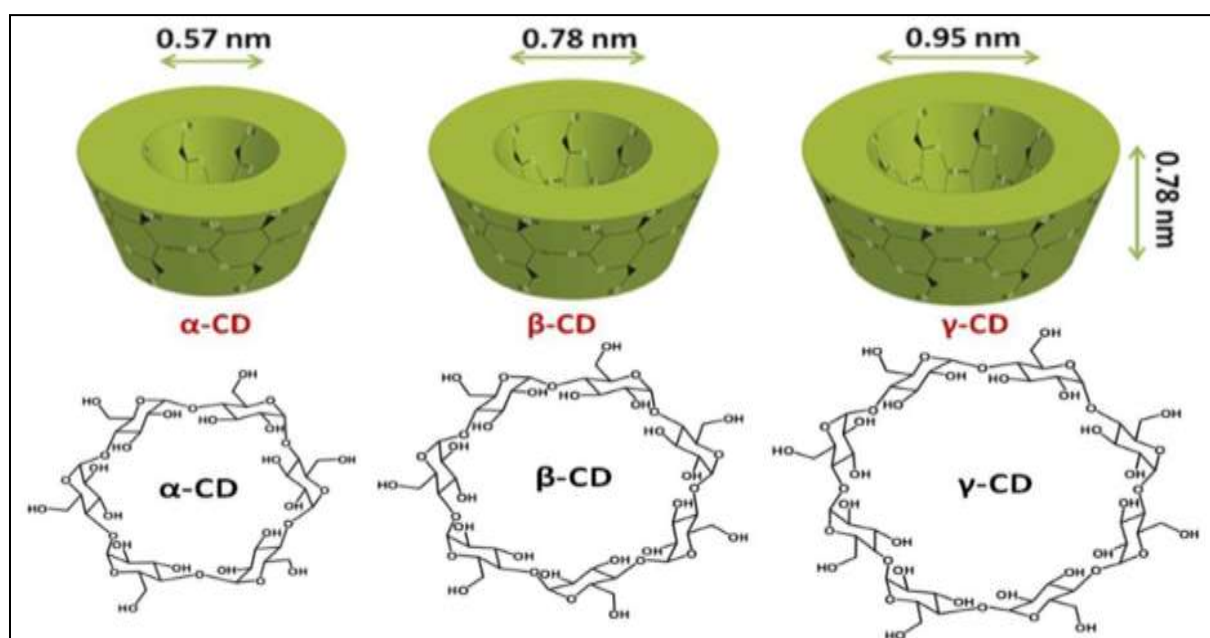


Figure I.19: Structures des cyclodextrine (CD) (Almagro and Pedreño 2020)

I.C.2. Auto assemblage des cyclodextrines dans des solutions aqueuses

Dans des solutions aqueuses de CDs pures, les molécules de CDs s'autoorganisent pour créer des nanoparticules d'un diamètre approximatif inférieur à environ 300 nm (Ryzhakov et

al. 2016) et cette agrégation est grandement améliorée lors de la formation de complexes d'inclusion et l'étendue de l'agrégation augmente avec l'augmentation de la concentration de CD (Messner et al. 2010). Les complexes sont retenus par des liaisons hydrogène faibles et des forces hydrophobes, et ils se séparent facilement lors de la dilution des milieux. Une autre possibilité mentionnée est la formation d'agrégats capables de dissoudre les molécules lipophiles insolubles dans l'eau.



Figure I.20: Représentation schématique de l'agrégation de molécules CD

I.C.3. Mécanisme de formation de complexe d'inclusion

Dans le processus de formation des complexes d'inclusion, la CD appelée molécule « hôte » admet à l'intérieur de sa cavité une ou plusieurs autres molécules nommées « invitées ou substrat » sans qu'aucune liaison covalente ne s'établisse comme illustré sur la figure (I.21).

Des molécules d'eau sont présentes dans la cavité apolaire du CD, ce qui les rend énergétiquement défavorables (interactions polaire-apolaire). Il sera donc possible de remplacer ces molécules d'eau par une « molécule invitée » adéquate, moins polaire que l'eau (Lachi, 2015). Aucune formation ou rupture de lien covalent pendant la complexation. La formation des complexes est principalement due à la stabilisation énergétique du système, qui consiste à remplacer dans la cavité des molécules d'eau à haute enthalpie par des molécules hydrophobes qui forment des associations apolaires-apolaires (Del Valle 2004); (Lachi, 2015). La complexation peut aussi protéger la molécule invitée contre les processus d'oxydation, d'hydrolyse, de déshydratation ou de photo-décomposition, progressant ainsi sa stabilité chimique (Rein, Rein, and Phaechemud 2019) ; (Challa et al. 2005). Les CDs assurent la protection des médicaments sensibles à la lumière, à la chaleur ou à l'air. Ainsi, elles peuvent être employées comme vecteurs pour cibler et contrôler la libération du principe actif et pour maintenir ses distributions homogènes (Uekama 2004).

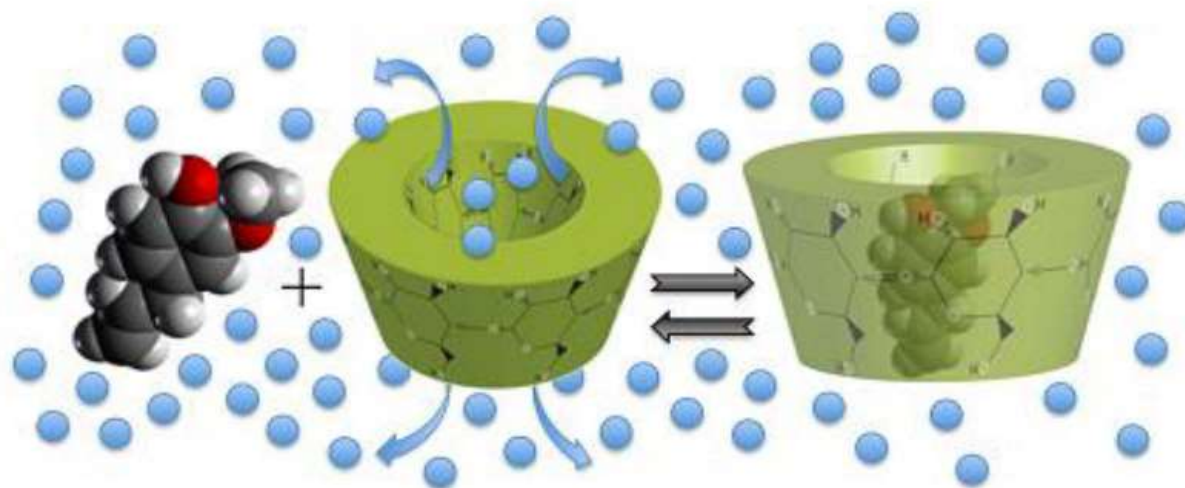


Figure I.21: Représentation schématique du modèle conventionnel pour la formation d'un complexe d'inclusion (Mura 2014).

I.C.4. Les complexes d'inclusion

L'exploration des complexes d'inclusion formés avec les cyclodextrines a suscité un vif intérêt parmi les chimistes, tant expérimentateurs que théoriciens, au cours des dernières années. Une part significative des médicaments présente une solubilité limitée dans l'eau, ce qui a conduit à l'émergence de diverses solutions, dont l'utilisation des cyclodextrines. Leur capacité à établir des complexes d'inclusion avec une large gamme de molécules, ainsi que leur innocuité pour l'homme, constituent les fondements de leurs nombreuses applications.

L'impact de plusieurs paramètres sur la stabilité des complexes hôte-invité a été examiné dans le cadre de la complexation avec les cyclodextrines. Les effets de la modification de la taille de la cavité hôte (Mehta et al. 2008) et de la structure de la molécule invitée (Petek, Krajnc, and Petek 2016) ; (Du et al. 2004) ont été analysés.

Dans ce cadre, le ciblage du cholestérol et des conjugués à base de cholestérol a retenu l'attention ces dernières années pour le traitement du cancer. Varan et al (Varan et al. 2016) ont constaté que les cyclodextrines présentent une affinité pour le cholestérol en raison de leur cavité interne lipophile, démontrant ainsi leur capacité à cibler les microdomaines de cholestérol dans les membranes des cellules cancéreuses à travers des études mécanistiques et moléculaires.

En effet, Dai et al (Dai et al. 2022) ont examiné la formation du complexe d'inclusion cholestérol/ β -CD par le biais de méthodes expérimentales telles que la thermogravimétrie (TG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la spectroscopie infrarouge à transformée de

Fourier (FTIR). Les études de solubilité de phase ont confirmé que le rapport stœchiométrique du complexe d'inclusion était de 1:1 entre le cholestérol et la β -CD, tandis que Christoforides et al (Christoforides, Papaioannou, and Bethanis 2018) ont analysé la structure cristalline du complexe d'inclusion du cholestérol dans la β -CD, où l'unité asymétrique de la structure est constituée d'une molécule de cholestérol bien définie, encapsulée « axialement » à l'intérieur du dimère de β -CD.

I.C.5. Applications

Grace à leur toxicité nulle, le champ d'utilisation des cyclodextrine est très large et de nombreuses et diverses applications des CD sont décrites dans la littérature (Del Valle 2004);(Dummert et al. 2022). Nous citerons par exemple:

- ✓ Catalyseur chimique.
- ✓ Inducteurs chiraux en synthèse organique.
- ✓ Séparateurs énantiomérique en électrophorèse.
- ✓ Vecteurs en industrie pharmaceutique.

Chapitre II :
Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différents matériels, méthodes d'analyse et les différents produits utilisés dans cette étude

II.1. Produits et Matériels

Le chlorure de cétylpéridinium (CPC), le bromure cetyltriméthylammonium (CTAB), le cholestérol (Chol) et la β – cyclodextrine (β – CD) dont les structures chimiques sont reportées sur la figure (II.1) sont d'une pureté de 99 % provenant de Sigma-Aldrich. Ils ont été utilisés sans autre purification. Toutes les solutions ont été fraîchement préparées avec de l'eau distillée et désionisée (provenant d'un système Millipore Super-Q, avec une conductivité égale à 2.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et son acidité ($\text{PH}\approx 7$) et de tension superficielle de 72 mN/m à 15°C. L'homogénéité des solutions mères a été assurée par sonification pendant trois heures dans un bain ultrasonique cleaner (Raypa).

Les différentes mesures effectuées ont été réalisées sur des solutions obtenues à partir de dilutions successives des solutions mères. Pour assurer la reproductibilité des mesures, chaque solution de CPC, CTAB a été préparée au départ à température ambiante puis refroidie ($\sim 2^\circ\text{C}$) jusqu'à la recristallisation complète. Une fois le système en équilibre, la solution est chauffée de nouveau de la même manière jusqu'à la température choisie pour l'expérience.

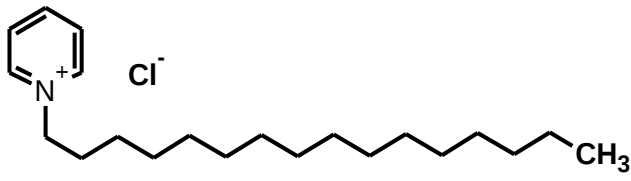
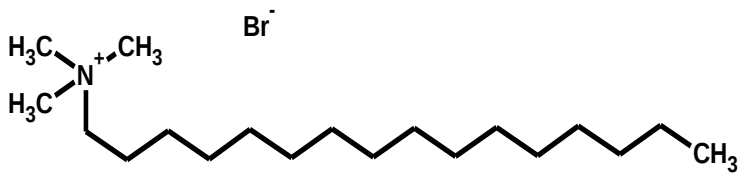
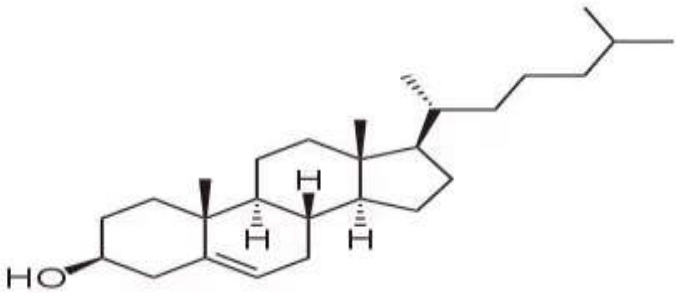
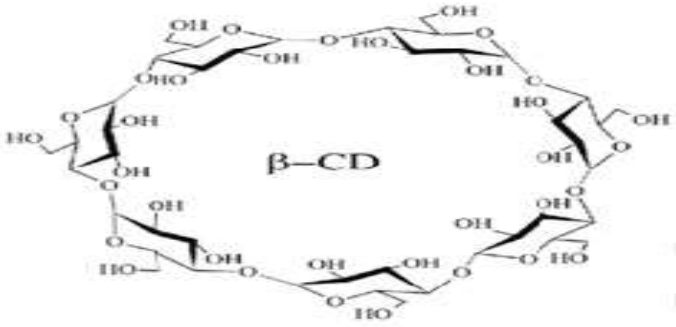
	(CPC) Chlorure de Cétylpéridinium
	(CTAB) Bromure cetyltriméthylammonium
	Cholestérol
	<i>β-Cyclodextrine</i>

Figure II.1: structures chlorure de Cétylpéridinium (CPC), Bromure Cétyltriméthylammonium (CTAB), cholestérol (Chol) et bêta – cyclodextrine (β – CD)

II.2. Tensiométrie (mesure de la tension superficielle)

II.2.1. Principe de la méthode

La tensiométrie est une méthode physico-chimique bien adaptée au comportement des molécules tensioactives au niveau des interfaces. Ces dernières sont définies comme étant la partie qui sépare deux phases non miscibles (ex : liquide – gaz, solide-solide, solide-liquide, liquide-liquide). Dans le cas où l'une des deux phases est gazeuses, l'interface est dite surface. Cette dernière possède des propriétés directement liées à plusieurs grandeurs thermodynamiques (T, P, composition, etc...).

La tension superficielle est causée par la distribution anisotrope des forces d'attraction des molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air. Toute molécule dans un liquide (pur) est exposée à des forces attractives dont la résultante est nulle. Cependant, comme les forces d'attraction des molécules d'air sont minimales, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur. Ainsi, la surface de contact entre l'air et l'eau est minimisée figure (II.2).

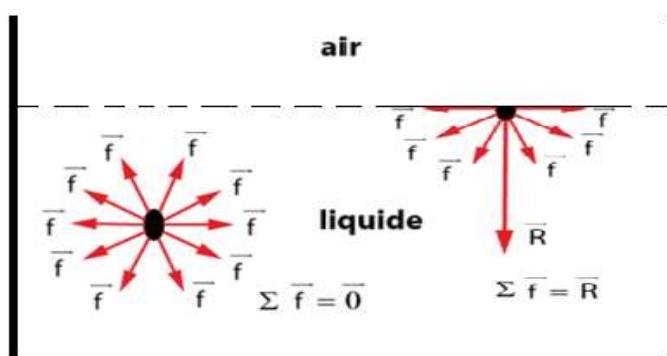


Figure II.2: Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à la surface et à l'intérieur d'un liquide

En effet, La tension superficielle représente la force par unités de longueur résultant de l'énergie superficielle libre qui en fait le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide, de façon isotherme et réversible (Talbi,2017). Le travail nécessaire s'écrit :

$$d w = \gamma dA$$

Où γ : est la constante de proportionnalité est appelée tension superficielle (N/m),

A : est la zone interfaciale.

Les mesures de la tension superficielle des solutions aqueuses de tensioactif permettent d'accéder à plusieurs paramètres physico-chimiques par exemple :

- Concentration micellaire critique
- Surface par tête polaire
- Pureté du produit

En raison de son insensibilité aux électrolytes, cette méthode peut être utilisée aussi bien pour les tensioactifs ioniques que non ioniques. En effet, au-dessous de la cmc, les molécules de tensioactif en solution aqueuse s'adsorbent à l'interface air/solution et se concentrent de manière à former une couche mono-moléculaire diminuant ainsi γ . Quand la cmc est atteinte, la valeur minimale de γ est atteinte $\gamma_{\min}$ et restera constante pour tout ajout supplémentaire de composant. La variation de γ en fonction du logarithme de la concentration en surfactant est illustrée à la figure (II.3).

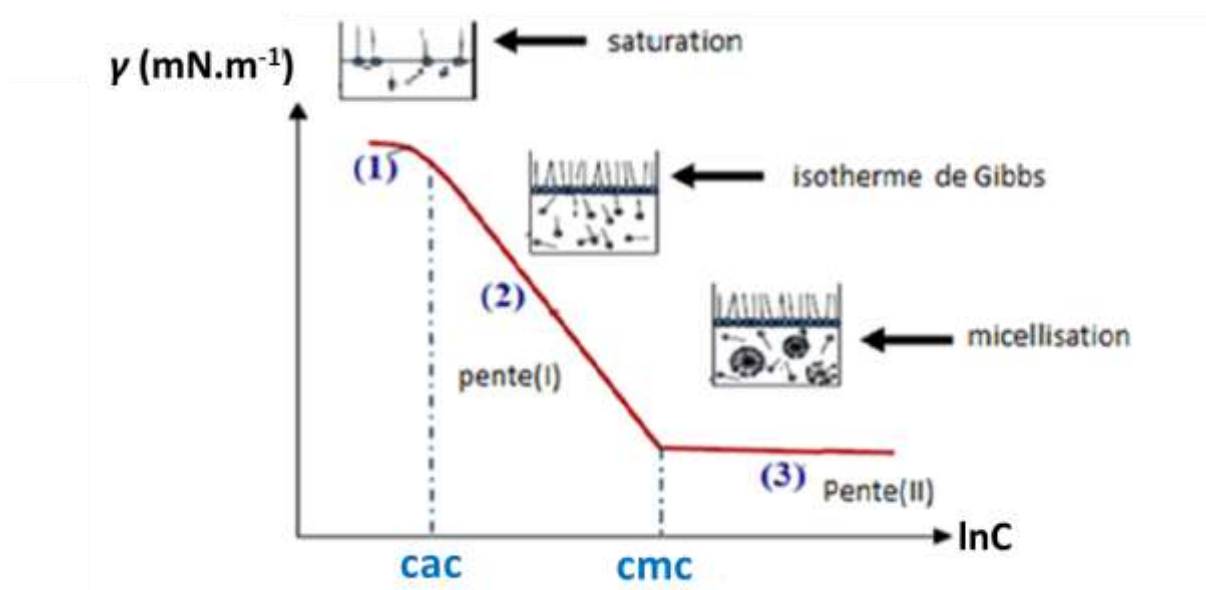


Figure II.3: Variation de la tension superficielle en fonction de $\ln C$ d'un tensioactif pur dans l'eau (Lu, 2016)

La courbe de la variation de la tension superficielle d'un tensioactif en fonction de la concentration est représentée par deux droites de pentes différentes. La première correspond à la variation de la tension superficielle en dessous de la cmc et obéit à l'isotherme de Gibbs ; tandis que la deuxième correspond à la variation constante de la tension superficielle au-dessus de la cmc et qui s'accompagne d'un nouveau phénomène (formation de micelles).

La première droite de la figure (II-3) représentant le phénomène d'adsorption à l'interface et peut être décrite thermodynamiquement par l'équation de Gibbs (Naous, 2010); (Couchman and Jesser 1973).

$$d\gamma = -\Gamma RT d(\ln(a))$$

Comme en général les concentrations en tensioactif sont faibles ($C < \text{CMC}$) on suppose que l'activité est peu différente de la concentration C . L'équation ci-dessus permet donc de déduire que :

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} * \frac{d\gamma}{d(\ln C)}$$

Pour les systèmes ioniques, il faut en plus tenir compte de l'adsorption des contre-ions et la relation de Gibbs (Jean, 2000); (Ali et al., 2016); (Ryohei, 1958) devient :

$$\Gamma = \frac{-1}{2RT} * \frac{d\gamma}{d(\ln C)}$$

$(d\gamma / d(\ln C))$ représente la pente de la droite $\gamma = f(\ln(C))$. Sa détermination expérimentale permet d'accéder à l'excès superficiel. Il est maintenant aisé de déduire, la surface par tête polaire qui est donnée par l'expression suivante :

$$A = \frac{1}{N\Gamma}$$

Avec N , le nombre d'Avogadro.

Expérimentalement, on peut remarquer des courbes ayant des allures différentes de celle de la figure (II.3). Dans le meilleur des cas, la courbe observée sera identique à celle de la figure (II.4.a). Par contre, dans le cas où la solution de tensioactif contient des impuretés, la courbe présentera un minimum au voisinage de la cmc, comme illustré dans la figure (II.4.b). Si le produit ou la solution est très impur, la courbe de la figure (II.4.c) apparaît et la mesure du cmc est difficile.

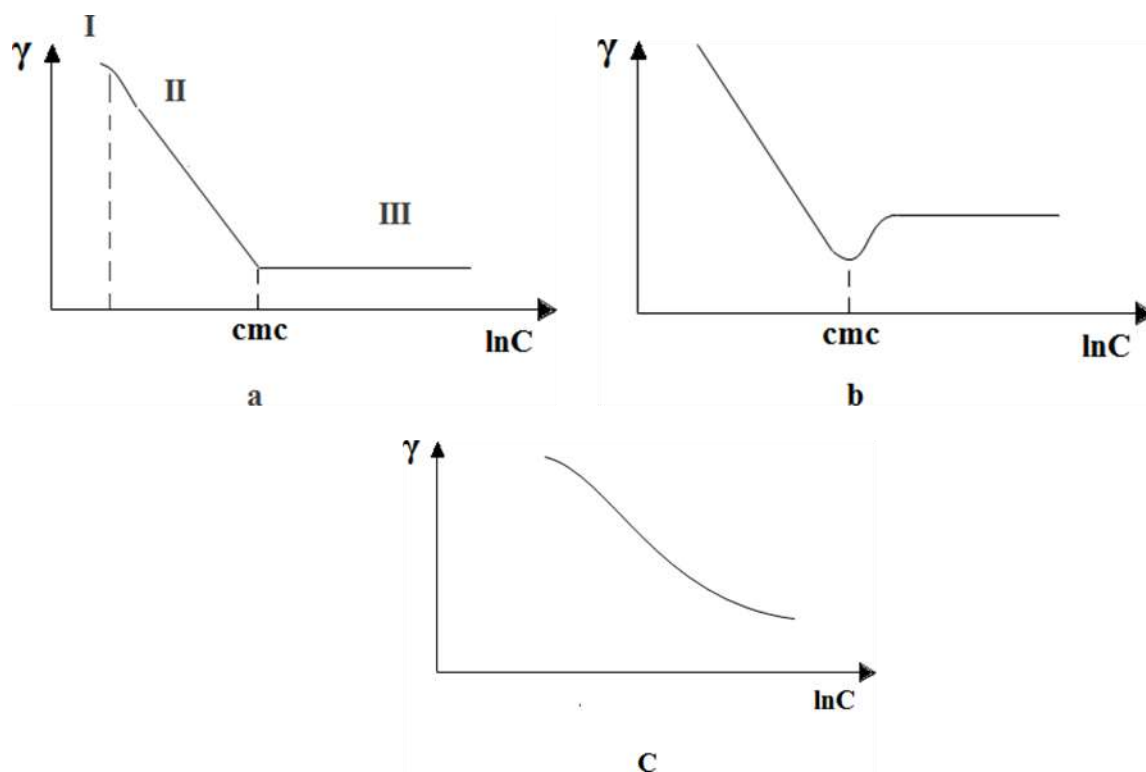


Figure II.4: Allures caractéristiques de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en surfactant: (a) cas idéal; (b) présence d'un faible pourcentage d'impuretés; (c) mélange ou produit très impur (Naous, 2010); (Holmberg et al., 2002)

II.2.2. Protocole de mesure

La tension superficielle (γ) a été mesurée au moyen d'un tensiomètre de type Du Nouiy® (Lauda scientifique TC1) visible sur la figure (II.5). Il est constitué d'un anneau en platine suspendu, avec un dispositif qui permet d'exercer progressivement une force verticale nécessaire pour arracher l'anneau immergé dans la solution, permettant ainsi de mesurer des γ variant de 0 à 90 mN/m avec une précision de 0,01 mN/m, après étalonnage de l'appareil. Une enceinte thermostatée adaptée peut être utilisée pour mener des mesures à différentes températures ou à température constante.

Une quantité approximative de 15ml de solution de tensioactif CPC et CTAB ont été introduite dans le cristallisateur connecté à un bain circulant thermostaté afin de contrôler la température de mesure avec une déviation maximale de $\pm 1^\circ\text{C}$. Les mesures ont été répétées 3 fois pour chaque concentration des tensioactifs afin d'obtenir une valeur moyenne et s'est poursuivie jusqu'à ce que les valeurs soient stables (reproductibles).



Figure II.5: Tensiomètre (Lauda scientifique TC1)

II.3. Diffusion dynamique de la lumière DLS

II.3.1. Principe de la méthode

La DLS est une technique optique largement employée pour déterminer le diamètre moyen des particules. Elle utilise le mouvement Brownien comme une signature de la taille des particules en suspension par la mesure de leur coefficient de diffusion D (Zhang et al. 2020). Cette technique repose sur le fait que les particules diffusent la lumière à un angle qui est inversement proportionnel à leur taille. Ainsi, les petites particules diffusent la lumière à faible intensité mais à un angle plus important comparativement aux larges particules qui diffusent la lumière à forte intensité mais à angle plus faible. Afin de déterminer la distribution de taille d'un échantillon, cette méthode nécessite donc l'usage de multiples détecteurs placés à angles variables afin de capter la lumière diffusée par les particules de différentes tailles (Dussaussoy 2021).

Un dispositif de DLS classique est représenté sur le schéma de principe ci-dessous en figure (II.6).

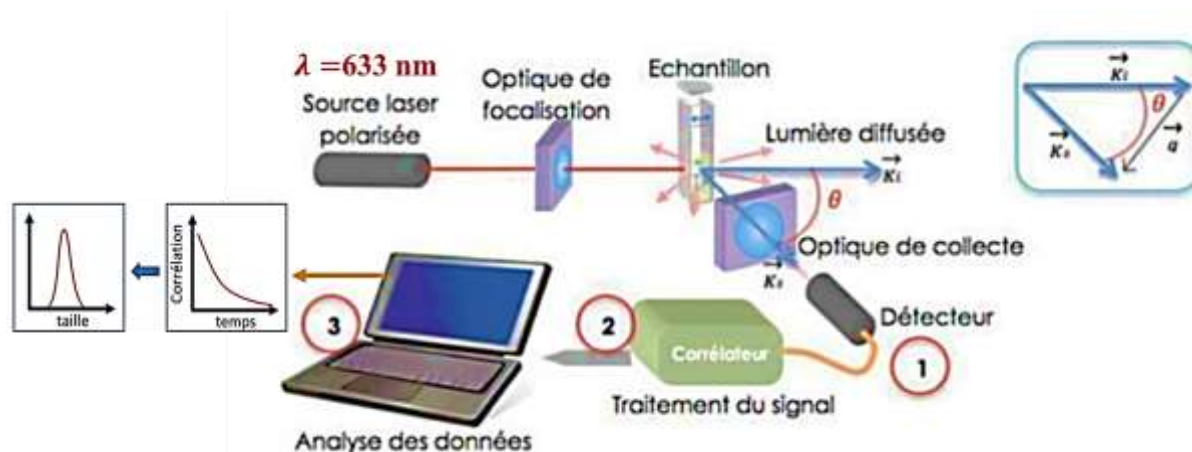


Figure II.6: Schéma du Principe de DLS (Cherif, 2022)

Une source laser polarisée linéairement éclaire à une longueur d'onde λ (typiquement 633 nm) l'échantillon contenant les nanoparticules à mesurer; la lumière diffusée par les nanoparticules en mouvement Brownien est ensuite collectée grâce à un détecteur (1) placé à 173° . L'atténuateur permet d'ajuster l'intensité du laser envoyé sur l'échantillon de particules afin que l'intensité de la lumière diffusée soit adaptée pour être mesurée par le détecteur. L'intensité diffusée à t est analysée par le corrélateur (2) qui la compare aux intensités diffusées à $t+\delta t$, $t+2\delta t$, L'information est ensuite transmise à l'ordinateur (3) qui analyse les données grâce au logiciel Zetasizer. Le détecteur convertit les fluctuations d'intensité diffusée dues au mouvement Brownien des particules comme le montre la figure ci-dessous qui illustre les trois étapes d'une mesure de DLS.

- (1) Un signal électronique qui est ensuite traité numériquement par une carte électronique dédiée (l'auto-corrélateur), pour générer une fonction d'auto corrélation.
- (2) En intensité
- (3) Extraire de façon précise les distributions de taille (diamètre hydrodynamique) ainsi que l'indice de polydispersité (PDI) des particules.

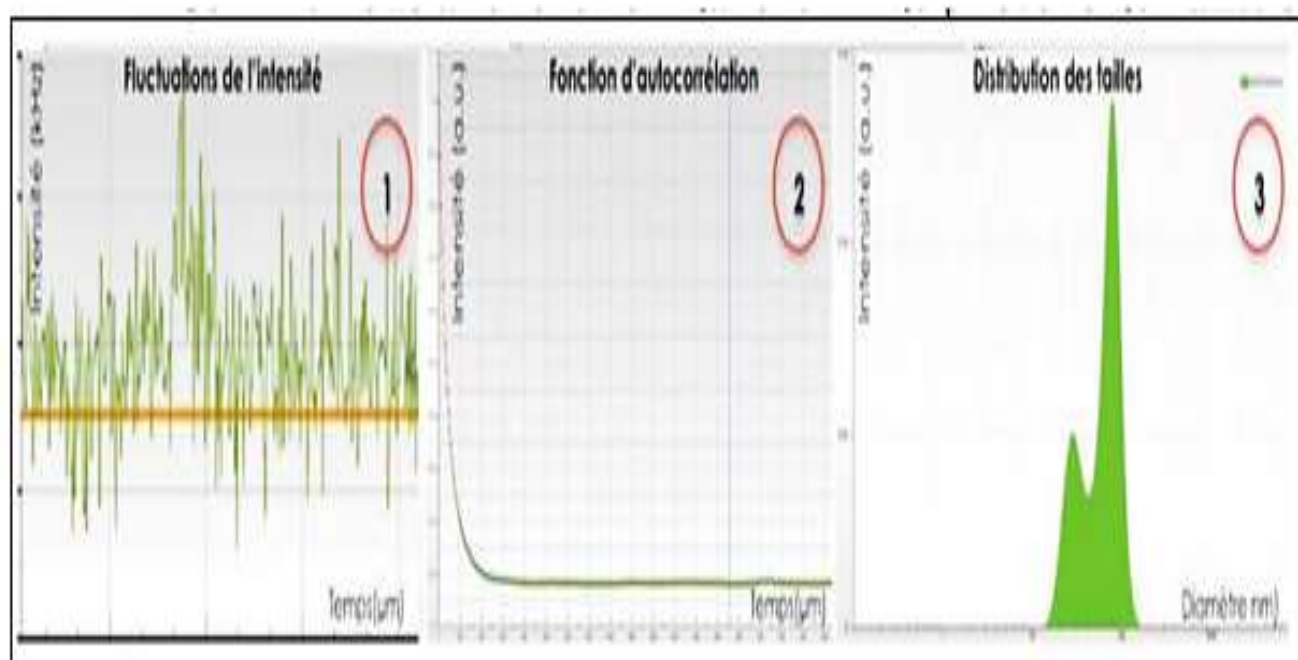


Figure II.7: Les trois étapes clés d'une mesure par DLS : acquisition (1), corrélation (2), inversion (3)
(Mainard and Jacob, 2016)

Un autre intérêt de la mesure par diffusion dynamique de la lumière est qu'elle permet d'identifier des poussières ou des agrégats même sous un seul angle de mesure de la diffusion, grâce à une fonction de corrélation qui permet d'observer avec précision la présence de toute substance de grande taille (Mirgorod, Chekadanov, and Dolenko, 2019). La plupart des logiciels DLS actuels offrent des options pour exprimer la distribution granulométrique en fonction de l'intensité, du nombre et du volume voir figure (II.8).

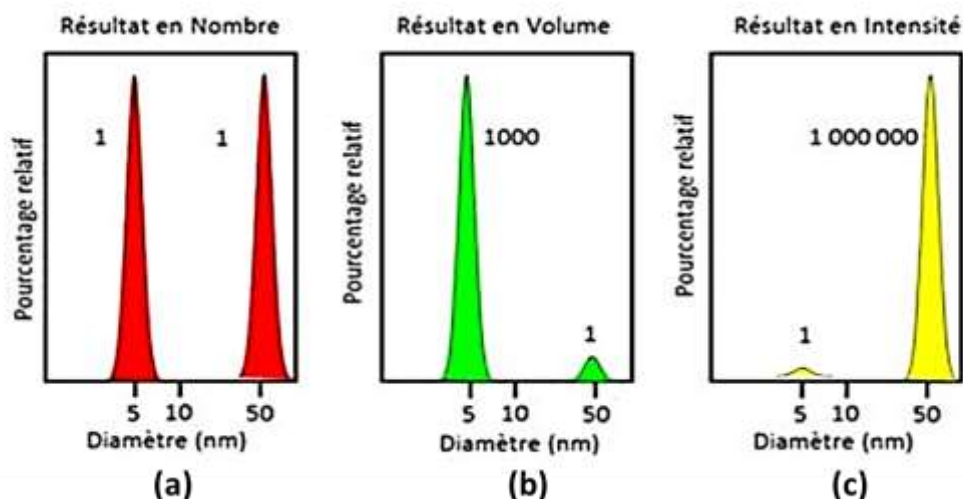


Figure II.8: Distribution de taille : (a) en nombre ; (b) en volume ; (c) en intensité d'un échantillon qui ne contient que deux tailles de particules (5 nm et 50 nm) mais avec un nombre égale de chaque particule de taille (Hamon, 2013).

II.3.2. Calcul du diamètre hydrodynamique :

La vitesse du mouvement brownien est définie par le coefficient de diffusion D qui dépend du diamètre hydrodynamique des particules d_h et les propriétés du milieu liquide d'après l'équation de Stokes-Einstein (LU 2016).

$$D = \frac{kT}{3\pi\mu d_h}$$

Avec : μ [cp] est la viscosité du solvant, T [K] est la température du solvant, k [$1,38062 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹] est la constante de Boltzmann et d_h [nm] est le diamètre hydrodynamique de la particule qui prend en compte le diamètre de la particule et sa couche dite d'hydratation, comme représenté dans la figure suivante :

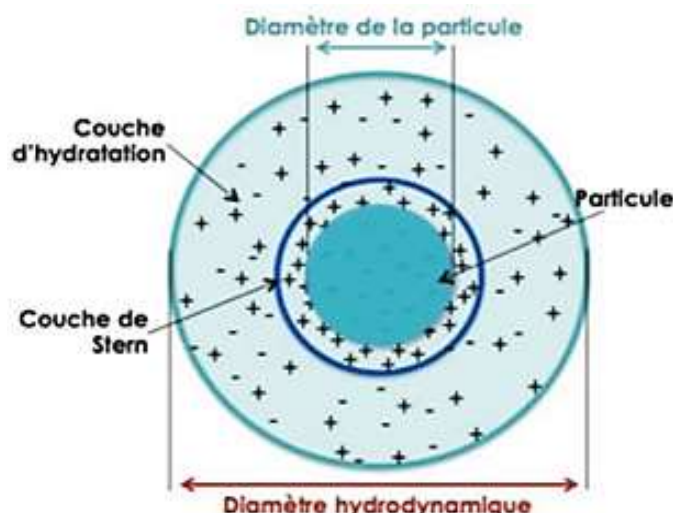


Figure II.9: Représentation schématique du diamètre hydrodynamique (Mainard & Jacob, 2016)

II.3.3. Dispositif expérimental et Protocoles de mesure

Les mesures en DLS ont été effectuées sur un Zetasizer nano-ZS modèle 3600 (Malvern Instruments, UK) représenté sur la figure (II.10). Il est constitué d'un laser He-Ne 4mW fonctionnant à une longueur d'onde de 633 nm à un angle de 173° et équipé d'une chambre à échantillon thermostatique. Du fait de la grande sensibilité de détection, les échantillons doivent être transparents et dépourvus d'impuretés telles que les poussières. Afin d'éviter toute contamination par la poussière, l'eau distillée utilisée pour préparer les solutions a été d'abord filtrée en utilisant des filtres Millipore d'un diamètre de pore de 0,22 μm . Chaque échantillon est placé dans une cuve transparente de 2,5 ml. Pour mesurer le rayon hydrodynamique des micelles en solution aqueuse, nous avons utilisé une procédure de « manual measurement » disponible sur le logiciel du zétamètre. Le logiciel de l'instrument (Malvern zetasizer® software v.7.11) offre trois alternatives différentes pour quantifier la distribution de taille basée sur l'intensité, le volume et le nombre. Toutes les données correspondent à la moyenne d'au moins trois mesures.

Après un refroidissement, les échantillons ont été incubés à 5 °C pour le CPC et à 15 °C pour le CTAB, pendant différentes périodes. Les différents échantillons (CPC et CTAB) ont été ensuite placés dans une cuve de DLS (Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument Ltd, UK).

A chaque instant préfixé, ils ont été caractérisés en termes de taille moyenne

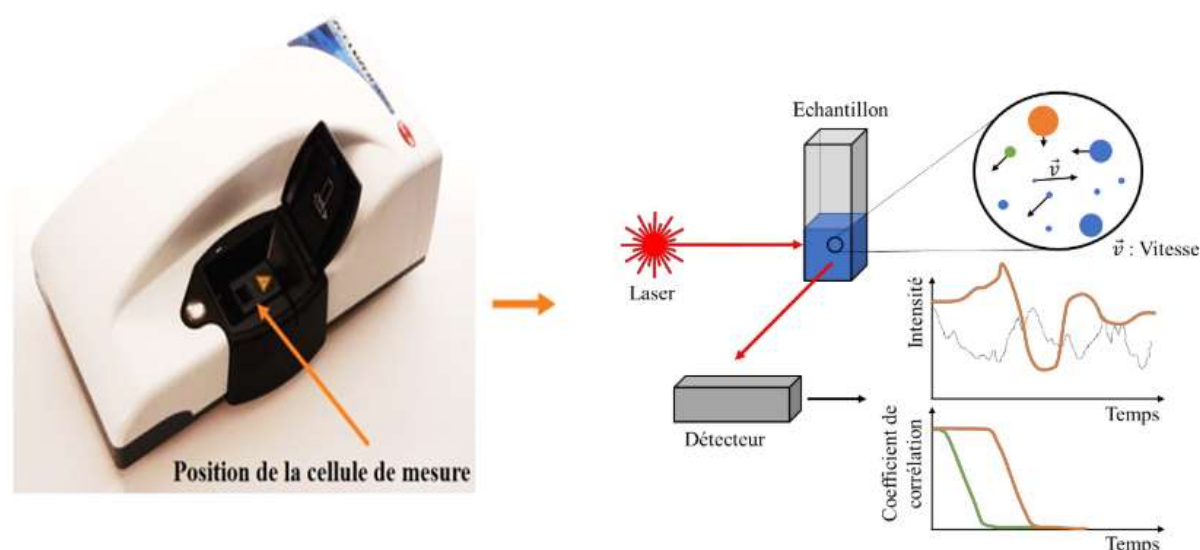


Figure II.10: Image du Zetasizer Ultra de Malvern plus Schéma explicatif de la méthode DLS adaptée (Dussaussoy, 2021)

II.4. Conductimétrie

La conductivité électrique d'une solution est le résultat du déplacement des espèces chargées sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'il s'agit d'une solution, on parle de conduction ionique. Cette notion est inversement proportionnelle à celle de résistivité électrique R .

II.4.1. Principe de la méthode

II.4.1.1. Conductivité des solutions électrolytiques

Si on plonge dans cette solution deux plaques métalliques parallèles, de même surface S , distantes l'une de l'autre d'une longueur (L) figure (II.11). Quand une tension U est appliquée entre ces deux plaques, il circule un courant d'intensité I dans la solution. Le passage de ce courant correspond au déplacement des ions présents dans la solution sous l'action du champ électrique $\vec{E}$ existant entre les deux plaques (Zelmat, 2021).

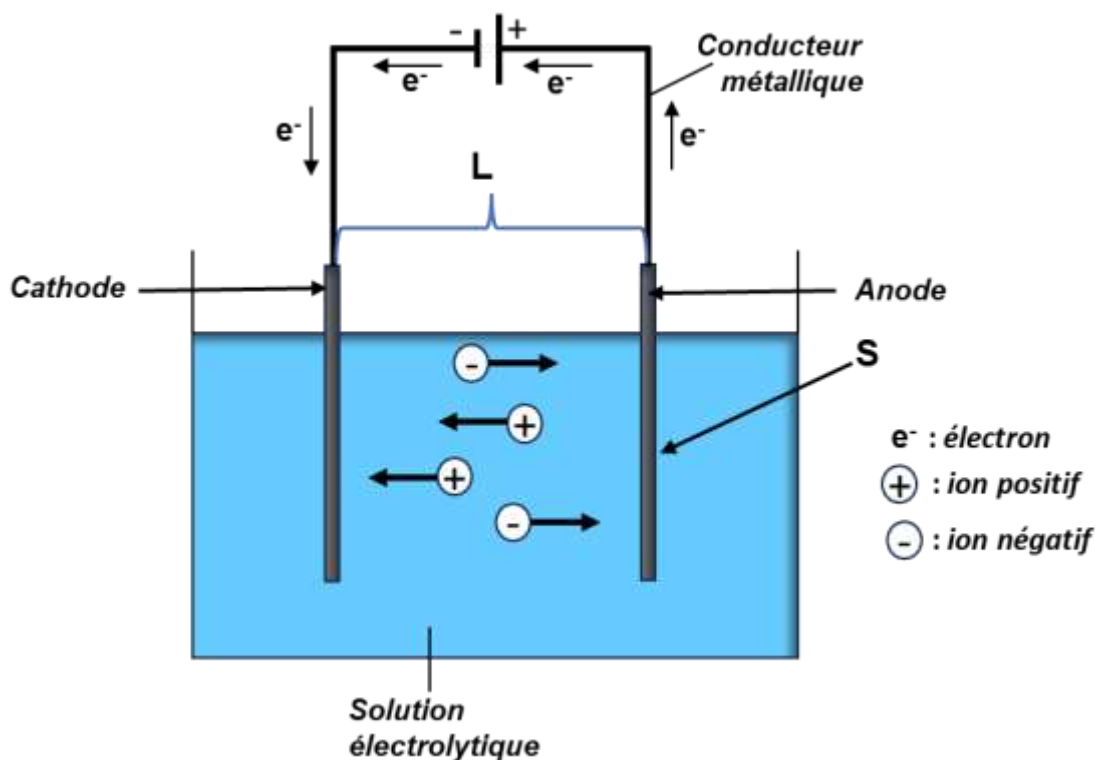


Figure II.11: Schéma d'électrodes d'un conductimètre plongé dans une solution ionique.

La conductance de la solution σ est reliée à sa conductivité κ par la relation

$$\sigma = \kappa \cdot K_{cell}$$

Où la constante K_{cell} dépend de la géométrie de la cellule. Pour une cellule constituée de deux plaques parallèles de surface S et distantes de L , la géométrie est la même que celle d'un fil conducteur, et l'on a :

$$K_{cell} = \frac{L}{S}$$

La résistance de la solution emprisonnée entre les deux plaques est :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S}$$

R est la résistance (Ω); ρ est la résistivité spécifique ($\Omega.m$)

La conductance κ appelée aussi conductance spécifique de la solution est l'inverse de la résistivité spécifique ρ , donc la conductivité spécifique κ est définie comme étant l'inverse de la résistivité ;

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

✓ κ : Conductivité en $S.m^{-1}$

✓ ρ : Résistivité en $\Omega.m$

La conductivité spécifique équivalente est donnée par la relation suivante (Chaaraoui ,2015) :

$$A = \frac{k}{1000 C}$$

A : conductance équivalente molaire en $S.cm^2.mol^{-1}$

k : conductivité électrique mesurée à une concentration C

Qu'on nomme aussi conductivité molaire.

L'équation reliant la conductivité à la conductivité molaire peut aussi être exprimée en fonction des conductivités molaires ioniques λ_i de chaque ion i en présence :

$$K = \lambda_X C_X + \lambda_Y C_Y$$

II.4.2. Application aux surfactants

La conductimétrie est l'une des techniques non destructives les plus fiables, rapide, très précise et les plus faciles à mettre en œuvre, applicable seulement aux tensioactifs ioniques. Elle permet de déterminer plusieurs propriétés comme la température de Krafft, la concentration micellaire critique, le degré de dissociation des contre-ions. et le calcul des paramètres thermodynamiques (Rehman et al., 2020) ;(Rauniyar and Bhattara,i 2021) ;(Sultana, Alam, and Shumon, 2020). Les processus de micellisation pouvant dans la plupart des cas être perçus comme se produisant en milieu dilué, on pourra alors identifier λ_i et C_i . On obtient la relation générale suivante :

$$K = \sum_i \lambda_i^\circ C_i$$

Où i représente chaque espèce ionique en solution.

II.4.2.1. Détermination de la cmc

Toutes les courbes de conductivité en fonction de la concentration présentent une cassure qui indique le début de la formation des micelles figure (II.12). Elle consiste en deux droites se coupant à la cmc qui indique un changement de la variation de la conductivité suite à la formation des agrégats micellaires (Fergoug, 2010). La droite en dessous de la cmc est de

pente relativement importante et correspond aux charges provenant des molécules totalement dissociées. Par contre, la droite au-dessus de la cmc présente une pente plus faible que la précédente. Ceci s'explique par le fait que dans ce cas la solution contient des micelles qui ont des charges (têtes ionisées) réparties sur la surface micellaire et qui sont neutralisées par les contre-ions se trouvant dans la solution. En effet, ces facteurs participent à la stabilité de la micelle et diminuent la mobilité des monomères dissociés et chargés.

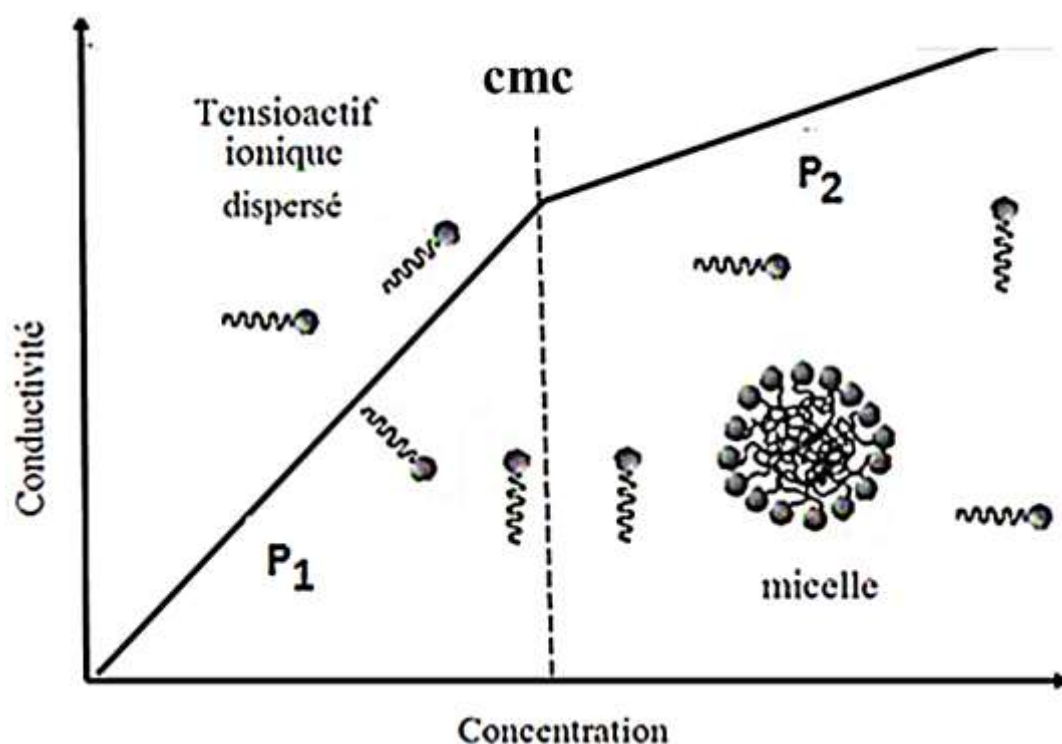


Figure II.12: Allure typique de la variation de la conductivité en fonction de la concentration selon l'état d'agrégation d'un tensioactif ionique P1 et P2 sont les pentes des droites (Fergoug, 2010)

II.4.2.2. Degré de dissociation (α) (ionisation) des contre-ions

Le degré de dissociation ionique (α) des micelles correspond au rapport des pentes des droites de variation de la conductivité en fonction de la concentration au-dessus (P_2) et au-dessous (P_1) de la cmc dans les tracés conductivité en fonction de la concentration figure ci-dessus. Il est donné par la relation suivante (Haq et al. 2017) ,(Mehta, Chaudhary, and Bhasin 2008):

$$\alpha = P_2 / P_1$$

Avec P_1 est la pente de la droite qui représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration pour le système où les surfactants sont sous forme monomérique, et P_2 la pente

de la droite qui représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration pour le système où les surfactants sont sous forme micellaire.

II.4.2.3. Caractéristiques de la conductivité thermique (Température de Krafft (T_K), et phénomène d'Hystérésis)

II.4.2.3.1. Détermination de la température de Krafft

La température de Krafft, est déterminée à partir de la variation de la conductivité en fonction de la température comme indiqué dans la figure suivante

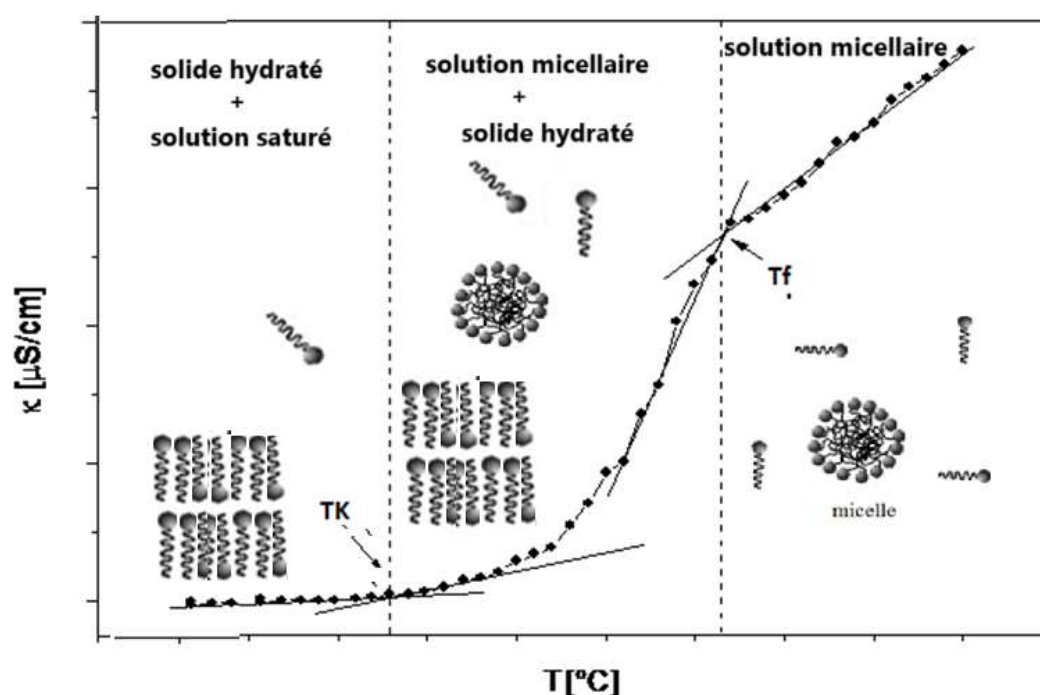


Figure II.13: Courbe typique de la variation de la conductivité en fonction de la température d'un tensioactif ionique à une concentration donnée.

La figure ci-dessus donne un exemple typique qui peut être obtenue pour une concentration donnée en tensioactif ionique. En effet, lorsque la température s'élève, une partie linéaire de pente faible jusqu'à une température critique appelé la température de Krafft (T_K) manifestant une augmentation de plus en plus rapide de la solubilité sûrement du au début du phénomène d'agrégation puis une branche presque linéaire et de pente importante jusqu'à un changement de pente brutal accompagnant la disparition des derniers cristaux (indiquée par une température de fusion), après la conductivité du système reprend une croissance plus lente et pratiquement linéaire.

II.4.2.3.2. Exploration de l'impact des effets d'hystérésis thermique sur des tensioactifs

Lorsque la température diminue (refroidissement), la solution micellaire de tensioactifs passe par la température de Krafft et un phénomène d'hystérésis est observé avec l'apparition de cristaux dans la solution. Manojlović et al (Manojlović, 2013) ,(Manojlović, 2020) ont examiné les conditions conduisant à cette hystérésis et quantifié certains des paramètres pertinents. L'hystérésis de conductivité reproductible est détectée lors du cycle chauffage-refroidissement comme on peut le voir sur la figure (II.14).

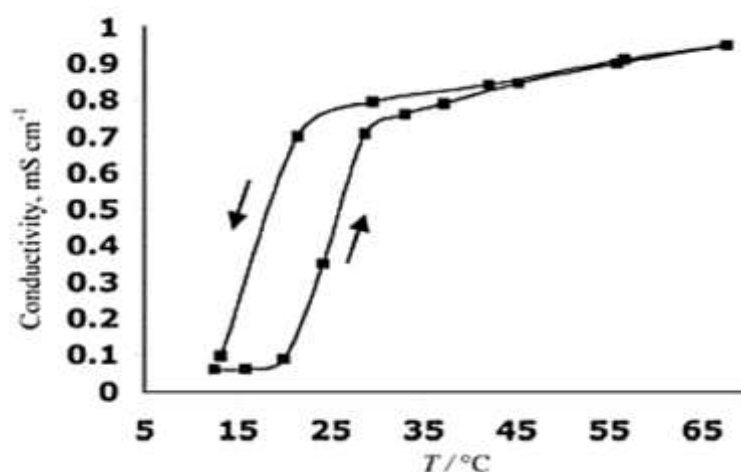


Figure II.14: Hystérésis dans la conductivité du CTAB à la concentration 30 cmc dans la plage de température 10-70°C (Manojlović, 2013).

Le changement de certaines conditions expérimentales, ont une grande influence sur les mesures de conductivité par exemple, le début de la formation des micelles change avec la vitesse de chauffage figure (II.15). Ceci, montre clairement le caractère non équilibré de la plupart de ces expériences après avoir observé une hystérésis dans ce système lors du refroidissement.

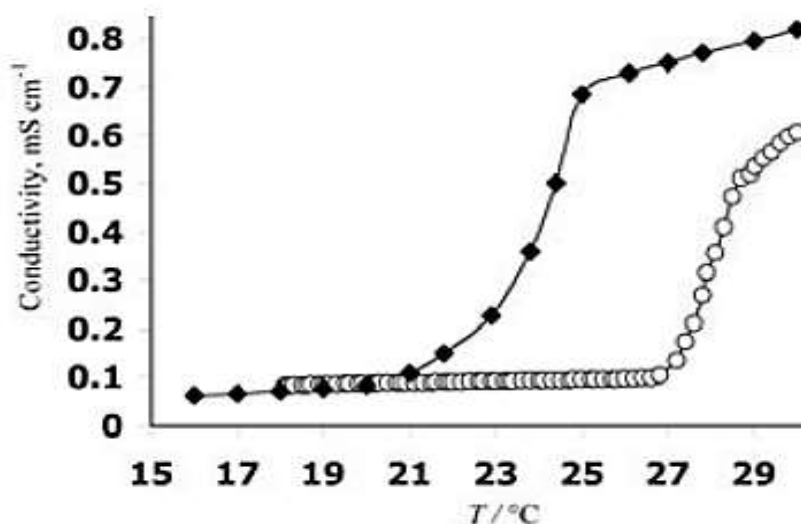


Figure II.15: Courbes de conductivité en fonction de la température d'une solution aqueuse de CTAB obtenue à différentes vitesses de chauffage pour une vitesse de chauffage plus élevée (cercle ouvert) et pour une vitesse de chauffage plus faible (losange plein) (Manojlović, 2020).

Des résultats de conductivité confirment l'existence de ces changements subtils dans la solution à des concentrations plus élevées (> 90 cmc) où l'hystérésis de conductivité présente également un caractère plus complexe figure (II.16).

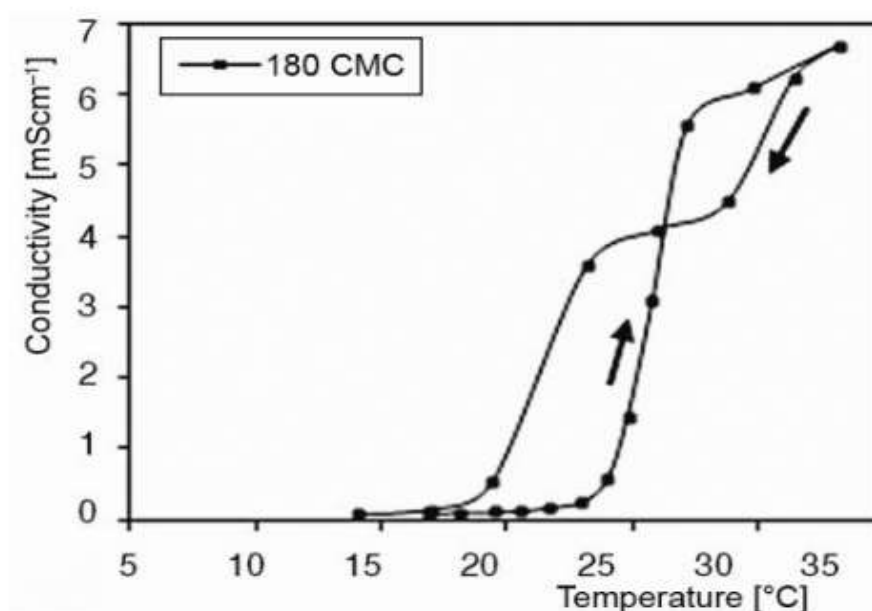


Figure II.16: Une hystérésis plus complexe dans les résultats de conductivité pour la concentration de solution de 180 cmc (Manojlović, 2013)

II.4.3. Dispositif expérimental de la conductimétrie et Protocoles de mesure

Le conductimètre utilisé lors de la manipulation est de type Knick 703 à double affichage (valeurs de la conductivité et de la température figure (II.17)). L'appareil fonctionne en toute fiabilité dans une large gamme de conductivité allant de $1\mu S/cm$ à $1000mS/cm$, avec une précision de 0,5 % et une constante de cellule de $1.12cm^{-1}$. La cellule de mesure est plongée dans un bain thermostaté.



Figure II.17 : conductimètre Knick 703

Des mesures de conductivité ont été effectuées dans l'eau pour CPC pour une série de températures (20–38 °C) et pour le CTAB (25–35 °C) à un intervalle de 10 mn. Afin d'évaluer la cmc et le degré de dissociation (α) (ionisation) des contre-ions envers la micelle. Pour la détermination de la température de Krafft, où le tensioactif solide hydraté est complètement dissous dans l'eau, l'évolution de la conductivité de l'échantillon en fonction de la température est suivie au-delà de la disparition du dernier cristal pour différentes concentrations.

II.5. Calorimétrie à Balayage différentielle (DSC)

II.5.1. Principe de la méthode

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique dans laquelle le flux de chaleur (puissance thermique) de l'échantillon et la référence est mesuré en fonction du

temps ou de la température, lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée. En pratique, il y a deux récipients scellés figure (II.18) dans l'un on dispose l'échantillon et dans l'autre on laisse vide (récipient de référence). Les deux récipients se trouvent dans un four qui permet de monter régulièrement en température. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur qui fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

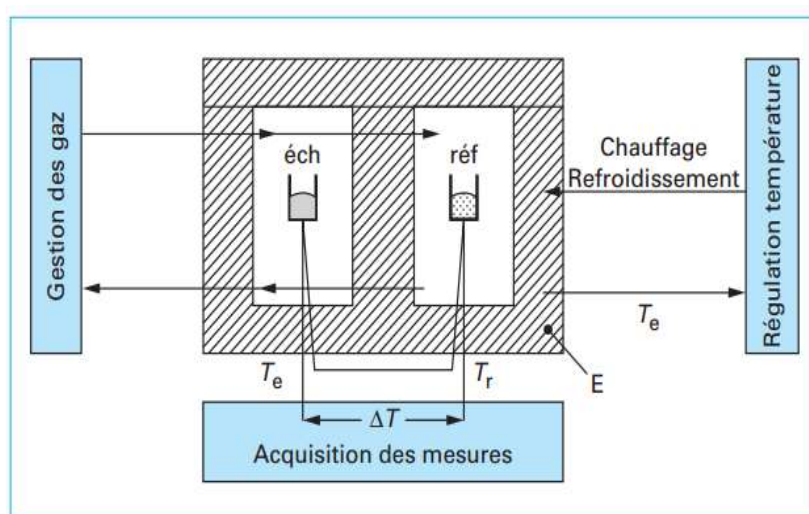


Figure II.18: Schéma descriptif du principe de mesure général par DSC (Lu, 2016)

La visualisation directe du flux thermique enregistré par l'appareil en fonction du temps ou de la température est possible grâce aux courbes obtenues figures ci-dessous. Les phénomènes thermiques importants produisent des signaux identifiables. Pour une transition exothermique, telle la cristallisation, on observe par convention un pic positif. Tandis que pour une transition endothermique, telle la fusion, on observe un pic négatif. Quant aux aires des pics, elles permettent les calculs des chaleurs de réaction, transition, fusion, ou cristallisation. Parfois, des informations sur les cinétiques de réactions peuvent être obtenir à partir des courbes DSC.

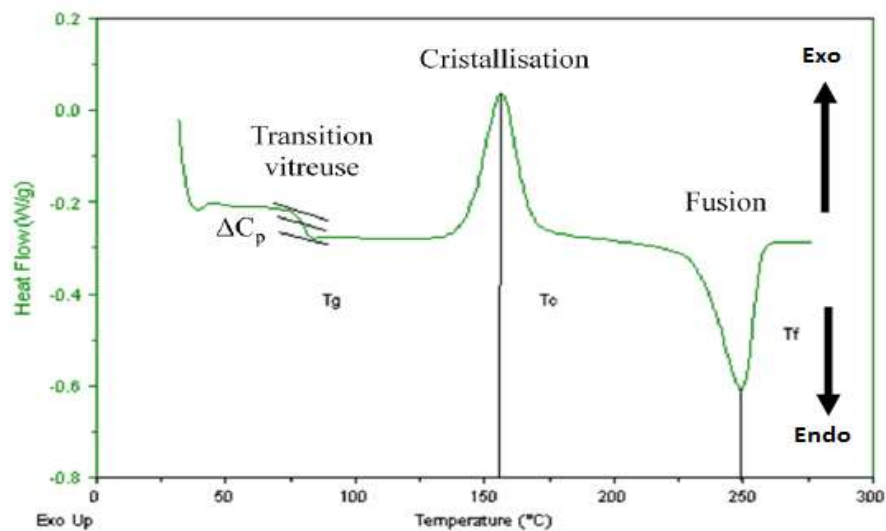


Figure II.19: Courbe DSC typique d'un polymère (Mati-baouche, 2015)

II.5.2. La Cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, le matériau est très mobile. Quand la température augmente, il gagne assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés correspondant à un état thermodynamique plus stable appelé cristaux. Cette structure cristalline en expulsant de la chaleur (exothermique) comme illustré sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

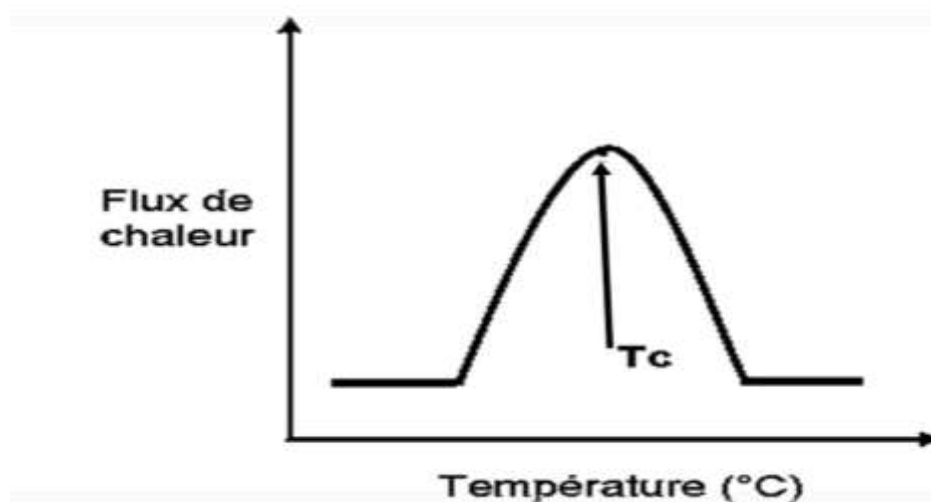


Figure II.20: Détermination graphique de la température de cristallisation

II.5.3. La Fusion

Si nous continuons à chauffer le matériau après son point de cristallisation T_c , nous atteindrons une autre transition thermique appelée fusion. Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur (endothermique). Sachant que la fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du matériau ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'aient pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion apparaît sous la forme d'un grand creux sur la courbe de DSC. Puisque nous devons donner de l'énergie au matériau pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique comme le montre la figure suivante

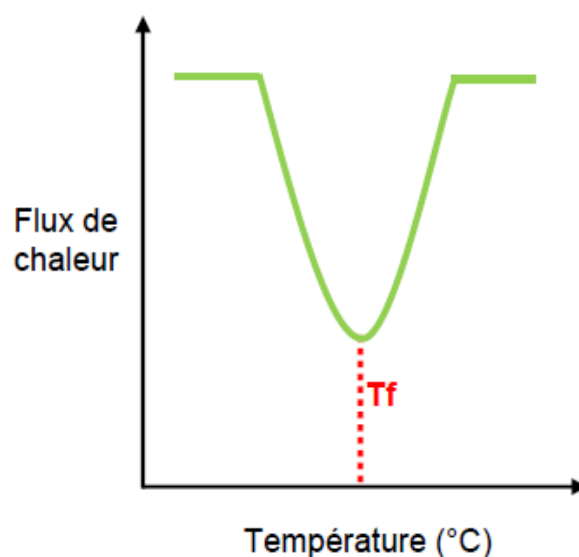


Figure II.21: Détermination graphique de la température de fusion

Ainsi, la DSC est souvent utilisée pour déterminer avec précision le Point de Krafft des molécules tensioactives. Le concept consiste à évaluer l'énergie utilisée lors du changement d'état lorsque des cristaux hydratés de molécules amphiphiles sont soumis de manière contrôlée à une rampe de température positive à une vitesse très faible et se « fondent ». La transition de phase est liée à une absorption de chaleur qui se manifeste par un signal négatif dont la source est identifiée comme le T_k . La figure II.22 ci-dessous présente la courbe typique obtenue par DSC lors de cette transition de phase.

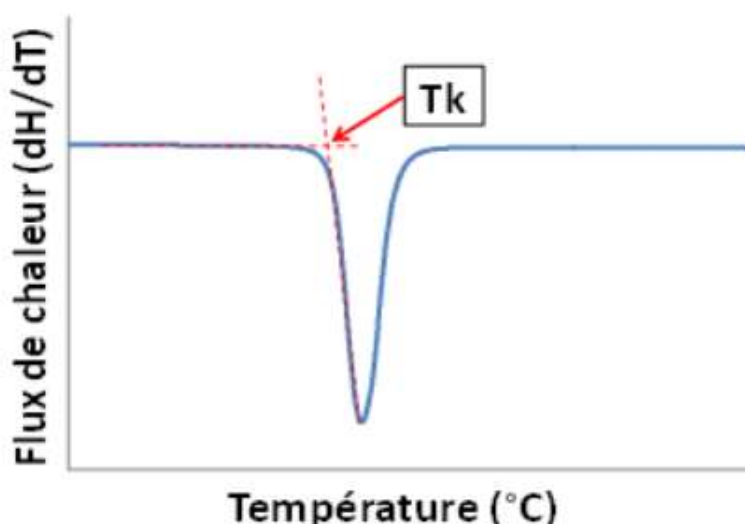


Figure II.22: Courbe typique obtenue par DSC permettant de déterminer T_k (Lu, 2016)

II.5.4. Protocoles de mesure

A l'aide d'un calorimètre (DSC-60 Plus / 60A Plus) comme illustré dans la figure (II.23), les mesures de chaleur ont été effectuées à une vitesse de chauffage de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ pour une solution aqueuse de CPC 100mM. Environ 0.04 ml de la solution de CPC a été encapsulé dans une cellule en aluminium à une température ambiante puis incubé pour un temps $t_{\text{inc}} = 2$ semaines à $T = -20^\circ\text{C}$. L'analyse balaye une gamme de températures entre $[9^\circ\text{C} \text{ à } 30^\circ\text{C}]$ puis un refroidissement de $[30^\circ\text{C} \text{ à } 11^\circ\text{C}]$.

Les échantillons solides de CPC et de CTAB sont préparés en pesant environ 0,02 g de chaque produit à l'aide d'une balance de haute précision (0,01 mg). Ces échantillons sont ensuite placés dans un creuset en aluminium, muni d'un couvercle éventuellement percé. L'analyse couvre une plage de températures de 20°C à 200°C pour le CPC et de 20°C à 300°C pour le CTAB, avec un gradient de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Un creuset vide, de même nature à ceux contenant les échantillons, est utilisé comme référence, et l'expérience se déroule sous un flux continu d'azote ($50 \text{ ml}/\text{min}$).



Figure II. 23: Calorimètre à balayage différentiel DSC -60 Plus /60A Plus

II.6. Viscosimétrie

La viscosité peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance à l'écoulement se produisant dans la masse d'une matière, pour un écoulement uniforme et sans turbulence. Plus la viscosité augmente, et plus la capacité du fluide à s'écouler facilement diminue, plus l'énergie dissipée par l'écoulement sera importante. Plusieurs grandeurs physiques caractérisent la viscosité : la viscosité dynamique (celle utilisée le plus généralement) et la viscosité cinématique.

La viscosité dynamique (notée η) est une grandeur physique qui caractérise la résistance à l'écoulement laminaire (écoulement plus ou moins dans la même direction) d'un fluide incompressible. La viscosité dynamique s'exprime en Pa.s (pascal seconde) ou en Poiseuille (Pl).

II.6.1. Viscosité dynamique

On considère deux couches de fluide adjacentes distantes de z figure (II.24). La force de frottement $\vec{F}$ qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit Δv , à leur surface S et inversement proportionnelle à Δz .

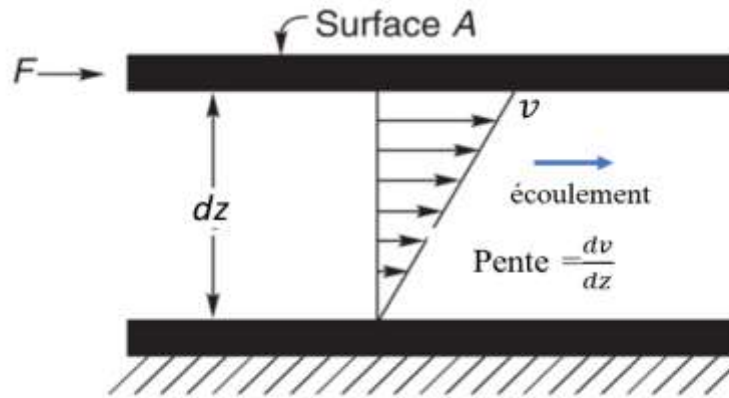


Figure II.24: La force de frottement et le coefficient de viscosité adapté (Menouer,2020)

La viscosité se manifeste chaque fois que les couches voisines d'un même fluide sont en mouvement relatif, c'est-à-dire lorsqu'il s'établit un gradient de vitesse.

$$F = \eta S \frac{dv}{dz}$$

η : Coefficient de viscosité dynamique du fluide

$\frac{dv}{dz}$: le taux (ou vitesse) de cisaillement en s^{-1}

F : la force de glissement

Un réarrangement de l'eq. Précédente donne :

$$\eta = \frac{\text{Contrainte de cisaillement}}{\text{Taux de cisaillement}} = \frac{\frac{F}{S}}{\frac{dv}{dz}} = \frac{\tau \cdot dz}{dv} ; [N \cdot \frac{s}{m^2}] \text{ ou } [Pa \cdot s]$$

II.6.2. Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide considéré.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

ν : Coefficient de viscosité cinématique

Deux unités de la viscosité cinématique sont le m^2s^{-1} et le stoke (Tritton 2012) .
(1stoke = $1\text{cm}^2/\text{s} = 0.0001\text{m}^2/\text{s}$)

II.6.3. Description des dispositifs expérimentaux et Protocoles de mesure

Le vibro-viscosimètre SV-10 figure (II.25.a) a été utilisé pour déterminer la température de Krafft, où le tensioactif solide hydraté est complètement dissous dans l'eau, Cette température a été identifiée à partir du point où un changement brusque notable de la pente est constaté de la viscosité en fonction de la température de 5 °C à 30 °C. Les solutions de CPC et de CTAB ont été préparées au départ à température ambiante puis refroidies ($\sim 2^\circ\text{C}$) jusqu'à la recristallisation complète.

Ce viscosimètre couvre une plage de mesure de viscosité allant de 0,3 mPa.s à 10.000 mPa.s. Cet appareil est équipé de deux lames vibrantes. La mesure de la viscosité se fait en convertissant le courant électrique nécessaire pour faire résonner ces deux lames immergées dans la solution à une fréquence constante de 30 Hz et une amplitude inférieure à 1 mm. Avant toute mesure, une calibration à l'eau distillée est nécessaire.

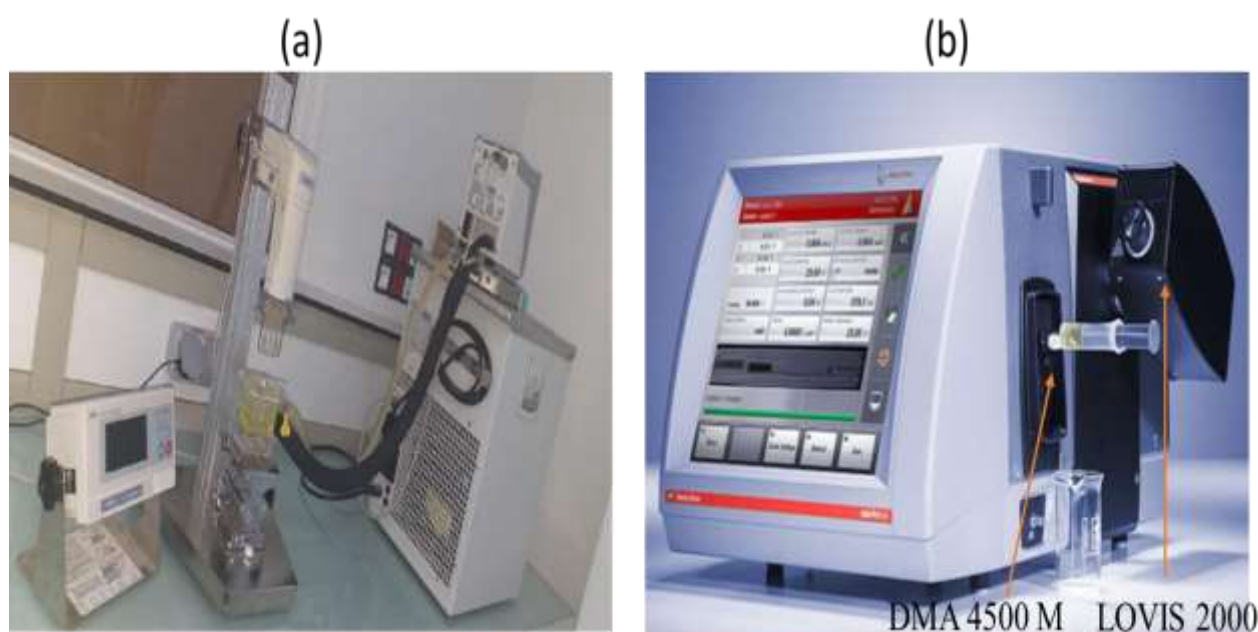


Figure II.25: (a)vibro-viscosimètre SV-10 et (b) LOVIS DMA 4500 M

Pour évaluer la concentration micellaire critique (cmc), la viscosité a été mesurée à différentes températures, allant de 28 °C à 38 °C, avec un intervalle de 5 °C. Cette analyse a été réalisée à

l'aide d'un microviscosimètre (modèle : LOVIS 2000 ME, Anton Paar GmbH), comme illustré dans la figure (II.25.b). La température de mesure a été contrôlée par un thermostat Peltier intégré avec une précision de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Il peut mesurer la viscosité dans la gamme de 0,3 mPa-s à 10000 mPa-s et la précision de la viscosité est de 0,5%. La quantité de liquide nécessaire (environ 1 ml) a été transférée dans l'appareil à l'aide d'une seringue ; une attention particulière a été apportée pour ne pas introduire de bulles dans le tube afin d'éviter des erreurs dans les mesures. Dans cette gamme de valeurs de viscosité, le diamètre du capillaire était de 1,59 mm et l'erreur /incertitude pour ce capillaire était $< 0,01\%$.

II.7. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Bert-Lambert (Yahiaoui, 2012). La spectroscopie fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière.

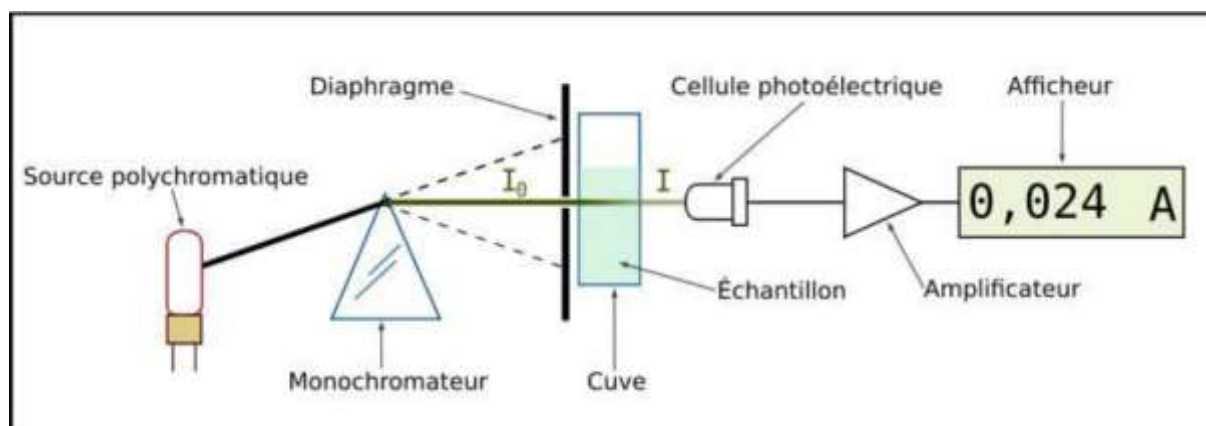


Figure II-26: Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau (Hamri, 2009)

II.7.1. Analyse quantitative

Les spectromètres UV-Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance (T), ou de l'absorbance (A), en fonction des longueurs d'onde repérées en abscisses, en nanomètres. L'absorption est plus ou moins importante selon

le nombre de groupements d'atomes placés sur le trajet de la lumière : des lois connues relient cette absorption à ce nombre dans certaines conditions opératoires.

II.7.2. Absorption de la lumière (loi de Bert-Lambert)

Lambert, Bert et Bougeur ont montré que la proportion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est dépendante de l'intensité de la lumière, de la concentration et de l'épaisseur du milieu traversé selon l'équation suivante (Kiteto and Mecha 2024).

$$I_t = I_0 e^{-KCL}$$

Avec I_0 : intensité du faisceau incident monochromatique ;

I_t : intensité de la lumière après passage à travers une épaisseur l du milieu (ou intensité transmise) ;

L : longueur du chemin parcouru par la lumière dans le milieu.

K : est le coefficient d'absorption molaire (ou spécifique) de la substance qui dépend de la longueur d'onde de la lumière, de la température et de la nature du corps dissous et du solvant.

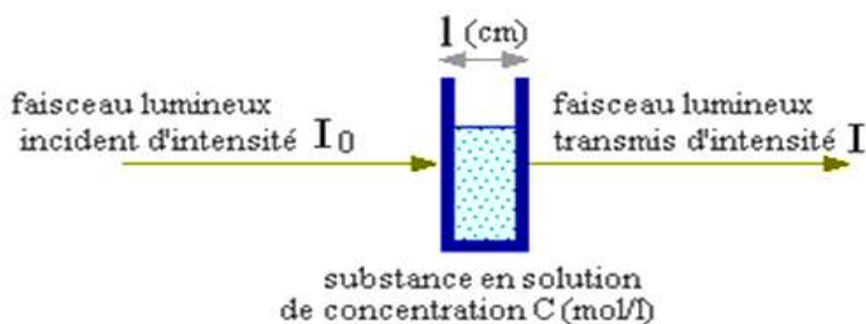


Figure II.27: Atténuation d'une lumière incidente après passage dans une cellule de Longueur l contenant un composé de concentration (Oshina & Spigulis, 2021)

En introduisant le logarithme, on obtient la densité optique ou l'absorbance de la solution selon l'expression suivante :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \frac{1}{2,303} kCL = \varepsilon CL$$

Avec $\epsilon = k / 2.303$ et C le nombre de particules par unité de volume.

La relation de Bert-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique distance sur laquelle la lumière traverse la solution. Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante :

$$A_{\lambda} = \epsilon LC$$

Selon la loi de Bert-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances. Pour n substances absorbantes :

$$A_{\lambda} = \Sigma \epsilon LC = \epsilon LC_1 + \epsilon LC_2 + \epsilon LC_3$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

C'est-à-dire que

$$A = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible (Reuter et al., 2015).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident) (Gaurav et al., 2024).

II.7.3. Les transitions électroniques

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$...). Le diagramme suivant illustre les principales transitions électroniques.

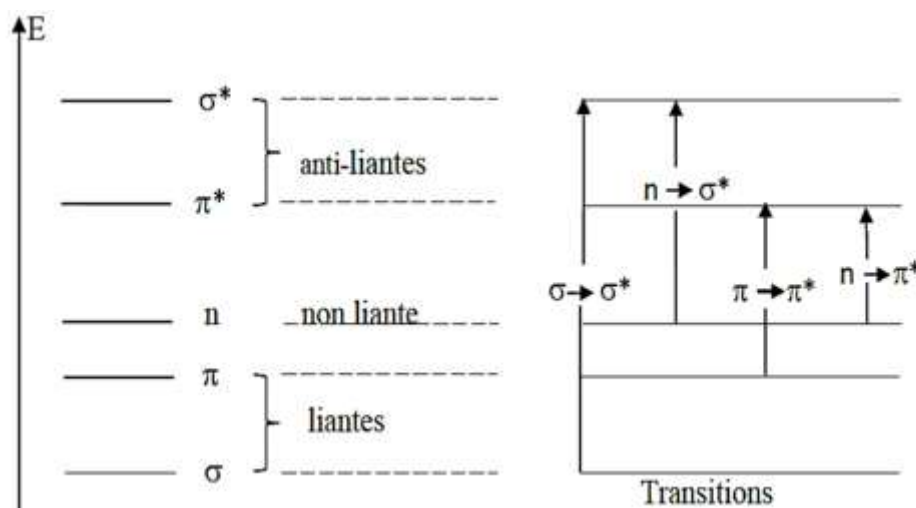


Figure II.28: Principales transitions électroniques (Azayez,2021)

Les différents types de transitions possibles au sein des molécules sont :

- ✓ Transition $\delta \rightarrow \delta^*$
- ✓ Transition $n \rightarrow \delta^*$
- ✓ Transition $n \rightarrow \pi^*$
- ✓ Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

II.7.4. Analyse qualitative

Les modifications, au niveau moléculaire, mise en jeu dans le domaine UV-visible correspondent à des transitions électroniques des électrons de liaison, permettant ainsi la caractérisation de la molécule elle-même et non des atomes qui la constituent. Il s'agit de transition d'électron entre orbitales moléculaires (Vitha, 2018); (Hakimi,2019). Les groupements responsables de l'absorption UV-visibles (chromophores) sont des groupements fonctionnels dans lesquels les électrons sont délocalisés (doubles liaisons conjuguées, noyaux aromatiques ...).

II.7.5. Effet de l'environnement sur les transitions

Un certain nombre de facteurs, dont le solvant utilisé, la concentration, le pH ainsi que la température de l'échantillon peuvent affecter la position et intensité des bandes d'absorption des molécules.

- Effet bathochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- Effet hypsochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- Effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption.
- Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :

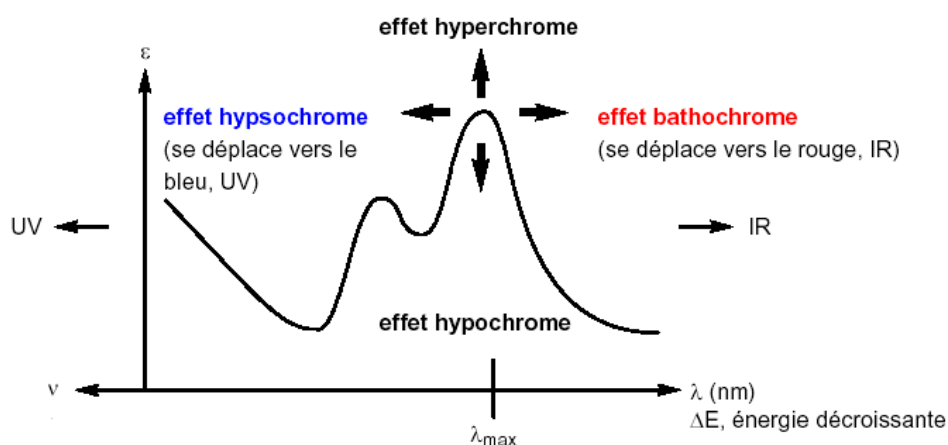


Figure II.29: les différents effets des spectres UV-visible (Naili, 2010)

II.7.6. Effet de solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant. L'étude du déplacement des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature électronique des transitions observées (Praveen 2021) ;(Akash et al. 2020). En effet, par augmentation de la polarité du solvant :

- Transition $n \rightarrow \pi^*$: effet hypsochrome
- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: effet bathochrome

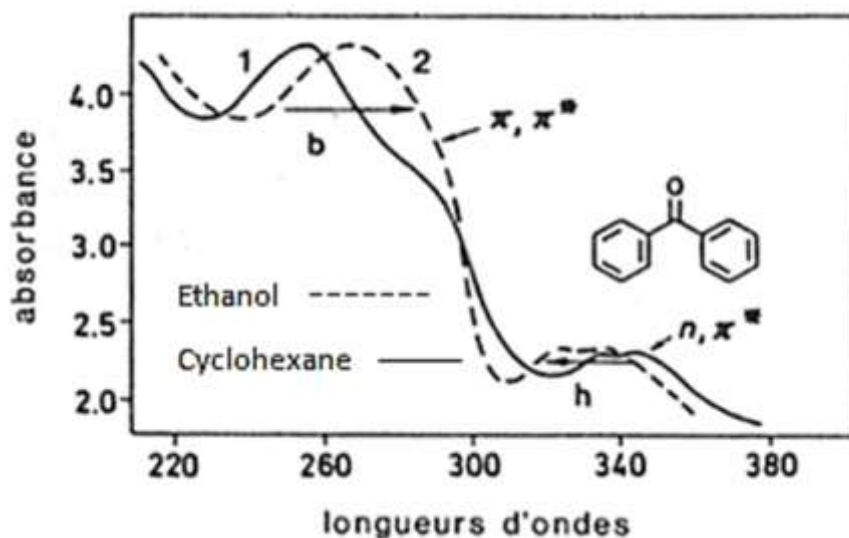


Figure II.30: effet de solvant sur un spectre d'absorption

<https://teleensm.ummto.dz/login/index.php>

II.7.7. Effet de la taille

Une augmentation de la taille, conduit à un décalage du maximum vers le rouge ainsi qu'une augmentation de la largeur des pics. Par exemple : Il a été démontré, que le spectre d'absorption dépend directement de la taille et la forme des nanoparticules.

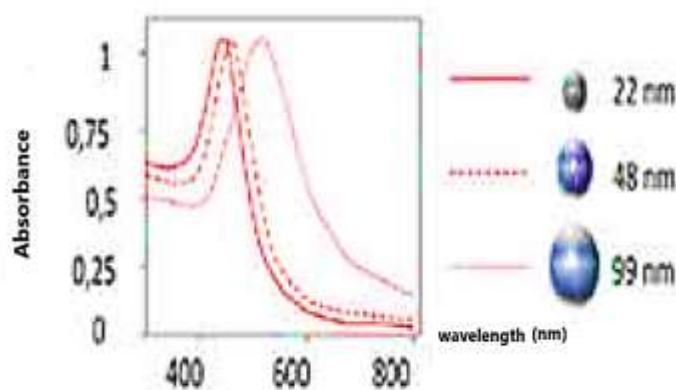


Figure II.31: Déplacement du maximum vers les longueurs d'ondes les plus élevées ainsi qu'une augmentation de la largeur des pics avec l'augmentation de la taille des nano sphères d'argent

II.7.8. Protocole de mesure par UV-Visible

Les mesures d'absorbances (A) du CPC et le cholestérol ainsi que le mélange cholestérol/molécule hôte (CPC ou β -CD) ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre

UV-Visible à double faisceaux de type Specord 200plus figure (II.32) dans une gamme de longueurs d'onde (λ) variant de 190 à 500 nm. Les solutions étudiées sont mises dans une cuve en quartz de chemin optique de 1cm placée dans un compartiment thermostat pouvant maintenir la température stable entre 5 et 80°C. Les solutions aqueuses de CPC des concentrations ($2.25 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-2} M) ont été déterminées par UV-Vis à une température 33°C pour la détermination de la cmc. Ainsi pour la détermination de la température de Krafft à une longueur d'onde ($\lambda=300\text{nm}$), des mesures d'absorbances (A) du CPC à des concentrations constantes supérieures et inférieures à la cmc à différentes températures allant de (5 à 37°C) ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.



Figure II.32: Spectrophotomètre UV-visible Specord 200 plus

Chapitre III :

Systèmes purs

Résultats expérimentaux et discussion

III .1. Introduction

Ce chapitre se divise en deux parties. La première à caractère physicochimique a pour objectif de présenter de manière détaillée les expériences de caractérisation réalisées sur les systèmes purs chlorure de cétylepéridinium (CPC), bromure cétyletriméthylammonium (CTAB), cholestérol (Chol) et β – cyclodextrine (β CD), Les résultats et leurs interprétations apporteront une compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses de différents composés. Dans la seconde partie à caractère thermodynamique, nous établirons les diagrammes de phases binaires eau/tensioactif pour le CPC et le CTAB et analyserons les paramètres énergétiques tels que l'entropie, l'enthalpie et l'énergie libre, associées à l'aggrégation micellaire, ainsi que le nombre d'aggrégations de micellisation.

PARTIE A :

Etude physico-chimiques des systèmes purs

III.A.1. Les surfactants

Cette partie s'occupe de la détermination des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses de deux tensioactifs cationiques, à savoir le CPC et le CTAB, qui seront employés ultérieurement dans ce travail au côté de cholestérol. Les paramètres analysés comprennent la tension superficielle, la surface par tête polaire, la concentration micellaire critique (cmc), ainsi que la taille et la température de Krafft (T_K) pour chaque tensioactif.

III. A.1.1. Préparation des solutions

Les mesures ont été effectuées sur des solutions fraîchement préparées obtenues par dilutions successives de solutions mères en utilisant de l'eau déminéralisée. Afin d'assurer la reproductibilité des résultats, les solutions de différents produits ont d'abord été préparées à température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$), puis refroidies jusqu'à la recristallisation (apparition des cristaux solides du surfactant). Une fois le système équilibré, chaque solution est à nouveau chauffée de la même manière jusqu'à atteindre la température de travail. Les diverses préparations et techniques employées sont présentées dans l'organigramme suivant.

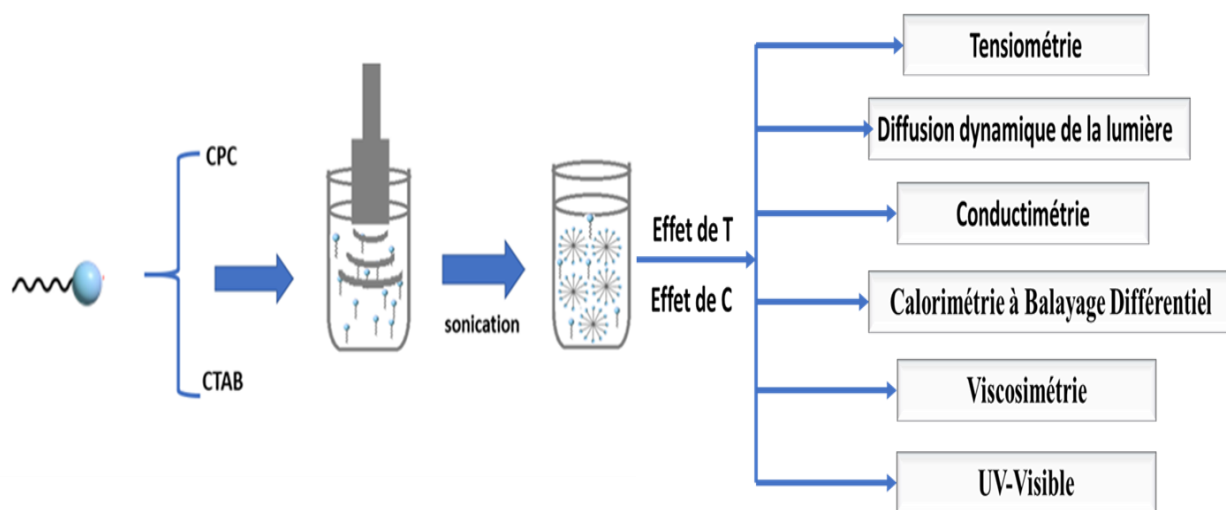


Figure III.A.1: organigramme des différentes étapes de caractérisation

III.A.1.2. Détermination des propriétés d'auto-association

III.A.1.2.1. Etude par Tensiométrie

Les variations de la tension de surface (γ) en fonction des concentrations de CTAB et CPC à 25°C (298K) et 28°C (301K) respectivement sont reportées sur la figure (III.A.2). Avec l'augmentation de la concentration en tensioactif, les deux courbes présentent une diminution linéaire et progressive de la tension superficielle (γ). L'adsorption des molécules surfactives à l'interface eau-air, atteint un plateau au-delà de la cmc ($\gamma = \gamma_{min}$).

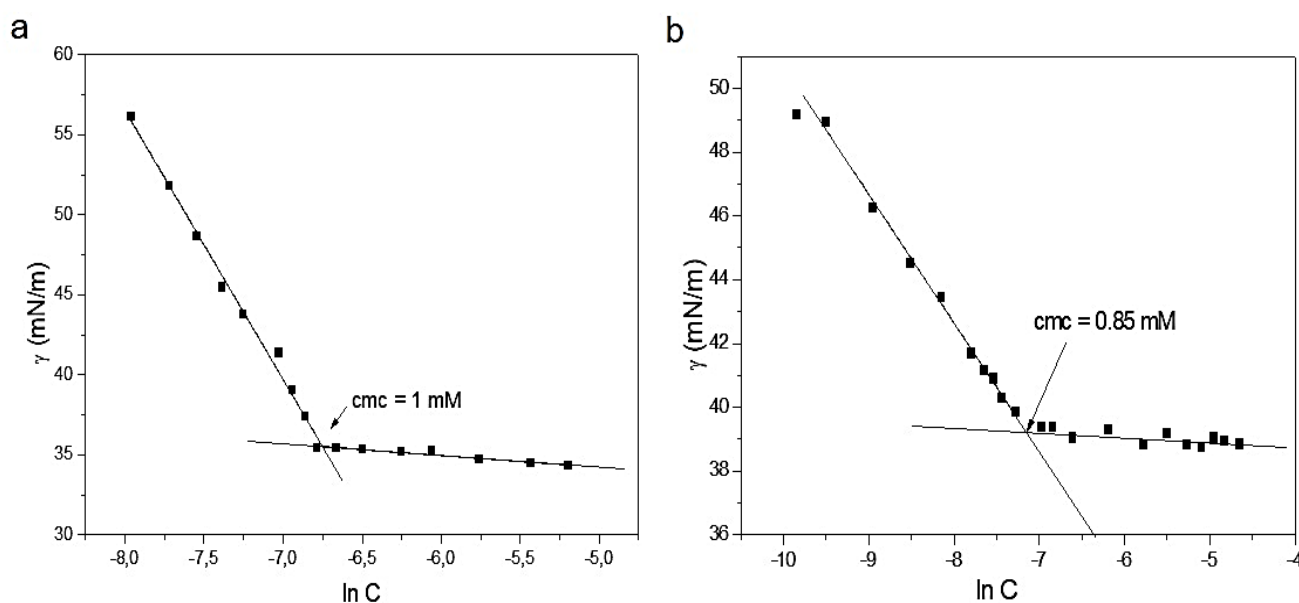


Figure III.A.2 : Variation de la tension superficielle (γ) des solutions (a) de CTAB et (b) de CPC en fonction du logarithme népérien de la concentration, à 25°C et 28°C respectivement.

Il convient de noter que les courbes de tension superficielle ne présentent aucun minimum au voisinage de la cmc, confirmant ainsi la pureté des tensioactif utilisés (Williams, Woodberry, and Dixon 1957). Les valeurs de γ_{cmc} environ 39 mN/m pour le CPC et 35 mN/m pour le CTAB démontrent que le CPC et le CTAB ont un impact significatif sur la surface et pourraient s'adsorber aux interfaces eau et de plusieurs solvants organiques. Des valeurs de cmc égales à 0,85 mM et 1 mM sont obtenues pour le CPC et CTAB respectivement en bon accord avec d'autres valeurs publiées dans la littérature par la même méthode. Ces valeurs (voir tableau (III.A.1)) sont déduites de l'estimation du point d'intersection des deux droites, qui représentent les ajustements linéaires des points expérimentaux dans les domaines pré-micellaire et post micellaire.

- Surface par tête polaire

Les courbes de tensiométrie ont été exploitées pour déterminer d'autres paramètres comme la concentration superficielle d'excès (Γ) et la surface minimale par molécule (A) pour le CTAB et le CPC à 25°C et 28°C respectivement. À partir de la pente de la droite qui représente la variation de la tension superficielle en fonction de $\ln(C)$ dans le domaine de concentrations au-dessous de la cmc se calcule l'excès de surface ou concentration superficielle d'excès (Γ):

$$\Gamma = \frac{1}{2RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C}$$

Alors que la surface minimale par molécule (A) peut être déduite à partir de l'équation :

$$A = \frac{1}{N\Gamma}$$

Où N correspond au nombre d'Avogadro. La valeur de π_{mic} , définie comme la différence entre la tension superficielle de l'eau pure (γ_0) et celle de la solution au cmc (γ_{cmc}), a été estimée à partir de la relation:

$$\pi_{mic} = \gamma_0 - \gamma_{cmc}$$

La surface minimale par molécule obtenue pour le CTAB est de 56,1 Å² à 25 °C comme reportée sur le tableau (III.A.1), une valeur qui est de même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature. Cependant, la valeur obtenue pour le CPC 207 Å² à 28°C est loin des valeurs citées par d'autres chercheurs sur le même tensioactif comme illustré sur le tableau (III.A.1). Sur le tableau (III.A.1) nous remarquons à travers les valeurs de γ_{cmc} pour les deux molécules amphiphiles que l'activité de surface du CPC est inférieure à celle du CTAB sûrement en raison de la présence du groupement pyridinium au niveau de la tête polaire du CPC qui pourrait diminuer sa tendance à s'adsorber à l'interface eau-air. En effet, le groupement aromatique hexagonal de la tête polaire peut empêcher le contact de l'eau avec l'atome d'azote chargé. Par conséquent, la surface par tête polaire, (A), du surfactant CPC est plus élevée. De plus, les faibles valeurs de π_{mic} et Γ_{max} du CPC en comparaison à celles du CTAB corroborent cette conclusion. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature pour d'autres tensioactifs similaires (Khatua, Gupta, and Dey 2006) comme le confirme les références citées sur le tableau (III.A.1).

Tableau III.A.1: Propriétés interfaciales du CTAB et du CPC en solution aqueuse à 25°C et 28°C respectivement par tension superficielle.

	T (°C)	cmc (mM)	γ_{cmc} (mN/m)	π_{cmc} (mN/m)	$\Gamma \cdot 10^6$ (mol/m ²)	A (Å ²)
CTAB	25	1,02 ; 0,97 ^a	35,2 ; 35,3 ^b	37,8	2,9	56,1 ; 51,7 ^c ; 54,98 ^d
CPC	28	0,85; 0,98 ^{a'} ; 0,91 ^{a''}	39,2 ; 42 ^{b'}	33,8	0,8	207 ; 85 ^{c'} ; 127 ^{d'} 113 ^{e'}

^a (Shah and Bhattarai 2020); ^b (Mata, Varade, and Bahadur 2005); ^c (Mata, Varade, and Bahadur 2005); ^d (Shah and Bhattarai 2020)

^{a'} (Varade et al. 2005); ^{a''} (Das et al. 2010); ^{b'} (Varade et al. 2005); ^{c'} (Mukhim and Ismail 2005); ^{d'} (Chakraborty, Ghosh, and Moulik 2005); ^{e'} (Mukherjee et al. 2009).

III.A.1.2.2. Etude par diffusion dynamique de la lumière

La figure (III.A.3) montre la variation de l'intensité de la lumière dynamique diffusée en fonction de la taille pour les solutions aqueuses de CPC et de CTAB maintenues à 30°C pour des concentrations bien supérieures à leurs cmc correspondantes. Ces deux profils de distribution de taille sont typiques aux solutions aqueuses de tensioactifs préfiltrées, avec un signal faible dans une gamme de taille inférieure à 10 nm attribuable aux particules de micelles et un ensemble de bandes ou pics répartis le long du domaine de tailles élevées (supérieur à 100 nm) attribuable aux nanostructures eau-tensioactifs comme démontrés par Mirgorod et al (Mirgorod, Chekadanov, and Dolenko 2019) et Kadiri et al (Kadiri et al. 2023).

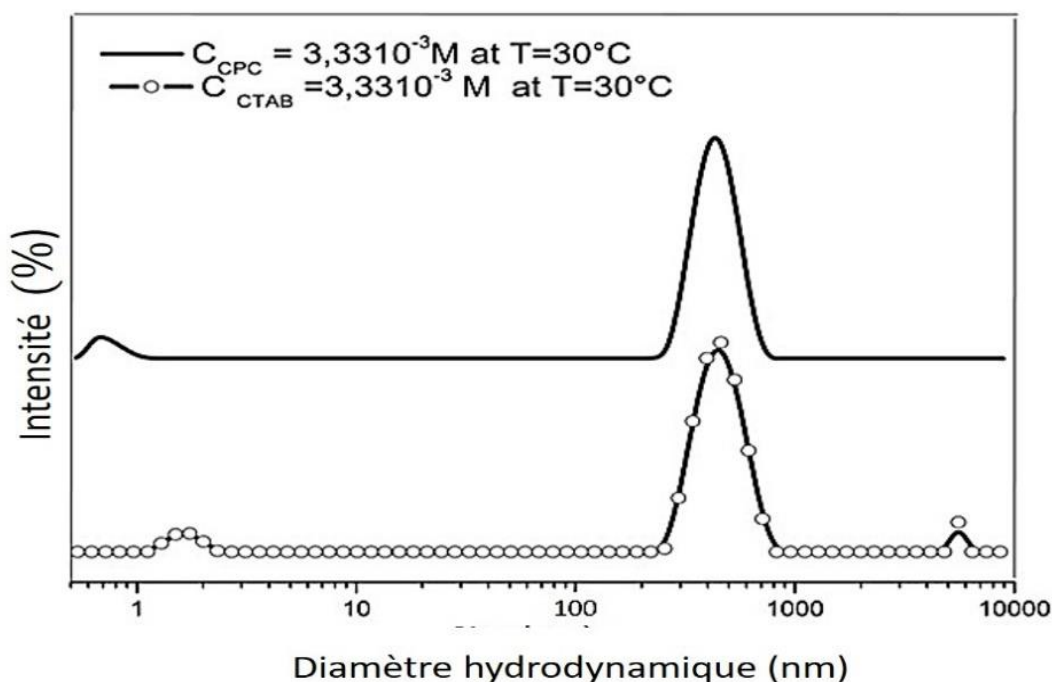


Figure III.A.3: Variation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la taille pour les solutions aqueuses de CTAB et de CPC équilibrées à 30°C.

Ces profils typiques sont sensibles à la variation de la température, de la concentration en tensioactifs et de la présence d'additifs, de sorte que certains signaux liés aux nanostructures peuvent être minimisés ou déplacés (Kadiri et al. 2023); (Degrand et al. 2023). Dans les expériences mettant en jeu les tensioactifs, il est courant d'incorporer une certaine quantité de sel dans la solution micellaire afin d'amplifier le signal des micelles tout en réduisant celui des nanostructures eau/tensioactif. Toutefois, l'ajout de sel entraîne inévitablement un déplacement de la position du pic de taille des micelles, sans garantir l'élimination complète des signaux des nanostructures eau-surfactant. Une autre représentation de la distribution de tailles pourrait être visualisée en fonction du nombre et du volume des particules diffusantes en solution au lieu de l'intensité, comme illustré dans les figures (III.A.4.a) et (III.A.4.b) du CTAB et CPC respectivement. Ces nouvelles représentations montrent clairement que les micelles constituent le principal contributeur dominant au signal total en intensité.

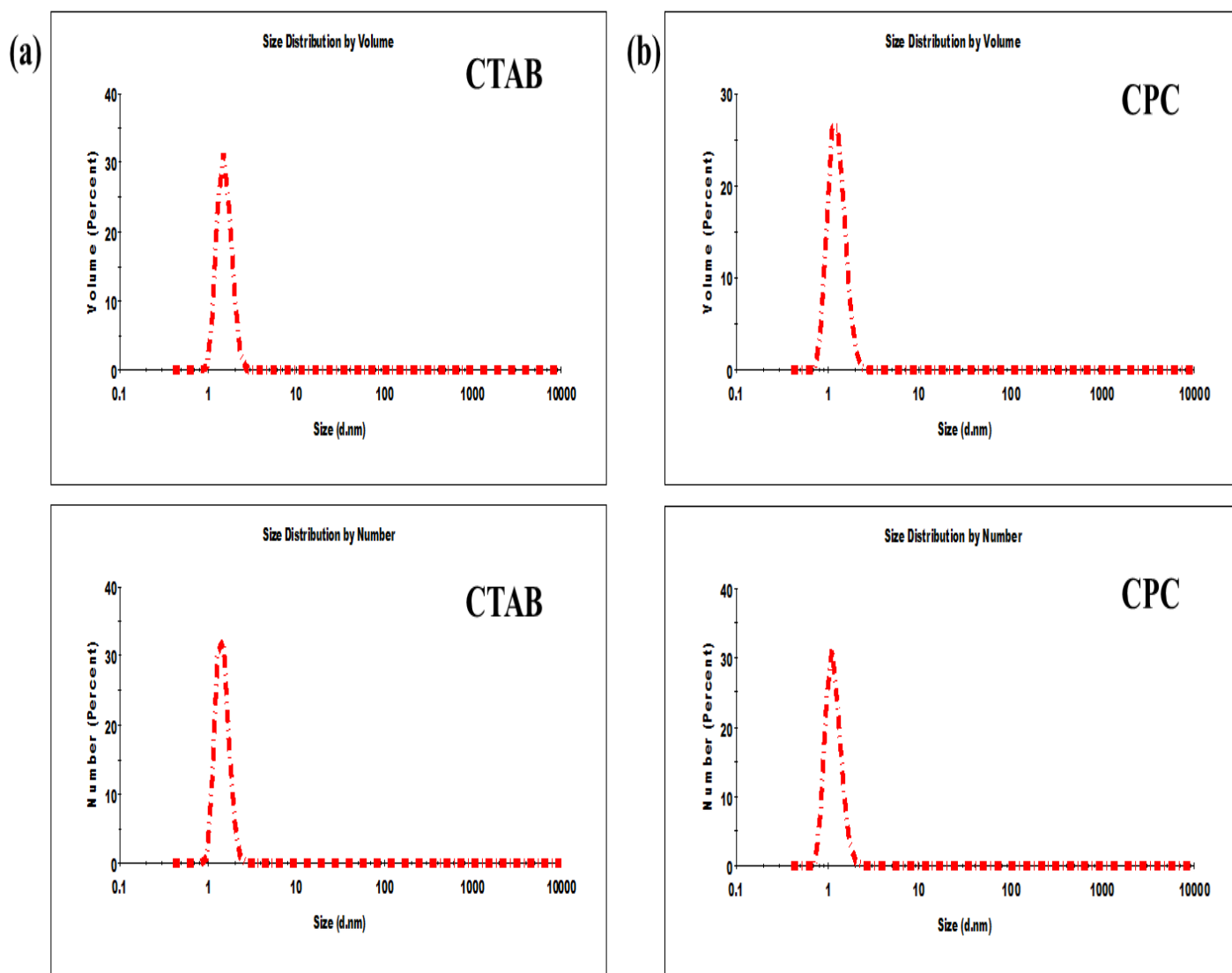


Figure III.A.4: Courbe de distribution de taille en volume et en nombre issue de la mesure en DLS pour une solution (a) CTAB et (b) CPC $3,3310^{-3}\text{M}$ à $T=30^{\circ}\text{C}$.

Par conséquent, nous avons opté pour des solutions sans sel, en négligeant les pics des nanostructures eau-surfactant tant qu'ils n'affectent pas le signal des micelles. Dans cette étude, nous avons examiné uniquement l'impact de la température, en parallèle avec celui du temps d'incubation sur la taille des micelles, de manière à nous concentrer exclusivement sur le domaine des signaux de taille des micelles.

Lors de changement de la représentation de la distribution des tailles d'une distribution par intensité (III.A.3) à une représentation en volume ou en nombre (III.A.4) pour le CPC et le CTAB à une concentration de $(3,3310^{-3}\text{M})$ à $T = 30^{\circ}\text{C}$, nous avons mis en évidence les espèces

diffusantes les plus abondantes au détriment des signaux des nanostructures minimisant ainsi l'erreur de mesure. Bien que ces pics disparaissent lors de l'utilisation de distributions de volume ou de taille en nombre, comme le montre la figure ci-dessus, certains auteurs suggèrent, selon la littérature, de les prendre en compte pour le cas des tensioactifs ioniques en particulier lorsque le diamètre moyen z est considéré au lieu du diamètre hydrodynamique (d_h) (Kadiri et al. 2023). Les courbes d'intensité figure (III.A.3) révèlent que le diamètre des micelles observées pour le CPC était de 1,32 nm, avec un indice de polydispersité de taille (PdI) de 0,9. En revanche, pour le CTAB, le diamètre mesuré s'élevait à 1,4 nm, avec un indice de polydispersité (PdI) de 0,5. Ces différences significatives dans les valeurs de PdI obtenues lors de l'expérience DLS soulignent l'importance de cette méthode pour l'estimation de la distribution d'une taille donnée. Ces valeurs de PdI suggèrent que le CPC peut présenter des populations de micelles différentes en tailles une fois comparé avec le CTAB.

Nous avons également utilisé la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour évaluer la stabilité des micelles en termes de distribution de taille en fonction du temps d'incubation. La figure (III.A.5) montre la variation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la taille pour les solutions aqueuses de CPC à différentes températures pour diverses périodes d'incubation (10 min, 1h et 24h) à 5°C et pour les solutions de CTAB à différentes températures pour une période d'incubation de $t_{inc} = 1h$ à 15°C. Tout d'abord, il est remarquable dans le cas des solutions de CPC que la forme et le nombre de pics dépendent de t_{inc} et qu'il existe une température limite spécifique T_{spec} au-delà de laquelle seul un pic unique est observé (résolu) ($T_{spec} = 17^\circ\text{C}$ pour $t_{inc} = 24h$, $T_{spec} = 19^\circ\text{C}$ pour $t_{inc} = 1h$, et $T_{spec} = 22^\circ\text{C}$ pour $t_{inc} = 10 \text{ min}$). Par contre, pour le tensioactif CTAB, quelle que soit la température, un seul pic clair est obtenu et correspond logiquement à un seul type de micelles de CTAB.

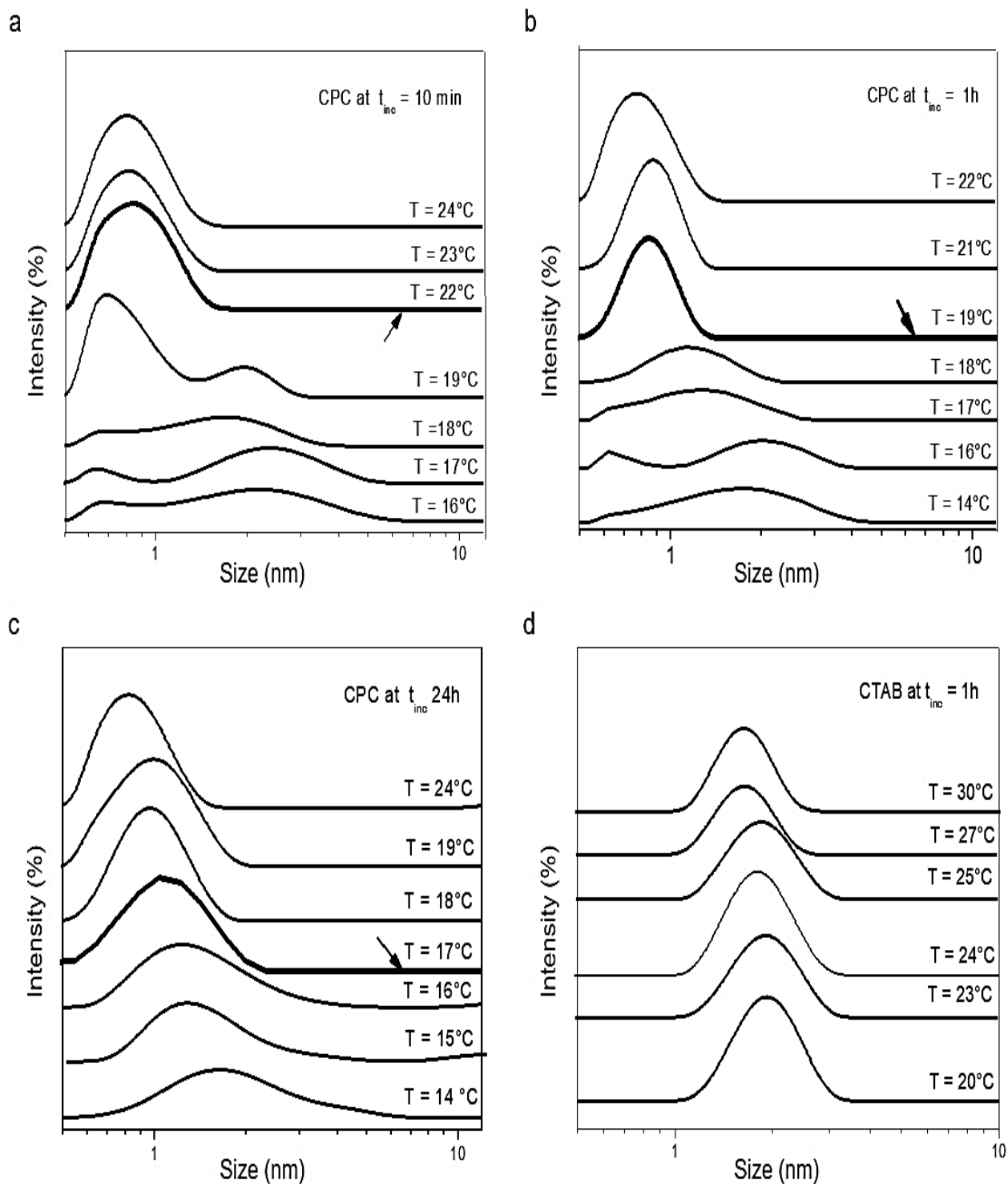


Figure III.A.5: Courbes de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la taille pour des solutions aqueuses de CPC 100 mM incubées à 5°C pendant différentes périodes (a) 10 min, (b) 1h, (c) 24h, et pour des solutions de CTAB 3,33 mM incubées à 15°C (d) 1h.

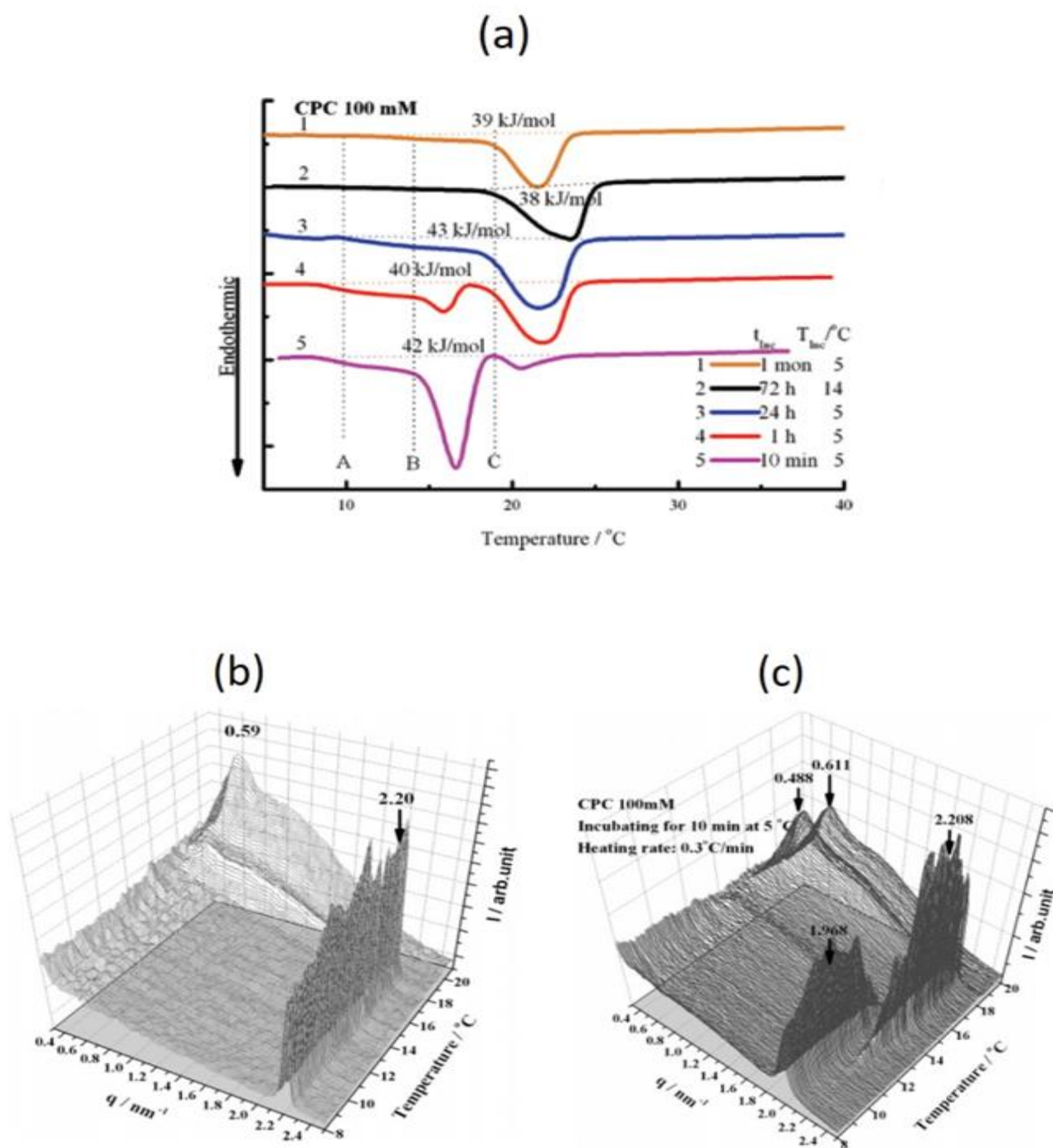


Figure III.A.6: (a) Courbes DSC endothermiques pour les solutions aqueuses de CPC à 100 mM incubées à 5 ou 14 °C pendant diverses périodes. (b) Profil SAXS pour la solution de CPC à 100 mM incubée pendant environ 24 h à 5 °C en fonction de la température. (c) Profil SAXS pour la solution de CPC à 100 mM incubée pendant environ 10 minutes à 5 °C en fonction de la température (Sasaki, 2007)

Pour chaque solution de CPC étudiée en dessous de la température spécifique correspondante, les distributions de taille suggèrent la présence de plusieurs espèces micellaires différemment sensibles au temps d'incubation de la solution initiale. Cette hypothèse a été confirmée par les travaux publiés par Sasaki (Sasaki 2007) et menés au moyen de la calorimétrie à balayage différentielle sur des solutions de CPC, dans un domaine de températures allant de 5 à 30 °C. Il a observé pour la solution de CPC incubée à 5 °C pendant une période inférieure à 6 h l'apparition de deux pics qui se réduisent en un seul pic endothermique lorsque la même solution a été incubée à 5 °C pendant une période supérieure à 6 h. Il a expliqué le second pic sur l'enthalpogramme par l'existence d'une autre espèce de cristal hydraté mais thermiquement métastable, qui croît plus rapidement avec l'augmentation de la température, mais qui fond à une température de fusion plus basse (12 °C) que le cristal le plus stable. Ces résultats sont également confirmés par les expériences SAXS et SANS menées par les mêmes auteurs où deux espèces ont été signalées pour un temps d'incubation de 10 min à 5°C et d'une seule espèce pour une période d'incubation de 24h comme illustré dans la figure (III.A.6) (Sasaki 2007).

Dans notre cas, d'après les expériences de DLS et selon la gamme de températures étudiées (au-dessus de 12°C), seules les micelles dérivées de la phase cristalline la plus stable apparaissent et semblent homogénéiser leur taille avec l'augmentation de la température jusqu'à se résoudre en une taille unique au-delà de la température spécifique. Ces observations soulignent l'importance du temps d'incubation à basse température (cristallisation) avant le début des expériences de réchauffement. Il est clair que si le temps d'incubation est court, la polydispersité de la taille des micelles et les températures de fusion sont aussi élevées.

III.A.1.2.3. Etude par conductimétrie

Les tracés de la variation de la conductivité des solutions aqueuses de CTAB et CPC en fonction de la concentration sont rapportés sur les figures (III.A.7).

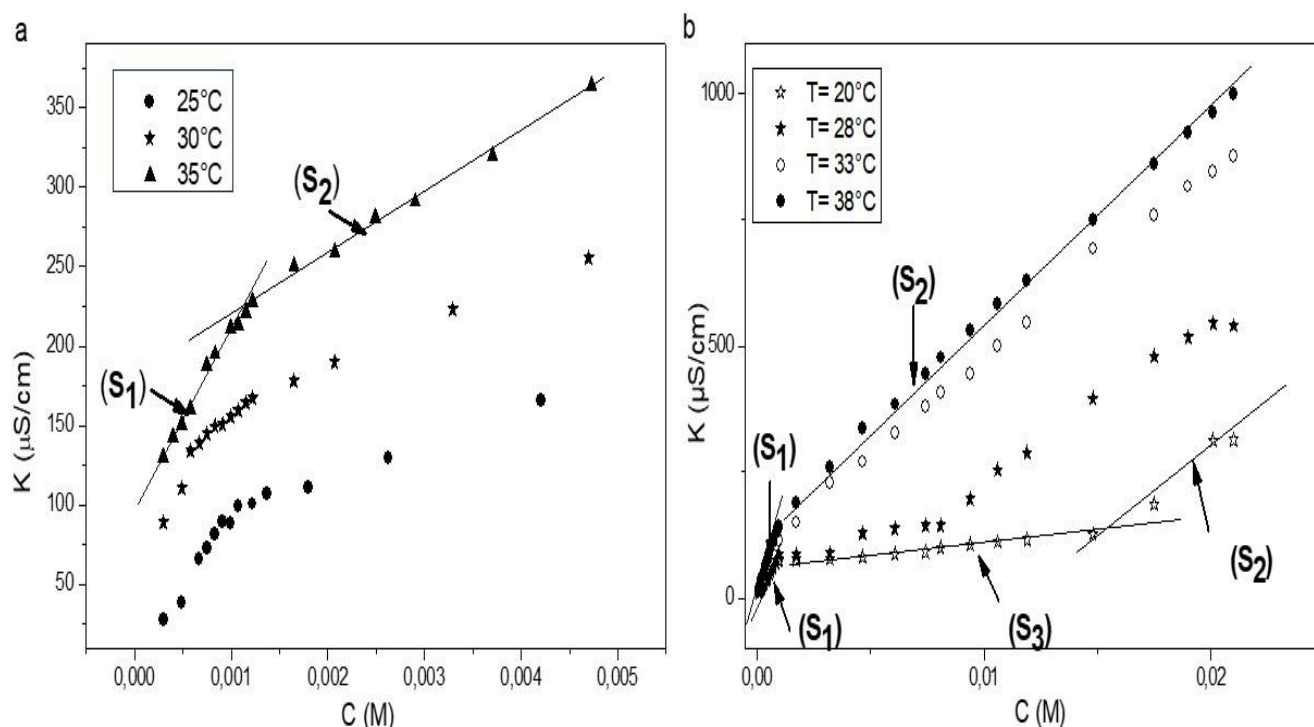


Figure III.A.7: Variation de la conductivité de (a) CTAB et (b) CPC en fonction de la concentration à différentes Températures

Pour le surfactant (CTAB), la figure (III.A.7.a), montre un point de rupture unique pour toutes les courbes. Il est observé que la conductivité K augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du tensioactif jusqu'à un point où la pente change brusquement. Ce point de rupture de la conductivité dans la courbe est la preuve de la formation de micelles (début de la micellisation). Pour expliquer la baisse de la pente au-delà du point de rupture, il est important de comprendre que dans la partie pré-micellaire, tous les monomères tensioactifs et leurs contre-ions sont libres et participent tous à la conductivité. Cependant, dans le domaine post-micellaire, une partie des contre-ions est restreinte à la surface micellaire, ce qui entraîne une perte efficace de charges ioniques.

Selon la méthode de Williams (Pérez-Rodríguez et al. 1998), la concentration critique (cmc) est obtenue à partir de l'intersection des droites d'ajustement des courbes de variation de la conductivité en fonction de la concentration au-dessus et au-dessous du point de rupture. Il est également facile de déterminer le degré de dissociation (α) à partir du rapport des pentes au-dessus (S_2) et au-dessous (S_1) du point de croisement. Les valeurs (α) et les valeurs des cmc correspondantes sont rassemblées dans le tableau (III.A.2).

Les courbes de conductivité en fonction concentration du CPC visibles sur la figure (III.A.7.b) sont différentes de celles observées chez le CTAB avec deux points de rupture pour certaines courbes et un seul pour d'autres. Pour les températures inférieures à $T = 30^{\circ}\text{C}$, trois portions linéaires sont observées et seulement deux portions sont obtenues pour les températures supérieures à 30°C , comme dans le cas du CTAB. La portion intermédiaire pour les agents de surface CPC diminue lorsque la température augmente, ce qui peut indiquer la présence d'une phase micellaire intermédiaire entre la phase libre de l'agent de surface et la phase micellaire finale (valeurs des pentes S_2 proches).

Tableau III.A.2: valeurs cmc (expérimental, littérature) et degré de dissociation (α) du CTAB et du CPC à différentes températures par conductimétrie.

CTAB				
T(°C)	25	30	35	/
cmc (mM)	0,97; 0,93 ^a ; 1,05 ^b	1,1; 1,16 ^c ; 1 ^d	1,2 1,16 ^e	/
α	0,20	0,24	0,35	/
CPC				
T(°C)	28	33	35	38
cmc (mM)	1,03 ; 1 ^{a'} ; 1 ^{b'} ; 1 ^{c'}	1,09 ; 1,11 ^{d'}	1,14 ; 1,05 ^{e'} ; 1,02 ^{f'}	1,16; 1,15 ^{g'} ; 1,18 ^{h'}
α	0,35	0,37	0,38	0,40

^a(Alam et al. 2019) ; ^b(Cieřla et al. 2016) ; ^c(Cieřla et al. 2016) ; ^d(Movchan et al. 2015) ; ^e(Hoque et al. 2018)

^{a'}(Movchan et al. 2015) ; ^{b'}(González-Pérez et al. 2003); ^{c'}(Devi, Gurung, and Pulikkal 2021); ^{d'}(Mata, Varade, and Bahadur 2005) ; ^{e'}(Bhattarai et al. 2017) ; ^{f'}(Devi, Gurung, and Pulikkal 2021) ; ^{g'}(Bhattarai et al. 2017) ; ^{h'}(Mata, Varade, and Bahadur 2005)

Les valeurs de la concentration micellaire critique (cmc) obtenues à 25°C et 28°C pour le CTAB et le CPC, comme indiqué dans le tableau (III.A.2) sont légèrement différentes des valeurs cmc déduites de la mesure par tensiométrie. Néanmoins, ces différences sont

principalement dues à la nature de la technique de détection, où la tensiométrie rend compte du comportement des molécules superficielles en équilibre avec celles en solution, tandis que la conductivité traite exclusivement de la mobilité des espèces chargées électriquement en solution. D'après les valeurs du degré de dissociation (α), il semble que les contre-ions du tensioactif CTAB soient mieux liés à leurs micelles correspondantes que ceux du CPC.

Les valeurs de la concentration micellaire critique (cmc) du CPC et du CTAB déterminées par la méthode de conductivité semblent être en bon accord avec les données de la littérature, comme le montre le tableau (III.A.2) et les références citées. L'effet de la température sur la cmc des tensioactifs en solution aqueuse est généralement analysé en termes de deux facteurs opposés. Tout d'abord, à mesure que la température augmente, le degré d'hydratation de groupement hydrophile diminue, ce qui favorise la micellisation. Néanmoins, une augmentation de la température provoque également la perturbation de la structure de l'eau entourant le groupement hydrophobe, ce qui est défavorable à la micellisation. Il ressort des données du tableau (III.A.2) que ce second effet est prédominant dans la gamme de températures étudiées, comme l'ont montré (Varade et al. 2005), (Ali et al. 2014) et (Bhat et al. 2007) dans leurs études sur des surfactants similaires à nos molécules. En plus, (Saikia Jadab, Saikia, and Saikia 2020) ont expliqué que l'augmentation de la valeur de la cmc indique une diminution de l'hydrophobicité de l'ensemble du système.

D'autre part, le degré d'ionisation α , augmente régulièrement avec l'augmentation de la température pour les deux agents de surface CPC et CTAB. Cette augmentation peut être attribuée à la diminution du nombre d'agrégats avec la température qui abaisse clairement la densité de charge à la surface des micelles selon Bhat et al (Bhat et al. 2007) ; Varade et al (Varade et al. 2005) et qu'une fraction plus importante des contre-ions est dissociée selon (Sachin et al. 2019). Pour le CPC des valeurs de α ont été rapportées par d'autres auteurs utilisant les mêmes méthodes se situant entre 0,39 et 0,44 (Mata, Varade, and Bahadur 2005) à des températures comprises entre 303K et 313 K (30 à 40 °C), ce qui correspond très bien à nos résultats obtenus. En outre, le degré de dissociation du CTAB est faible $\alpha = 0.20$ à $T = 25^\circ\text{C}$, traduisant une bonne stabilité des micelles formées.

III.A.1.2.3.1. Effet de la température

a. Détermination de T_k et T_f

La figure (III.A.8) montre les variations thermiques de la conductivité spécifique normalisée des solutions aqueuses de CTAB et de CPC à des concentrations supérieures à leurs valeurs de cmc respectives. Selon la méthode décrite par Gaboriaud (R. Gaboriaud 1984) et revue par (Fergoug, Bendedouch, and Aicart 2004) ainsi que (Zelmat et al. 2019), les courbes présentent en fonction de la concentration trois portions [A-B] ; [B-C] et [C-D] qui caractérisent les équilibres de dissolution successifs. Dans la figure (III.A.8.a) qui correspond à 100 mM de CTAB, la portion en dessous de la température de Krafft correspond à une solution saturée qui ne contient que des espèces monomères. La branche [B-C] vient ensuite et se distingue par une augmentation importante de la conductivité et donc de la solubilité.

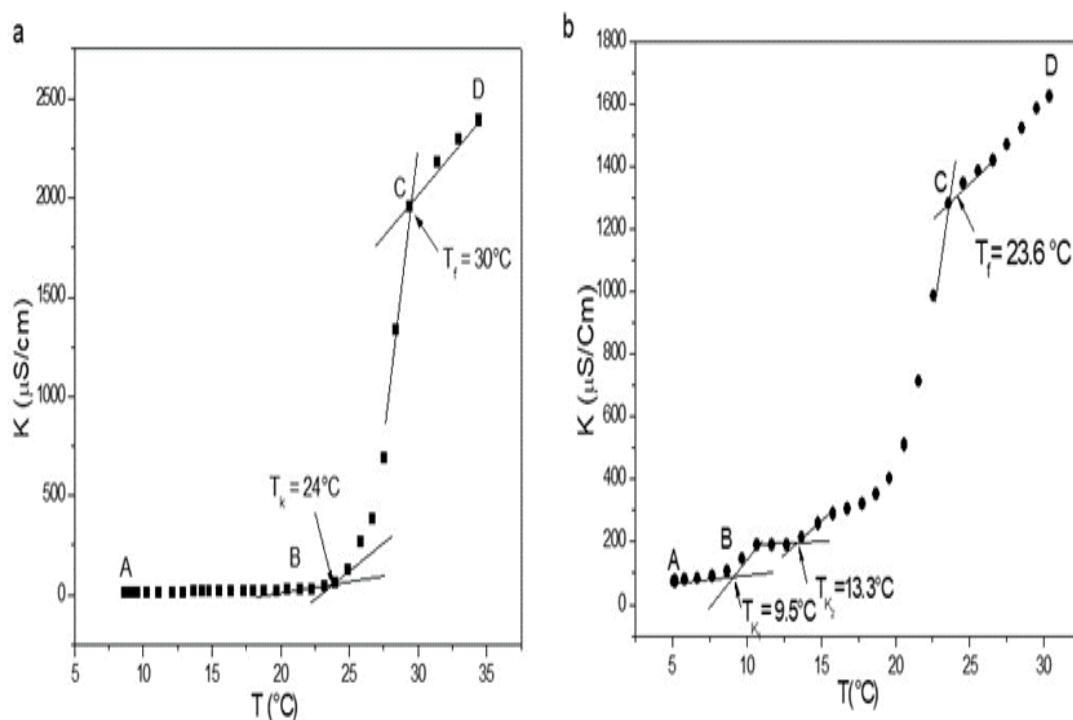


Figure III.A.8: Evolution de la conductivité spécifique, K , en fonction de la température pour (a) CTAB et (b) CPC à $C = 100$ mM et $44,4$ mM, respectivement et détermination géométrique des points T_k et T_f des agents de surface CTAB et CPC dans une solution aqueuse.

La longueur du domaine [B-C] diffère selon l'équilibre entre la phase micellaire et la phase solide (cristal hydraté) à différentes concentrations comme le montre la figure III.A.9. Le point inférieur B, correspond à T_k tandis que la limite supérieure indiquée par les différents

points C, correspond aux températures de fusion T_f , donc les concentrations correspondantes désignent la solubilité totale. Au-delà de T_f (troisième portion [C-D]), la courbe présente un changement de pente brusque caractérisé par une diminution de l'augmentation de la conductivité attribuée à la faible mobilité des micelles. Il convient de souligner que la courbe de conductivité de l'agent tensioactif CPC sur la figure (III.A.8.b) est quelque peu différente de celle rapportée pour le CTAB sur la figure (III.A.8.a) sur la portion [B-C].

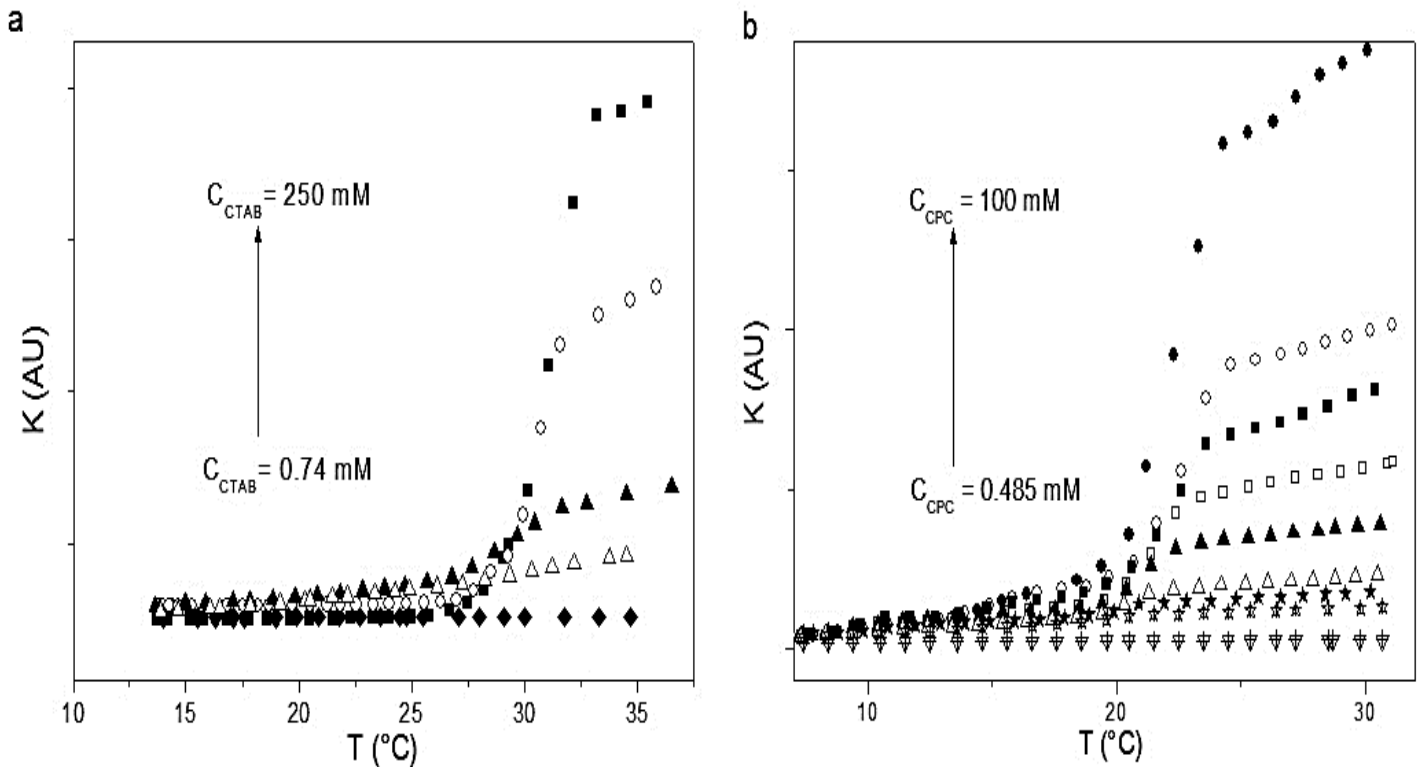


Figure III.A.9: Evolution de la conductivité spécifique, ΔK , en fonction de la température pour différentes concentrations de l'agent tensioactif (a) CTAB et (b) CPC dans une solution aqueuse.

Pour l'agent tensioactif CPC, cette portion semble contenir des sauts attribuables à l'existence d'espèces métastables déjà mentionnées dans l'analyse des mesures DLS. Contrairement à l'agent de surface CTAB qui présente un T_k unique, l'agent de surface CPC semble avoir au moins deux T_k attribuables à au moins deux espèces métastables. Cette caractéristique du CPC rejoint les observations de Sasaki et al sur la transition de phase de l'agent de surface CPC dans le domaine de Krafft, déduite de techniques robustes telles que DSC, SAXS et SANS, où deux cristaux hydratés ont été identifiés. À partir des différentes courbes thermiques de la figure (III.A.8), la valeur de la température de Krafft du CTAB est

obtenue directement $T_k \approx 24^\circ\text{C}$, valeur qui est en accord avec les données de la littérature visible sur le tableau III.A.3 avec la même technique.

Pour le tensioactif CPC, différentes valeurs de T_k sont rapportées par différents auteurs sans doute en raison de la différence des techniques de caractérisation utilisées et aussi des protocoles expérimentaux adoptés en termes de temps d'incubation (existence de cristaux hydratés métastables). Néanmoins, comparé à d'autres tensioactifs, le CPC présente des températures de Krafft faibles, et donc une solubilité très faible à des températures inférieures à $T_{k_1} \approx 9.5^\circ\text{C}$ pour le cristal hydraté métastable et $T_{k_2} \approx 13.3^\circ\text{C}$ pour le cristal plus stable, comme le montre la figure (III.A.8.b).

La deuxième information importante déduite des courbes de la figure (III.A.9) est la température T_f qui correspond à la solubilité de l'agent de surface. Le tableau (III.B.1) dans la (partie B) rassemble les valeurs de T_f obtenues pour chaque agent de surface à différentes concentrations. La température T_f varie en fonction de la concentration de l'agent de surface, contrairement à T_k qui est distinct par rapport au modèle d'action de masse.

Tableau III. A.3: Valeurs en ($^\circ\text{C}$) des températures aux points critiques sur les figures III.A.8

CPC (44,4 mM)		
T_k ($^\circ\text{C}$) AB	Domaine de transition ($^\circ\text{C}$) B.....C	T_f C.....D
9,5; 10 ^{a,a',a''} ; 15à 20 ^{b,b',b''}	9,5.....13,5	23,6
CTAB (100mM)		
24 ; 24,5 ^c , $\approx$ 25 ^d , 24,8 ^e	Aucune transition	30

^a (Sasaki 2009), ^{a'} (Abezgauez et al. 2010), ^{a''} (Ghosh and Bhattacharya 2006)

^b (Mehta, Chaudhary, and Bhasin 2008); ^{b'} (Islam and Chandra 2014); ^{b''} (Wolfram Müller 2010)

^c (Manojlović 2013); ^d (Manojlović 2020); ^e (Vautier-Giongo and Bales 2003)

Il a été observé que la T_k de CTAB est supérieur à celui du CPC. Dans ce cas, (Khatua, Gupta, and Dey 2006) a expliqué que l'augmentation de T_k est reliée à la présence d'une tête polaire plus importante, une caractéristique que possède les tensioactifs cationiques en

comparaison à d'autres surfactants ayant même chaîne hydrophobe mais des groupements polaires différents. Par suite une diminution de l'hydratation de la tête polaire empêche le contact de l'eau avec l'atome d'azote chargé par effet stérique.

b. Phénomène d'hystérésis

Les solutions fraîchement préparées à partir du produit solide et d'eau à température ambiante doivent toujours passer par un premier cycle de refroidissement et de chauffage. Ces solutions constituent de véritables points de départ, ou solutions mères à partir desquelles toutes les expériences ultérieures vont être menées.

- Cas du CPC : $C > cmc$ (observation d'une Hystérésis)

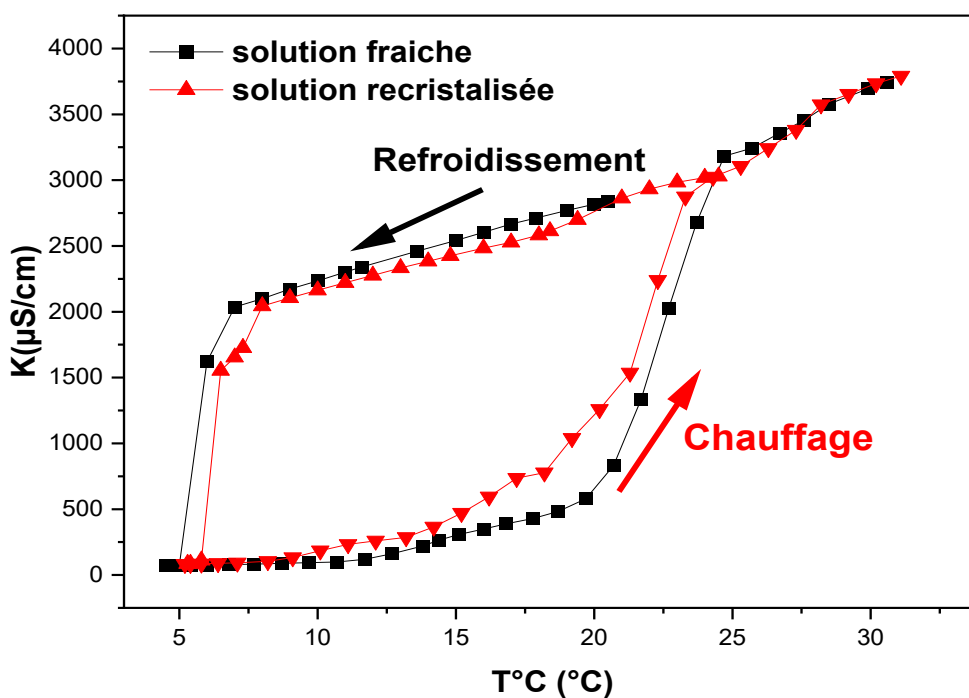


Figure III.A.10: Variation de la conductivité thermique du CPC à $C = 10^{-1} M = 100 \text{ cmc}$ (fraîche / recristallisée)

Les variations de la conductivité thermique pour la solution fraîche et la solution recristallisée à une concentration de $10^{-1} M$ (soit 100 fois la cmc) sont présentées dans la figure (III.A.10). Nous remarquons pour la solution de départ que le chemin de refroidissement est différent de celui du chauffage. Ce décalage dans les valeurs de conductivité est connu sous le nom d'hystérésis. Sur les figures (III.A.11), on observe sur les graphiques des fluctuations de la

conductivité en fonction de la température pour différents systèmes, qu'il soit frais ou recristallisé (premier cycle de refroidissement - chauffage). Il ressort que l'allure du cycle dépend beaucoup de la concentration du surfactant en solution et plus la concentration diminue et plus l'effet d'hystérésis disparaît.

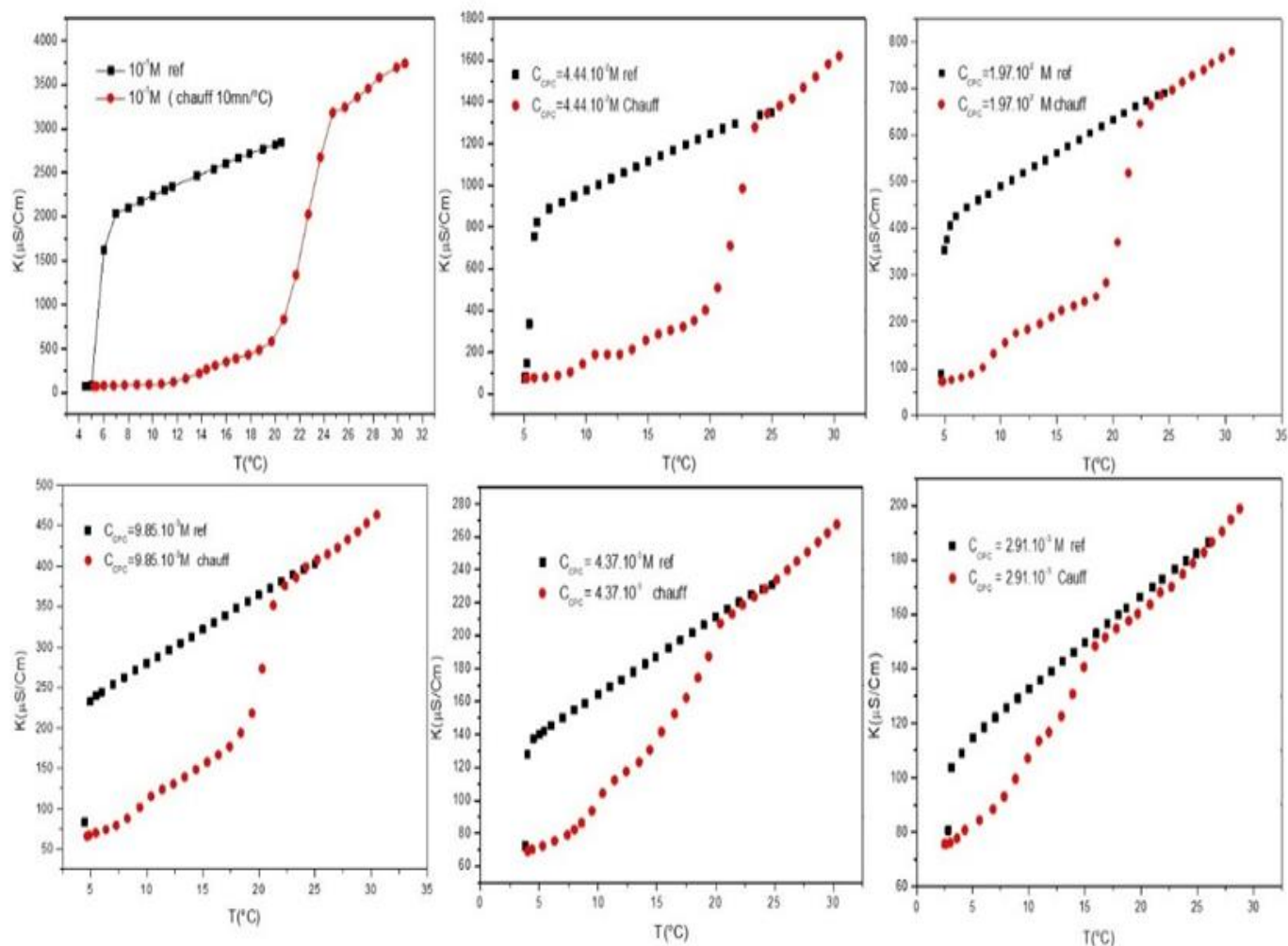
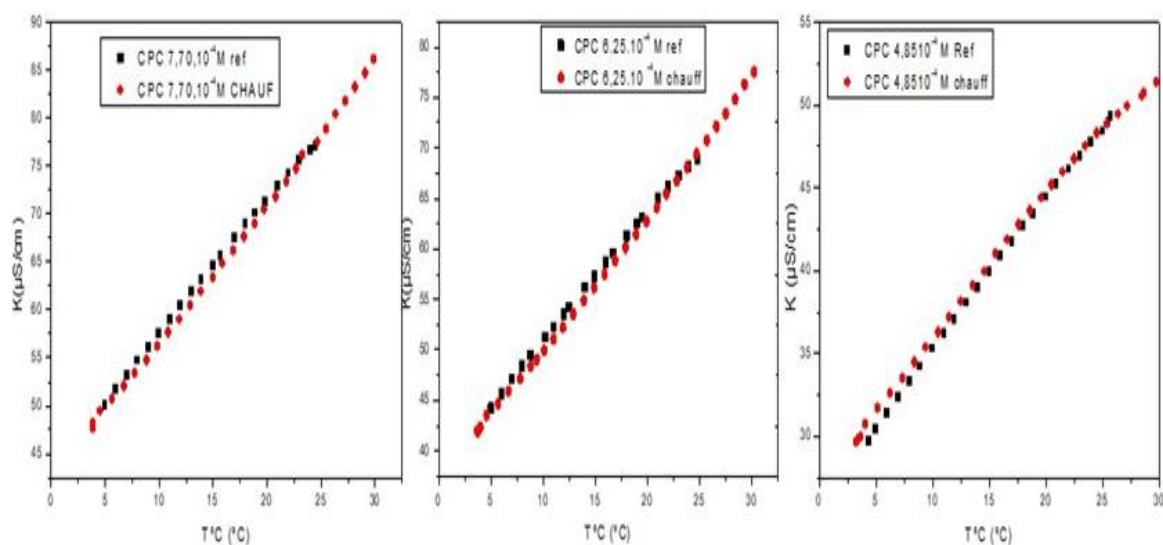


Figure III.A.11 : Variation de la conductivité thermique pour $C > cmc$

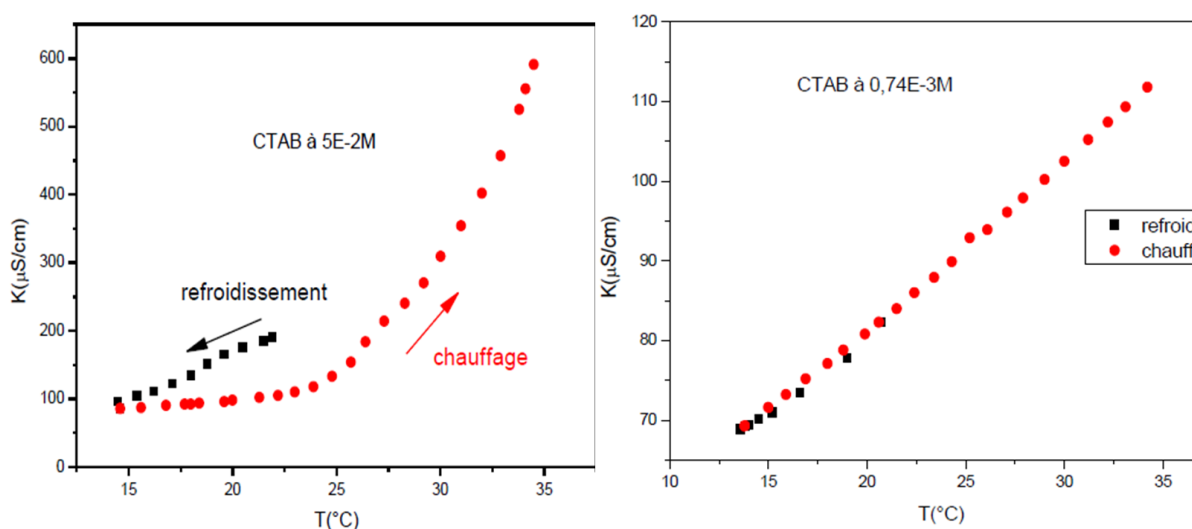
- **Cas du CPC : $C < cmc$ (absence d'Hystérésis)**

La figure (III.A.12) illustre également les variations de la conductivité en fonction de la température lors de la phase de refroidissement et de chauffage d'une solution de CPC à des concentrations inférieures à la cmc. On constate qu'il n'y a pas d'hystérésis pour les solutions étudiées.

Figure III.A.12 : Variation de la conductivité thermique pour $C < cmc$

- **Cas du CTAB**

Effet d'hystérésis a été aussi trouvé pour les solutions CTAB à des concentrations supérieures à la cmc (Zelmat,2021) et qui disparaissent pour des concentrations inférieures, voir figure (III.A.13).

Figure III.A.13: Variation de la conductivité thermique de CTAB pour $C > cmc$ et $C < cmc$.

Remarque: Lorsque nous avons modifié certaines conditions expérimentales, de nouvelles observations ont été signalé dans les résultats de conductivité. Par exemple, si la même solution a été chauffée successivement à des périodes différentes, nous avons constaté que ces traitements ont une grande influence sur les valeurs de conductivité. Les résultats

présentés dans la figure (III.A.14) soulignent l'importance de temps d'incubation lors de chauffage de la solution, pour vérifier la présence de micelles stables et métastables. Ainsi pendant une période inférieure à 1 h l'apparition d'une transition de Krafft sous forme de deux pentes est visible mais se réduit lorsque le temps augmente au-dessus de 4H. Ce résultat est en accord avec le constat de Sasaki qui affirme que le CPC formait des états métastables dans la zone de transition de Krafft dont la stabilité dépendait de la cinétique de refroidissement et du temps de conversion en état cristallin. A notre avis, c'est probablement la raison pour laquelle différentes températures de Krafft sont publiées.

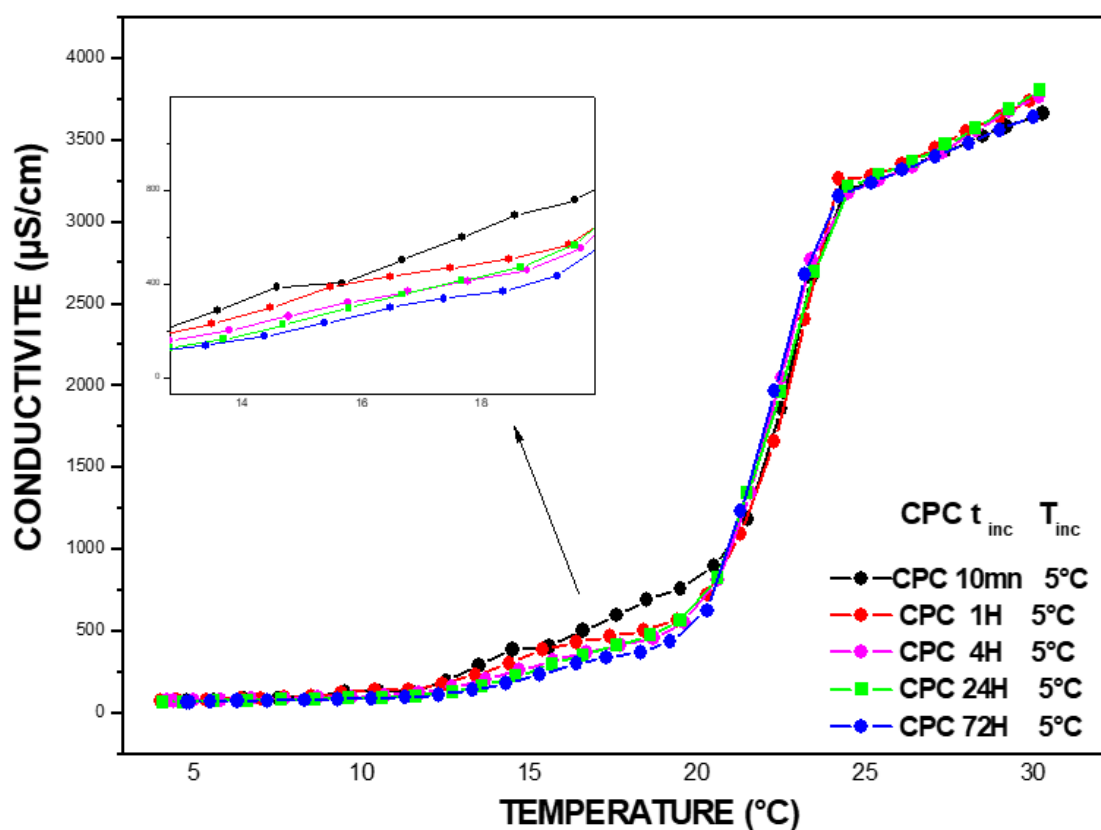


Figure III.A.14: Courbes conductimétriques pour les solutions aqueuses de CPC à 100 mM incubées à 5 pendant diverses périodes.

Conclusion : La reproductibilité des expériences repose beaucoup sur ce premier traitement des solutions fraîchement préparées, Toutes les solutions de travail utilisées dans la suite de cette étude sont des solutions recristallisées.

III.A.1.2.4. Calorimétrie Différentiel à Balayage (DSC)

a. A l'état liquide

Comme nous avons pu le voir précédemment, la méthode de mesure de la conductivité peut être appliquée pour la détermination du T_k mais se limite aux cas des tensioactifs ioniques. Plusieurs auteurs (Matsuki et al. 1996), (Ballerat-Busserolles et al. 2005), (Gavrillo et al. 2023) ont suggéré la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) afin de repérer les T_k en utilisant la mesure des énergies mises en jeu lors de la transition de phases. Cette méthode se révèle très efficace pour l'étude des solutions aqueuses de chlorure de Cetylpyridinium (CPC). Ainsi, nous avons employé la DSC pour déterminer le T_k , et confirmer la présence d'un état métastable lors de la transition de Krafft de la solution aqueuse du (CPC). Sur la figure (III.A.15.a), l'enthalpogramme obtenu par des mesures de DSC sur un domaine de température allant de 9°C à 30°C en phase de chauffage et de 30°C à 11°C en phase de refroidissement pour une solution aqueuse de CPC (0.1M). Sur l'enthalpogramme, un large pic endothermique et non symétrique (courbe noire de chauffage) situé entre $T = 13.5^\circ\text{C}$ et $T = 18^\circ\text{C}$ est observé en phase de chauffage. Par contre, lors du refroidissement un seul pic est obtenu avec un maximum à $T = 15.15^\circ\text{C}$.

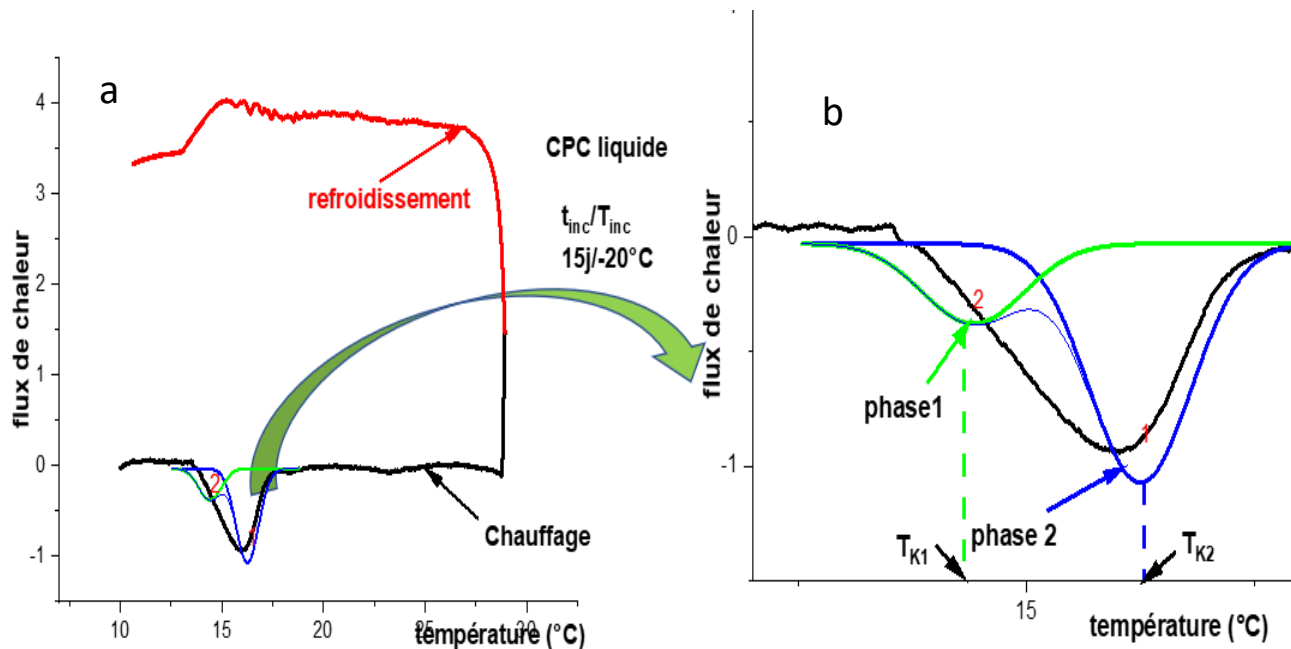


Figure III.A.15: Courbe DSC endothermique et exothermique pour la solution aqueuse de CPC (0.1M).

La figure (III.A.15.b) présente la déconvolution du large pic lors du chauffage qui permet l'identification de deux pics endothermiques. Le premier pic endothermique ayant un maximum à $T=14\text{ °C}$ correspond au phénomène de fusion du cristal hydraté de notre surfactant CPC. Le début de la fusion commence à $11,5\text{ °C}$ ce qui correspond à la température de Krafft T_K de notre système. Le deuxième pic centré à 17 °C pourrait être celui de la fusion d'une seconde espèce de cristaux hydratés. L'ensemble des espèces chimiques présentes semblent se fusionner totalement à partir de la température $T=19\text{ °C}$ qu'on identifie comme la température de fusion. Lors du processus de refroidissement le pic obtenu correspond au phénomène de cristallisation de notre produit qui commence à $T=18\text{ °C}$ et atteint son maximum à $15,15\text{ °C}$ et fini à $T=13,1\text{ °C}$ (courbe rouge). Sasaki (Sasaki 2007) a expliqué que la différence observée entre les températures de transition thermique et structurale est due à la relaxation par fusion de l'organisation des chaînes alkyles, ce qui crée un large pic endothermique visible sur la courbe de chauffage (noire). En effet, l'enthalpie endothermique mesurée entre 11 et 15 °C peut s'expliquer par la fusion du liquide métastable (LM) et à 19 °C la fusion totale des cristaux.

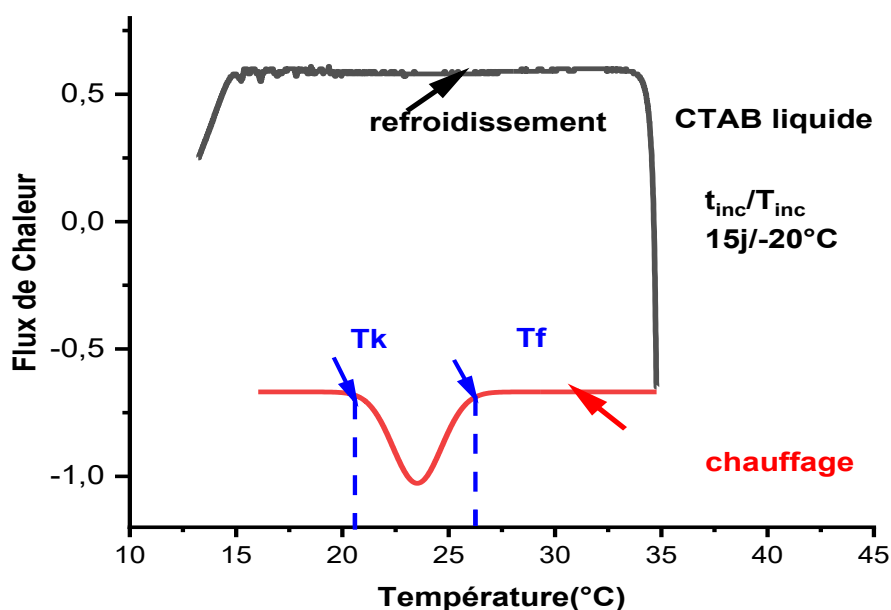


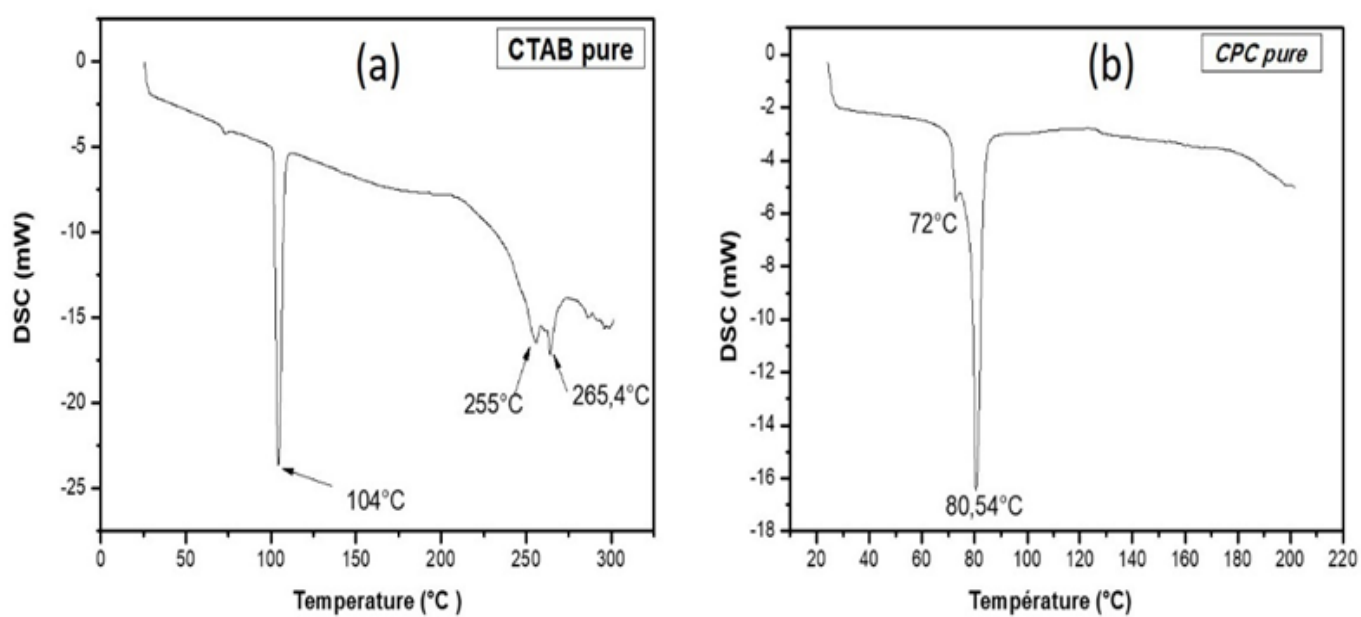
Figure III.A.16: Courbe DSC endothermique et exothermique pour la solution aqueuse de CTAB (0.1M).

En ce qui concerne le CTAB, le thermogramme DSC illustré sur la figure (III.A.16) a été obtenu à partir d'un balayage différentiel sur un domaine de température allant de 12 °C à 35 °C en phase de chauffage et de 35 °C à 10 °C en phase de refroidissement sur une solution

aqueuse de CTAB (0,1M). Sur l'enthalpogramme, un large et symétrique pic endothermique courbe (rouge) de chauffage situé entre 20,5°C et 25°C est observé en phase de chauffage. Le début de la fusion commence à $T = 20.5\text{ °C}$ ce qui correspond à la température de Krafft T_K de notre système. L'ensemble des espèces chimiques présentes semblent se fusionner totalement à partir de la température $T = 25.5\text{ °C}$ qu'on identifie comme la température de fusion T_f . Lors du refroidissement un pic est obtenu avec un maximum à $T = 15.5\text{ °C}$. Ceci est en accord avec les résultats d'hystérésis trouvés par conductimétrie lors du refroidissement pour les deux surfactants (CPC et CTAB).

b. A l'état solide

Les résultats obtenus par analyse DSC montre les variations du flux de chaleur pour les deux surfactants CTAB et le CPC à l'état solide figures (III.A.17. a) et (III.A.17.b). Pour le CPC nous obtenons un pic endothermique intense à une température $T = 80.5\text{ °C}$ accompagné d'un épaulement à une température $T = 72.5\text{ °C}$ correspondant à deux processus de fusion. Ceci indique peut-être que cette molécule se compose de deux types de cristaux. Pour le CTAB, le pic de fusion apparaît à $T = 104.4\text{ °C}$ et un autre groupement de pic se trouve à plus de 250 °C et correspond au phénomène de détérioration du CTAB sous l'effet de la température. Pour cette étude les thermogrammes obtenus pour les composants purs, CTAB et le CPC sont en accord avec celle (Sui et al. 2005);(Botto et al. 2017).



Figures III A.17 : Courbes DSC du (a) CTAB et (b) CPC à l'état solide

III.A.1.2.5. Étude par Viscosimétrie

III.A.1.2.5.1. Effet de concentration

Nous avons réalisé des expériences de viscosité pour les solutions de CPC et de CTAB en fonction des concentrations à différentes températures. Les figures (III.A.18) représentent les courbes de la viscosité en fonction de la concentration en tensioactif, CPC et CTAB qui ont été obtenues pour une série de températures dans les régions pré et post micellaires. Chaque tracé montre le point de rupture unique qui correspond à la concentration micellaire critique (cmc) (début de la micellisation). Il est observé que l'augmentation de la viscosité avec l'augmentation de la concentration peut être due à l'augmentation des forces de cohésion et d'adhérence tandis que la diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température peut être attribuée à l'augmentation de l'énergie cinétique de divers constituants en solution ce qui pourrait affaiblir les interactions intermoléculaires (Saikia Jadab, Saikia, and Saikia 2020). Par soucis de clarté, un tracé représentatif de la viscosité en fonction de la concentration de deux surfactant CPC et CTAB à 306 K (33°C) est illustré sur la figure (III.A.19).

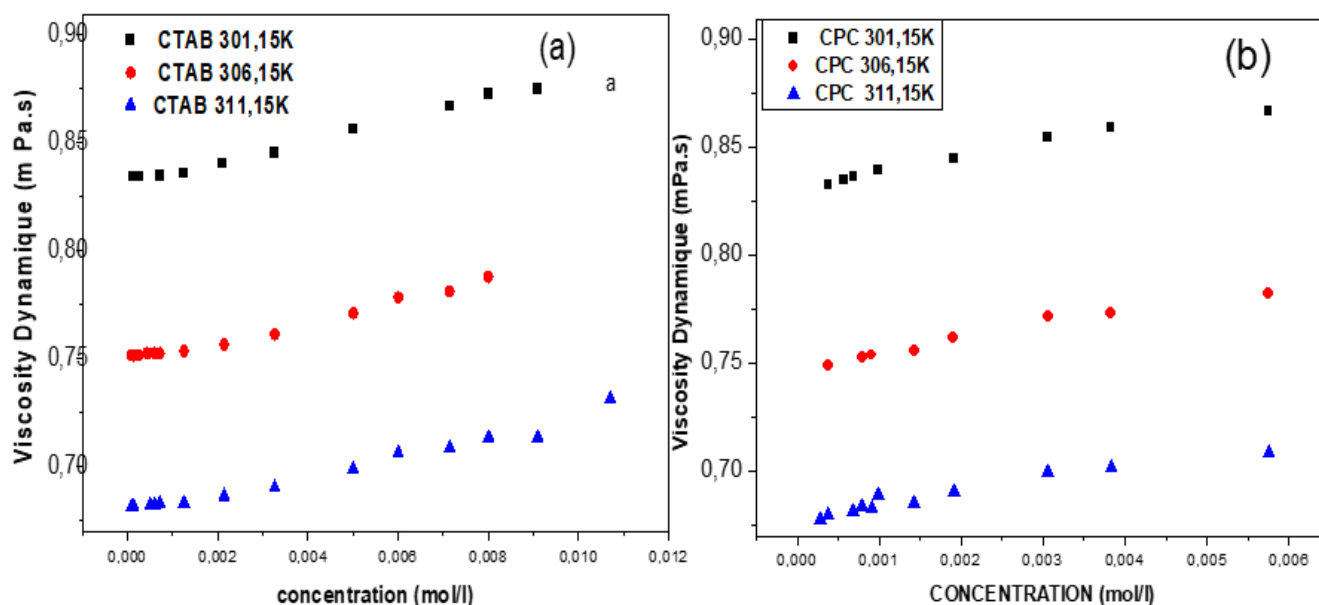


Figure III.A.18: Variation de la viscosité des solutions aqueuses (a) CTAB) ; (b) CPC en fonction des concentrations à différentes températures.

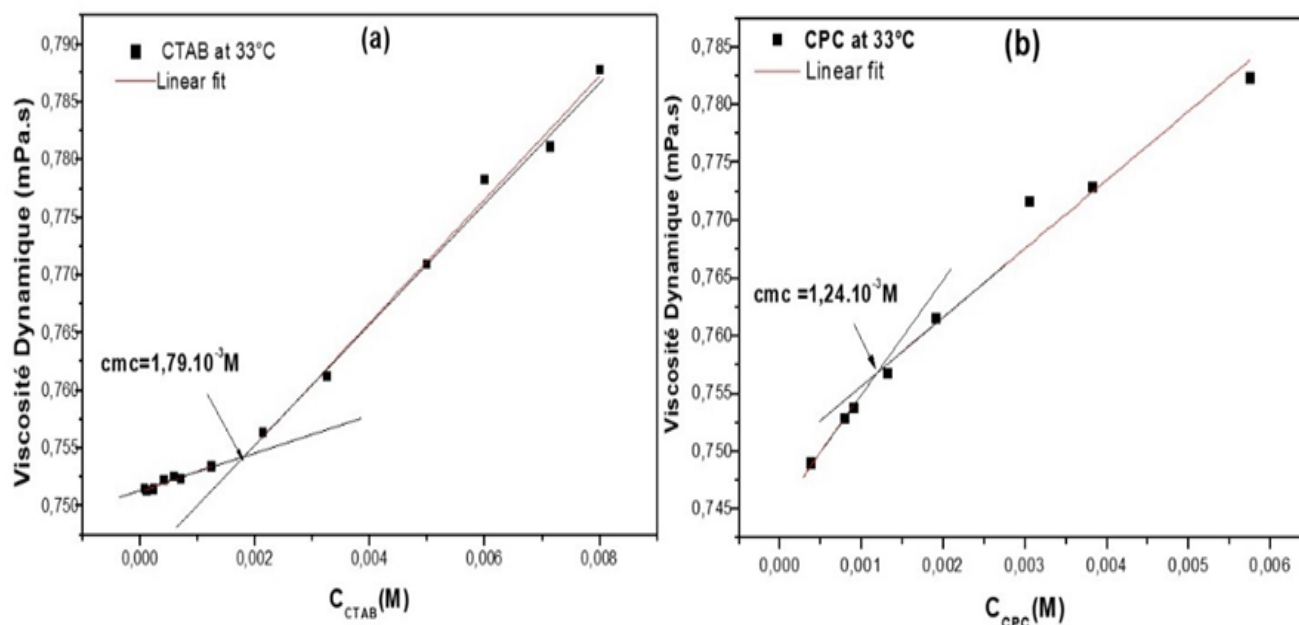


Figure III.A.19 : Variation de la viscosité des solutions aqueuses de (a) CTAB); (b) CPC en fonction des concentration à $T = 33^{\circ}C$.

Les figures (III.A.19) montrent que le changement de viscosité est presque linéaire au-dessus de la cmc pour les deux surfactants étudiés. L'augmentation de la valeur de la viscosité avec l'augmentation de la concentration s'explique par le développement de fortes forces de friction (FF) ou de contraintes de cisaillement entre le soluté et le système de solvant. Comme a été expliqué selon la littérature (Sachin et al. 2021) pour le SDS et DTAB.

Une diminution de la pente dans la région pré-micellaire est observé dans la courbe (III.A.19.b) pour le CPC par rapport à la courbe (III.A.19.a) du CTAB. Cet effet est probablement lié à la relaxation de l'eau structurée engagée dans la solvation de la chaîne hydrocarbonée, de la tête polaire et du contre-ion. Ainsi, il peut être lié à la densité car il a été montré selon la littérature (Morini et al. 1998); (Del Castillo et al. 2000) que les densités des surfactants cationiques avec un contre ion chlorure ou hydroxyde diminue avec l'augmentation des concentrations contrairement aux surfactants cationiques de contre ion bromure qui est plus hydrophobe et plus lourd, comme contre-ion ou leurs densités augmentent avec la concentration sur l'ensemble des plages étudiées. C'est pour cela que la pente augmente dans le cas du CTAB.

Tableau III.A.4: $10^3 \text{cmc mol.l}^{-1}$ des solution aqueuses de chlorure de Cétylepéridinium (CPC) et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) à différentes Températures par la méthode viscosimétrie

CTAB	
T/K	$10^3 \text{cmc mol l}^{-1}$
301.15	1,24
306.15	1,79
311.15	1,76
CPC	
301.15	1,06
306.15	1,24
311.15	1,36

Sur le Tableau III.A.4, les valeurs de la concentration micellaire critique (cmc) pour le CTAB et le CPC sont légèrement différentes des valeurs de cmc déduites de la mesure par tensiométrie et conductimétrie. Néanmoins, ces différences sont principalement dues à la nature de la technique de détection.

III.A.1.2.5.2. Effet de la température

La figure (III.A.20) montre la variation de la viscosité de CPC et de CTAB pour différentes concentrations en fonction de la température. Nous avons appliqué la même méthode décrite par conductimétrie pour déterminer la température de Krafft, où le tensioactif solide hydraté est complètement dissous dans l'eau, à partir du point où un changement brusque notable de la pente est constaté comme le montre la figure (III.A.21) c.à.d. les trois portions [A-B]; [B-C]; [C-D], qui caractérisent les bilans de dissolution-micellisation- fusion des espèces en solution à différentes températures de deux tensioactifs cationiques CPC et CTAB pour concentration $C > \text{cmc}$.

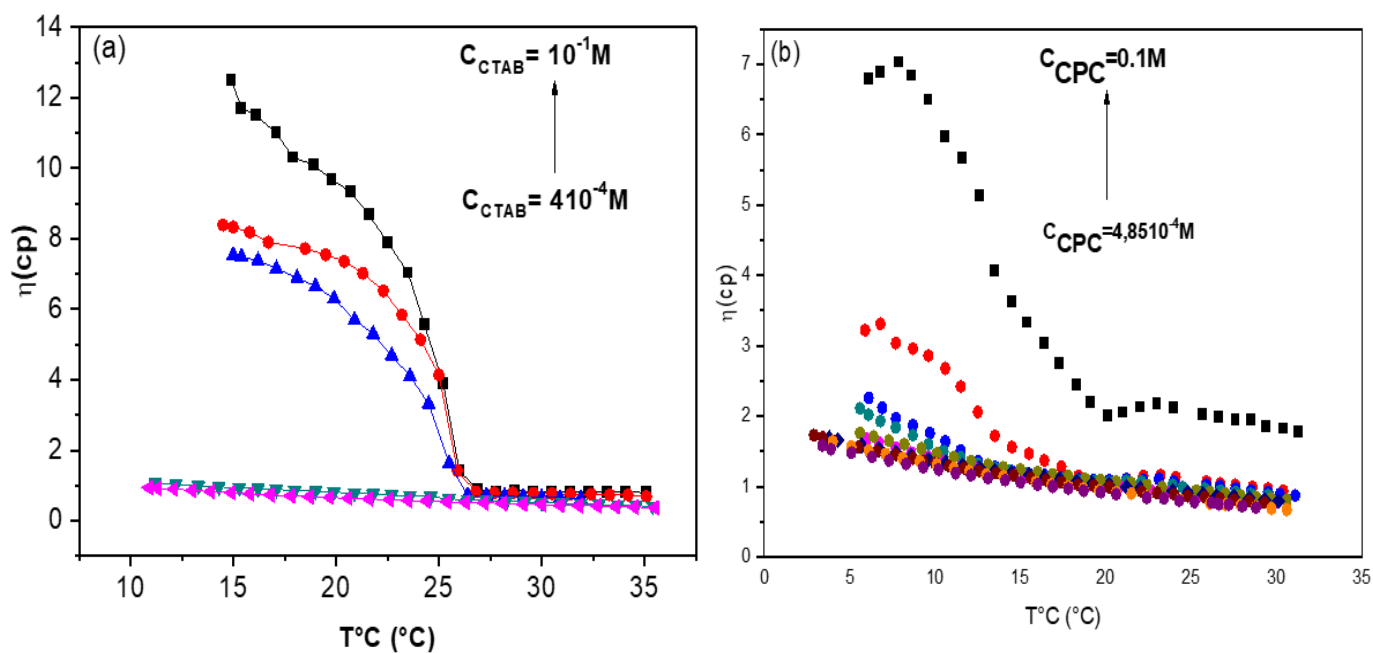


Figure III.A.20: viscosité en fonction de la Température pour différentes concentrations de tensioactif
(a) CTAB et (b) CPC dans une solution aqueuse

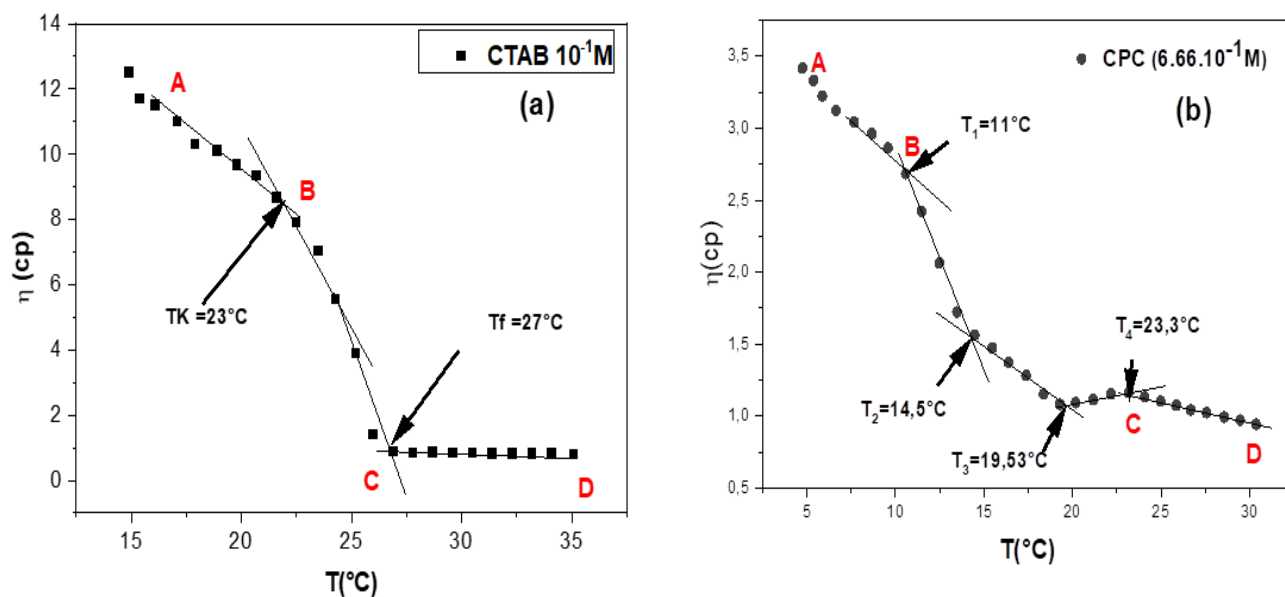


Figure III.A.21: viscosité en fonction de la Température (a) CTAB et (b) CPC des solutions aqueuses
pour des concentrations $10^{-1} M$ et $6.66 \cdot 10^{-2} M$ respectivement

Après avoir tracé toutes ces courbes de viscosité de CPC en fonction de températures à différentes concentrations figure (III.A.20). Il est possible de les classer en deux catégories.

La viscosité de la catégorie 1 (cat 1) pour **C<cmc** semble invariable si nous considérons les fluctuations observées liées aux incertitudes expérimentales. Pour la catégorie 2 (cat 2) pour **C>cmc** plusieurs points sont remarquables comme le montre les figures (III.A.20.b) et (III.A.21.b). Pour les expliquer, il nous semble important de les lier aux variations observées dans les courbes de conductivité thermiques visibles sur la figure (III.A.8.b) discutée préalablement dans la section **III.A.1.2.3.1**. A partir des deux techniques, quand la concentration en CPC dépasse la concentration micellaire, plusieurs transitions de phases ont lieu entre la température de Krafft et la température de fusion. Le tableau (III.A.5) regroupe les différentes valeurs de la température de Krafft et de la température de fusion trouvées à partir des différentes courbes thermiques de viscosité pour CTAB et CPC.

Tableau III.A.5: Valeurs en (°C) des températures aux points critiques sur les figures III.A.21

CPC (66,6 mM)		
T _K (°C)	Domaine de transition (°C) B.....C	T _f
11	11.....19,5	23,3
CTAB (100mM)		
23	Aucune transition	27

III.A.1.2.6. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Le chlorure de cétylpéridinium (CPC) dont la structure chimique est visible sur la figure (II.1) dans le chapitre II, porte un groupement aromatique constitué d'un ion pyridine chargé positivement et une queue hexadécane est donc visible dans le domaine d'absorption UV-Visible au-delà de 190 nm. En raison de ces fonctions chimiques dans la structure de CPC figure (II.1), ce dernier présente un spectre d'absorption caractéristique dans le domaine de l'Ultra-violet comme le montre la figure (III.A.22). Ce spectre comprend trois bandes aux environs de 195, 226 nm et 260 nm pour une concentration de ($4 \cdot 10^{-4}$ M). Ces bandes sont caractéristiques des transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ au sein des liaisons insaturées de type C=C

du cycle aromatique associées aux doublets non liants d'atome d'azote. Au-delà de 275nm aucun signal n'est détecté.

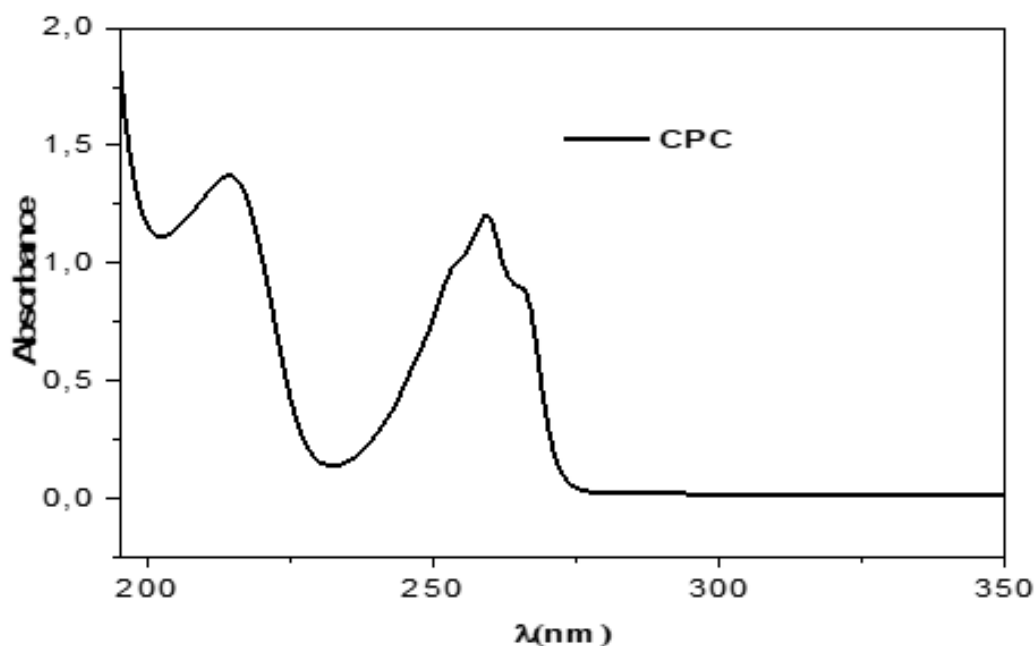


Figure III.A.22: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour CPC à $C = 4.10^{-4}M$

III.A.1.2.6.1. Effet de concentration

Des analyses spectroscopiques UV-Vis ont été réalisées sur les échantillons afin d'explorer le comportement de l'agent tensioactif. La figure (III.A.23.a) illustre les spectres UV-visibles de la solution aqueuse de CPC en fonction de la concentration (2.2510^{-5} - $10^{-2}M$) à une température de 33°C. Les maxima d'absorption de cette solution ont été observés à 226 nm et 260 nm, respectivement. Les pics caractéristiques semblent perdre leur structure fine avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que la limite d'applicabilité de la loi de Beer-Lambert est atteinte. En d'autres termes, les interactions intermoléculaires sont significatives, ou un phénomène d'association intermoléculaire tel que la micellisation pourrait se produire. Pour évaluer l'application de la loi de Beer-Lambert et ses limites, la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration a été tracée pour la longueur d'onde ($\lambda_{\max} = 259$ nm), comme le montre le graphique de la figure (III.A.23.b). On y observe que l'absorbance varie de manière linéaire avec la concentration pour ($\lambda_{\max} = 259$ nm), ce qui indique que, dans la plage de concentration étudiée, les solutions sont suffisamment diluées pour que les interactions soluté-soluté soient négligeables.

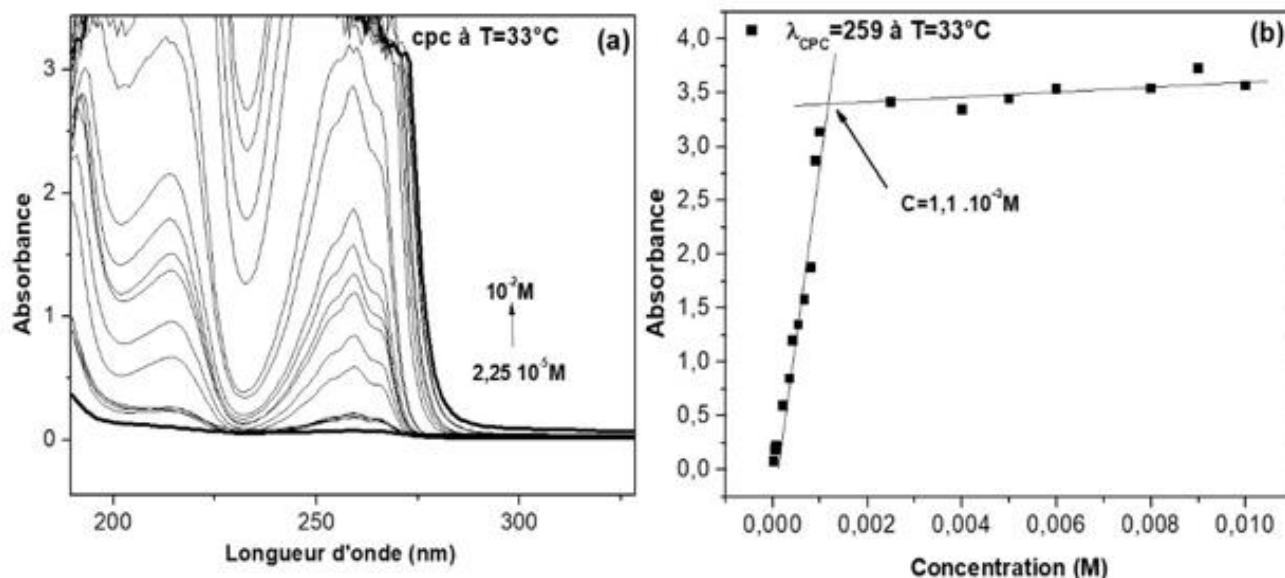


Figure III.A.23: spectres d'absorption (a) du mélange binaire (CPC /eau) et (b) valeurs d'absorption en fonction de la concentration à $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$ pour diverses solutions micellaires à $T = 33^{\circ}C$

Dans cette courbe les points sont alignés selon deux droites qui se coupent ont un point ($C = \text{cmc}$). Ceci correspond à l'existence de deux états moléculaires l'un est monomérique pour ($C \leq \text{cmc}$) et l'autre agrégé sous forme micellaire pour ($C \geq \text{cmc}$). La valeur de la cmc trouvée est comparable à celle trouvée dans la littérature par la même méthode (Abezgaux et al. 2010) (Mukherjee et al. 2009) .

III.A.1.2.6.2. Effet de la température de la solution aqueuse de CPC

Les variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde mesurées à des concentrations constantes supérieures et inférieures à la cmc à différentes températures allant de ($5 \text{ à } 37^{\circ}C$) en CPC sont illustrées sur les figures (III.A.24).

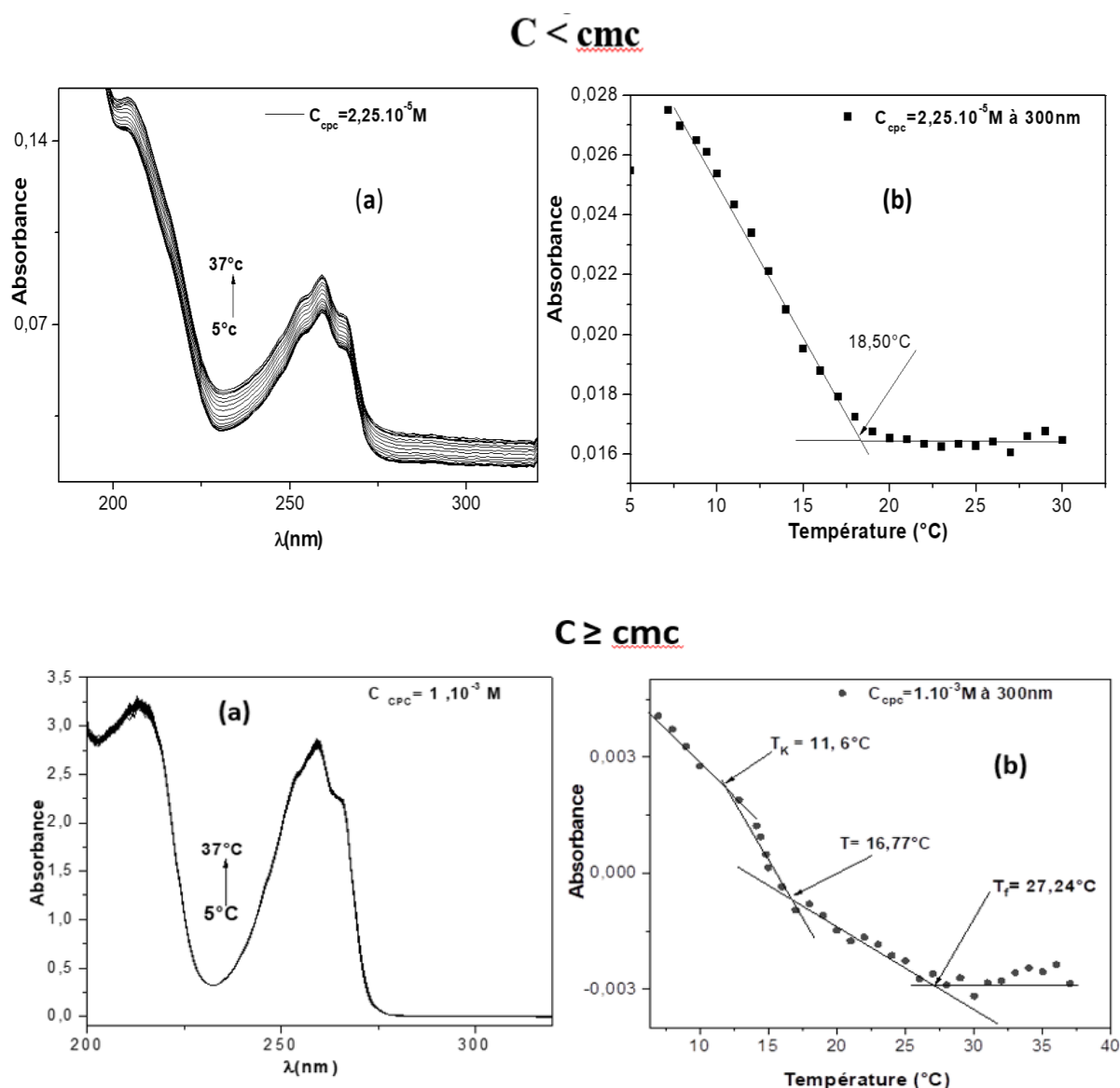


Figure III.A.24: (a) Variation de l'absorbance de la solution CPC pour $C=2,5.10^{-5}M$ ($C < cmc$) et $C=10^{-3}M$ ($C \geq cmc$), en fonction de la longueur d'onde à différentes température (5 – 37°C) ; (b) variation de l'absorbance de CPC pour les deux concentrations en fonction de la température à une longueur d'onde ($\lambda=300nm$).

Les courbes dans la figure (III.A.24.b) montrent la variation de l'absorbance de la solution CPC à différentes concentrations en fonction de la température pour la longueur d'onde ($\lambda=300nm$). Pour la concentration $C=2,5.10^{-5}M$ ($C < cmc$), l'allure obtenue présente une seule déviation indiquant probablement la température de fusion de la phase cristalline. Ce résultat, montre la présence d'une seule espèce sûrement le CPC à l'état monomérique. Par contre, pour

la concentration $C = 10^{-3} \text{M}$ ($C \geq \text{cmc}$), la figure semble contenir des sauts attribuables aux espèces métastables déjà mentionnées dans l'analyse des mesures précédentes. L'allure présente une valeur aux environs de $11,6^\circ\text{C}$, qui indique la température de Krafft (début de formation micellaire). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par les techniques déjà mentionnées dans les sections antérieures.

III.A.2. Cholestérol

III.A.2.1. Etude du cholestérol par spectrophotométrie d'absorption UV-visible

En raison de l'absence de fonctions chimiques actives dans le domaine UV-visible au sein de la structure chimique du cholestérol sur la figure (II.1) du chapitre II, nous procédons à son interaction avec divers réactifs provenant d'un RT (Réactif de travail). Cette démarche vise à induire une réaction enzymatique, entraînant la formation d'une fonction chimique active dans le spectre visible, se manifestant par une coloration rose, détectable par spectrométrie UV-visible, comme l'illustrent la figure ci-dessous.

III.A.2.1.1. Préparation des systèmes binaires (cholestérol + eau)

La préparation des échantillons des systèmes binaires (cholestérol + eau) s'effectue selon le protocole expérimental présenté dans le schéma de la figure (III.A.25). La concentration de la molécule de cholestérol est choisie de telle sorte que la courbe de variation de l'absorbance en fonction de la concentration obéisse à la loi de Beer-Lambert. Après avoir mélangé le cholestérol avec le réactif de travail (2 ml de RT et 20 μl de cholestérol à différentes concentrations) voir annexe, les solutions prennent une couleur allant du rose clair au rose foncé, en fonction des concentrations préparées par sonication, comme l'illustre la figure ci-dessous. Les échantillons sont ensuite placés dans des cuves en quartz ayant un chemin optique de 1 cm. La mesure de l'absorbance du solvant a été considérée comme référence (blanc).

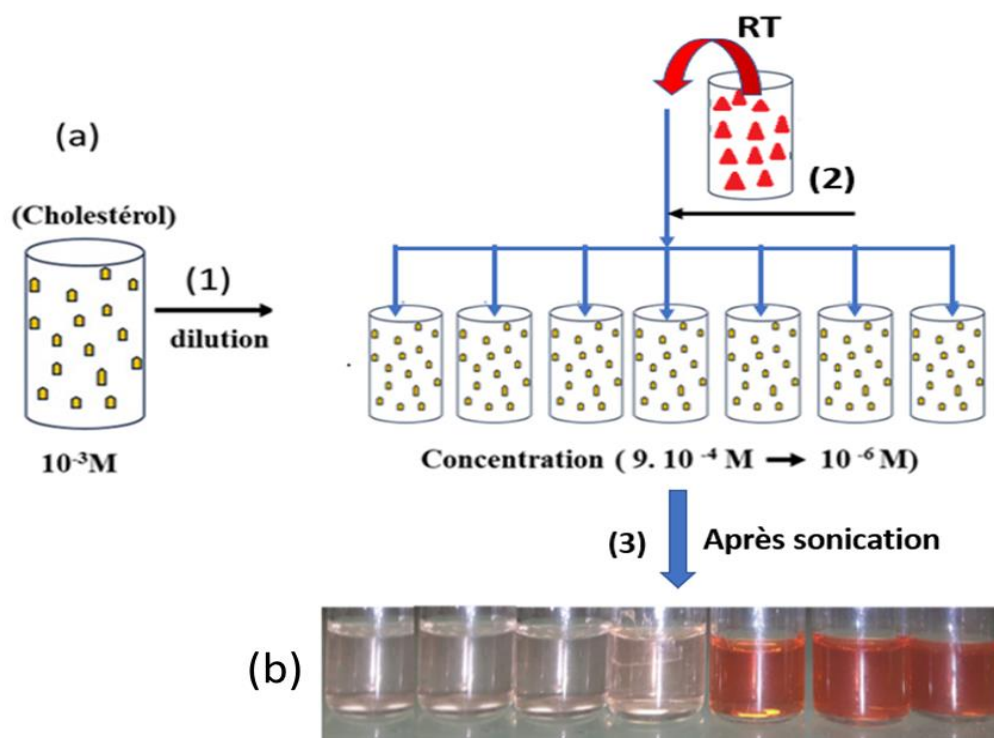


Figure III.A.25: (a) Procédé de préparation des solutions de cholestérol à analyser par spectrophotomètre UV-Vis. (b) Images montrant l'aspect visuel des mélanges binaire Chol/eau préparés par sonication.

III.A.2.1.2. Effet de concentration

Pour les systèmes binaires (cholestérol/eau), les spectres UV-Vis des solutions aqueuses de cholestérol sont enregistrés dans une plage de concentrations allant de 10^{-3} M à 10^{-6} M , comme illustré dans la figure (III.A.26), qui montre la variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour différentes concentrations de cholestérol à une température de 25°C . Il est important de rappeler que le principe de détection et de quantification du cholestérol repose sur une réaction enzymatique dont les produits peuvent être détectés par spectroscopie UV-Visible. Sur la courbe de type Beer-Lambert présentée dans la figure (III.A.26.b), une déviation est observée à la concentration de $2,8 \times 10^{-5}\text{ M}$, ce qui indique la solubilité du cholestérol dans l'eau. Cette valeur est en accord avec celles rapportées dans la littérature par (Haberland and Reynolds 1973), (Castanho, Brown, and Prieto 1992), qui ont démontré que le cholestérol présente une solubilité maximale dans les solutions aqueuses ($4,7\text{ }\mu\text{M}$). De plus, (Artykulnyi et al. 2023) ont révélé que la concentration critique en micelles d'un tensioactif à base de cholestérol était de $3\text{ }\mu\text{M}$ dans l'eau, mesurée par fluorescence de l'ANS (sonde fluorescente extrinsèque acide 8-anilino-1-naphtalènesulfonique) naphtalènesulfonique).

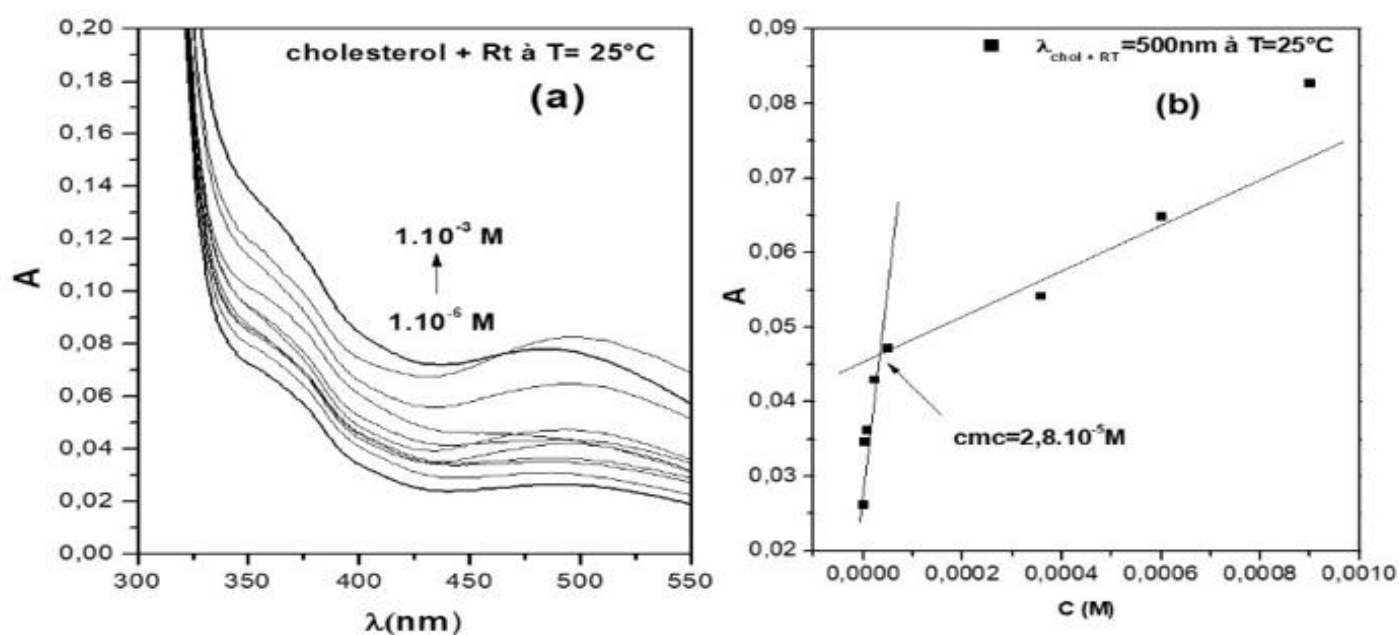


Figure III.A.26: Spectres d'absorption (a) de cholestérol+ RT en fonction de la longueur d'onde et (b) valeurs d'absorption en fonction de la concentration à $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ à T= 25°C

III.A.3. Cyclodextrine

III. A.3.1. Etude de la β -CD par DLS

Dans cette partie, nous avons initialement réalisé des mesures de la distribution de taille en fonction de l'intensité sur la β -cyclodextrine (β -CD) à température ambiante (environ 25 °C). Après avoir déterminé les conditions optimales, des mesures similaires seront effectuées en présence de cholestérol dans le chapitre suivant.

III. A.3.1.1. Préparation du systèmes binaires (cyclodextrine+ eau)

Les mesures ont été effectuées sur des solutions fraîchement préparées avec de l'eau déminéralisée, à température ambiante (environ 25°C). L'homogénéité des solutions mères a été garantie par une sonication durant trois heures dans un bain ultrasonique à 298 K comme illustré sur la figure suivante.

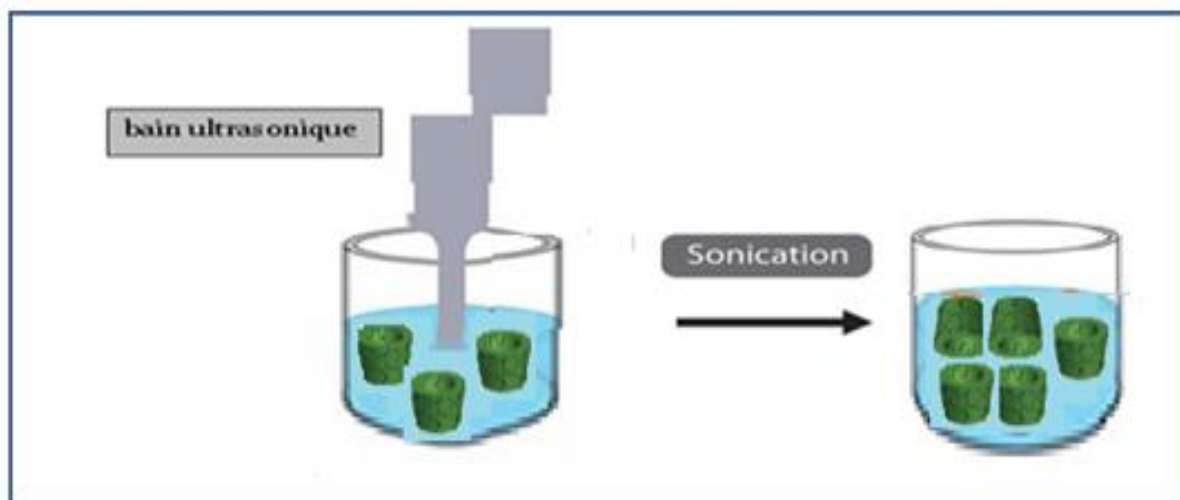


Figure III.A.27: Procédé de préparation des solutions de cyclodextrine par sonication à analyser par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

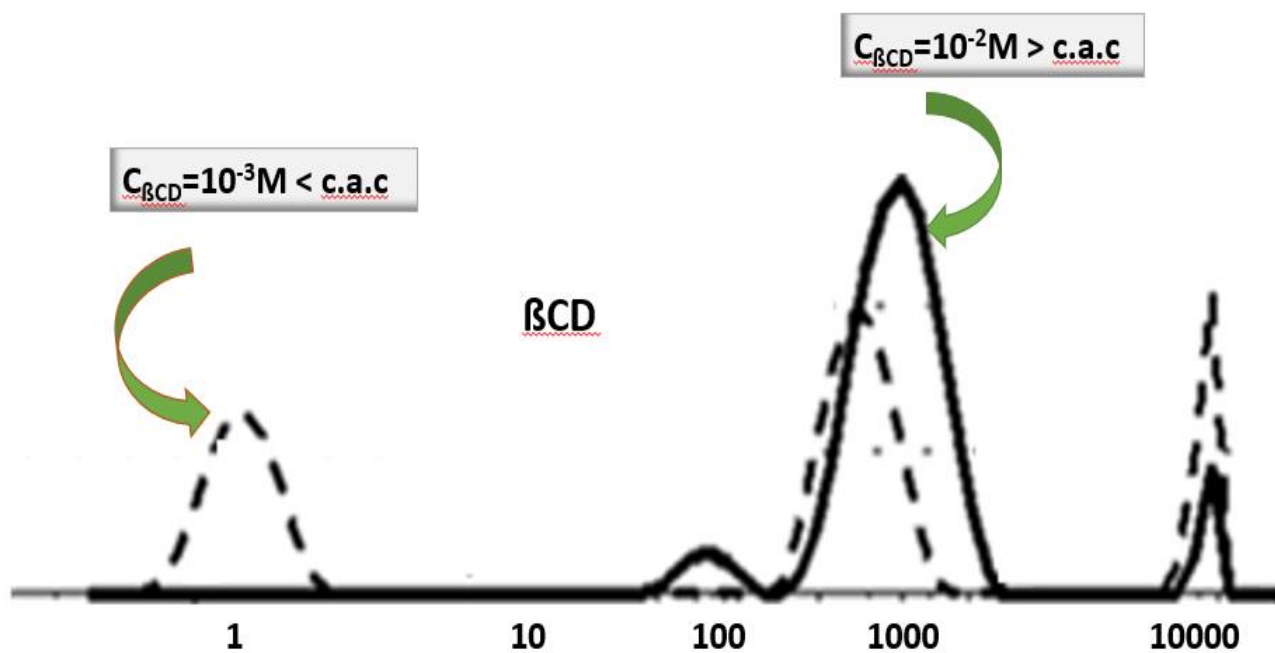


Figure III.A.28: Distribution de taille pour une concentration en β -CD ($C_{\beta\text{CD}}=10^{-2}\text{M} > \text{c.a.c}$ (-)) et une concentration $C_{\beta\text{CD}}=10^{-3}\text{M} < \text{c.a.c}$ (--) à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La figure III.A.28 illustre la courbe obtenue par DLS pour deux solutions de β -CD (10^{-3} et 10^{-2} M). En effet, la comparaison des résultats révèle que l'échantillon à la concentration de 10^{-3} M met en évidence des particules de petite taille, centrées autour de 1nm de diamètre, ce qui correspond à la taille d'une molécule de CD (De Sousa et al. 2012) (He et al. 2008). En revanche, l'échantillon à la concentration de 10^{-2} M présente une distribution globale caractérisée par la coexistence de deux populations de tailles de particules distinctes. L'une d'elles est similaire à celle de l'échantillon précédent, correspondant à une distribution de particules très larges, ≥ 400 nm, pouvant être attribuée au phénomène de solvation (De Sousa et al. 2012) (Messner et al. 2010). L'autre distribution de taille est centrée autour de 100 nm de diamètre, ce qui est directement lié à la formation d'agrégats de β -CD (Bonini et al. 2006).

PARTIE -B-

Systèmes micellaires

Études des propriétés thermodynamiques et

Diagrammes de phases

III.B.1. Solubilité (Concentrations à l'équilibre de dissolution)

Afin d'établir le diagramme de phases de CPC dans l'eau, la courbe de solubilité thermique doit être établie aussi bien en régime pré-micellaire que micellaire. A cet effet, selon Moroi et al (Moroi et al., 1984) deux contributions gèrent la variation de la solubilité totale avec la température, la première, $C_{1,t}$, résulte de la dissolution moléculaire du tensioactif sous forme de monomères, tandis que la seconde, $C_{2,t}$, représente la dissolution du tensioactif sous forme micellaire. Ainsi, la solubilité totale s'écrit :

$$C_{(T)} = C_{1,t} + C_{2,t}$$

$C_{(T)}$: représentant la solubilité totale à T donnée.

$C_{1,t}$: dissolution simple sous forme de monomère ($C < cmc$)

$C_{2,t}$: dissolution sous forme micellaire ($C > cmc$)

Pour les tensioactifs ioniques, la variation de la conductivité thermique constitue une bonne technique pour suivre la solubilité du tensioactif dans l'eau. En effet, la méthodologie proposée par Gaboriaud (R. Gaboriaud 1984) pour l'extraction de la courbe de solubilité à partir des courbes de variation de conductivité a été adoptée. Cette méthodologie qui a été confirmée par Fergoug (Fergoug, Bendedouch, and Aicart 2004) et Zelmato (Zelmato et al. 2019) montre que l'analyse des données expérimentales de la conductivité à différentes concentrations, tant dans le domaine pré-micellaire que post-micellaire, en fonction de la température, permet de décrire de manière précise les équilibres de solubilité et de micellisation des monomères et des micelles dans la solution aqueuse.

III.B.1.1. Solubilité C_T (Concentrations à l'équilibre de dissolution pour $C > cmc$)

De la figure (III.A.9) qui montre l'évolution de la conductivité spécifique, ΔK , en fonction de la température pour différentes concentrations de l'agent tensioactif (a) CTAB et (b) CPC dans une solution aqueuse, nous avons identifié pour chaque surfactant la température de Krafft et la température de fusion T_f . Étant donnée la définition de T_f , il s'en suit que pour les concentrations supérieures à la cmc, les concentrations à l'équilibre de dissolution (solubilité) pour les différentes températures correspondant à ces points sont simplement égales aux concentrations des courbes respectives de la figure (III.A.9). En d'autres termes, ces concentrations sont égales à la solubilité à la température T_f correspondante. Le tableau III.B.1

regroupe les valeurs de la solubilité totale en fonction de la température pour les tensioactifs CPC et CTAB pour $C > cmc$.

Tableau III.B.1: Variation thermique de la solubilité des agents de surface aqueux CTAB et CPC pour $C > cmc$.

CTAB									
C_T (mM)	250	100	50	10	1.5				
T_f (°C)	33	30	28	27	26				
CPC									
C_T (mM)	100	66.6	44.4	29.6	19.7	9.85	6.56	4.37	
T_f (°C)	24.7	24.6	23.7	23.2	23	21.7	21	20.7	

III.B.1.2. Solubilité C_T (Concentrations à l'équilibre de dissolution pour $C < cmc$)

La conductivité thermique pour une concentration donnée inférieure à la cmc présente une variation linéaire comme le montre la figure (III.B.1.a) et la figure (III.B.1.b) pour les surfactants CTAB et CPC respectivement. Afin d'estimer la solubilité en dessous de la cmc , les conductivités correspondantes à la partie en dessous de T_f comme illustré à la figure (III.B.1) pour les deux surfactants CPC et CTAB sont alors comparées à un tracé modèle de la variation de la conductivité en fonction de la concentration dans la région $C < cmc$ à la température correspondante sur les figures (III.A.7.a) et (III.A.7.b) pour les deux surfactants respectivement.

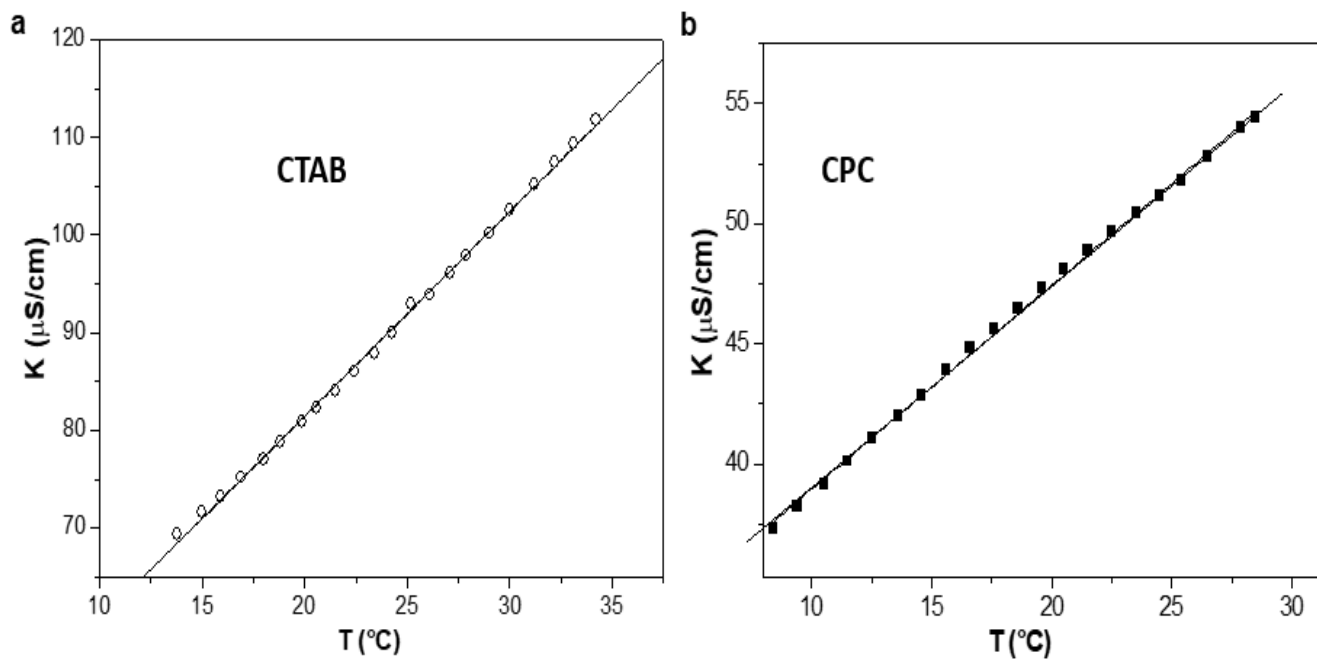


Figure III.B.1: La conductivité thermique pour $C < \text{cmc}$; (a) CTAB à 0,74 mM et (b) CPC à 0,485 mM.

Ainsi on obtient une correspondance entre la solubilité et la température. Pour chaque surfactant, les résultats mesurés conduisent aux équations suivantes pour la solubilité $C_{1,t}$:

$$\left. \begin{aligned} \text{Log}[C_{1,t}]_{\text{CPC}} &= 0.013T - 3.56 \dots\dots\dots (\text{CPC}) \\ \text{Log}[C_{1,t}]_{\text{CTAB}} &= 0,00654T - 3,5 \dots\dots\dots (\text{CTAB}) \end{aligned} \right\}$$

Avec $C_{1,t}$ exprimée en mM et T en $^{\circ}\text{C}$.

Les résultats concernant la solubilité pour $C < \text{cmc}$ et $C > \text{cmc}$ sont regroupés sur la figure (III.B.2). Pour décrire la variation de la solubilité totale en fonction de la température, on admet que celle-ci provient de deux contributions déjà citées. La première, la concentration $C_{1,t}$, résultant de la dissolution simple sous forme de monomères ($C < \text{cmc}$). La deuxième, $C_{2,t}$ présentant la dissolution sous forme micellaire ($C > \text{cmc}$) est obtenue par différence entre les valeurs de la solubilité indiquées sur le tableau III.B.1 et les valeurs de $C_{1,t}$ correspondantes déduites de l'équation ci-dessus. On déduit que la deuxième contribution $C_{2,t}$ est donnée par l'équation suivante :

$$\left. \begin{aligned} \text{Log}[C_{2,t}]_{\text{CPC}} &= 0.32 T - 9.08 \quad \text{.....CPC)} \\ \text{Log}[C_{2,t}]_{\text{CTAB}} &= 0.3127 T - 10.304 \quad \text{.....(CTAB)} \end{aligned} \right\}$$

Ainsi, la solubilité totale peut être décrite par les expressions empiriques suivantes :

$$\left. \begin{aligned} C_{T,\text{CPC}} &= C_{1,t} + C_{2,t} = 10^{[0.013T-3.56]} + 10^{[0.32T-9.08]} \quad \text{.....(CPC)} \\ C_{T,\text{CTAB}} &= C_{1,t} + C_{2,t} = 10^{[0.00654T-3.5]} + 10^{[0.3127T-10.304]} \quad \text{.....(CTAB)} \end{aligned} \right\}$$

L'ensemble des résultats concernant la solubilité pour tout le domaine des concentrations ($C < \text{cmc}$ et $C > \text{cmc}$) est regroupé sur la figure (III.B.2), ainsi que les courbes d'ajustement des données relatives aux expressions ($C_{1,t}$), ($C_{2,t}$) et (C_T) qui expriment les corrélations entre la solubilité totale et les solubilités partielles (monomérique et micellaire) avec la température.

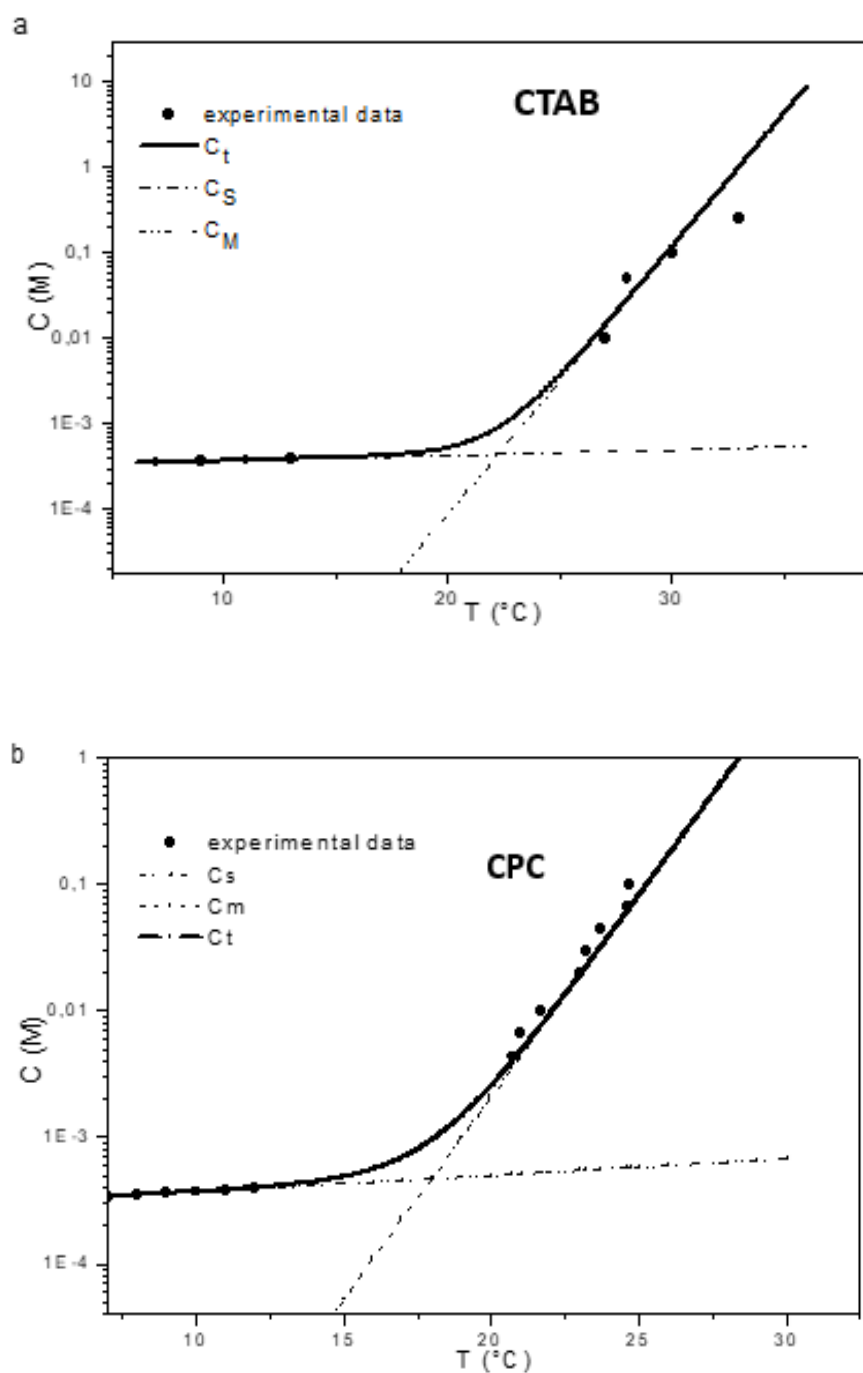


Figure III.B.2: Variation thermique des solubilités monomérique, micellaire et totale du (a) CTAB (Zelmat, 2021) et du (b) CPC en fonction de la température

Cette figure illustre également le principe d'additivité des solubilités partielles. La courbe correspondante à la variation thermique de la solubilité totale obtenue par cette simulation numérique permet de prévoir la solubilité du système aussi bien agrégé que non agrégé à n'importe quelle température, sous réserve qu'il n'y ait pas de changements du système micellaire (comme une transition structurale). A titre comparatif, la figure (III.B.2.a) présente la courbe de solubilité du CTAB obtenue par (Zelmat,2021).

Ces contributions mettent en évidence les liens entre la solubilité totale et les solubilités partielles (monomérique et micellaire) et la température. Ainsi la courbe de solubilité peut être présentée où T_K est clairement défini comme étant le point d'intersection de la courbe de variation thermique de la cmc avec celle de la solubilité.

En utilisant la courbe de solubilité et les valeurs de la cmc à diverses températures, il est également possible de tracer le diagramme de phase des tensioactifs ioniques.

III.B.2. Diagramme de phases

Les diagrammes de phase partiels CTAB/eau et CPC/eau déduits des mesures de conductivité sont présentés dans la figure (III.B.3) pour des concentrations inférieures à 60 mM (CTAB) et 14 mM (CPC) et pour un domaine de température allant de 0 à 40°C. A partir des mesures de conductivité, il est facile de reconnaître les 4 zones habituelles délimitées par les courbes de solubilité et de cmc ainsi que par la ligne de température de Krafft. Dans la zone (I), les solutions aqueuses moléculaires non saturées séparées par la courbe cmc de la zone (II) qui correspond à une solution aqueuse, macroscopique, homogène, limpide et phase micellaire. Cette dernière zone est en équilibre le long de la courbe de solubilité avec un domaine biphasique où une solution micellaire est en équilibre avec la phase solide cristalline hydratée (zone III). La quatrième zone (IV) est constituée par un système biphasique où la solution moléculaire est en équilibre avec le cristal hydraté (solution saturée). Cette compartimentation n'est compatible qu'avec le modèle d'action de masse comme cela a déjà été montré dans d'autres systèmes de tensioactifs (Fergoug, Bendedouch, and Aicart 2004) ;(Zelmat et al. 2019) (Sasaki 2010) ;(Sasaki 2009) ;(Satake, Matsuki, and Kaneshina 1993).

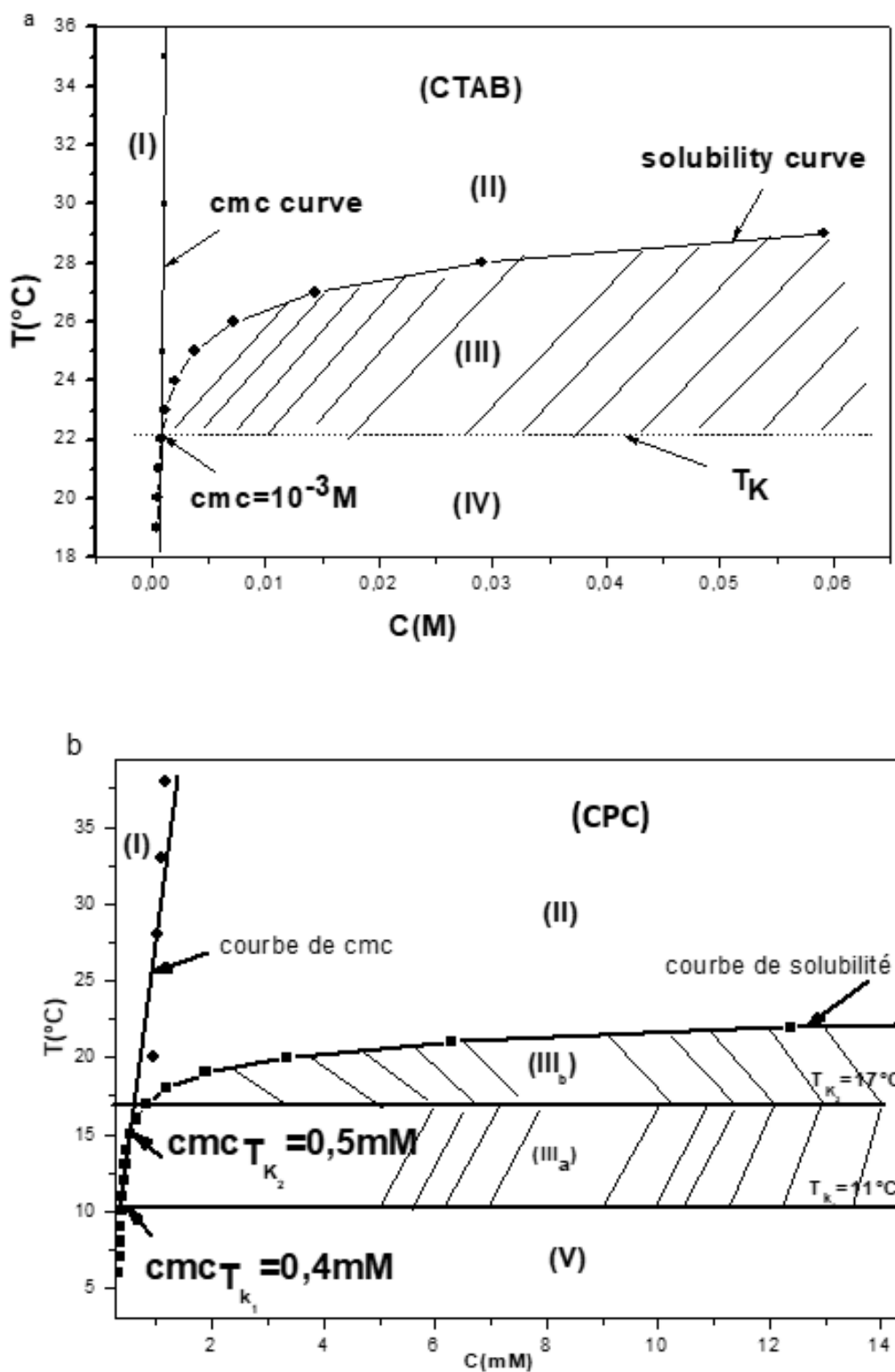


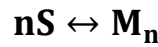
Figure III.B.3: Diagramme de phase partiel des agents de surface (a) CTAB et (b) CPC dans l'eau

Pour l'agent tensioactif CTAB, au point T_k , la solution monomérique de l'agent tensioactif est en équilibre avec les phases micellaire et les phases cristallines hydratées. Toutefois, pour l'agent tensioactif CPC une phase instable peut émerger à la suite de l'effet du temps d'incubation, plusieurs points T_k peuvent être définis et une nouvelle cinquième zone peut être définie. Ce diagramme de phase du CTAB est similaire au diagramme de Matsuki et al. (Matsuki et al. 1996) qui ont utilisé la calorimétrie différentielle pour déduire ces domaines de phase. Alors que pour l'agent tensioactif CPC, Satake et al. (Satake, Matsuki, and Kaneshina 1993) ont montré un diagramme de phase similaire à notre diagramme déduit d'une technique de caractérisation différente.

III.B.3. Nombre d'agrégation

Le nombre d'agrégation (n), également connu sous le nom de nombre de monomères dans l'agrégation, correspond au nombre moyen de monomères qui composent la micelle. Il augmente avec l'hydrophobie du tensioactif.

Un simple équilibre d'association entre les monomères tensioactifs (S) et les micelles (M_n) est considérer :



La méthode privilégiée pour obtenir cette information est la diffusion de neutrons aux petits angles ('SANS', ou Small Angle Neutron Scattering)(Sheu, Chen, and Huang 1987). Lorsque les interactions entre les agrégats et les monomères sont négligeables il est possible de déterminer la constante de micellisation K_m qui s'écrit comme suite :

$$K_m = 1 + \frac{[M_n]}{[S]^n}$$

La concentration équivalente de tensioactif (C_t) utilisée pour les micelles alors devient :

$$C_t - [S] = nK_m [S]^n$$

Le rapport de la concentration équivalente (Moroi et al., 1984) de T à T_k est :

$$C_2(T) = C_2(T_K) \left[\frac{C_1(T)}{C_1(T_K)} \right]^n$$

si la valeur K_m est supposée constante en raison de la variation minimale de la température. En se basant sur les paramètres de solubilité, il est possible de déterminer le nombre d'agrégation des micelles (n), en appliquant l'équation proposée par Moroi et al. (Moroi et al., 1984). Cette équation indique que la solubilité au voisinage de T_K (généralement pour $T_K \leq T \leq T_f$) est dépendante du mode de formation de la micelle, notamment par la valeur de n . A titre illustratif, pour un échantillon soumis dans les conditions de dissolution totale pour le CTAB à $T = T_f = 27^\circ\text{C}$, la valeur obtenue pour n est de 53, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (Pisárčik, Devínsky, and Pupák 2015); (Dubey 2013). En procédant de la même manière pour le CPC à $T = T_f = 24^\circ\text{C}$, la valeur de n obtenue est de 25, ce qui est comparable aux résultats trouvés dans la littérature par la même technique de conductimétrie (Bhat et al. 2007). En comparaison, la valeur relativement faible de n trouvée pour le CPC peut être attribuée aux contraintes stériques existant du groupements pyridine, en raison de leur taille et rigidité significatives par rapport aux groupements amine $-\text{NCH}_2-$ dans le CTAB.

Tableau III.B.2: Valeurs du nombre d'agrégation (expérimentales et littératures) pour le CTAB et le CPC

Nombre d'agrégation (n)			
CTAB	53	66.8 - 77.3 ^a	(fluorescence)
		88 - 139 ^b	(stratification)
		73 ^c	(fluorescence)
CPC	25	25,6 ^{a'}	(conductimétrie)
		98 ^{b'}	(densimétrie)
		45-87 ^b	(stratification)

^a (Pisárčik, Devínsky, and Pupák 2015); ^b (Anachkov et al. 2012); ^c (Dubey 2013)

^{a'} (Bhat et al. 2007); ^{b'} (Mehta, Chaudhary, and Bhasin 2008)

III.B.4. Paramètres thermodynamiques

Les résultats obtenus par conductimétrie permettent de déterminer certains paramètres thermodynamiques liés à la micellisation des deux surfactants à savoir le CTAB et le CPC, en solution aqueuse. Cette évaluation s'effectue selon le modèle d'action de masse et la définition de Phillips (Phillips 1955) concernant la concentration micellaire critique (cmc) pour un

tensioactif ionique. Les paramètres thermodynamiques associés à la formation de micelles dans la gamme de température étudiée ont été déterminés à partir des équations ci-dessous :
La variation d'énergie libre de Gibbs standard par mole d'ion tensioactif est donnée par

$$\Delta G_m^\circ = \left(1 + \frac{m}{n}\right) RT \ln X_{cmc} + \left(\frac{RT}{n}\right) \ln [2n(n+m)]$$

Où m est le nombre moyen des contre-ions liés à la micelle et $\frac{m}{n} = \beta$

avec β : degré d'association et X_{cmc} fraction molaire de la cmc (Chatterjee et al. 2001);(Alam et al. 2019).

L'enthalpie standard de micellisation est définie comme étant la quantité de chaleur produite ou adsorbée lors du processus d'auto association. Elle peut être déterminée à partir de l'enthalpie libre ΔG_{mic}° en utilisant la relation de Gibbs Helmholtz (Roósz, Visy, and Nagypál 2016).

$$\Delta H_{mic}^\circ = \left(\frac{\partial \Delta G_{mic}^\circ / T}{\partial (1/T)} \right)_p$$

Par conséquent, pour évaluer ΔH_{mic}° . Les formes polynomiales de variation de ΔG_{mic}° en fonction de la température ont été utilisées.

$$\Delta G_{mic}^\circ = f(T) = a + bT + cT^2$$

Où a , b , et c sont des constantes polynomiales respectives.

Les valeurs de $(\partial \Delta G_{mic}^\circ / T / \partial 1/T)_p$ ont été obtenues à partir des pentes de l'ajustement polynomial de $\Delta G_{mic}^\circ / T$ en fonction de $1/T$

La variation de l'entropie standard d'aggrégation ΔS_{mic}° peut être déterminée aussi :

$$\Delta G_{mic}^\circ = \Delta H_{mic}^\circ - T \Delta S_{mic}^\circ$$

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenus sont indiquées dans le tableau III.B.3.

Tableau III.B.3: Paramètres thermodynamiques à différentes températures du CTAB et du CPC

CTAB			
Temperature (°C)	ΔG_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
25	-48.89	-27.89	70.8
30	-48.97	-28.51	67.5
35	-49	-28.97	65
CPC			
Temperature (°C)	ΔG_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
28	-44.634	-32.283	41
33	-44.835	-32.801	39
35	-44.913	-33.011	38
38	-45.027	-33.327	37

Il est possible de visualiser l'évolution des trois propriétés énergétiques en fonction de la température, comme le montre la figure (III.B.4). L'analyse indique que l'enthalpie et l'entropie contribuent favorablement à l'agrégation des agents de surface CTAB et CPC.

Les valeurs ΔG_m° étaient négatives pour le CPC et CTAB comme le montre le tableau III.B.3 ce qui signifie que la formation des micelles est un phénomène spontané et sont presque similaires, ce qui suggère que la spontanéité des processus de micellisation est presque proche (Sultana et al. 2020), (Alam et al. 2019). Il est intéressant de noter que la contribution de l'enthalpie augmente avec la température et l'entropie diminue. Ainsi, l'agrégation de l'agent tensioactif devient légèrement plus exothermique avec l'augmentation de la température (valeurs plus négatives ΔH_{mic}°), suggérant que les forces de dispersion de London sont le principal facteur contributif. La contribution du terme entropique augmente à basse température, une caractéristique attribuée à l'effet hydrophobe bien établi, mais sans surpasser le terme enthalpique qui est le principal contributeur aux valeurs ΔG_m° . Un ΔH_{mic}° négatif peut se produire lorsque l'hydratation de la molécule d'eau autour du groupe de tête hydrophile devient plus importante que celle de la structure de l'eau autour des chaînes alkyles hydrophobes des monomères de tensioactifs (Sultana et al. 2020). Il est signalé dans la littérature que les valeurs négatives de ΔH_{mic}° révèlent la présence d'une liaison hydrogène entre les constituants

des amphiphiles (Hoque et al. 2017). On observe donc que le processus de micellisation du CPC et CTAB est contrôlé par l'entropie et l'enthalpie dans la plage de températures étudiée.

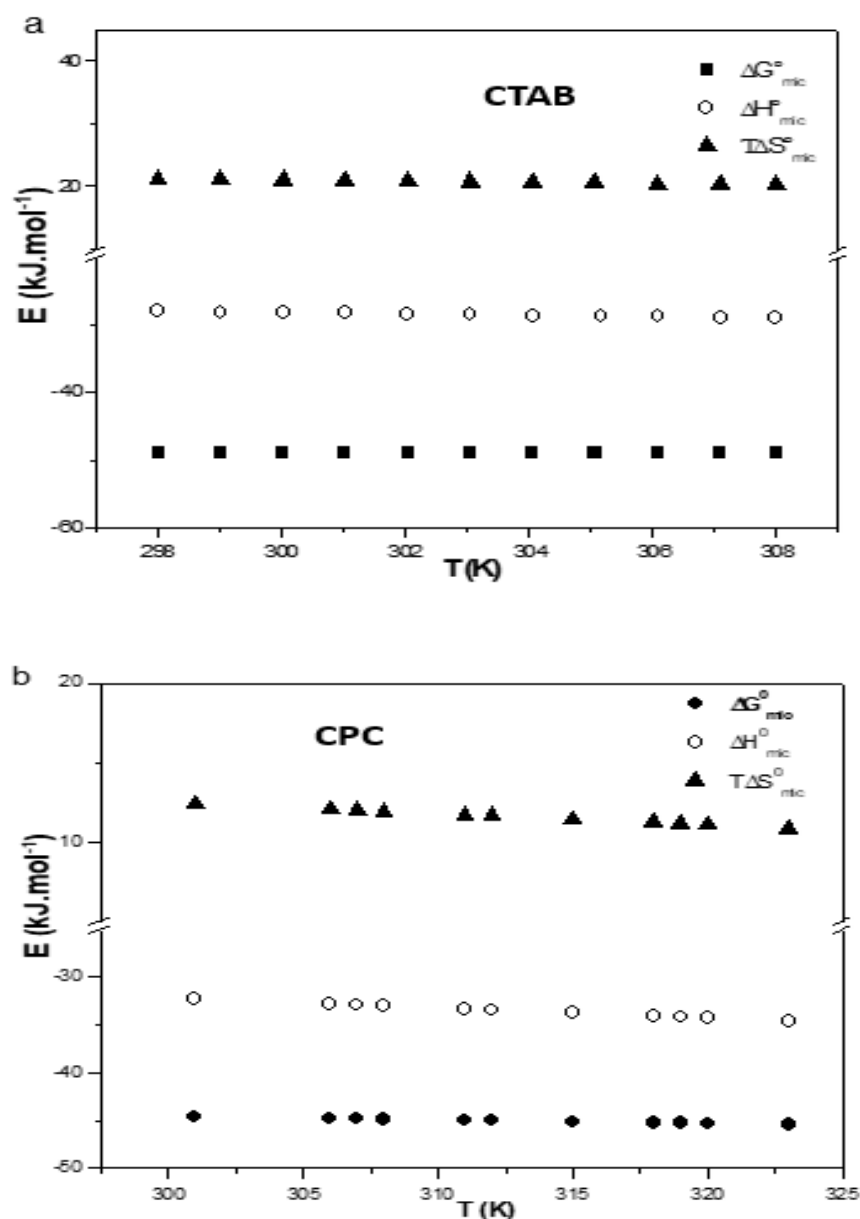


Figure III.B.4: Énergie de Gibbs standard ΔG_{mic}^o , enthalpie standard ΔH_{mic}^o , et entropie standard $T\Delta S_{mic}^o$, pour le processus de micellisation de l'agent tensioactif (a) CTAB et (b) CPC dans l'eau

III.B.5. Effet de compensation

Ces comportements nous amènent à tracer le graphique de compensation enthalpie-entropie de la figure (III.B.5) à partir de l'équation suivante :

$$\Delta H_m^o = \Delta H_m^{o,*} + T_c \Delta S_m^o$$

La température de compensation (T_c) ainsi que le gain intrinsèque d'enthalpie $\Delta H_m^{\circ,*}$ sont obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes de compensation enthalpie-entropie. le tracé de ΔH_m° en fonction de ΔS_m° pour les systèmes CPC et CTAB en milieu aqueux se sont révélées linéaires avec des valeurs de R^2 (0,9998 et 0,9999) respectivement et sont caractérisés par une $T_c = 291 \pm 2,5$ K pour le CTAB valeur proche de la littérature $T_c = 276,89$ (Alam et al. 2019), 287,91(Hoque et al. 2018) et de 312 K pour le CPC, une valeur élevée comparée à celle observée par (Sultana, Alam, and Shumon 2020) $T_c = 291.86$ K.

Sachant que la micellisation des tensioactifs ioniques dans l'eau se produit dans une plage de température critique (T_c) assez restreinte, habituellement située entre 250 et 315 K. Elle concerne différents processus impliquant des molécules de petite taille en solution aqueuse, ainsi que des phénomènes physiologiques (Alam et al. 2019).

Cet effet de compensation $\Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$ est attribué au rôle joué par les molécules d'eau et à la relation [processus d'hydratation/déshydratation] sur la formation de micelles de tensioactifs en solution aqueuse. L'ordonnée à l'origine $\Delta H_m^{\circ,*}$ caractérise l'interaction soluté-soluté, qui est considérée comme un indice de la partie « chimique » du processus de micellisation. Les valeurs de $\Delta H_m^{\circ,*}$ sont négatives (-47,9 et -45,08) pour les deux tensioactifs CTAB et CPC respectivement et ce qui indique que l'interaction soluté-soluté est un phénomène spontané. Ainsi la stabilité de la structure des micelles augmente avec les valeurs négatives de $\Delta H_m^{\circ,*}$.

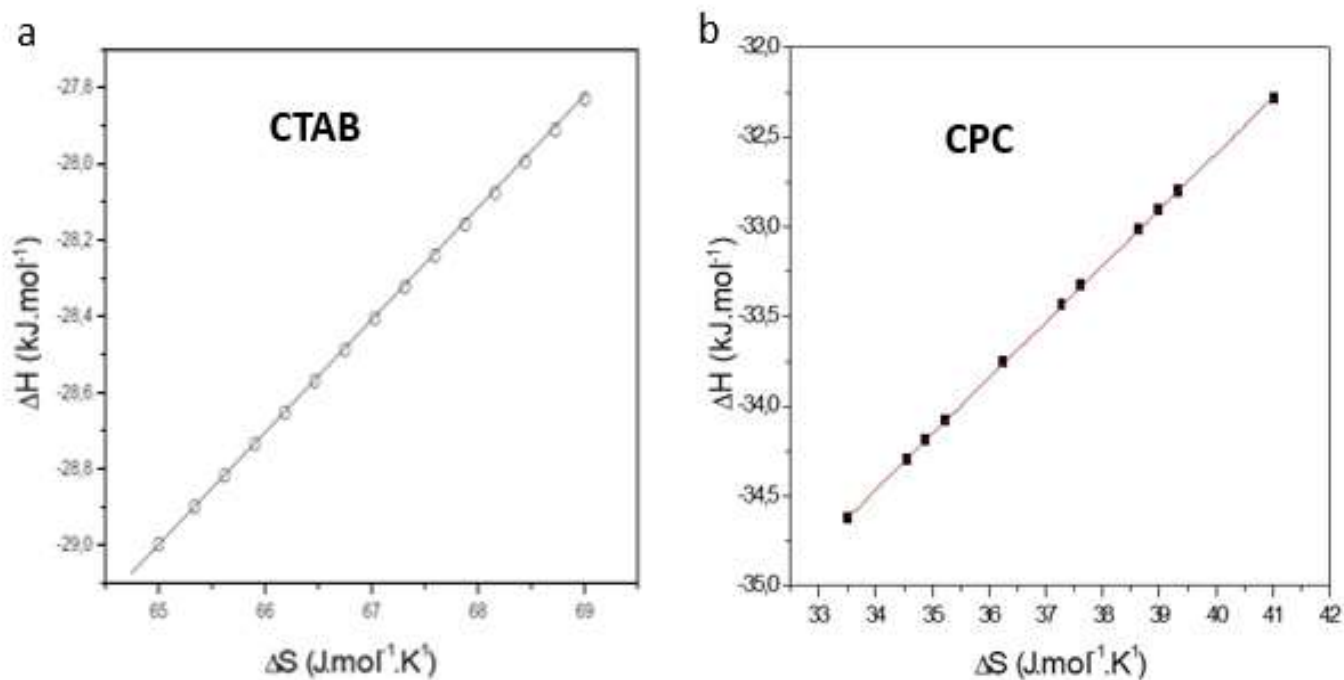


Figure III.B.5: Variation de ΔH°_m en fonction de ΔS°_m pour les agents de surface (a) CTAB et (b) CPC dans l'eau, montrant l'effet de compensation enthalpie-entropie

Chapitre IV :

Résultats expérimentaux des systèmes mixtes

IV.1. Introduction

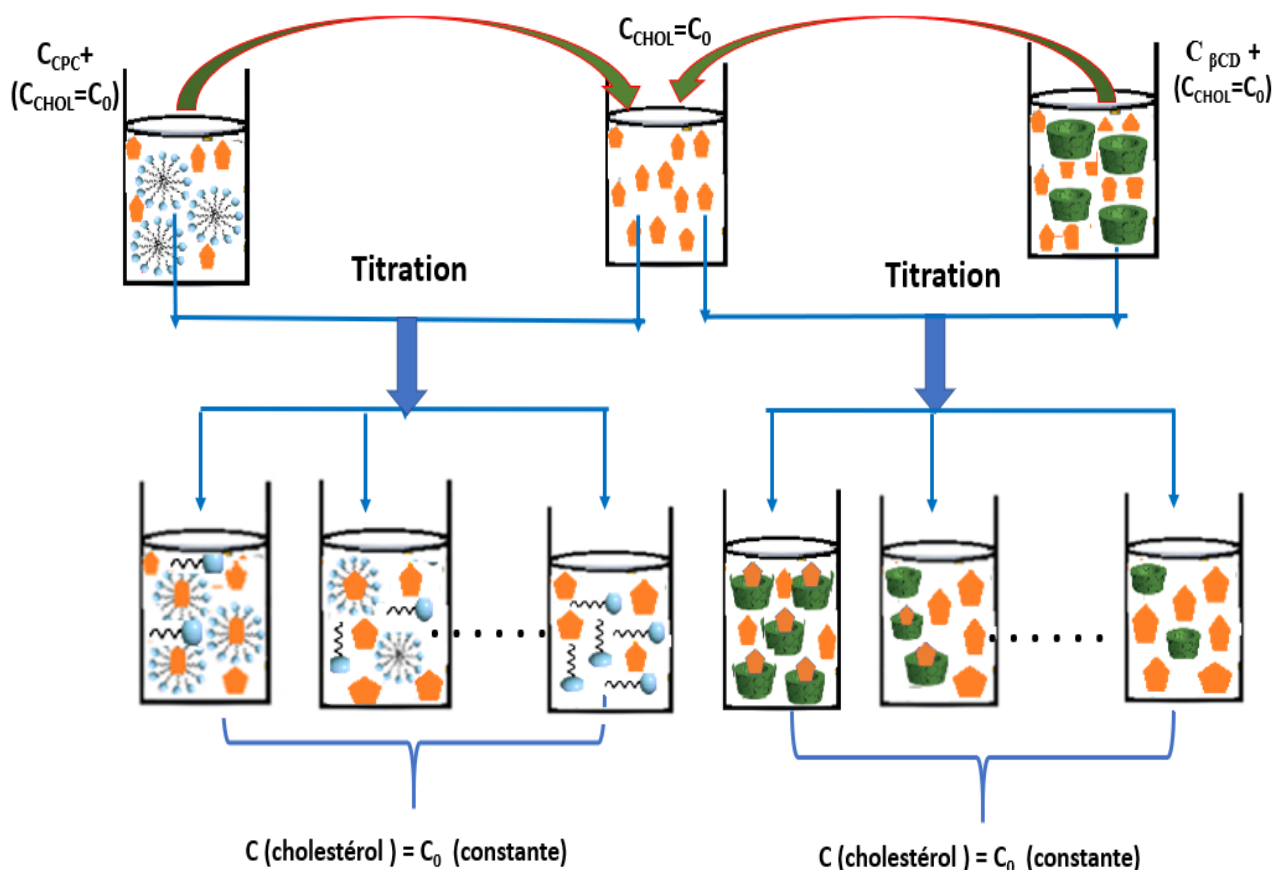
Dans ce chapitre, nous présenterons les travaux majeurs effectués pour illustrer la solubilisation du cholestérol à l'aide d'un système micellaire composé du surfactant chlorure de cétypyridinium (CPC) et d'une molécule en forme de cage, la β -cyclodextrine (β -CD). À titre de comparaison, nous nous référerons aux résultats disponibles dans la littérature concernant le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) (Ferrer-Tasies 2016) ;(Ferrer-Tasies et al. 2013). Ce chapitre inclura également une description de la préparation des différentes solutions employées. Pour atteindre cet objectif, nous avons recouru à deux techniques de caractérisation: la spectrophotométrie UV-visible et la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

IV.2. Préparation du complexe (eau/Cholestérol /molécule hôtes)

Pour étudier le comportement coopératif entre les molécules de cholestérol (Chol) et les molécules hôtes qui sont les micelles de CPC, CTAB et la molécule cage la β -CD, différents mélanges aqueux à différents rapports molaires (X) = (Chol / hôte) ont été préparés selon deux méthodes de préparations. Les différentes solutions ont été caractérisées par des mesures de densité optique (DO) et de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Pour les deux méthodes, l'homogénéité des solutions mères a été assurée par sonification pendant trois heures dans un bain ultrasonique à 298 K.

a. Méthode 1

Les quantités souhaitées de molécule invitée (cholestérol) et de molécule hôte (le CPC ou la β -CD) ont été pesées et mises en suspension dans l'eau afin de préparer les différents mélanges. Pour toutes les préparations, la concentration de la molécule invitée cholestérol a été maintenue constante durant toute l'expérience, alors que celle de la molécule hôte (le CPC ou la β -CD) varie au cours de la titration dans une gamme de concentration allant de 10^{-2} à 10^{-6} M. Comme le montre le schéma de la figure (IV.1) ci-dessous.

Figure IV.1 : Titration du Cholestérol par une molécule hôte (le CPC ou β CD)

b. Méthode 2

Les quantités de la molécule invitée (cholestérol) et de la molécule hôte (le CPC ou la β CD) désirées ont été pesées et mises en suspension dans l'eau à 298K afin de préparer les différents mélanges détaillés dans le tableau (IV.1). Pour toutes les préparations, la concentration de la molécule hôte CPC est 10 fois la concentration micellaire critique (cmc), soit une valeur de (10^{-2} M) qui a été maintenue constante comme le montre la figure (IV.2). L'échantillon obtenu a été homogénéisé en utilisant un ultrasonic cleaner (Raypa) à 298 K. La détection de la solubilité du cholestérol est suivie en présence et en absence du RT (kit de cholestérol). Afin de faciliter la description de chaque mélange (Chol/CPC) et Chol/ β CD, une valeur nominale de X a été utilisée. La distribution de taille et la morphologie de chaque mélange Chol/CPC et Chol/ β CD ont été caractérisées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par densité optique (DO).

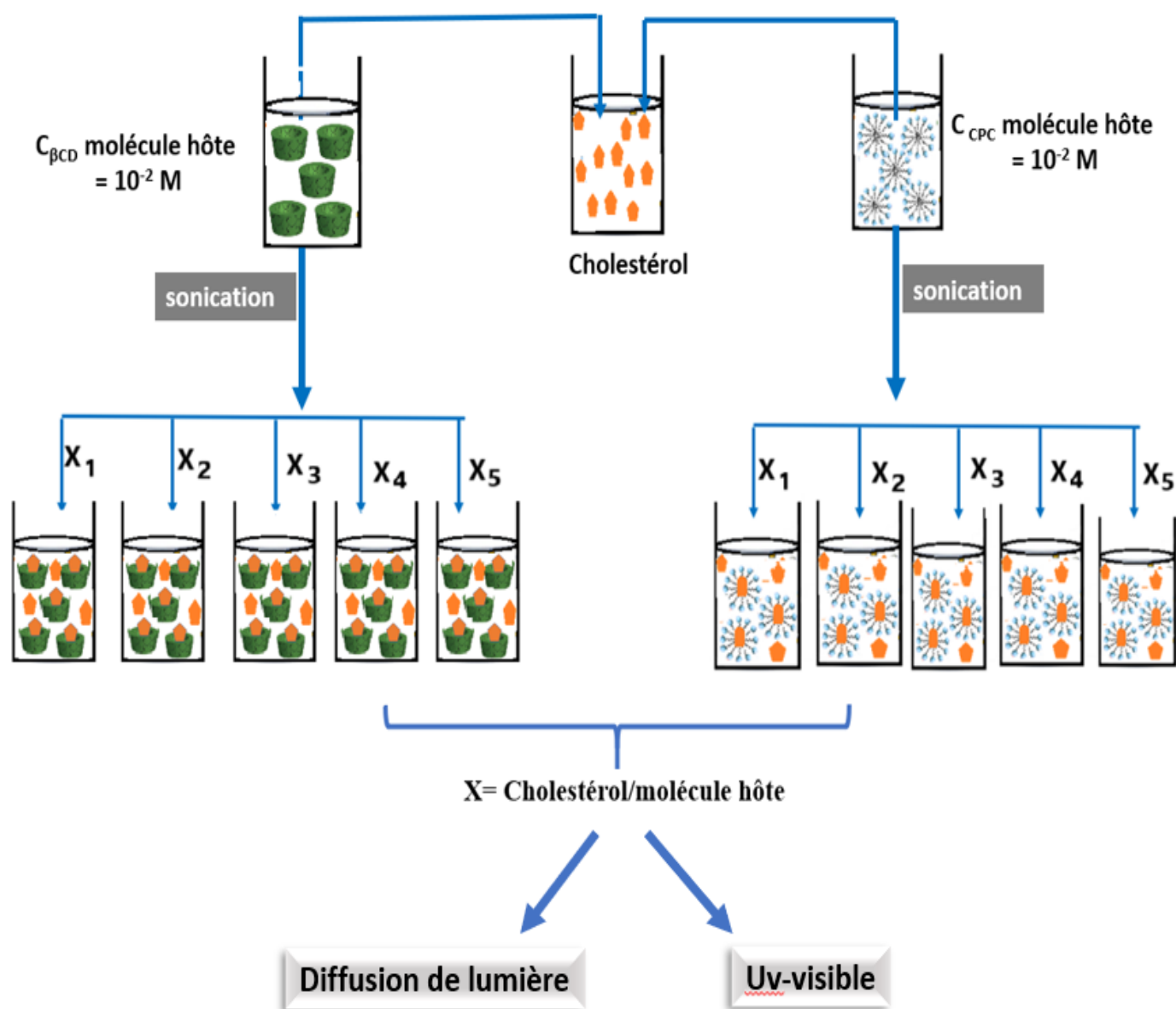


Figure IV.2: procédé de préparation des solutions du mélange Cholestérol et molécule hôte (CPC ou β CD) à analyser par spectrophotomètre UV-Vis et DLS selon la méthode (2)

Tableau IV.1: Concentration de cholestérol et rapport molaire (X) = (Chol/CPC) et X= (Chol/ β - CD) des différents mélanges préparés.

Concentration de Chol (M)	X= Chol /CPC ou Chol / β - CD mol/mol	X= Chol/CTAB ^a mol/mol
0	0	0
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,5
10^{-2}	1	1
$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,5	1,5
$3 \cdot 10^{-2}$	3	3

^a(Ferrer-Tasies et al. 2013)

IV.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

- Méthode I

Les spectres UV-Vis des systèmes ternaires (eau/Chol /CPC) ou (eau/Chol/ β CD) présentés dans les figures (IV.3 et IV.4) sont obtenus à une concentration constante de la molécule invitée de cholestérol durant toute l'expérience, alors que celle de la molécule hôte (le CPC ou la β CD) varie au cours de la titration dans une gamme de concentration allant de (10^{-2} à 10^{-6} M) à T~ 28 °C.

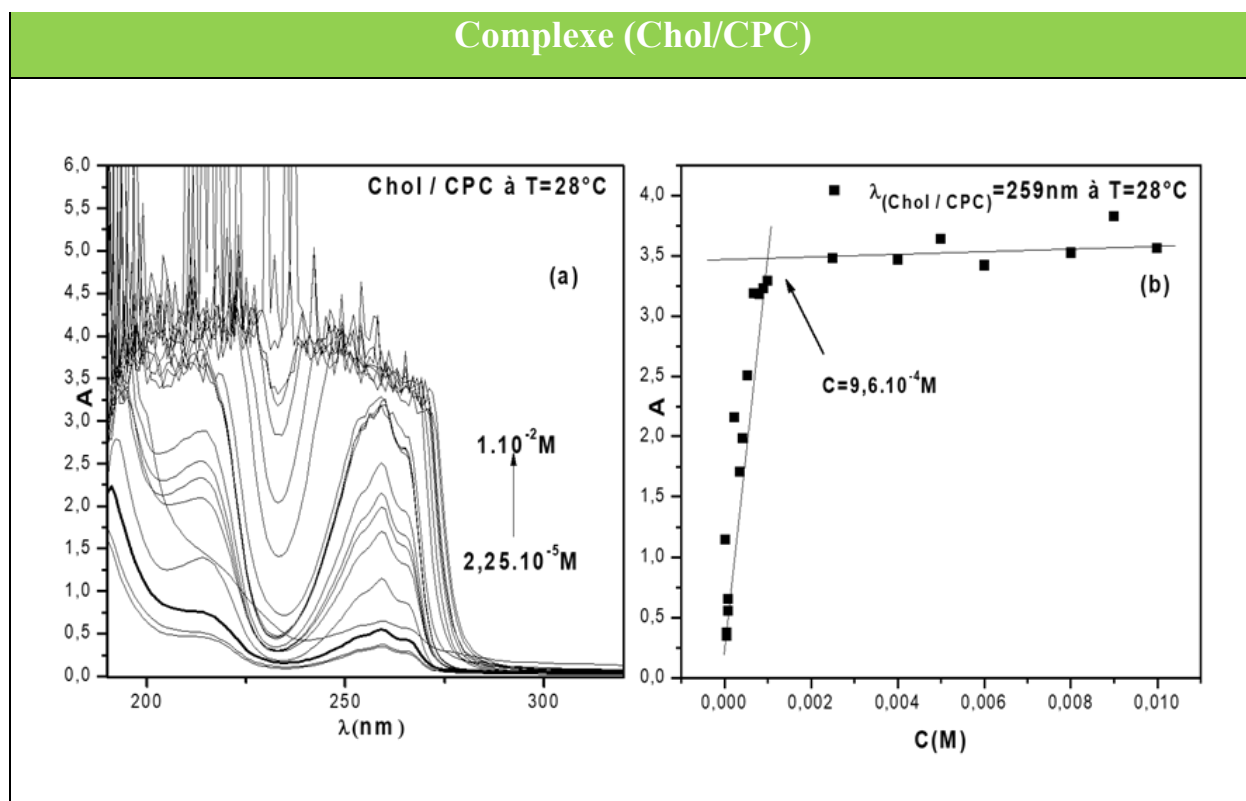


Figure IV.3: (a) Spectres d'absorption du CPC dans le mélange de (Chol / CPC) en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations et (b) variation de l'absorbance en fonction de la concentration en CPC à $\lambda_{max} = 259 nm$ et à $T = 28^\circ C$

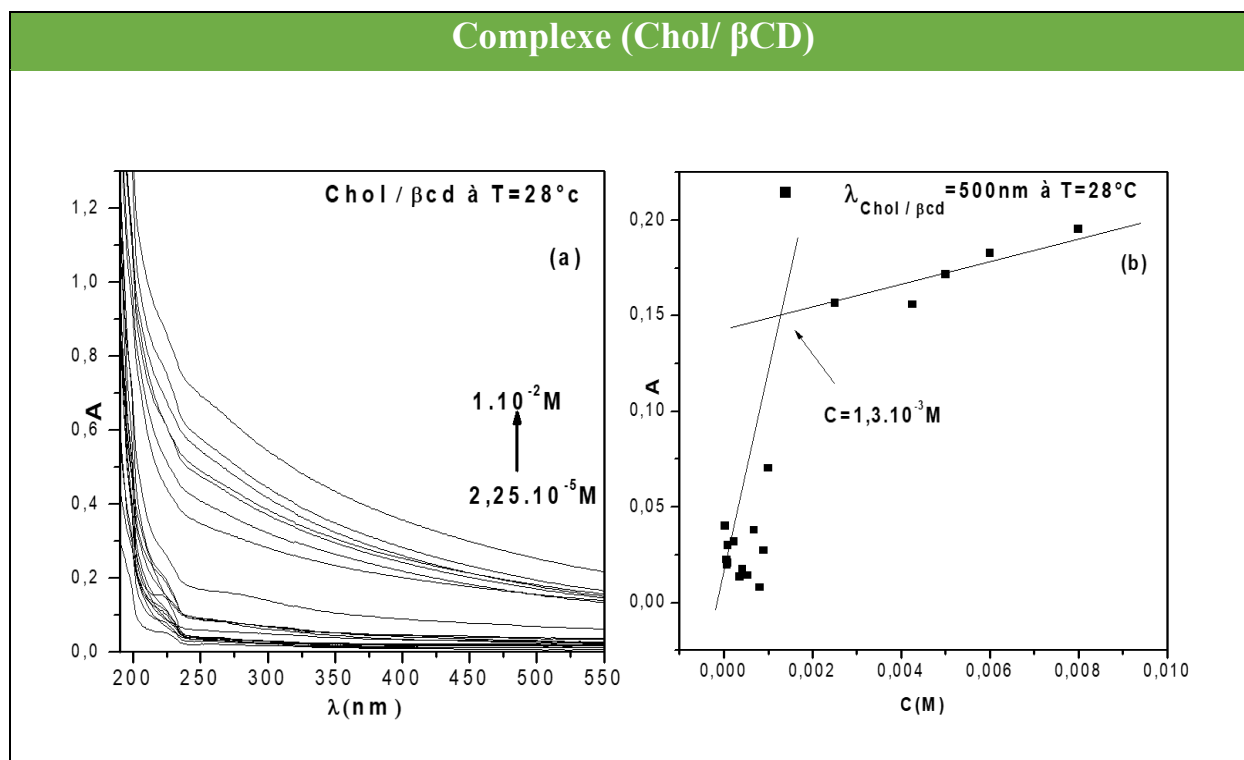


Figure IV.4 : (a) Spectres d'absorption de la β CD dans le mélange de (Chol / β CD) en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de β CD et (b) valeurs la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en β CD à $\lambda_{\text{max}} = 500\text{ nm}$ et à $T= 28^\circ\text{C}$

L'évolution de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde pour diverses concentrations de CPC ou β CD, en présence d'une quantité constante de cholestérol à une température d'environ 28°C , est présentée dans les figures (IV.3.a) et (IV.4.a) respectivement. La courbe (IV.3.b) illustre la variation de l'absorbance A en fonction de la concentration de CPC à la longueur d'onde de 259 nm (courbe de type Beer-Lambert). Cette courbe, met en évidence une diminution significative de la concentration micellaire critique (cmc) du CPC en présence de cholestérol, par rapport à celle observée avec le CPC seul, comme le montre la figure (III.A.23.b) du (chapitre III (Partie A)). Cela indique que le cholestérol agit comme un co-surfactant, formant avec le CPC des micelles mixtes, ou qu'il est solubilisé par la micelle (Pal and Moulik, 1983).

En ce qui concerne la β CD, la densité optique (DO) est mesurée en fonction de la concentration en β CD à la longueur d'onde ($\lambda=500\text{ nm}$), comme illustré dans la figure (IV.4.b). Cette longueur d'onde a été choisie car ni le cholestérol ni la β CD n'absorbent à ce niveau, nous

sommes donc devant un phénomène de diffusion de la lumière à un angle de 180° (Transmission). Il est constaté que les intensités des signaux varient légèrement en fonction de la concentration en β CD. L'augmentation de la DO suggère la présence de molécules de tailles plus importantes, ce qui pourrait être dû à l'incorporation des molécules de cholestérol dans la cavité de la β CD.

Les diverses suggestions concernant l'impact des deux molécules hôtes (CPC ou β CD) sur le cholestérol sont présentées dans la figure ci-dessous.

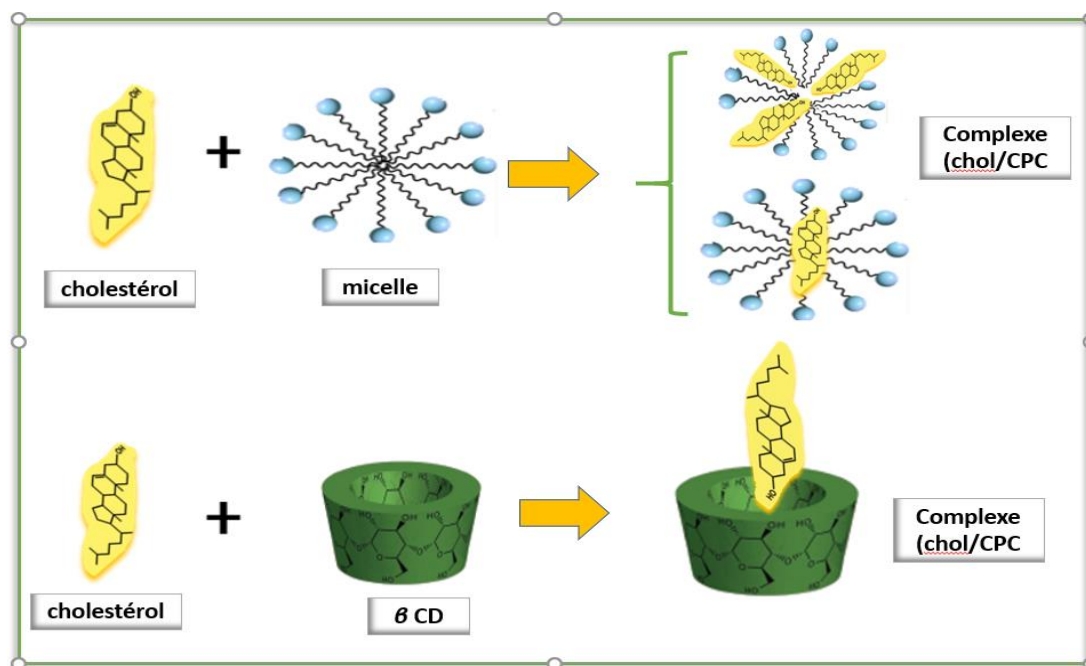


Figure IV.5: Tendance à la répartition et position des molécules de cholestérol dans les milieux micellaires CPC et dans molécule hôte (β – CD)

• Méthode II

Les spectres UV-Vis des systèmes ternaires (eau/Chol/CPC) ou (eau/ Chol / β CD) présentés dans les figures (IV.6 et IV.7) à $T \sim 28^\circ\text{C}$ sont obtenus à une concentration constante (10^{-2} M) de la molécule hôte (le CPC ou la β CD) au-dessus de leur concentration d'agrégation critique (cmc et cac respectivement) durant toute l'expérience, alors que celle de la molécule invité le cholestérol varie selon le tableau IV.1.

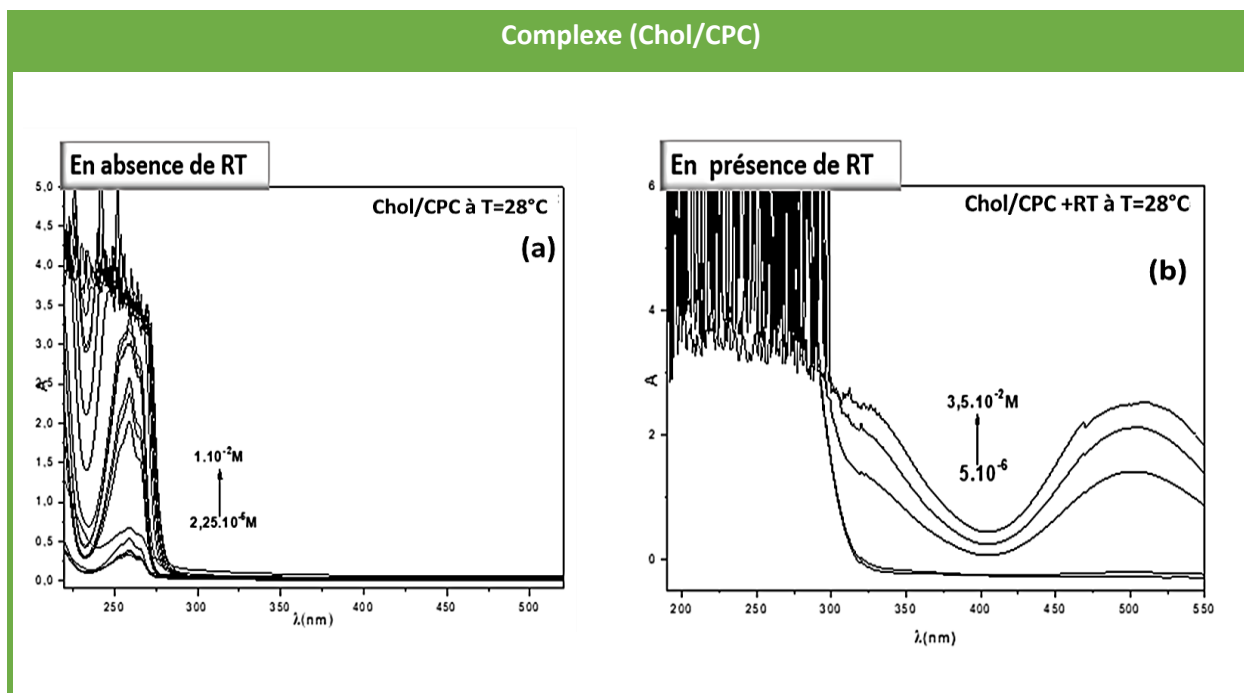


Figure IV.6: Spectres d'absorption du cholesterol dans le mélange (Chol /CPC) en fonction de la longueur d'onde à différents rapport molaire en présence et en absence du RT.

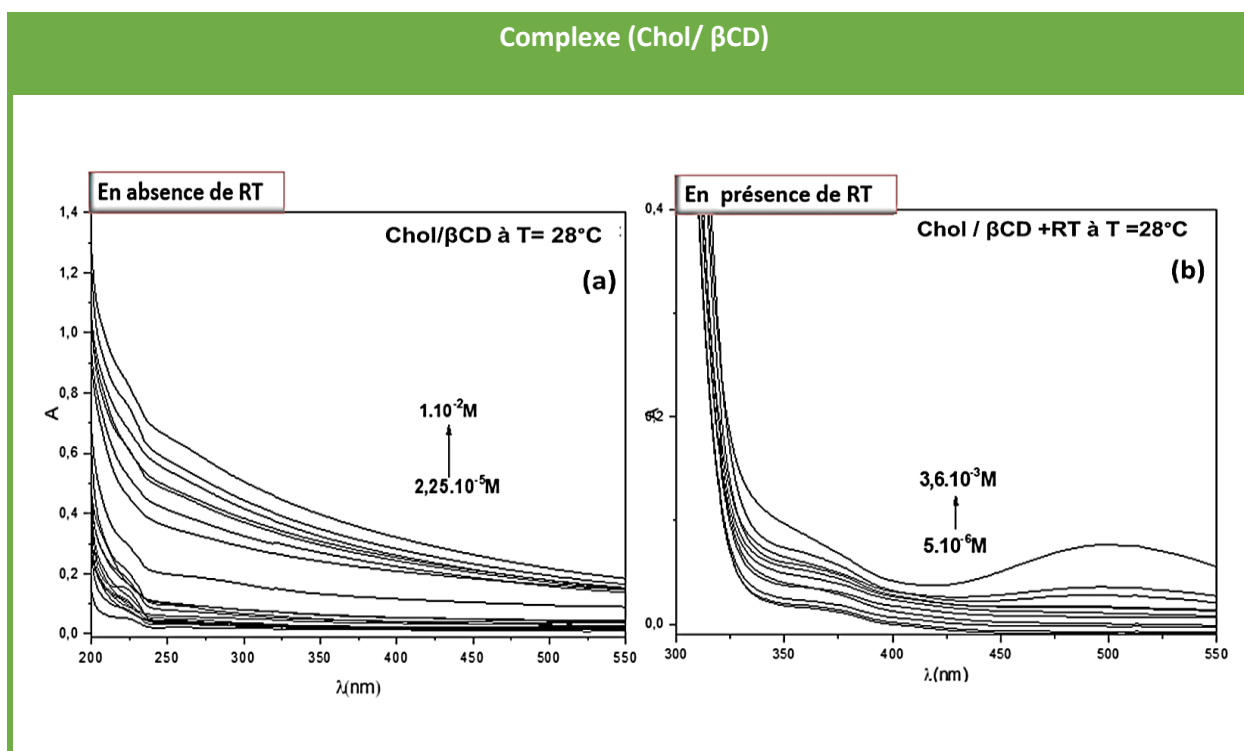


Figure IV.7: Spectres d'absorption du cholesterol dans le mélange Chol/ βCD en fonction de la longueur d'onde à différents rapports molaires en présence et en absence du RT

L'analyse de l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde pour différents rapports X (Chol/CPC et Chol/ β CD) est effectuée tant en présence qu'en absence du kit de cholestérol (RT), comme illustré dans les figures IV.6 et IV.7 respectivement. Concernant les courbes (b) des deux figures, l'analyse de la bande à la longueur d'onde de 500 nm met en évidence la présence de cholestérol non piégé dans la solution, résultant de l'interaction avec le kit. Les résultats montrent que l'intensité de la bande associée au cholestérol en présence du CPC est supérieure à celle observée avec le β CD. Cela suggère que la cyclodextrine a pu piéger la fonction OH, inhibant ainsi la réaction du cholestérol avec le kit.

La mesure de la densité optique est comparable à celle de la turbidité du système, car elle évalue la lumière diffusée par l'échantillon. Grâce à ces mesures, il est possible d'identifier des changements de phase dans les systèmes liquides à des échelles microscopiques et nanoscopiques (Ollivon et al. 2000),(Feitosa, Bonassi, and Loh 2006). Les variations de l'organisation supramoléculaire des mélanges en fonction des rapports X (Chol/CPC et Chol/ β CD) ont été observées par le biais de la densité optique (DO). La longueur d'onde sélectionnée pour évaluer la densité optique des systèmes Chol / hôte était $\lambda = 500$ nm, à laquelle ni le cholestérol ni la molécule hôte (CPC et β CD) n'absorbent.

La dépendance de la densité optique (DO) à $\lambda = 500$ nm en fonction de la valeur de X pour les différents complexes (Chol/CPC et Chol/ β CD) est illustrée dans les figures IV.8 et IV.9 respectivement et est accompagnée d'une image de l'aspect macroscopique des différents mélanges. Concernant le mélange (Chol/CTAB), les différentes courbes sont présentées dans la figure (IV.10), tirée de la littérature (Ferrer-Tasies 2016).

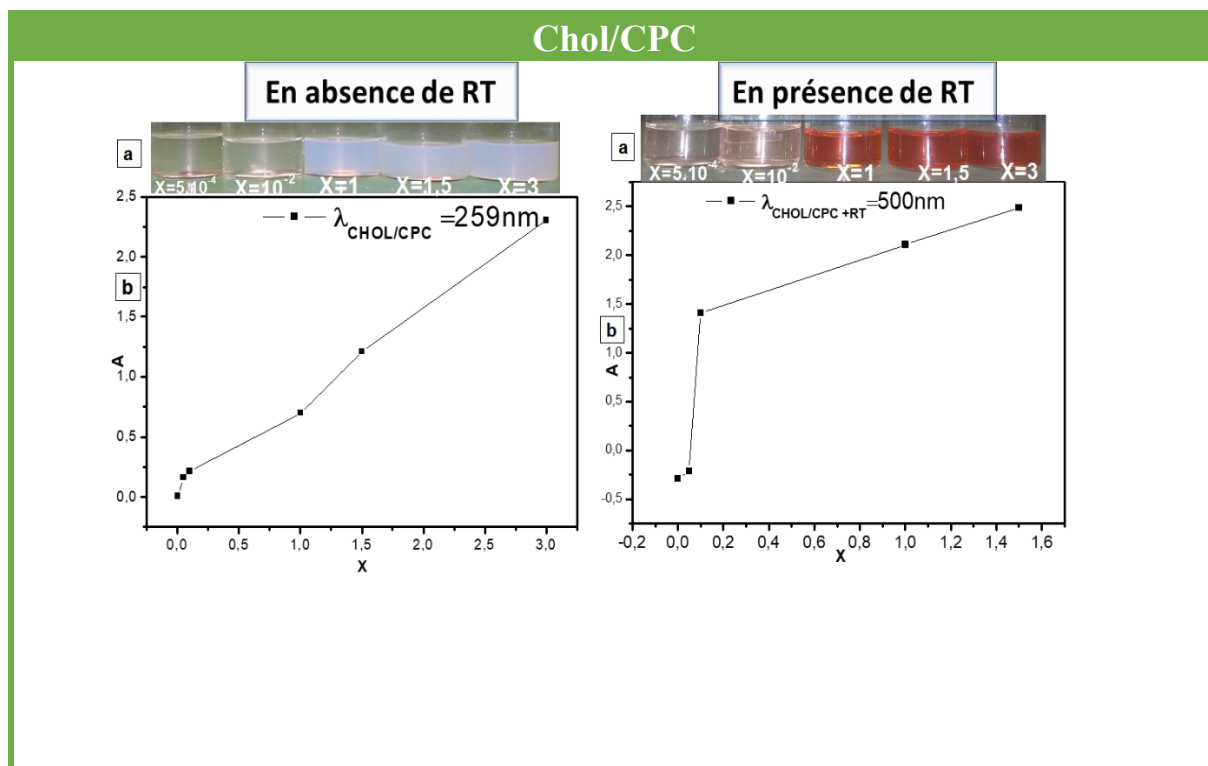


Figure IV.8: (a) Images montrant l'aspect visuel des mélanges Chol/CPC préparés par sonication.
(b) Variation de la densité optique, mesurée à $\lambda = 500 \text{ nm}$, en fonction des différentes valeurs de $X = (\text{Chol/CPC})$ en présence et en absence du RT.

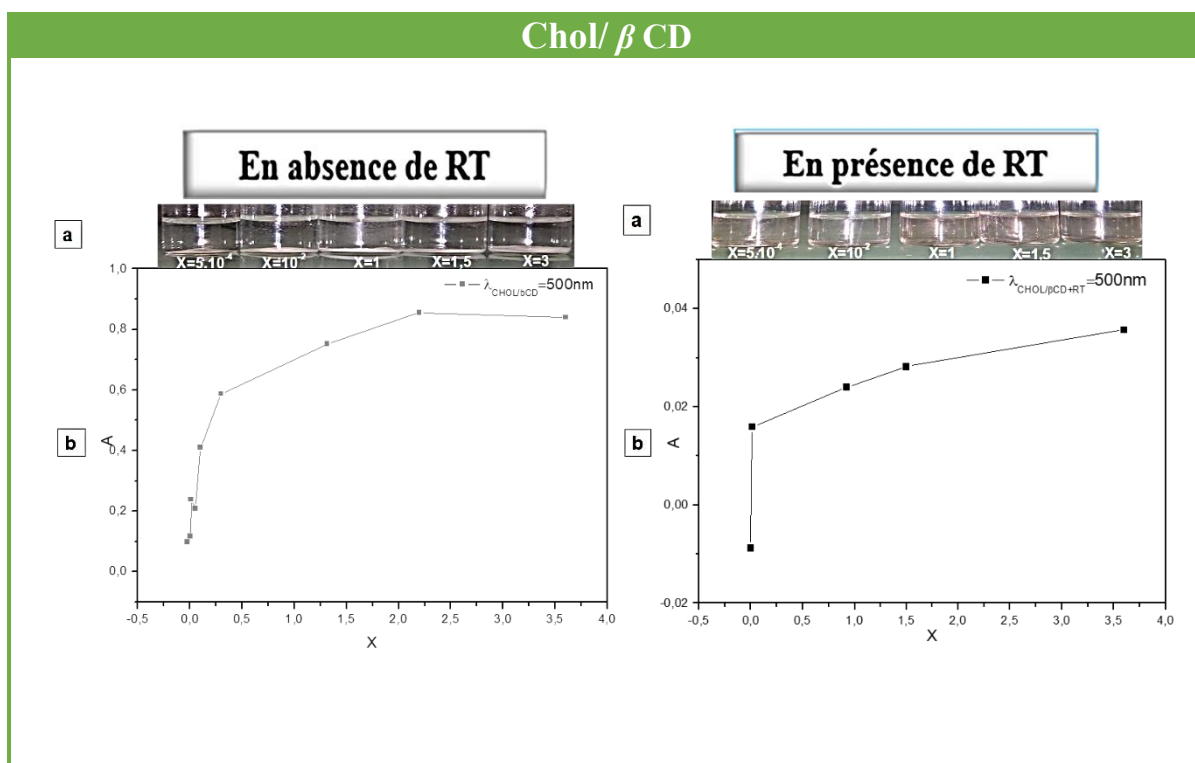


Figure IV.9: (a) Images montrant l'aspect visuel des mélanges Chol/ β CD préparés par sonication.
(b) Variation de la densité optique, mesurée à $\lambda = 500$ nm, en fonction des différentes valeurs de $X = (\text{Chol}/\beta\text{CD})$ en présence et en absence du RT

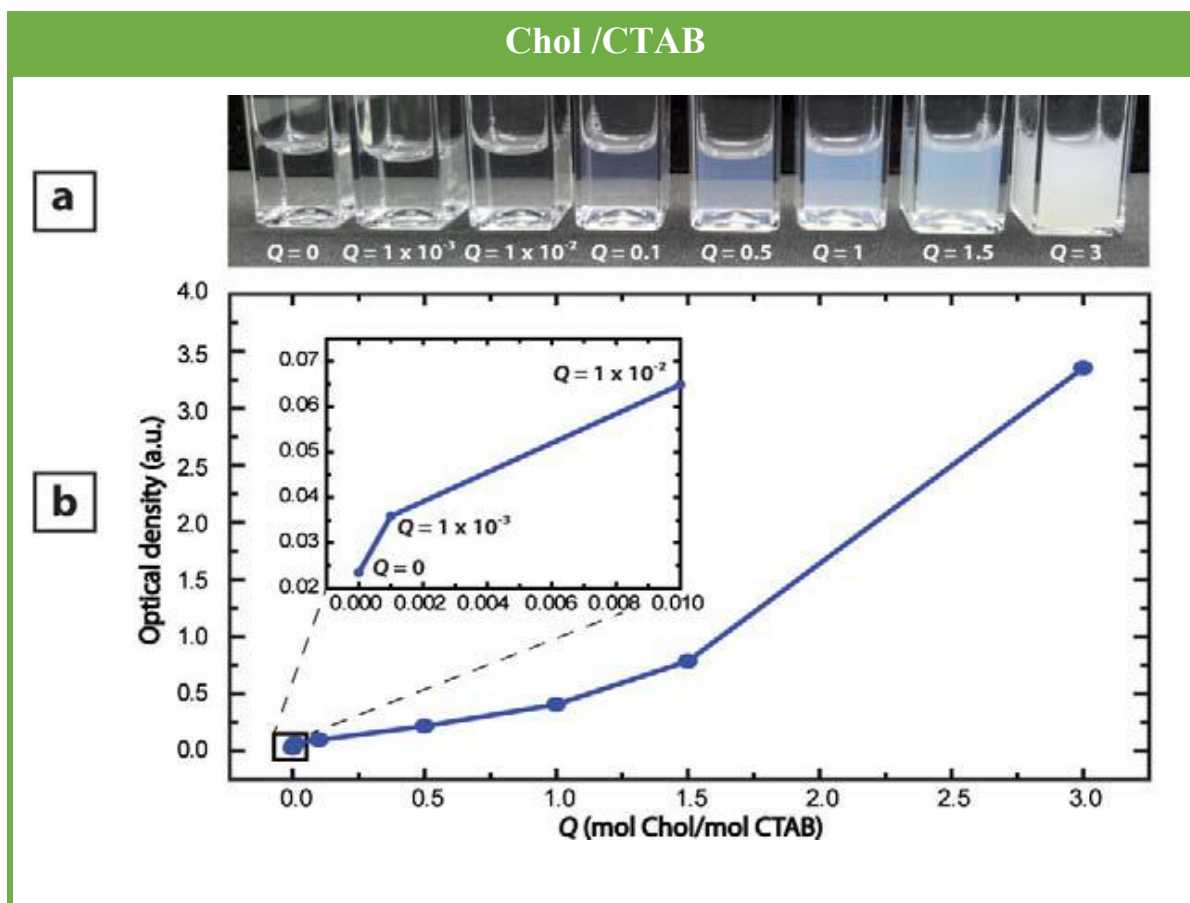


Figure IV.10: (a) Images montrant l'aspect visuel des mélanges Chol/CTAB préparés par sonication.

(b) Variation de la densité optique, mesurée à $\lambda = 500$ nm, en fonction des différents valeurs de $Q = (\text{Chol/CTAB})$ (Ferrer-Tasies 2016)

La figure (IV.8.a) illustre l'apparence visuelle des différents mélanges (Chol/CPC) en absence et en présence du kit (RT). Les résultats indiquent qu'à des valeurs de X proches de 0, c'est-à-dire avec une faible concentration de cholestérol dans les mélanges, les échantillons apparaissent transparents, ce qui est caractéristique des solutions micellaires qui ne diffusent pas la lumière à la longueur d'onde analysée. À mesure que X augmente progressivement de 0 à 1, le système de dispersion commence à devenir plus trouble, ce qui est typique des structures vésiculaires et liposomales (Ferrer-Tasies 2016) (Mondal et al. 2016). Parallèlement, une légère augmentation du tracé de densité optique est observée figure (IV.8.b). Lorsque X dépasse 1, des particules solides précipitent dans les systèmes dispersés, entraînant une augmentation brusque de la densité optique due à une diffusion plus intense de la lumière causée par ces agrégats plus

volumineux. En présence du kit, il est noté que la couleur devient de plus en plus rose avec l'augmentation de X, ce qui indique que le cholestérol est de plus en plus solubilisé. Ces résultats corroborent ceux obtenus par (Ferrer-Tasies 2016) pour les mélanges (Chol/CTAB) comme le montre la figure (IV.10).

D'autre part, la figure (IV.9.a) montre l'aspect visuelle des différents mélanges (Chol/ β CD) en absence et en présence du kit (RT). En effet, l'absence de trouble suggère la présence d'un unique type de complexation qui ne diffuse pas la lumière. En revanche, la présence du kit révèle des valeurs très faibles, proches de zéro, ce qui indique probablement que la cyclodextrine a empêché la réaction du cholestérol avec le RT.

IV.3.2. Diffusion dynamique de la lumière DLS

a) (Systèmes purs) : CPC, CTAB, Chol et β CD

La figure (IV.11) illustre un ensemble d'histogrammes obtenus par diffusion de la lumière pour les systèmes purs en solution de CPC, CTAB, cholestérol et de β CD. D'après les résultats obtenus par DLS concernant la distribution de taille par intensité (dans le chapitre (III. Partie A)), les courbes de CPC et CTAB (10^{-2} M) montrent la présence d'un pic correspondant à la population de micelles avec un Diamètre hydrodynamique $D_h = 1,15$ nm et 1,11 nm respectivement. La DLS a également été utilisée pour étudier la solution de β CD dans la même gamme de concentration (10^{-2} M) et nous a permis d'obtenir une distribution globale des tailles des nanoparticules auto-assemblées caractérisée par la coexistence de deux populations de tailles de particules différentes, L'une de distribution de taille centrée à environ 100 nm de diamètre qui est liée directement à la formation d'agrégats de la β CD accompagner d'une autre population très large se situant environ 500 nm (De Sousa et al. 2012) (He et al. 2008). Concernant le cholestérol, les histogrammes obtenus indiquent que celui-ci s'auto-associe en solution aqueuse, formant des micelles de taille déterminée, avec un diamètre hydrodynamique moyen de 70 nm. Cela est suivi d'une large distribution de taille, centrée autour de 500 nm, correspondant à une phase liquide-cristalline stable du cholestérol. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature (Castanho et al., 1992).

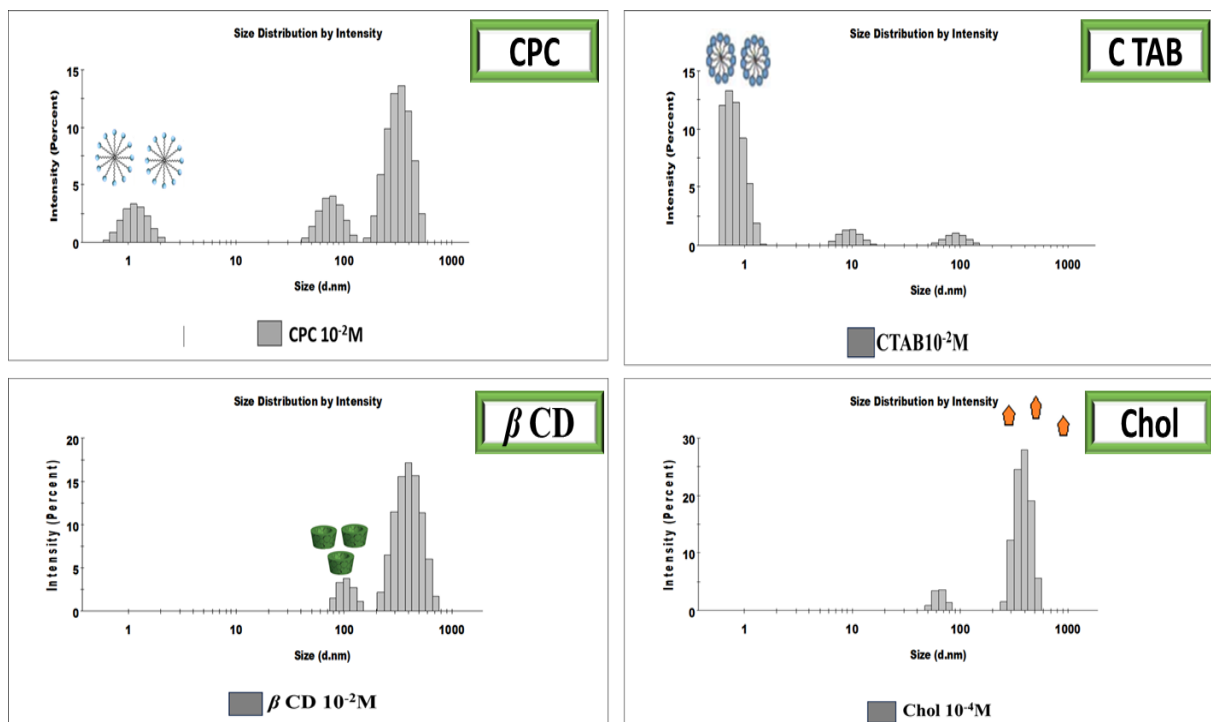


Figure IV.11: Distribution de taille en intensité pour CPC, CTAB, Chol et β CD

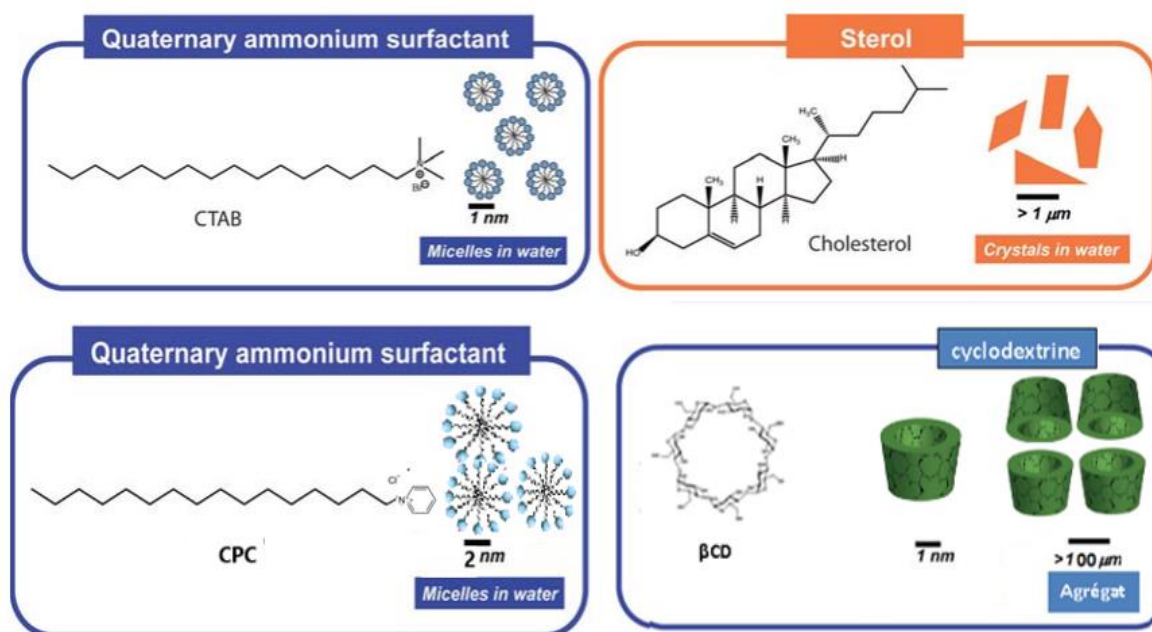


Figure IV.12: Structures moléculaires du molécule CPC, CTAB, cyclodextrine et cholestérol ainsi que leurs assemblages supramoléculaires correspondants (micelles agrégat et cristaux, respectivement) formés en présence d'eau.

b) Étude du mélanges (Chol/hôte) d'après la méthode II

Les figures (IV.13) et (IV.14) regroupent les histogrammes obtenus par DLS pour différents rapport Chol/CPC et Chol/ β CD respectivement. Concernant le mélange (Chol/CTAB), les différentes courbes sont présentées dans la figure (IV.15), provenant de la littérature (Ferrer-Tasies 2016).

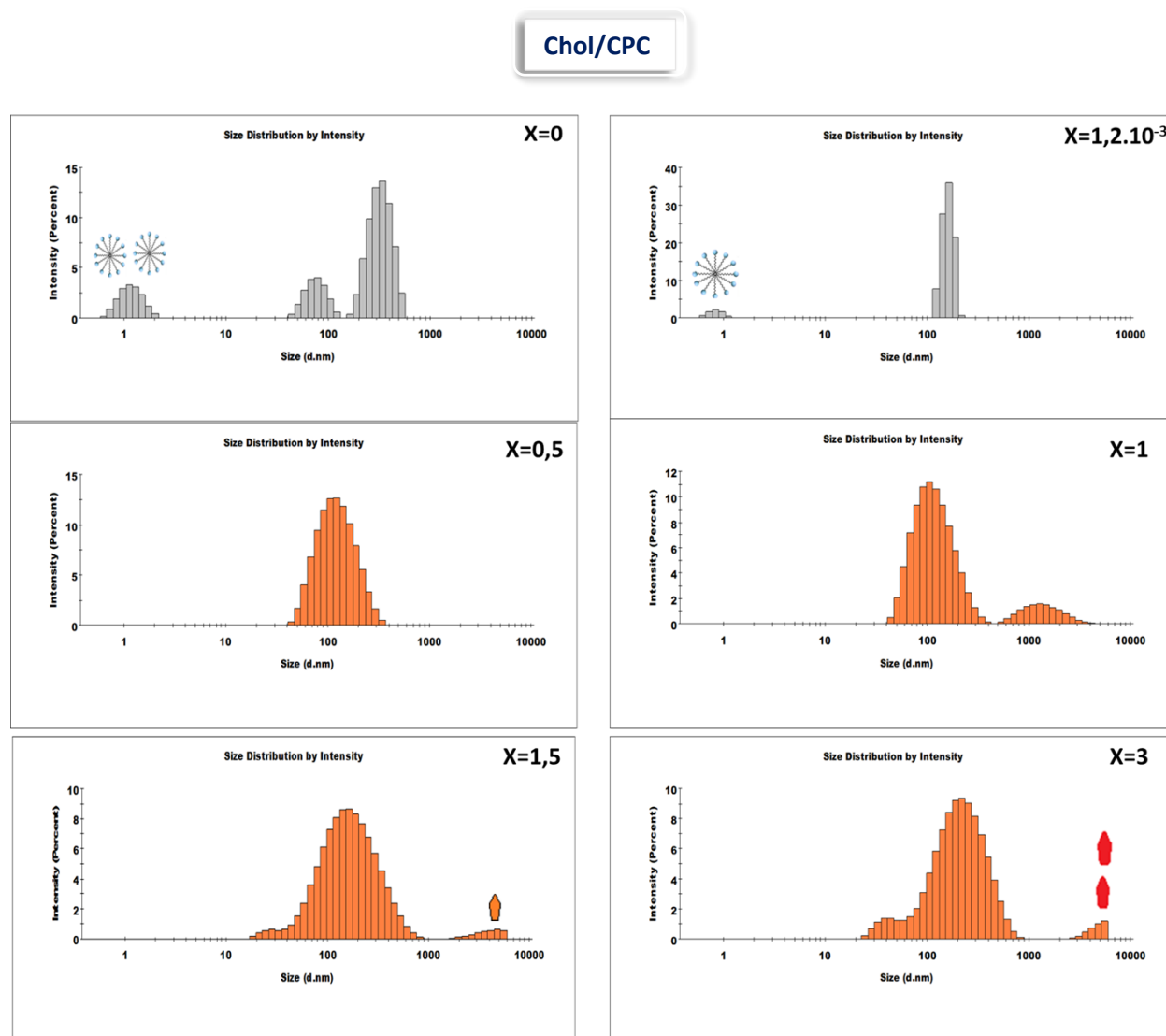


Figure IV.13: Les distributions de taille des particules mesurées par DLS des assemblages supramoléculaires présents dans des mélanges de Chol/CPC dans l'eau à différents rapports molaires (X)

Chol/ β CD

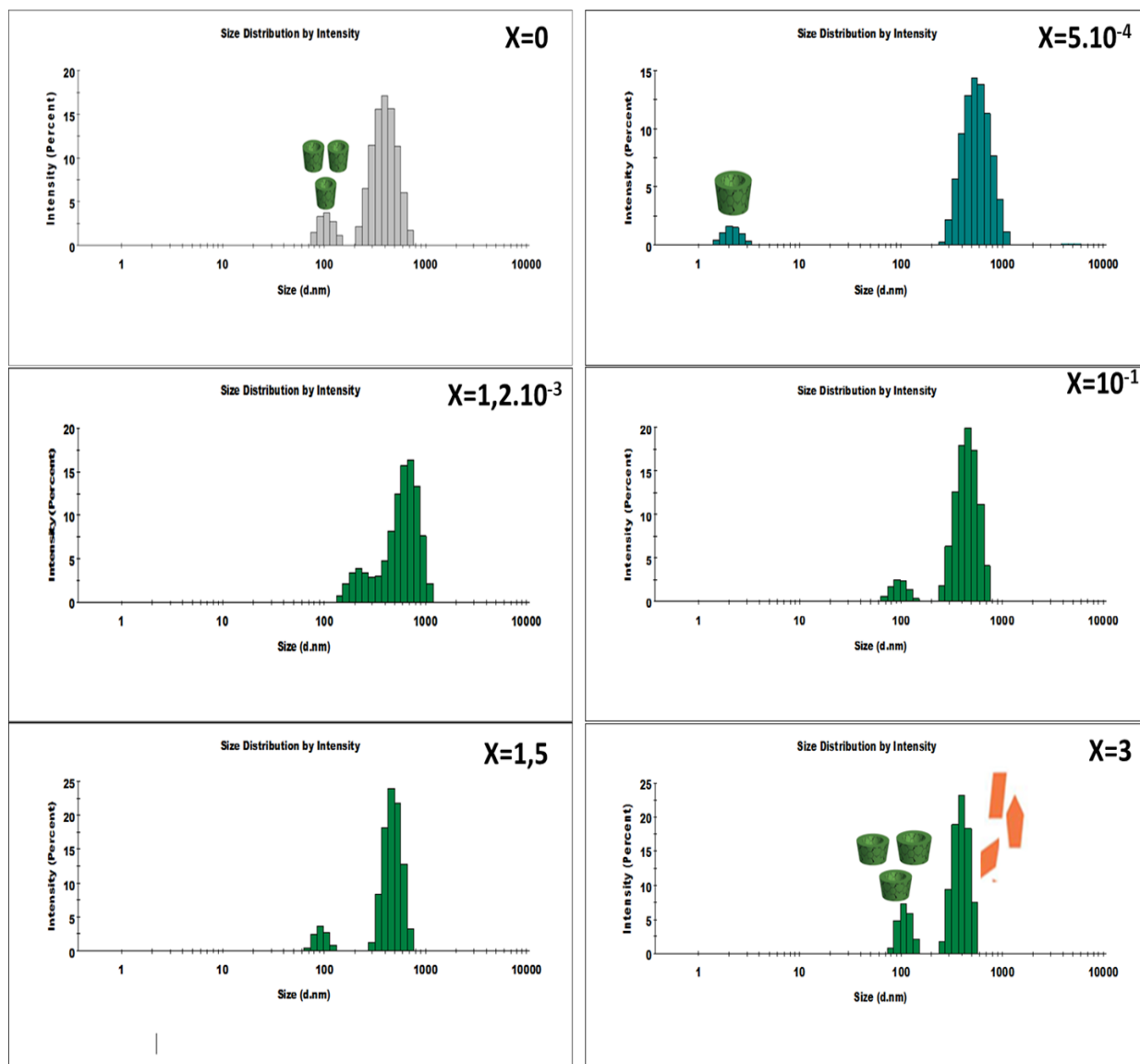


Figure V.14: Distribution de taille en intensité pour le mélange Chol / β – CD à différents rapport molaires (X)

Chol/CTAB

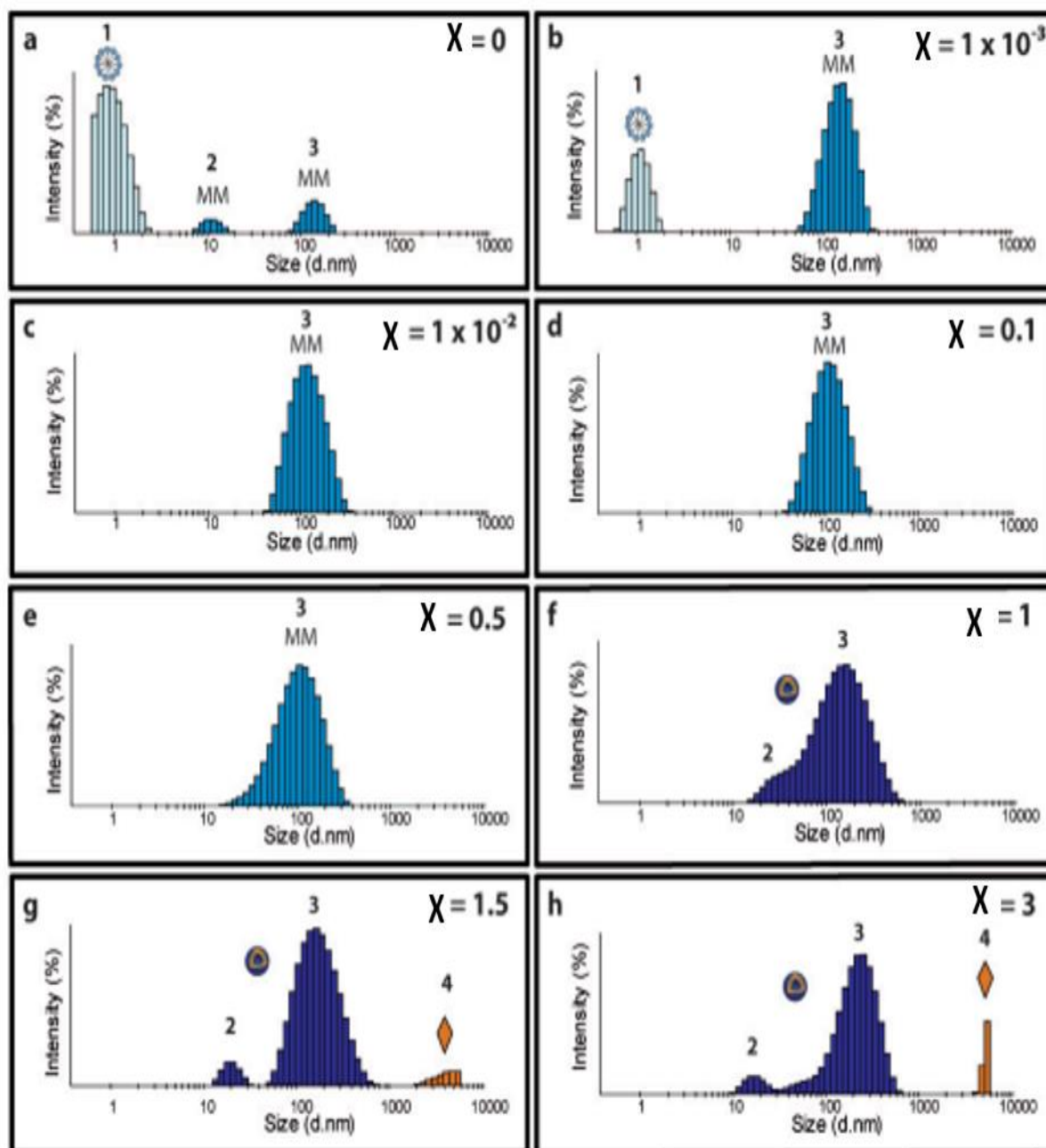


Figure IV.15: Les distributions de taille des particules mesurées par DLS des assemblages supramoléculaires présents dans des mélanges de Chol/CTAB dans l'eau à différents rapports molaires(X) (Ferrer-Tasies 2016).

Les analyses par DLS des distributions de taille obtenue pour chaque valeur de X , ont mis en évidence la formation de phases supramoléculaires distinctes. Au cours de la formation de différents assemblages supramoléculaires induits par l'augmentation de la teneur en cholestérol dans le système, plusieurs domaines de phase distincts peuvent être identifiés, chacun étant régi par une morphologie d'assemblage supramoléculaire prédominante.

Concernant les mélanges Chol/CPC et Chol/CTAB, pour le rapport ($X = 1,2 \cdot 10^{-3}$), qui est associé à de faibles quantités de cholestérol, la distribution de taille en intensité met en évidence deux populations. La première, moins intense, est centrée autour de 1 nm, correspondant à la population de micelles (CPC et CTAB), suivie d'une population croissante d'objets mesurant entre 100 et 300 nm, indiquant la formation d'agrégats de micelles plus volumineux, probablement dus à l'incorporation de Cholestérol dans la micelle. Ces populations peuvent correspondre à des micelles CPC de plus grande taille ou à des vésicules, que l'on peut qualifier de micelles mixtes (Ferrer-Tasies 2016).

Pour des rapports élevés de X , un changement dans la morphologie des micelles mixtes est observé à partir de $X = 1$. Dans cette plage, l'assemblage du cholestérol et des surfactants (CTAB et CPC) entraîne des tailles de nano-objets détectés entre 100 et 1000 nm, devenant plus prononcées. Cela indique que l'incorporation progressive du cholestérol dans ces mélanges entraîne la formation de micelles mixtes de taille plus opaque. Ces résultats sont confirmés par des images de cryo-TEM présentées dans la figure (IV.16), relatives au mélange Chol/CTAB, qui illustrent la présence de grandes micelles aux formes flexibles et allongées, également appelées micelles en forme de ver (Ferrer-Tasies et al. 2013).

Enfin, pour les rapports de $X \geq 3$, un pic centré autour de 3000 nm apparaît, indiquant la présence de certaines particules en suspension correspondant à des agrégats de cholestérol en excès non solubilisés.

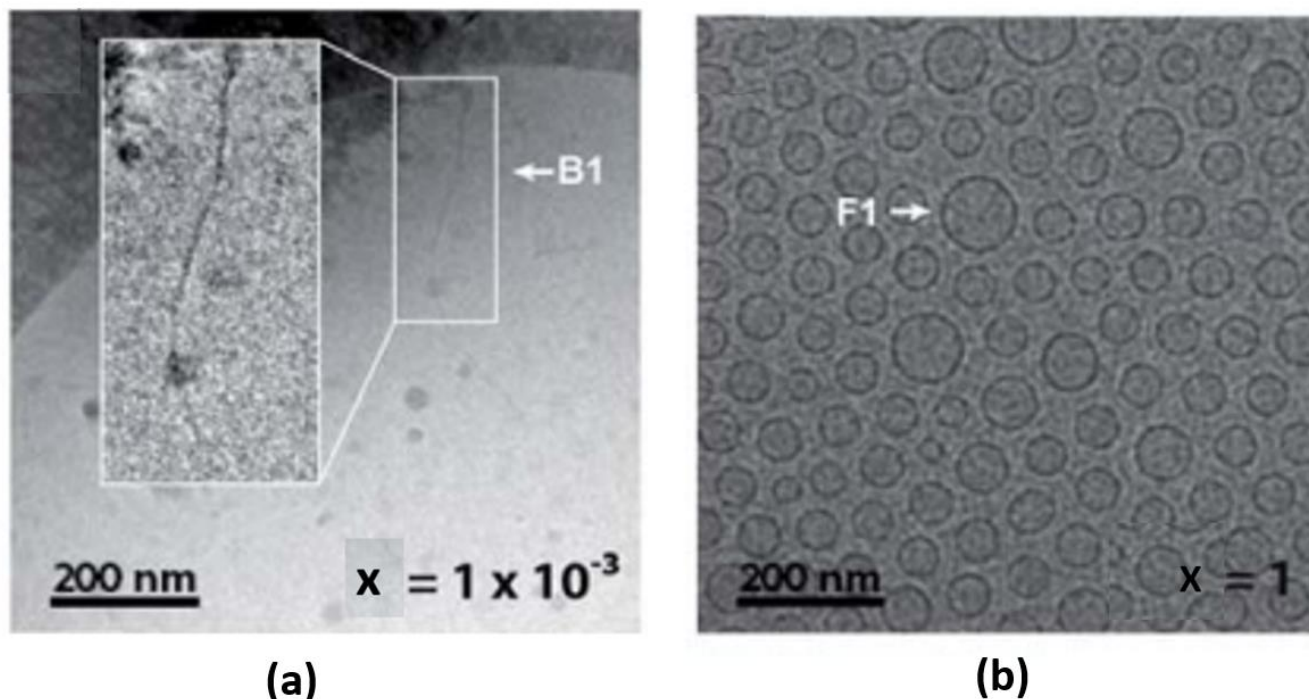


Figure IV.16: Des nanostructures observées par microscopie électronique de transmission cryogénique dans des mélanges aqueux de Chol et CTAB les rapports molaires Chol/CTAB suivant : (a) $X = 1 \times 10^{-3}$ et (b) $X = 1$. L'insertion dans (a) montre les agrégats de micelles en forme de ver détectés à $X = 1 \times 10^{-3}$. B1 : ver et F1 : vésicule (Ferrer-Tasies et al. 2013).

D'autre part, en ce qui concerne le mélange Chol/ β CD, le rapport ($X=5 \cdot 10^{-4}$), caractérisé par de faibles quantités de cholestérol, révèle une distribution de taille en intensité montrant également la présence de deux populations. La première, moins intense, est centrée autour de (2 à 3 nm) et correspond à la population de particules de cyclodextrine plus larges, probablement due à la complexation avec le cholestérol moléculaire, suivie d'une population croissante d'objets entre 100 et 300 nm, indiquant la complexation progressive du cholestérol par les agrégats de cyclodextrine. Pour les rapports élevés de X , la taille des nano-objets détectés entre 100 et 1000 nm devient plus marquée en raison de la présence de certaines particules en suspension correspondant à des agrégats de cholestérol en excès non solubilisés.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce projet de thèse était de caractériser le comportement de diverses molécules amphiphiles (CPC, CTAB, Chol et β -CD) en solution aqueuse à l'état pur et sous formes de mélanges ((Chol/CPC) et Chol/ β CD) en fonction de la concentration et de la température. Pour cela plusieurs techniques comme la tensiométrie, la conductimétrie, la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la viscosimétrie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la spectrophotométrie UV-Visible ont été utilisées.

Pour le processus de micellisation des deux tensioactifs cationiques purs (CTAB et CPC), la détermination de la concentration micellaire critique (cmc) par différentes méthodes a abouti à des valeurs [(0,85 mM et 1 mM) par Tensiométrie, (1,03 mM et 0,97 mM) par conductimétrie à 28°C et 25°C pour le CPC et CTAB respectivement, (1,06mM et 1,24mM) par viscosité à 28°C pour le CPC et CTAB respectivement] comparables avec celles relevées dans la littérature. Pour la température de Krafft (T_k), il a été observé par conductivité, viscosimétrie et DLS que le système CPC présentait des courbes plus complexes par rapport à celles obtenues avec le CTAB. Pour le CPC des températures distinctes de Krafft ont été identifiées en fonction des périodes d'incubation donnée révélant l'existence de diverses espèces micellaires, comme le confirme l'analyse DLS. Lorsque le temps d'incubation est moins de 24 heures pour le CPC, différentes espèces micellaires coexistent dont les formes métastables disparaissent avec l'augmentation de la température et une seule espèce micellaire est résolue au-delà d'une température spécifique. Par contre pour le tensioactif CTAB, l'effet du temps d'incubation n'est pas détecté et le système ne présente qu'une seule température de Krafft à 24°C et un seul type d'espèce micellaire. Ainsi l'analyse de la lumière diffusée en fonction du nombre et du volume a montré que les micelles constituent le principal contributeur dominant au signal total en intensité.

L'application de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a non seulement confirmé des phénomènes thermiques importants, tels que la fusion, la cristallisation, mais a également enrichi la compréhension des propriétés métastables déjà identifiées par des méthodes conductimétriques et de diffusion dynamique de la lumière. On relève pour le CPC une température de fusion de $T = 14^\circ\text{C}$ pour l'espèce stable et une température $T = 17^\circ\text{C}$ pour la

forme instable. L'étude des cycles chauffage refroidissement a donné seulement une seule température de cristallisation. Par contre pour le CTAB un seul pic de transition de phase a été identifié au chauffage ou au refroidissement.

De plus, une étude thermique complète des mesures de conductivité a permis d'étudier le comportement micellaire, d'explorer les courbes de solubilité et de construire un diagramme de phase près de leur point de Krafft correspondant. La relation entre la solubilité et la concentration micellaire critique (cmc) en fonction de la température a été analysée à l'aide du modèle d'action de masse. Le traitement thermodynamique des deux systèmes purs indique des valeurs négatives de ΔG°_m pour CPC et CTAB, suggérant que la formation de micelles est un processus spontané et que les valeurs sont presque identiques, ce qui implique que la spontanéité des processus de micellisation est assez similaire. Par conséquent, l'agrégation du tensioactif devient légèrement plus exothermique avec l'augmentation de la température (indiquée par des valeurs plus négatives de ΔH°_m), ce qui suggère que les forces de dispersion de London sont le principal facteur contributif. La contribution du terme entropique augmente à des températures plus basses, une caractéristique attribuée à l'effet hydrophobe bien établi. Un net effet de compensation est observé, caractérisé par un coefficient de température (T_C) de $291 \pm 2,5$ K pour le CTAB, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature, et de 312 K pour le CPC. Il ressort aussi que sur le diagramme de phase du CPC et selon le temps d'incubation, il est possible d'ajouter ou pas une zone propre aux espèces métastables.

Dans cette étude, nous avons également étudié le comportement de systèmes mixtes de (Chol / CPC) et (Chol / β -CD) en solutions aqueuse en utilisant la spectrophotométrie UV-visible et la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les résultats UV-visibles ont indiqué une diminution de la concentration micellaire critique (cmc) pour le CPC, suggérant que les molécules de cholestérol s'intègrent dans la phase micellaire, agissant comme un co-tensioactif et formant des micelles mixtes. Par ailleurs, l'utilisation du kit d'identification et quantification du cholestérol révèle que la cyclodextrine a piégé le groupement hydroxyle et confirme que le CPC a réellement formé des micelles mixtes avec le cholestérol.

Les résultats ont également révélé que le système de dispersion du mélange (Chol / CPC) présentait un aspect plus trouble, ce qui est typique des organisations de taille micrométrique. Le mélange Chol-CPC étudié ici a montré une forte similitude avec l'association Chol-CTAB rapportée dans la littérature qui présente des organisations vésiculaires et liposomales. En revanche, le système de dispersion du mélange (Chol / β -CD) est apparu transparent, indiquant

la présence d'espèces de taille réduite correspondant d'un seul type d'organisation, qui est le complexe d'inclusion.

La diffusion dynamique de la lumière a démontré qu'une phase vésiculaire pure n'est formée qu'aux proportions équimolaires des deux composants. D'autres types de phases colloïdales et cristallines ont été observés lorsqu'elles s'écartaient du rapport équimolaire des espèces hôte et invité; cependant, une précipitation de cristaux de cholestérol s'est produite à $X \geq 3$. Pour les rapports X plus élevés, la caractérisation physicochimique du composé d'inclusion du cholestérol dans le β -CD a été effectuée.

Les conclusions établies devraient être explorées par d'autres techniques comme la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) pour estimer une bonne stabilité à la température et une durée de vie propre, ce qui renforce leurs perspectives pharmaceutiques et cosmétiques.

Références bibliographiques

- Abezgauz, Ludmila, Ketan Kuperkar, Puthusserickal A. Hassan, Ory Ramon, Pratap Bahadur, and Dganit Danino. 2010. "Effect of Hofmeister Anions on Micellization and Micellar Growth of the Surfactant Cetylpyridinium Chloride." *Journal of Colloid and Interface Science* 342 (1): 83–92.
- Agneta, Mhenga, Li Zhaomin, Zhang Chao, and Gwamba Gerald. 2019. "Investigating Synergism and Antagonism of Binary Mixed Surfactants for Foam Efficiency Optimization in High Salinity." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 175: 489–94.
- Akash, Muhammad Sajid Hamid, Kanwal Rehman, Muhammad Sajid Hamid Akash, and Kanwal Rehman. 2020. "Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy." *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, 29–56.
- Al-Soufi, Wajih, and Mercedes Novo. 2021. "A Surfactant Concentration Model for the Systematic Determination of the Critical Micellar Concentration and the Transition Width." *Molecules* 26 (17): 5339.
- Alam, Masud, Mohammad Robel, Shahed Rana, Malik Abdul, Naved Azum, Anamul Hoque, and Shariff E Kabir. 2019. "Aggregation Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide and Tetradecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous / Urea Solution at Different Temperatures : Experimental and Theoretical Investigation." *Journal of Molecular Liquids* 285: 766–77.
- Ali, Anwar, Ummer Farooq, Sahar Uzair, and Rajan Patel. 2016. "Conductometric and Tensiometric Studies on the Mixed Micellar Systems of Surface-Active Ionic Liquid and Cationic Surfactants in Aqueous Medium." *Journal of Molecular Liquids* 223: 589–602.
- Ali, Anwar, Sahar Uzair, Nisar Ahmad Malik, and Maroof Ali. 2014. "Study of Interaction between Cationic Surfactants and Cresol Red Dye by Electrical Conductivity and Spectroscopy Methods." *Journal of Molecular Liquids* 196: 395–403.
- Almagro, Lorena, and María Ángeles Pedreño. 2020. "Use of Cyclodextrins to Improve the Production of Plant Bioactive Compounds." *Phytochemistry Reviews* 19: 1061–80.
- Anachkov, Svetoslav E., Krassimir D. Danov, Elka S. Basheva, Peter A. Kralchevsky, and

- Kavssery P. Ananthapadmanabhan. 2012. "Determination of the Aggregation Number and Charge of Ionic Surfactant Micelles from the Stepwise Thinning of Foam Films." *Advances in Colloid and Interface Science* 183–184: 55–67.
- Aoudjit, Farid. 2019. "Synthèse et Caractérisation de Matériaux Mésoporeux Types ZSM-5, Mordénite, Faujasite, HMS, HDL ... Applications Aux Phénomènes d'adsorption de Tensioactifs en phase Liquide ." Université M'hamed Bougara-Boumerdes.
- Artykulnyi, Oleksandr P, Katarina Siposova, Manfred Kriechbaum, Andrey Musatov, László Almásy, and Viktor Petrenko. 2023. "Micelle Formation in Aqueous Solutions of the Cholesterol-Based Detergent Chobimalt Studied by Small-Angle Scattering." *Molecules* 28 (4): 1811.
- Azayez, Mansour. 2021. "Etude des Réactions de Complexation Mettant en Jeu des Cyclodextrines et des Biomolécules." Université Mustapha Stambouli Mascara.
- Azum, Naved, Malik Abdul Rub, Sulaiman Yahya Alfaifi, and Abdullah M. Asiri. 2021. "Interaction of Diphenhydramine Hydrochloride with Cationic and Anionic Surfactants: Mixed Micellization and Binding Studies." *Polymers* 13 (8).
- Bagheri, Ahmad. 2021. "Interfacial and Micellization Properties of Pure Surfactants with Similar Hydrocarbon Chain Length (C₁₆H₃₃) and Different Polar Head in Aqueous Medium." *Journal of Applied Chemistry* 15 (57): 55–64.
- Bakshi, Mandeep Singh, Ishpinder Kaur, and Rohit Sood. 2003. "Head-Group-Influenced Mixed Micellization of Sodium Deoxycholate with Conventional Hydrocarbon Surfactants of Identical Hydrocarbon Tails," 928–34.
- Ballerat-Busserolles, Karine, Thibault Delrieu, Geneviève Roux-Desgranges, and Alain H Roux. 2005. "Thermophysical Behavior in Cationic Surfactant Solutions: Study Complex Formation through DSC Analysis." *21th European Symposium on Applied Thermodynamics*, 100.
- Balta, Igori, Lavinia Stef, Ioan Pet, Tiberiu Iancu, Ducu Stef, and Nicolae Corcionivoschi. 2021. "Essential Fatty Acids as Biomedicines in Cardiac Health." *Biomedicines* 9 (10): 1466.
- Bhat, Mohsin Ahmad, Aijaz Ahmed Dar, Adil Amin, Peer Irfan Rashid, and Ghulam Mohammad Rather. 2007. "Temperature Dependence of Transport and Equilibrium

- Properties of Alkylpyridinium Surfactants in Aqueous Solutions.” *Journal of Chemical Thermodynamics* 39 (11): 1500–1507.
- Bhattacharai, Ajaya, Ashok Kumar Yadav, Santosh Kumar Sah, and Akash Deo. 2017. “Influence of Methanol and Dimethyl Sulfoxide and Temperature on the Micellization of Cetylpyridinium Chloride.” *Journal of Molecular Liquids* 242: 831–37.
- Bonini, Massimo, Simona Rossi, Göran Karlsson, Mats Almgren, Pierandrea Lo Nostro, and Piero Baglioni. 2006. “Self-Assembly of β -Cyclodextrin in Water. Part 1: Cryo-TEM and Dynamic and Static Light Scattering.” *Langmuir* 22 (4): 1478–84.
- Botto, Chiara, Nicolò Mauro, Erika Amore, Elisabetta Martorana, Gaetano Giammona, and Maria Luisa. 2017. “Surfactant Effect on the Physicochemical Characteristics of Cationic Solid Lipid Nanoparticles.” *International Journal of Pharmaceutics* 516 (1–2): 334–41.
- Breslow, Ronald, and Steven D Dong. 1998. “Biomimetic Reactions Catalyzed by Cyclodextrins and Their Derivatives.” *Chemical Reviews* 98 (5): 1997–2012.
- Cano-Sarabia, Mary, Angelina Angelova, Nora Ventosa, Sylviane Lesieur, and Jaume Veciana. 2010. “Cholesterol Induced CTAB Micelle-to-Vesicle Phase Transitions.” *Journal of Colloid and Interface Science* 350 (1): 10–15.
- Chaaraoui, Zohra. 2015. “Application Des Deux Méthodes d’analyse Hsia-Fuoss et Fuoss 1978 de La Conductance Équivalente Molaire à l’acide Salicylique, Salicylate de Sodium et Salicylate de Lithium Dans (Eau-Méthanol) à 25°C.” Université Oran -Mohamed Boudiaf-USTO.MB.
- Castanho, M. A., W. Brown, and M. J. Prieto. 1992. “Rod-like Cholesterol Micelles in Aqueous Solution Studied Using Polarized and Depolarized Dynamic Light Scattering.” *Biophysical Journal* 63 (6): 1455–61.
- Castillo, J. L. Del, J. Czapkiewicz, A. González Pérez, and J. R. Rodríguez. 2000. “Micellization of Decyldimethylbenzylammonium Chloride at Various Temperatures Studied by Densitometry and Conductivity.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166 (1–3): 161–69.
- Chaghi, Radhouane. 2007. “Etude de La Solubilisation Des Produits Organiques A Faibles Masse Molaire Dans Un Systeme Micellaire.” Université Montpellier II
- Chakraborty, Tanushree, Soumen Ghosh, and Satya P. Moulik. 2005. “Micellization and

- Related Behavior of Binary and Ternary Surfactant Mixtures in Aqueous Medium: Cetyl Pyridinium Chloride (CPC), Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB), and Polyoxyethylene (10) Cetyl Ether (Brij-56) Derived System.” *Journal of Physical Chemistry B* 109 (31): 14813–23.
- Challa, Rajeswari, Alka Ahuja, Javed Ali, and RK Khar. 2005. “Cyclodextrins in Drug Delivery: An Updated Review.” *Aaps Pharmscitech* 6: E329–57
- Chatterjee, A., S. P. Moulik, S. K. Sanyal, B. K. Mishra, and P. M. Puri. 2001. “Thermodynamics of Micelle Formation of Ionic Surfactants: A Critical Assessment for Sodium Dodecyl Sulfate, Cetyl Pyridinium Chloride and Dioctyl Sulfosuccinate (Na Salt) by Microcalorimetric, Conductometric, and Tensiometric Measurements.” *Journal of Physical Chemistry B* 105 (51): 12823–31.
- Chauhan, Suvarcha, and Kundan Sharma. 2014. “Effect of Temperature and Additives on the Critical Micelle Concentration and Thermodynamics of Micelle Formation of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Dodecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution: A Conductometric Study.” *The Journal of Chemical Thermodynamics* 71: 205–11.
- Chen, Shuo, Sara Hanning, James Falconer, Michelle Locke, and Jingyuan Wen. 2019. “Recent Advances in Non-Ionic Surfactant Vesicles (Niosomes): Fabrication, Characterization, Pharmaceutical and Cosmetic Applications.” *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 144: 18–39.
- Cherif, Nawal Fodil. 2022. “Synthèse et Caractérisation de Matériaux Hybrides de Structure Cœur- Couronne : Applications Pour Le Relargage de Principe Actif.” Université Badji Mokhtar -Annaba.
- Christoforides, Elias, Andreas Papaioannou, and Kostas Bethanis. 2018. “Crystal Structure of the Inclusion Complex of Cholesterol in β -Cyclodextrin and Molecular Dynamics Studies.” *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 14: 838–48.
- Cieřła, Jolanta, Magdalena Koczańska, Jolanta Narkiewicz-Michałek, Marta Szymula, and Andrzej Bieganski. 2016. “The Physicochemical Properties of CTAB Solutions in the Presence of α -Tocopherol.” *Journal of Molecular Liquids* 222: 463–70.
- Couchman, P R, and W A Jesser. 1973. “On the Thermodynamics of Surfaces” 34: 212–24.

- Cyril, Lavaud. 2014. "Traitement d' Effluents Aqueux Par Complexation En Milieu Micellaire et Precipitation Par Voie Sol-Gel." Université Montpellier2.
- Dai, Yunxiang, Jinfeng Zhong, Jiaqi Li, Xiong Liu, Yonghua Wang, and Xiaoli Qin. 2022. "Interaction Mechanism of Cholesterol/ β -Cyclodextrin Complexation by Combined Experimental and Computational Approaches." *Food Hydrocolloids* 130: 107725.
- Das, Chanchal, Tanushree Chakraborty, Soumen Ghosh, and Bijan Das. 2010. "Physicochemistry of Mixed Micellization : Binary and Ternary Mixtures of Cationic Surfactants in Aqueous Medium 1." *Colloid Journal* 72 (6): 788–98.
- Davis, Mark E, and Marcus E Brewster. 2004. "Cyclodextrin-Based Pharmaceuticals: Past, Present and Future." *Nature Reviews Drug Discovery* 3 (12): 1023–35.
- Degrand, Laure, Rebeca Garcia, Kevin Crouvisier Urion, and Wafa Guiga. 2023. "Dynamic Light Scattering for the Determination of Linoleic Acid Critical Micelle Concentration. Effect of PH, Ionic Strength, and Ethanol." *Journal of Molecular Liquids* 388: 122670.
- Devi, Yumnam Gyani, Jackson Gurung, and Ajmal Koya Pulikkal. 2021. "Micellar Solution Behavior of Cetylpyridinium Surfactants in 2-Propanol-Water Mixed Media at Different Temperatures." *Journal of Chemical and Engineering Data* 66 (1): 368–78.
- Domínguez, Rubén, Mirian Pateiro, Laura Purriños, Paulo Eduardo Sichetti Munekata, Noemí Echegaray, and José M Lorenzo. 2022. "Introduction and Classification of Lipids." In *Food Lipids*, 1–16. Elsevier.
- Du, Xinzhen, Xiangchun Chen, Weihua Lu, and Jinguo Hou. 2004. "Spectroscopic Study on Binding Behaviors of Different Structural Nonionic Surfactants to Cyclodextrins." *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2): 645–51.
- Dubey, Neelima. 2013. "CTAB Aggregation in Solutions of Higher Alcohols: Thermodynamic and Spectroscopic Studies." *Journal of Molecular Liquids* 184: 60–67.
- Duchene, Dominique, and Amelie Bochot. 2016. "Thirty Years with Cyclodextrins." *International Journal of Pharmaceutics* 514 (1): 58–72.
- Dummert, Sarah V, Haneesh Saini, Mian Zahid Hussain, Khushboo Yadava, Kolleboyina Jayaramulu, Angela Casini, and Roland A Fischer. 2022. "Cyclodextrin Metal–Organic Frameworks and Derivatives: Recent Developments and Applications." *Chemical Society Reviews* 51 (12): 5175–5213.

- Durlach, Vincent, and Eduardo Anglés-Cano. 2024. "Lipoprotéine (a): Faut-Il La Doser Chez Les Patients Diabétiques?" *Médecine Des Maladies Métaboliques* 18 (5): 467–75.
- Dussaussoy, Benjamin. 2021. "Application Des Tensioactifs Biosourcés à La Remédiation Des Sols Pollués Aux Hydrocarbures." Université de Technologie de Compiègne.
- Elahi, Fazle, Shamim Mahbub, Tajmul Hasan, Kahkashan Anjum, Akhtar Atiya, Shahed Rana, Md Anamul Hoque, and Mahbub Kabir. 2023. "Micelle Formation and Physico-Chemical Variables for the Sodium Dodecyl Sulfate/Cetylpyridinium Chloride and Their Mixture in Aqueous Propranolol Hydrochloride Drug Solvent: Conductivity and Theoretical Analysis." *Journal of Molecular Liquids* 381: 121800.
- Feitosa, Eloi, Norma M Bonassi, and Watson Loh. 2006. "Vesicle– Micelle Transition in Mixtures of Dioctadecyldimethylammonium Chloride and Bromide with Nonionic and Zwitterionic Surfactants." *Langmuir* 22 (10): 4512–17.
- Fergoug, Teffaha. 2010. "Thermodynamique De Complexes D ' Inclusion." Université d'Oran.
- Fergoug, Teffaha, Dalila Bendedouch, and Emilio Aicart. 2004. "Characterization of the 1-Heptodecafluorodecyl-Pyridinium Iodide in Solution: Partial Phase Diagram and Micellar Properties from Conductivity and Surface Tension." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 237 (1–3): 95–103.
- Ferrer-Tasies, Lidia. 2016. "Cholesterol and Compressed CO₂ : A Smart Molecular Building Block and Advantageous Solvent to Prepare Stable Self-Assembled Colloidal Nanostructures." Université Autònoma de Barcelona.
- Ferrer-Tasies, Lidia, Evelyn Moreno-Calvo, Mary Cano-Sarabia, Marcel Aguilera-Arzo, Angelina Angelova, Sylviane Lesieur, Susagna Ricart, Jordi Faraudo, Nora Ventosa, and Jaume Veciana. 2013. "Quatsomes: Vesicles Formed by Self-Assembly of Sterols and Quaternary Ammonium Surfactants." *Langmuir* 29 (22): 6519–28.
- García-Rio, Luis, and Nuno Basílio. 2019. "Supramolecular Surfactants Derived from Calixarenes." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 44: 225–37.
- Gaurav, Mr Pushpendu, Rakam Gopi Krishna, Mr Rakshit Choksi, Priya Chhotulal Jain, and Baljinder Singh Bajwa. 2024. *Instrumental Methods of Analysis*. Shashwat Publication.

- Gavrilko, Tetiana, Ivan Gnatyuk, Viktor Styopkin, Natalia Shcherban, Jan Baran, and Marek Drozd. 2023. "Molecular Dynamics and Thermo Physical Properties of Solid Catanionic Surfactants Composed of Octadecyltrimethylammonium Bromide and N-Alkanoic Acids." *Journal of Molecular Structure* 1284: 135436.
- Ghasemi, Atefeh, and Ahmad Bagheri. 2020. "Effects of Alkyl Chain Length on Synergetic Interaction and Micelle Formation between a Homologous Series of N-Alkyltrimethylammonium Bromides and Amphiphilic Drug Propranolol Hydrochloride." *Journal of Molecular Liquids* 298: 111948.
- Ghosh, Gargi, and Prashant K. Bhattacharya. 2006. "Hexavalent Chromium Ion Removal through Micellar Enhanced Ultrafiltration." *Chemical Engineering Journal* 119 (1): 45–53.
- González-Álvarez, M José, Juan M Benito, Jose M Garcia Fernandez, C Ortiz Mellet, and Francisco Mendicuti. 2013. "Influence of the Macroring Size on the Self-Association Thermodynamics of Cyclodextrins with a Double-Linked Naphthalene at the Secondary Face." *The Journal of Physical Chemistry B* 117 (18): 5472–85.
- González-Pérez, A, J Czapkiewicz, G Prieto, and J R Rodríguez. 2003. "Second Critical Micelle Concentration of Dodecyldimethylbenzylammonium Chloride in Aqueous Solution at 25 °C." *Colloid and Polymer Science* 281 (12): 1191–95.
- Guo, Jiarui, Silong Chen, Ying Zhang, Jinxia Liu, Luyang Jiang, Lidan Hu, Ke Yao, Yibo Yu, and Xiangjun Chen. 2024. "Cholesterol Metabolism: Physiological Regulation and Diseases." *MedComm* 5 (2): e476.
- Haberland, M. E., and J. A. Reynolds. 1973. "Self Association of Cholesterol in Aqueous Solution." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 70 (8): 2313–16. <https://doi.org/10.1073/pnas.70.8.2313>.
- Hakimi, Nesrine. 2019. "Matériau d'électrode Composite ITO/Poly[Acide 4 -(Pyrrol-1 - Yl Méthyl) Benzoïque] -Cobalt 0: Synthèse, Caractérisation et Propriétés Magnétiques." Université Ferhat Abbas - Setif 1.
- Hamon, Cyrille. 2013. "Préparation et Auto-Assemblage de Nanobâtonnets Fonctionnalisés Pour La Photo Oxydo-Réduction Catalytique." Université Rennes 1 Européenne de Bretagne.

- Hamri, Salah. 2009. "Etude Thermophysique de La Diffusion de Molécules de Bas Poids Moléculaire Dans Des Réseaux de Polymères Acryliques." *Sophia*. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- Haq, Zia Ul, Noor Rehman, Farman Ali, Nasir Mehmood Khan, and Hidayat Ullah. 2017. "Physico-Chemical Properties of Cationic Surfactant Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Electrolyte." *Journal of Materials and Environmental Science* 8 (3): 1029–38.
- asan, Md Zahid, Shamim Mahbub, Md Anamul Hoque, Malik Abdul Rub, and Dileep Kumar. 2020. "Investigation of Mixed Micellization Study of Sodium Dodecyl Sulfate and Tetradecyltrimethylammonium Bromide Mixtures at Different Compositions: Effect of Electrolytes and Temperatures." *Journal of Physical Organic Chemistry* 33 (5): e4047.
- He, Yifeng, Pei Fu, Xinghai Shen, and Hongcheng Gao. 2008. "Cyclodextrin-Based Aggregates and Characterization by Microscopy." *Micron* 39 (5): 495–516.
- Holmberg, Krister, Bo Jönsson, Bengt Kronberg, and Björn Lindman. 2002. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*.
- Hoque, Md Anamul, Md Masud Alam, Mohammad Robel Molla, Shahed Rana, Malik Abdul Rub, Mohammad A. Halim, Mohammed Abdullah Khan, and Farida Akhtar. 2018. "Interaction of Cetyltrimethylammonium Bromide with Drug in Aqueous/Electrolyte Solution: A Combined Conductometric and Molecular Dynamics Method Study." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26 (1): 159–67.
- Hoque, Md Anamul, Mohammad-Omar-Faruk Patoary, Md Mamunur Rashid, Mohammad Robel Molla, and Malik Abdul Rub. 2017. "Physico-Chemical Investigation of Mixed Micelle Formation between Tetradecyltrimethylammonium Bromide and Dodecyltrimethylammonium Chloride in Water and Aqueous Solutions of Sodium Chloride." *Journal of Solution Chemistry* 46: 682–703.
- Hosta-Rigau, Leticia, Yan Zhang, Boon M. Teo, Almar Postma, and Brigitte Städler. 2013. "Cholesterol - A Biological Compound as a Building Block in Bionanotechnology." *Nanoscale* 5 (1): 89–109.
- Hubbard, Arthur. 2006. "Book Review." In *Journal of Colloid and Interface Science*, 296:381.
- Ikeda, Shoichi. 1984. "Sphere-Rod Transition of Surfactant Micelles and Size Distribution of

- Rodlike Micelles.” *Journal of Physical Chemistry* 88 (10): 2144–49.
- Islam, Nazrul, and Khokan Chandra. 2014. “Effect of Electrolytes on the Krafft Temperature of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Solution.” *J Surfact Deterg* 17: 525–30.
- Israelachvili, Jacob N. 2011. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic press.
- Jean, Bruno. 2000. “Un Polymère Thermosensible à l’interface Eau-Air : Interaction Avec Les Tensioactifs et Stabilisation de Films Minces.” Université Paris 6.
- Kadiri, Aicha, Teffaha Fergoug, Khaled O Sebakhy, Youcef Bouhadda, Rachida Aribi, Fatima Yssaad, Zineeddine Daikh, Mustapha El Hariri El Nokab, and Paul H M Van Steenberge. 2023. “Insights into the Characterization of the Self-Assembly of Different Types of Amphiphilic Molecules Using Dynamic Light Scattering.” *ACS Omega* 8 (50): 47714–22.
- Kang, Chuyu, Juan Wu, Yancheng Zheng, and Lu Lai. 2020. “Studies on the Surface Properties and Microaggregates of Cationic/Anionic Surfactant Mixtures Based on Sulfonate Gemini Surfactant.” *Journal of Molecular Liquids* 320: 114431.
- Khatua, Dibyendu, Abhisek Gupta, and Joykrishna Dey. 2006. “Characterization of Micelle Formation of Dodecyldimethyl-N-2-Phenoxyethylammonium Bromide in Aqueous Solution.” *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (1): 451–56.
- Kiteto, Moses Kayanda, and Cleophas Achisa Mecha. 2024. “Insight into the Bouguer-Beer-Lambert Law: A Review.” *Sustainable Chemical Engineering*, 567–87.
- Kontush, Anatol. 2024. *Cholesterol, Lipoproteins, and Cardiovascular Health: Separating the Good (HDL), the Bad (LDL), and the Remnant*. John Wiley & Sons.
- Kovacs, Tamas, Peter Nagy, Gyorgy Panyi, Lajos Szente, Zoltan Varga, and Florina Zakany. 2022. “Cyclodextrins: Only Pharmaceutical Excipients or Full-Fledged Drug Candidates?” *Pharmaceutics* 14 (12): 2559.
- Kumari, Rashmi, Abhijit Kakati, R Nagarajan, and Jitendra S Sangwai. 2019. “Synergistic Effect of Mixed Anionic and Cationic Surfactant Systems on the Interfacial Tension of Crude Oil-Water and Enhanced Oil Recovery.” *Journal of Dispersion Science and Technology*.
- Lachi, Nadia. 2015. “Etude Des Complexes d ’ Inclusion Par La Méthode Oniom.” Université 8 Mai 1945 Guelma

- Lalthlengliani, Jacqueline, Jackson Gurung, and Ajmal Koya Pulikkal. 2022. "Solubilization of Aqueous-Insoluble Phenothiazine Drug in TX-100 Micellar Solution and Interactions of Cationic/Anionic Surfactants with Phenothiazine–TX-100 System." *Journal of Molecular Liquids* 354: 118823.
- Lerray, Claude. 2013. *Les Lipides–Nutrition et Santé*. Lavoisier.
- Li, Song, and William C Purdy. 1992. "Cyclodextrins and Their Applications in Analytical Chemistry." *Chemical Reviews* 92 (6): 1457–70.
- Li, Wenfeng, Hainan Wang, Xin Li, Yannan Liang, Yongtian Wang, and Haijun Zhang. 2021. "Effect of Mixed Cationic/Anionic Surfactants on the Low-Rank Coal Wettability by an Experimental and Molecular Dynamics Simulation." *Fuel* 289: 119886.
- Lu, Huiling. 2016. "Contribution à l'étude Des Relations Structure- Propriétés de Molécules Amphiphiles à Tête Sucre." Université Technologie de Compiègne.
- abrouk, Mokhtar M, Nouran A Hamed, and Fotouh R Mansour. 2022. "Physicochemical and Electrochemical Methods for Determination of Critical Micelle Concentrations of Surfactants: A Comprehensive Review." *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly* 153 (2): 125–38.
- Madaan, Parag, and Vinod K. Tiyagi. 2008. "Quaternary Pyridinium Salts: A Review." *Journal of Oleo Science* 57 (4): 197–215.
- Maehre, Hanne K, Ida-Johanne Jensen, Edel O Elvevoll, and Karl-Erik Eilertsen. 2015. "ω-3 Fatty Acids and Cardiovascular Diseases: Effects, Mechanisms and Dietary Relevance." *International Journal of Molecular Sciences* 16 (9): 22636–61.
- Mahbub, Shamim, Malik Abdul Rub, Md Anamul Hoque, and Mohamme Khan. 2019. "Micellization Behavior of Cationic and Anionic Surfactant Mixtures at Different Temperatures: Effect of Sodium Carbonate and Sodium Phosphate Salts." *Journal of Physical Organic Chemistry* 32 (9): e3967.
- Mainard, Maëlle, and David Jacob. 2016. "Comprendre. La Mesure de Taille de Nanoparticules Par Diffusion Dynamique de La Lumière." *Photoniques*, no. 83: 40–44.
- Mal, Arpan, Surajit Bag, Soumen Ghosh, and Satya P. Moulik. 2018. "Physicochemistry of CTAB-SDS Interacted Catanionic Micelle-Vesicle Forming System: An Extended Exploration." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 553:

633–44.

- Manet, Sabine. 2008. “Effet de Contre-Ion Sur Les Propriétés d ’ Amphiphiles Cationiques Université de Bordeaux1
- Manojlović, Jelena Ž. 2013. “The Krafft Temperature of Surfactant Solutions.” *Thermal Science* 16 (SUPPL.2): 631–41.
- Manojlović, Jelena Ž . 2020. “Hysteresis of Conductivity in a Micellar Surfactant Solution near the Krafft Point.” *J. Serb. Chem. Soc.* 85 (1): 67–78.
- Manosroi, Aranya, Paveena Wongtrakul, Jiradej Manosroi, Hideki Sakai, Fumio Sugawara, Makoto Yuasa, and Masahiko Abe. 2003. “Characterization of Vesicles Prepared with Various Non-Ionic Surfactants Mixed with Cholesterol.” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 30 (1–2): 129–38.
- Mao, Xiaojun, David Auer, Wolfgang Buchalla, Karl-anton Hiller, and Tim Maisch. 2020. “Cetylpyridinium Chloride : Mechanism of Action , Antimicrobial Efficacy in Biofilms and Potential Risks of Resistance.” *Antimicrob. Agents Chemother.*, no. June: 1–34.
- Martín, Victoria Isabel, Francisco José Ostos, Manuel Angulo, Antonio M Márquez, Pilar López-Cornejo, Manuel López-López, Ana Teresa Carmona, and María Luisa Moyá. 2017. “Host-Guest Interactions between Cyclodextrins and Surfactants with Functional Groups at the End of the Hydrophobic Tail.” *Journal of Colloid and Interface Science* 491: 336–48.
- Mata, Jitendra, Dharmesh Varade, and Prashant Bahadur. 2005. “Aggregation Behavior of Quaternary Salt Based Cationic Surfactants.” *Thermochimica Acta* 428 (1–2): 147–55.
- Mati-baouche, Narimane, and Narimane Mati-baouche Conception. 2015. “Conception d’isolants Thermiques à Base de Broyats de Tiges de Tournesol et de Liants Polysaccharidiques.” Blaise Pascal – Clermont II.
- Matsuki, Hitoshi, Ryoichi Ichikawa, Shoji Kaneshina, Hiroshi Kamaya, and Issaku Ueda. 1996. “Differential Scanning Calorimetric Study on the Krafft Phenomenon of Local Anesthetics.” *Journal of Colloid and Interface Science* 181 (2): 362–69.
- McClements, David Julian, and Seid Mahdi Jafari. 2018. “Improving Emulsion Formation, Stability and Performance Using Mixed Emulsifiers: A Review.” *Advances in Colloid and Interface Science* 251: 55–79.

- Mehta, S. K., Savita Chaudhary, and K. K. Bhasin. 2008a. "Self-Assembly of Cetylpyridinium Chloride in Water-DMF Binary Mixtures: A Spectroscopic and Physicochemical Approach." *Journal of Colloid and Interface Science* 321 (2): 426–33.
- Mehta, S K, K K Bhasin, Shilpee Dham, and M L Singla. 2008. "Micellar Behavior of Aqueous Solutions of Dodecyldimethylethylammonium Bromide, Dodecyltrimethylammonium Chloride and Tetradecyltrimethylammonium Chloride in the Presence of α -, β -, HP β -and γ -Cyclodextrins." *Journal of Colloid and Interface Science* 321 (2): 442–51.
- Mehta, S K, Savita Chaudhary, and K K Bhasin. 2008b. "Self-Assembly of Cetylpyridinium Chloride in Water – DMF Binary Mixtures : A Spectroscopic and Physicochemical Approach." *Journal of Colloid and Interface Science* 321: 426–33.
- Menouer, Abdelfettah. 2020. "Écoulement Des Fluides Complexes à travers Un Elargissement." Université Ibn Khaldoun – Tiaret .
- Messner, Martin, Sergey V. Kurkov, Phatsawee Jansook, and Thorsteinn Loftsson. 2010. "Self-Assembled Cyclodextrin Aggregates and Nanoparticles." *International Journal of Pharmaceutics* 387 (1–2): 199–208.
- Mirgorod, Yuri, Alexander Chekadanov, and Tatiana Dolenko. 2019. "Structure Of Micelles of Sodium Dodecyl Sulphate IN Water : AN X-RAY AND Dynamic Light Scattering Study." *Chemistry Journal OF Moldova* 14 (1): 107–19.
- Mirgorodskaya, Alla B., Rushana A. Kushnazarova, Svetlana S. Lukashenko, and Lucia Ya Zakharova. 2019. "Self-Assembly of Mixed Systems Based on Nonionic and Carbamate-Bearing Cationic Surfactants as a Tool for Fabrication of Biocompatible Nanocontainers." *Journal of Molecular Liquids* 292: 111407.
- Mondal, Sonali, Animesh Pan, Sibani Das, Satya Priya Moulik, and Soumen Ghosh. 2016. "The Cholesterol Aided Micelle to Vesicle Transition of a Cationic Gemini Surfactant (14-4-14) in Aqueous Medium." *RSC Advances* 6 (31): 26019–25.
- Morini, M. A., R. M. Minardi, P. C. Schulz, J. E. Puig, and J. L. Rodriguez. 1998. "Partial Molar Volume of Dodecyltrimethylammonium Hydroxide in Water and NaOH Aqueous Solutions." *Colloid and Polymer Science* 276 (8): 738–42.
- Moroi, Y, R Sugil, and R Matuura. 1984. "Examination of Micelle Formation by Phase Rule." *Journal of Colloid and Interface Science* 98 (1): 184–91.

- Mortensen, Martin Bødtker, and Børge Grønne Nordestgaard. 2020. "Elevated LDL Cholesterol and Increased Risk of Myocardial Infarction and Atherosclerotic Cardiovascular Disease in Individuals Aged 70–100 Years: A Contemporary Primary Prevention Cohort." *The Lancet* 396 (10263): 1644–52.
- Morvaridzadeh, Mojgan, Nada Zoubdane, Javad Heshmati, Mehdi Alami, Hicham Berrougui, and Abdelouahed Khalil. 2024. "High-Density Lipoprotein Metabolism and Function in Cardiovascular Diseases: What about Aging and Diet Effects?" *Nutrients* 16 (5): 653.
- Moulik, Satya Priya, Animesh Kumar Rakshit, and Bappaditya Naskar. 2024. "Physical Chemical Properties of Surfactants in Solution and Their Applications: A Comprehensive Account." *Journal of Surfactants and Detergents*.
- Movchan, T G, A I Rusanov, I V Soboleva, N R Khlebunova, E V Plotnikova, and A K Shchekin. 2015. "Diffusion Coefficients of Ionic Surfactants with Different Molecular Structures in Aqueous Solutions." *Colloid Journal* 77 (4): 492–99.
- Mukerjee, Pasupati, Karol J. Mysels, and Paz Kapauan. 1967. "Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles-Size, Hydration, and Hydrophobic Bonding Effects." *Journal of Physical Chemistry* 71 (13): 4166–75.
- Mukherjee, S, D Mitra, S C Bhattacharya, A K Panda, and S P Moulik. 2009. "Physicochemical Studies on the Micellization Behavior of Cetylpyridinium Chloride and Triton X-100 Binary Mixtures in Aqueous Medium." *Colloid Journal* 71: 677–86.
- Mukhim, T., and K. Ismail. 2005. "Micellization of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Lithium Chloride, Sodium Chloride and Potassium Chloride Media." *Journal of Surface Science and Technology* 21 (3–4): 113–27.
- Mura, Paola. 2014. "Analytical Techniques for Characterization of Cyclodextrin Complexes in Aqueous Solution: A Review." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 101: 238–50.
- Naous, Mohamed. 2010. "Effet de La longueur de la chaine sur les propriétés physico chimiques d'un systeme tensioactif mixte cationique Non/ Ionique." Université Oran.
- Naili, Noura. 2010. "Les Propriétés Photochimiques et Photophysiques des Métaux de Transition Aux Ligands Aromatiques." Université Mohamed Khider-Biskra.
- Noiret, N, Surfactants from renewable resourcesTh Benvegna, and D Plusquellec. 2002.

- “Surfactants from Renewable Resources.” *Actualite Chimique*, no. 11–12: 70–75.
- Noor, Sadia, and Muhammad Babar Taj. 2021. “Mixed-Micellar Approach for Enhanced Dye Entrapment: A Spectroscopic Study.” *Journal of Molecular Liquids* 338: 116701.
- Ofori, Emmanuel Kwaku. 2023. “Lipids and Lipoprotein Metabolism, Dyslipidemias, and Management.” In *Current Trends in the Diagnosis and Management of Metabolic Disorders*, 150–70. CRC Press.
- Ollivon, Michel, Sylviane Lesieur, Cécile Grabielle-Madelmont, and Maïté Paternostre. 2000. “Vesicle Reconstitution from Lipid–Detergent Mixed Micelles.” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1508 (1–2): 34–50.
- Oshina, Ilze, and Janis Spigulis. 2021. “Beer–Lambert Law for Optical Tissue Diagnostics: Current State of the Art and the Main Limitations.” *Journal of Biomedical Optics* 26 (10): 100901.
- Pal, Swapna, and S P Moulik. 1983. “Cholesterol Solubility in Mixed Micellar Solutions of Ionic and Non-Ionic Surfactants.” *Journal of Lipid Research* 24 (10): 1281–90.
- Pérez-Rodríguez, Martín, Gerardo Prieto, Carlos Rega, Luis M. Varela, Félix Sarmiento, and Víctor Mosquera. 1998. “A Comparative Study of the Determination of the Critical Micelle Concentration by Conductivity and Dielectric Constant Measurements.” *Langmuir* 14 (16): 4422–26.
- Perinelli, Diego Romano, Marco Cespi, Nicola Lorusso, Giovanni Filippo Palmieri, Giulia Bonacucina, and Paolo Blasi. 2020. “Surfactant Self-Assembling and Critical Micelle Concentration: One Approach Fits All?” *Langmuir* 36 (21): 5745–53.
- Petek, Anja, Majda Krajnc, and Aljana Petek. 2016. “Study of Host–Guest Interaction between β -Cyclodextrin and Alkyltrimethylammonium Bromides in Water.” *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 86: 221–29.
- Phillips, J. N. 1955. “The Energetics of Micelle Formation.” *Transactions of the Faraday Society* 51 (i): 561–69.
- Pisárčik, Martin, Ferdinand Devínsky, and Matúš Pupák. 2015. “Determination of Micelle Aggregation Numbers of Alkyltrimethylammonium Bromide and Sodium Dodecyl Sulfate

- Surfactants Using Time-Resolved Fluorescence Quenching.” *Open Chemistry* 13 (1): 922–31.
- Pokhrel, Dilli Ram, Manish Kumar Sah, Bibaran Gautam, Hriday Kumar Basak, Ajaya Bhattarai, and Abhik Chatterjee. 2023. “A Recent Overview of Surfactant–Drug Interactions and Their Importance.” *RSC Advances* 13 (26): 17685–704.
- Posa, Mihalj, Ajaya Bhattarai, Javed Masood Khan, Bidyut Saha, and Dileep Kumar. 2023. “Impact of Double Headed Geminis on Leucine and Ninhydrin Reaction in Buffer Solvent.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 674: 131951.
- Praveen, P Lakshmi. 2021. “Estimation of Absorption Spectral Shifts of Cyano Biphenyl Liquid Crystals: An Impact of Different Solvents and Oxygen Substitution.” *Journal of Molecular Liquids* 343: 117620.
- R. Gaboriaud, G. Charbit and F. Dorion. 1984. “Equilibre de Dissolution - Micellisation.” *J. Chim. Phys.* 81: 497–504.
- Rakowska, Joanna, Katarzyna Radwan, Bożenna Porycka, and Krystyna Prochaska. 2017. “Experimental Study on Surface Activity of Surfactants on Their Ability to Cleaning Oil Contaminations.” *Journal of Cleaner Production* 144: 437–47.
- Ramezani, Mohsen, Mostafa Lashkarbolooki, and Reza Abedini. 2022. “ Experimental Investigation of Different Characteristics of Crude Oil on the Interfacial Activity of Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants Mixtures.” *Journal of Petroleum Science and Engineering* 214: 110485.
- Rasheed, Tahir, Sameera Shafi, Muhammad Bilal, Tariq Hussain, Farooq Sher, and Komal Rizwan. 2020. “Surfactants-Based Remediation as an Effective Approach for Removal of Environmental Pollutants A Review.” *Journal of Molecular Liquids* 318: 113960.
- Rauniyar, Bishnu Shau, and Ajaya Bhattarai. 2021. “Study of Conductivity, Contact Angle and Surface Free Energy of Anionic (SDS, AOT) and Cationic (CTAB) Surfactants in Water and Isopropanol Mixture.” *Journal of Molecular Liquids* 323: 114604.
- Rehman, Abdul, Muhammad Usman, Tanveer Hussain Bokhari, Hafiz Muhammad Abd Ur Rahman, Asim Mansha, Muhammad Siddiq, Aamir Rasheed, and Mehr Un Nisa. 2020. “Effects of Nonionic Surfactant (TX-100) on Solubilizing Power of Cationic Surfactants

- (CTAB and CPC) for Direct Red 13.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 586: 124241.
- Rein, Sai Myo Thu, Sai Myo Thu Rein, and Thawatchal Phaechamud. 2019. “Fluid Properties Solvent Exchange and Transformation of in Situ Forming gel and Microparticles Using Beta-Cyclodextrin as a Matrix Former .” Silpakorn University
- Rekharsky, Mikhail V, and Yoshihisa Inoue. 1998. “Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins.” *Chemical Reviews* 98 (5): 1875–1918.
- Reuter, Stephan, Joao Santos Sousa, Gabi Daniel Stancu, and Jean Pierre Hubertus Van Helden. 2015. “Review on VUV to MIR Absorption Spectroscopy of Atmospheric Pressure Plasma Jets.” *Plasma Sources Science and Technology* 24 (5).
- Rodríguez, Amalia, María Del Mar Graciani, and María Luisa Moya. 2008. “Effects of Addition of Polar Organic Solvents on Micellization.” *Langmuir* 24 (22): 12785–92.
- Róg, Tomasz, Marta Pasenkiewicz-Gierula, Ilpo Vattulainen, and Mikko Karttunen. 2009. “Ordering Effects of Cholesterol and Its Analogues.” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1788 (1): 97–121.
- Roósz, Balázs, Csaba Visy, and István Nagypál. 2016. “On the Derivation of the Gibbs–Helmholtz Equation.” *ChemTexts* 2 (2): 4–6.
- Rosen, M J. 1998. “Molecular Interactions and the Quantitative Prediction of Synergism in Mixtures of Surfactants.” In *Horizons 2000–Aspects of Colloid and Interface Science at the Turn of the Millenium*, 35–41. Springer.
- Roy, Jagadish Chandra, Md Nazrul Islam, and Gazi Aktaruzzaman. 2014. “The Effect of NaCl on the Krafft Temperature and Related Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution.” *Journal of Surfactants and Detergents* 17 (2): 231–42.
- Ryohei, By. 1958. “The Study of the Adsorption of Detergents at a Solution-Air Interface by Radiotracer Method . I . Adsorption Isotherm for the Solution of Sodium Alkyl Sulfates,” 532–38.
- Ryzhakov, Alexey, Thao Do Thi, Jef Stappaerts, Laura Bertoletti, Kristof Kimpe, André Rodrigues Sá Couto, Phennapha Saokham, Guy Van den Mooter, Patrick Augustijns, and Govert W Somsen. 2016. “Self-Assembly of Cyclodextrins and Their Complexes in Aqueous Solutions.” *Journal of Pharmaceutical Sciences* 105 (9): 2556–69.

- Sachin, K. M., Sameer A. Karpe, Man Singh, and Ajaya Bhattarai. 2019. "Self-Assembly of Sodium Dodecylsulfate and Dodecyltrimethylammonium Bromide Mixed Surfactants with Dyes in Aqueous Mixtures." *Royal Society Open Science* 6 (3).
- achin, K M, Sameer A Karpe, Dileep Kumar, Man Singh, Hector Dominguez, Marlene Rios-Lopez, and Ajaya Bhattarai. 2021. "A Simulation Study of Self-Assembly Behaviors and Micellization Properties of Mixed Ionic Surfactants." *Journal of Molecular Liquids* 336: 116003.
- Saikia Jadab, Achinta Saikia, and Debajit Saikia. 2020. "Statistical Measurement and Micellar Properties of Cationic Surfactants : Pure and Mixed State at Different Temperature." *Materials Today: Proceedings*, no. xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.535>.
- Sarker, Khokan Chandra. 2021. "Influence of Hofmeister Anions on the Krafft Temperature, Surface and Bulk Behaviour of Ionic Surfactants in Aqueous Solution By." Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET) Dhaka-1000, Bangladesh.
- Sasaki, Shigeo. 2007. "Metastable Crystalline Lamella of Cetylpyridinium Chloride in the Krafft Transition." *Journal of Physical Chemistry B* 111 (10): 2473–76.
- Sasaki . 2009. "Kinetic Studies on Hydrated Solid Transform of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Solution." *J. Phys. Chem. B* 113 (25): 8545–51.
- Sasaki . 2010. "Transformation Relationships among Monomers, Micelles, Metastable Solid, and Stable Solid in Aqueous Cetylpyridinium Chloride Solution." *Journal of Physical Chemistry B* 114 (34): 11039–45.
- Satake, Hiromu, Hitoshi Matsuki, and Shoji Kaneshina. 1993. "Colloidal Properties of Aqueous Local Anesthetic Tetracaine Solutions." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 71 (2): 135–40.
- Saxena, Neha, Md Merajul Islam, Sainu Baliyan, and Deepa Sharma. 2023. "A Comprehensive Review on Removal of Environmental Pollutants Using a Surfactant Based Remediation Process." *RSC Sustainability* 1 (9): 2148–61.
- Scholz, Norman, Thomas Behnke, and Ute Resch-Genger. 2018. "Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension—a Method Comparison." *Journal of Fluorescence* 28: 465–76.
- Shadloo, Azam, Kiana Peyvandi, and Abolfazl Shojaeian. 2022. "How the CMC Adjust the

- Liquid Mixture Density and Viscosity of Non-Ionic Surfactants at Various Temperatures?” *Journal of Molecular Liquids* 347: 117971.
- Shah, Sujit Kumar, and Ajaya Bhattarai. 2020. “Interfacial and Micellization Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) in Water and Methanol-Water Mixture at 298.15 to 323.15 K.” *Journal of Chemistry* 2020: 13.
- Sheu, E. Y., S. H. Chen, and J. S. Huang. 1987. “Structure, Interaction, and Growth of Sodium Dodecyl-o-Xylenesulfonate Micelles in Aqueous Solutions.” *Journal of Physical Chemistry* 91 (6): 1535–41.
- Shramko, Viktoriya S, Yana V Polonskaya, Elena V Kashtanova, Ekaterina M Stakhneva, and Yuliya I Ragino. 2020. “The Short Overview on the Relevance of Fatty Acids for Human Cardiovascular Disorders.” *Biomolecules* 10 (8): 1127.
- Singh, Rajdeep. 2012. “Solubilization of Organic Dyes in Surfactant Micelles.”
- Song, Yongfeng, Junjun Liu, Ke Zhao, Ling Gao, and Jiajun Zhao. 2021. “Cholesterol-Induced Toxicity: An Integrated View of the Role of Cholesterol in Multiple Diseases.” *Cell Metabolism* 33 (10): 1911–25.
- Sousa, Frederico B. De, Ana C. Lima, Ângelo M.L. Denadai, Cleber P.A. Anconi, Wagner B. De Almeida, Willian T.G. Novato, Hélio F. Dos Santos, Chester L. Drum, Robert Langer, and Rubén D. Sinisterra. 2012. “Superstructure Based on β -CD Self-Assembly Induced by a Small Guest Molecule.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (6): 1934–44.
- Sui, Zhenming, Xiao Chen, Luyan Wang, Yongcun Chai, Chunjie Yang, and Jikuan Zhao. 2005. “An Improved Approach for Synthesis of Positively Charged Silver Nanoparticles.” *Chemistry Letters* 34 (1): 100–101.
- Sułkowski, W W, D Pentak, Krystyna Nowak, and A Sułkowska. 2005. “The Influence of Temperature, Cholesterol Content and PH on Liposome Stability.” *Journal of Molecular Structure* 744: 737–47.
- Sultana, Nazima, and Kochi Ismail. 2016. “Specific Ion Effects of Chloride Vis-à-Vis Acetate, Propionate and Butyrate Counterions on the Cetylpyridinium Headgroup at the Micelle-Solution and Air-Solution Interfaces.” *Journal of Molecular Liquids* 213: 145–52.
- Sultana, Sharmin, M D H Alam, and M A H Shumon. 2020. “Physico-Chemical Study of the Interaction between Levofloxacin Hemihydrate Drug with Cetylpyridinium Chloride in

- Aqueous Medium: Conductometric and Spectrophotometric Investigation.” *Int J Chem Stud* 8: 15–26.
- Sultana, Sharmin, Md. Masud Alam, Md. Delwar Hossen, and Md. Anamul Haque Shumon. 2020. “Physico-Chemical Study of the Interaction between Levofloxacin Hemihydrate Drug with Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Medium: Conductometric and Spectrophotometric Investigation.” *International Journal of Chemical Studies* 8 (5): 15–26..
- Sultana, Sharmin, Mohammad Majibur Rahman, Md Ruhul Amin, Shahed Rana, Md Anamul Hoque, Dileep Kumar, and M. Alfakeer. 2021. “Effect of Temperature and Solvent Compositions on the Aggregation and Thermodynamic Properties of the Polyvinyl Alcohol + Tetradecyltrimethylammonium Bromide Mixture in Aqua-Organic Mixed Media.” *Molecular Physics* 119 (9).
- Surajit, Ghosh, Roy Arpita, Banik Debasis, Kundu Niloy, Kuchlyan Jagannath, Dhir Anjali, and Sarkar Nilmoni. 2015. “How Does the Surface Charge of Ionic Surfactant and Cholesterol Forming Vesicles Control Rotational and Translational Motion of Rhodamine 6G Perchlorate (R6G ClO₄)?”
- Talbi, Zahere. 2017. “Extraction de Pollution Organique et Metallique par Tensioactifs Biodegradables et Liquides Ioniques.” Université Oran.
- Tiwari, Shachi, Chandrakanta Mall, and Prem Prakash Solanki. 2020. “CMC Studies of CTAB, SLS & Tween 80 by Spectral and Conductivity Methodology to Explore Its Potential in Photogalvanic Cell.” *Surfaces and Interfaces* 18 (September 2019): 100427.
- Tripathy, Divya B, Anuradha Mishra, James Clark, and Thomas Farmer. 2018. “Synthesis, Chemistry, Physicochemical Properties and Industrial Applications of Amino Acid Surfactants: A Review.” *Comptes Rendus. Chimie* 21 (2): 112–30.
- Tritton, David J. 2012. *Physical Fluid Dynamics*. Springer Science & Business Media.
- Uekama, Kaneto. 2004. “Design and Evaluation of Cyclodextrin-Based Drug Formulation.” *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 52 (8): 900–915.
- Ul Haq, Zia, Noor Rehman, Farman Ali, Nasir Mehmood Khan, and Hidayat Ullah. 2017. “Effect of Electrolyte (NaCl) and Temperature on the Mechanism of Cetyl Trimethylammonium Bromide Micelles.” *Sains Malaysiana* 46 (5): 733–41.

- Valle, E. M. Martin Del. 2004. "Cyclodextrins and Their Uses: A Review." *Process Biochemistry* 39 (9): 1033–46.
- Varade, D., T. Joshi, V. K. Aswal, P. S. Goyal, P. A. Hassan, and P. Bahadur. 2005. "Effect of Salt on the Micelles of Cetyl Pyridinium Chloride." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 259 (1–3): 95–101.
- Varan, Gamze, Selin Öncül, Ayşe Ercan, Juan M Benito, Carmen Ortiz Mellet, and Erem Bilensoy. 2016. "Cholesterol-Targeted Anticancer and Apoptotic Effects of Anionic and Polycationic Amphiphilic Cyclodextrin Nanoparticle." *Journal of Pharmaceutical Sciences* 105 (10): 3172–82.
- Vautier-Giongo, Carolina, and Barney L. Bales. 2003. "Estimate of the Ionization Degree of Ionic Micelles Based on Krafft Temperature Measurements." *Journal of Physical Chemistry B* 107 (23): 5398–5403.
- Villalonga, Reynaldo, Roberto Cao, and Alex Fragoso. 2007. "Supramolecular Chemistry of Cyclodextrins in Enzyme Technology." *Chemical Reviews* 107 (7): 3088–3116.
- Vitha, Mark F. 2018. *Spectroscopy: Principles and Instrumentation*. John Wiley & Sons.
- Vitková, Zuzana, Jarmila Oremusová, Petra Herdová, Ol'ga Ivánková, and Anton Vitko. 2017. "Association, Distribution, Liberation, and Rheological Balances of Alkyldimethylbenzylammonium Chlorides (C12–C16)." *Molecules* 22 (10).
- Williams, E. F., N. T. Woodberry, and J. K. Dixon. 1957. "Purification and Surface Tension Properties of Alkyl Sodium Sulfosuccinates." *Journal of Colloid Science* 12 (5): 452–59.
- Wolfram Müller. 2010. "Extraction Liquide-Solide Des Cations Métalliques Par Des Cations Amphiphiles." Université Montpellier II.
- Yahiaoui, Nouara. 2012. "Etude de l'absorption Des Composés Phénologiques des Margines d'olive Sur Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif." Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- Yamamoto, Taro, Yusuke Yagi, Toshimitsu Hatakeyama, Tomonari Wakabayashi, Tadashi Kamiyama, and Hal Suzuki. 2021. "Metastable and Stable Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)/Water Binary System." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 625 (March): 126859.

- Yasamineh, Saman, Pooneh Yasamineh, Hesam Ghafouri Kalajahi, Omid Gholizadeh, Zahra Yekanipour, Hamed Afkhami, Majid Eslami, Amir Hossein Kheirkhah, Milad Taghizadeh, and Yalda Yazdani. 2022. "A State-of-the-Art Review on the Recent Advances of Niosomes as a Targeted Drug Delivery System." *International Journal of Pharmaceutics* 624: 121878.
- Yuan, Qian, Ben Tang, and Chun Zhang. 2022. "Signaling Pathways of Chronic Kidney Diseases, Implications for Therapeutics." *Signal Transduction and Targeted Therapy* 7 (1): 182.
- Zelmat, C., T. Fergoug, M. Azayez, N. Meddah, F. Chater, H. Boudjoras, and Y. Bouhadda. 2019. "Micellar and Solubility Properties of Drug Tetracaine-Hydrochloride from Thermal Conductivity Measurements." *Journal of Molecular Liquids* 293: 111572.
- Zelmat, Cherifa. 2021. "Caractérisation Physicochimique de Systèmes Tensioactifs Mixtes." Université Mustapha Stambouli Mascara.
- Zhang, Chengqi, Zhicheng Jin, Birong Zeng, Wentao Wang, Goutam Palui, and Hedi Mattoussi. 2020. "Characterizing the Brownian Diffusion of Nanocolloids and Molecular Solutions: Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy vs Dynamic Light Scattering." *The Journal of Physical Chemistry B* 124 (22): 4631–50.

Résumé

Dans ce travail, la solubilité et la formation de micelles du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et du chlorure de cetylpyridinium (CPC) en solution aqueuse ont été étudiées par tensiométrie, conductimétrie et diffusion dynamique de la lumière (DLS) au voisinage du point de Krafft. Des paramètres tels que la concentration critique en micelles (cmc), la température de Krafft (T_k), le nombre moyen d'agrégation des micelles (n) et le diagramme de phase des agents de surface dans l'eau ont été déterminés. Il a été démontré que, contrairement aux agents de surface CTAB qui présentent un comportement micellaire indépendant du temps d'incubation, les agents de surface CPC en sont dépendant et de ce fait présentent deux courbes de solubilité au voisinage de la température de Krafft, ce qui conduit à des diagrammes de conductivité thermique complexes. Les expériences ont permis de mettre en évidence la persistance de micelles « à l'état métastable » en dessus du Point de Krafft des molécules (CPC), qui dépendaient des conditions d'incubation

Dans cette étude, nous avons également examiné en second le comportement de la micellisation des systèmes mixtes de (Chol / CPC) et (Chol / β -CD) en solution à l'aide de la spectroscopie UV-Vis, de densité optique et de la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Les résultats ont également montré que le système de dispersion du mélange (Chol / CPC) présentait un aspect plus trouble, ce qui est typique des organisations de taille micrométrique. En revanche, le système de dispersion du mélange (Chol / β -CD) est apparu transparent, indiquant la présence d'espèces de taille réduite correspondant d'un seul type d'organisation, qui est le complexe d'inclusion.

.

Mots clefs : conductivité, surfactants, diffusion dynamique de la lumière (DLS), température de Krafft, diagramme de phase, micelle mixte, paramètres thermodynamiques.

Abstract

In this study, the solubility and micelle formation of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and cetylpyridinium chloride (CPC) in aqueous solution were investigated using tensiometry, conductometry, and dynamic light scattering (DLS) near the Krafft point. Key parameters such as the critical micelle concentration (cmc), Krafft temperature (T_k), average micelle aggregation number (n), and the phase diagram of surfactants in water were determined. It was found that, unlike CTAB surfactants, which exhibit micellar behavior independent of incubation time, CPC surfactants are dependent on this factor, resulting in two solubility curves near the Krafft temperature and leading to complex thermal conductivity diagrams. The experiments highlighted the existence of "metastable" micelles above the Krafft point for CPC molecules, which were influenced by incubation conditions.

Additionally, this study also explored the micellization behavior of mixed systems (Chol / CPC) and (Chol / β -CD) in solution using UV-Vis spectroscopy, optical density measurements, and dynamic light scattering (DLS). The results indicated that the dispersion system of the (Chol / CPC) mixture exhibited a more turbid appearance, characteristic of micrometer-sized organizations. In contrast, the dispersion system of the (Chol / β -CD) mixture appeared transparent, suggesting the presence of smaller species corresponding to a single type of organization, namely the inclusion complex.

Keywords: conductivity, surfactants, dynamic light scattering (DLS), Krafft temperature, phase diagram, mixed micelle, thermodynamic parameters.

ملخص

في هذا العمل، تمت دراسة قابلية الذوبان وتكوين المذيلة لبروميد سيتيل تريميثيل الأمونيوم (CTAB) وكلوريد سيتيلبيريدينيوم (CPC) في محلول مائي عن طريق قياس التوتر، وقياس التوصيل، وتشتت الضوء الديناميكي (DLS) بالقرب من نقطة كرافت. تم تحديد المعلمات مثل تركيز المذيلة الحرجة (cmc)، ودرجة حرارة كرافت (Tk)، ومتوسط عدد تجميع المذيلة (n)، ومخطط الطور للمواد الخافضة للتوتر السطحي في الماء. لقد ثبت أنه، على عكس المواد الخافضة للتوتر السطحي CTAB التي تظهر سلوكًا مذيليًا مستقلاً عن وقت الحضانة، تعتمد المواد الخافضة للتوتر السطحي CPC عليها، وبالتالي تظهر منحنيين للذوبان في محيط درجة حرارة كرافت، مما يؤدي إلى مخططات توصيل حراري معقدة. أتاحت التجارب إثبات بقاء المذيلات "في حالة شبه مستقرة" فوق نقطة كرافت للجزيئات (CPC)، والتي تعتمد على ظروف الحضانة.

في هذه الدراسة، قمنا أيضًا بفحص سلوك الميكسيالات للأنظمة المختلطة من (Chol/CPC) و (Chol/ β -CD) في محلول باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والكثافة البصرية والتحليل الطيفي لتشتت الضوء الديناميكي (DLS). وأظهرت النتائج أيضًا أن نظام تشتيت الخليط (Chol/CPC) قدم مظهرًا أكثر ضبابية، وهو أمر نموذجي في المنظمات ذات حجم الميكرومتر. ومن ناحية أخرى، ظهر نظام تشتت الخليط (Chol/ β -CD) شفافاً، مما يدل على وجود أنواع ذات حجم مخفض تتوافق مع نوع واحد من التنظيم وهو مجمع التضمين.

الكلمات المفتاحية: الموصلية، المواد الخافضة للتوتر السطحي، تشتت الضوء الديناميكي (DLS)، درجة الحرارة كرافت، مخطط الطور، المذيلة المختلطة، المعلمات الديناميكية الحرارية.



Micellar properties and partial phase diagram of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride in vicinity of Krafft point from conductometry and dynamic light scattering measurements

Rachida Aribi¹, Cherifa.Zelmat^{1,2}, Teffaha Fergoug¹, Youcef Bouhadda^{1,*}, Meriem Dadouch^{1,3}, Fatima Yssaad¹, Aicha Kadiri¹ and Fatima Zohra Chater¹

¹Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules and Biological Interfaces, University of Mascara, Mascara 29000, Algeria

²Departement of chemistry, University Djillali Liabes of Sidi Bel Abbes, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

³Departement of pharmacy, Faculty of Medicine, University Djillali Liabes of Sidi Bel Abbes, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 June 2024

Received in revised form 12 September 2024

Accepted 17 September 2024

Available online 20 September 2024

Keywords:

Conductivity

Surfactant

Dynamic light scattering

Krafft point

Phase diagram

thermodynamic parameters

ABSTRACT

Solubility and micelle formation of cetyltrimethylammonium bromide CTAB and cetylpyridinium chloride CPC surfactants in aqueous solution have been studied by tensiometry, conductometry, and dynamic light scattering (DLS) in the vicinity of Krafft point. Parameters such as the critical micelle concentration (cmc), Krafft temperature (T_k), average micelle aggregation number (n) and phase diagram of surfactants in water were determined and thermodynamic micellization process was discussed in light of enthalpy and entropy contributions. It is shown that unlike CTAB surfactants which exhibit incubation time independent micellar behavior, CPC surfactants show two solubility curves in the vicinity of Krafft temperature leading to complex temperature conductivity concentration plots. The change of solubility and cmc with temperature were investigated according to the mass action thermodynamic model and permit to extract free energies of micelles formation and to draw partial phase diagram for each surfactant. Dynamic light scattering techniques shows that according to the incubation conditions, different population of micelles can be released in the vicinity of Krafft temperature.

1. Introduction

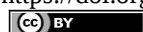
Surfactants are widely used in industries and medical preparations. They are by all means surface-active, able to adsorb to air-water surfaces and/or oil-water interfaces. This is due to their dual property nature, containing a hydrophobic chain at one end and a hydrophilic head at the other one [1, 2]. When dissolved in aqueous solutions, surfactant molecules self-assemble to form micelles to minimize the water-oil contact and this occurs when surfactant concentration exceeds a critical concentration known as the critical micelle concentration (cmc) [3,4]. This interface/surface adsorption ability explains the dissolution of organic matter into aqueous media and the transformation of hydrophilic solid surfaces to hydrophobic ones and reciprocally. cmc is highly

dependent on many thermodynamic parameters such as temperature and pressure as well as solution ionic strength, surfactant polar head nature and its counter ion, etc...

It is known that for ionic surfactants above the cmc the solubility would experience a rapid increase when the temperature reaches the Krafft temperature (T_k), which corresponds to the temperature where the insoluble surfactant hydrated crystals start to melt and contribute to the bulk solution as micelles or free surfactant molecules. The temperature corresponding to the melting of the last hydrated crystal is referred to as the melting temperature (T_m), which is concentration-dependent. These two specific temperatures are well distinguished in mass action thermodynamic model but in phase separation one

* Corresponding author.; e-mail: y.bouhadda@univ-mascara.dz

<https://doi.org/10.22034/crl.2024.464501.1363>



This work is licensed under Creative Commons license CC-BY 4.0

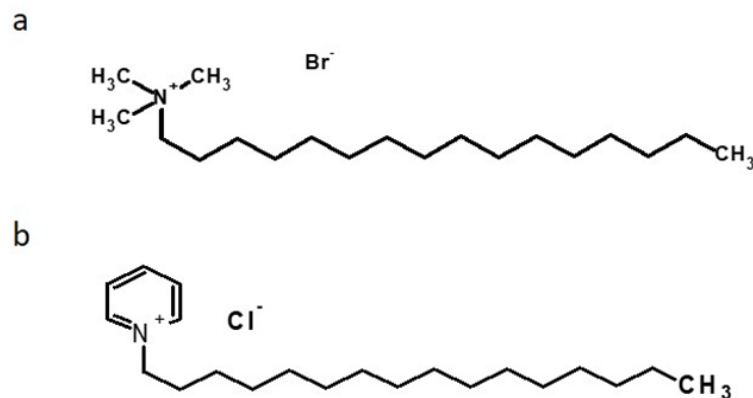


Fig. 1. Chemical structure of (a) cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), (b) cetylpyridinium chloride (CPC).

only (T_m) is recognized as Krafft point. According to the method described by Gaboriaud *et al.* [5] depending on the concentration, surfactant thermal dissolution typically shows three sections that characterize the successive dissolution balances. The first one below Krafft temperature corresponds to a saturated solution that contains only monomer species in equilibrium with suspended surfactant hydrated crystals. The second one which is distinguished by a significant rise in solubility along a concentration-dependent variable temperature range corresponds to the mutual balances gathering micelles, free surfactants, and surfactant hydrated crystals. The lower temperature in this section corresponds to (T_k) whereas the superior limit corresponds to (T_m), hence the corresponding concentration at (T_m) designates the total solubility. Beyond (T_m) (third section) the micelles are in equilibrium with the free surfactants beyond the *cmc*. The Gaboriaud method [5] permits extraction from the conductivity-temperature and conductivity-concentration curves the total solubility curve of the surfactant in terms of micelles and monomers in the vicinity of the Krafft and melting temperatures. This method was successfully applied to SDS as a model surfactant and to other surface active compounds as tetracaine [6] and 1-heptodecafluorodecyl-pyridinium Iodide (HFDPI) [7].

In this work, we explore the solubility curves of two cationic surfactants which contain in their respective polar head group a nitrogen atom with different configurations, in the vicinity of their corresponding Krafft point. The first molecule is the cetyltrimethylammonium bromide surfactant (CTAB) which possesses a tetrahedral ammonium atom and the second one is the cetylpyridinium chloride surfactant (CPC) which contains a planar ammonium atom in the pyridinium polar head (Figure 1). This latter surfactant is found in many applications as a corrosion inhibitor of steel [8-11] and as a biocidal agent against a wide range of microorganisms,

including *Staphylococcus aureus* [12-14]. During the SARS-CoV-2 pandemic, clinical trials for CPC were conducted to determine how it would affect morbidity since it was thought that its structure interacts with the virus membrane [15-17]. Many fundamental studies have also been carried out on CPC, mostly to determine the transport parameters of CPC monomers [18], the *cmc* and Krafft transition points [19, 20]. In this context, several studies [20-22] reported (T_k) values around 10°C whereas other authors [23-25] found values from 15°C to 20°C. This disparity in values is not only ascribable to the variability in the used techniques but is also the fruit of dynamics effects accompanying the (T_k) transition as proposed later by Sasaki and al. [19, 20, 26] in a series of research papers. They found from small-angle X-ray scattering (SAXS), electrical conductance and calorimetry measurements that CPC exhibits two hydrated crystal phases in the Krafft region. They showed that depending on the incubated time lasted prior to the warming experiments one of the two phases designed as the metastable form melts earlier compared to the most stable one which can reach melting temperatures beyond 20°C. One of the interesting issues addressed in these works was the establishment of the phase transition boundary curves and the kinetics of such phenomenon.

In the present study, the micellar behavior of (CPC) and (CTAB) surfactants is investigated in the vicinity of their corresponding Krafft point using dynamic light scattering (DLS) at different temperatures and incubation times. The severalty of T_k and T_m values for (CPC) surfactants reported in literature will be solved in the light of the (DLS) and conductivity studies undertaken herein. It will be shown that the combination of (DLS) and conductivity measurements can lead to an accurate description of the micellar systems usually acquired by time consuming and expensive techniques such as (SAXS) and (ITC) [19, 20, 26]. An appropriate

thermodynamic description based on the classical mass action model (MA) will be undertaken which will permits thermal analysis to determine parameters such as *cmc*, (T_k), (T_m), average micelle aggregation number (n) and the change of solubility with temperature. The severalty of T_k and T_m values reported in literature will be solved in the light of the physical chemistry studies undertaken herein. From *cmc* data, the free energies of micelles formation were calculated and enthalpy and entropy contributions to the micellization process were discussed.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

The cetyltrimethylammonium bromide CTAB and cetylpyridinium chloride CPC surfactants with a purity of 99 % supplied by Sigma were used without further purification. All the solutions were prepared with purified water (taken from a Genpure Millipore Super-Q System), with conductivity lower than 2.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.2. Solution preparation

The aqueous stock solution of each surfactant was first prepared at room temperature, warmed enough until complete dissolution of the solid, and finally cooled to 276 K (3°C) to induce crystallization. Once the system is in equilibrium (solution stands for 1 hour), it is heated in steps of 0.1 K min^{-1} to ambient temperature. Each sample solution is obtained by the appropriate successive dilutions of the stock solution at ambient temperature. Before each set of measurements, all solutions are allowed to stand for one day. The homogeneity of the initial solutions was assured by sonication for three hours in an ultrasonic bath.

2.3. Specific conductivity

Conductivities were measured using a Knick-type conductimeter with a 4-poles electrode calibrated with NaCl and KCl aqueous solutions. The conductivity range was from 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 1000 mS/cm with an accuracy of 0.5%. During the conductivity measurement of heterogeneous surfactant suspension, the sample solution was stirred gently and continuously with a magnetic stirrer. To better visualize the variation of the specific conductivity between the different curves, specific conductivities were normalized as $\kappa = \kappa(T) - \kappa(T_0)$ where T_0 being the lowest temperature and T the working one. The *cmc* value was taken at the break in the conductivity vs. concentration plots at different temperatures.

2.4. Surface tension

Surface tension was measured using a Lauda TC1 De Nouiy® tensiometer with a circular platinum-iridium ring of 6 cm. The measured values are reproducible to within ± 0.05 mN/m and it can be obtained by a direct scale reading. The reading on the apparatus gives directly the applied force of the pull exerted on the ring or the apparent surface tension. The measurements were performed, at (298 ± 0.01) K for CTAB and (301 ± 0.01) K for CPC for different concentrations.

2.5. Dynamic light scattering DLS

DLS experiments were performed on a nano-ZS Zetasizer model 3600 (Malvern Instruments, UK) equipped with a He-Ne laser ($\lambda = 633$ nm, 4.0 mW) working at an angle of 173° and equipped with a thermostatic sample chamber. The time-dependent correlation function was measured at different temperatures for different concentrations of surfactants above their respective *cmc* in water and was analyzed in cumulative mode using the integrated Zetasizer software. The instrument software (Malvern zetasizer® software v.7.11) provides three different alternatives to quantify size distribution based on intensity, volume and number. All data values are the average of at least three measurements. The studied solutions were prepared according to solution preparation section but were further incubated during different periods as will be specified later in the text.

3. Results and discussion

3.1. Surface tension results

Figure 2 shows the plots of variation of surface tension (γ) against the concentration of CTAB and CPC surfactants in aqueous solutions at $T = 25^\circ\text{C}$ (298K) for the former and $T = 28^\circ\text{C}$ (301K) for the latter. It is obvious to note that no minimum exists for every curve which underlines the purity of the prepared samples. The decrease in the surface tension accompanying the increase in surfactants concentration for both solutions proves that CPC and CTAB have a noticeable surface activity at the water-air interface which induces solution surface tension to drop until approximately $\gamma_{\min} \sim 39$ mN/m for CPC and 35 mN/m for CTAB. On each curve, the break point corresponds to the *cmc* which can be determined from the intersection of the linear fitting of the points in the decreasing regime and in the plateau one. For CPC the obtained value of *cmc* was 0.85 mM whereas for CTAB a *cmc* of 1 mM was deduced. These results agree with reported literature data about each surfactant for $\gamma_{\min}$ and

for cmc with the same technique [27-29]. Using the Gibbs adsorption isotherm, the surface excess concentration (Γ) can be obtained from the slope of the linear fit of the data below the cmc :

$$\Gamma = -1/2RT \partial \gamma / \partial \ln C \quad (1)$$

Afterwards, the minimal area per molecule (A) can be calculated from the equation:

$$A = 1/N\Gamma \quad (2)$$

where N corresponds to the Avogadro's number.

The minimal area per molecule obtained for CTAB is $56.1 \text{ \AA}^2$ at 25°C which agrees with literature reported data [27, 29]. However, the obtained value for CPC $207 \text{ \AA}^2$ at 28°C was far from reported ones [30, 31]. The π_{mic} value, defined as the difference between the surface tension of pure water (γ_w) and that of the solution at the cmc (γ_{cmc}), has been deduced and reported in Table 1.

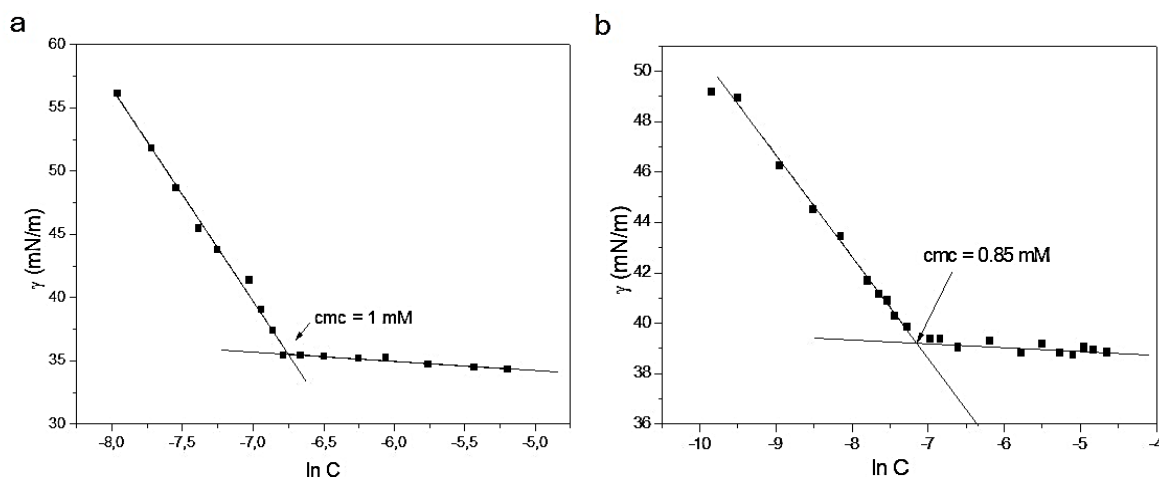


Fig. 2. Variation of the surface tension (γ) of (a) CTAB and (b) CPC solutions vs concentration, at 25°C and 28°C respectively.

Table 1. Interfacial properties of CTAB and CPC in water at 25°C and 28°C respectively by Surface Tension

Samples	T ($^\circ\text{C}$)	cmc (mM)	γ_{cmc} (mN/m)	π_{cmc} (mN/m)	$\Gamma \cdot 10^6$ (mol/m 2)	a_0 ($\text{\AA}^2$)
CTAB	25	1.02	35.2	37.8	2.9	56.1
CPC	28	0.85	39.2	33.8	0.8	207

3.2 Dynamic light scattering

Figure 3 shows the scattered dynamic light intensity variation by size for CPC and CTAB aqueous solutions equilibrated at 30°C for concentrations far above their corresponding cmc values. These two size distribution profiles are typical to surfactants solutions, with a weak signal at a size range under 10 nm ascribable to micelle particles and diverse bands or peaks spread along the high size domain (above 100 nm) related to water-surfactant nanostructures [32, 33]. These typical profiles are sensitive to the variation of temperature, surfactant concentration, and the presence of additives in a way that some water nanostructures related signals can be minimized or shifted. Usually, in surfactant studies, an amount of salt is added to the micellar solution to increase the micelle signal and minimize the water-surfactant nanostructures ones.

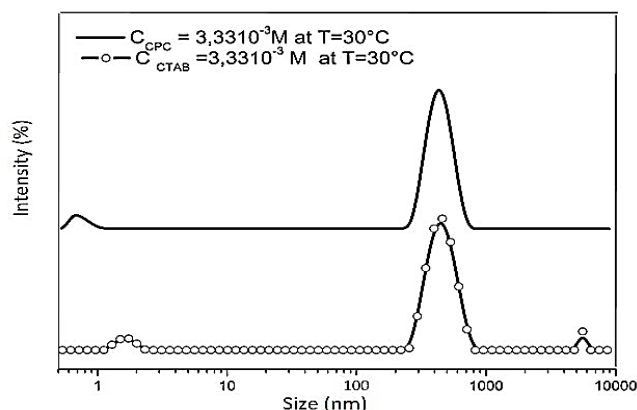


Fig. 3. Scattered light intensity variation by size for CTAB and CPC aqueous solutions equilibrated at 30°C .

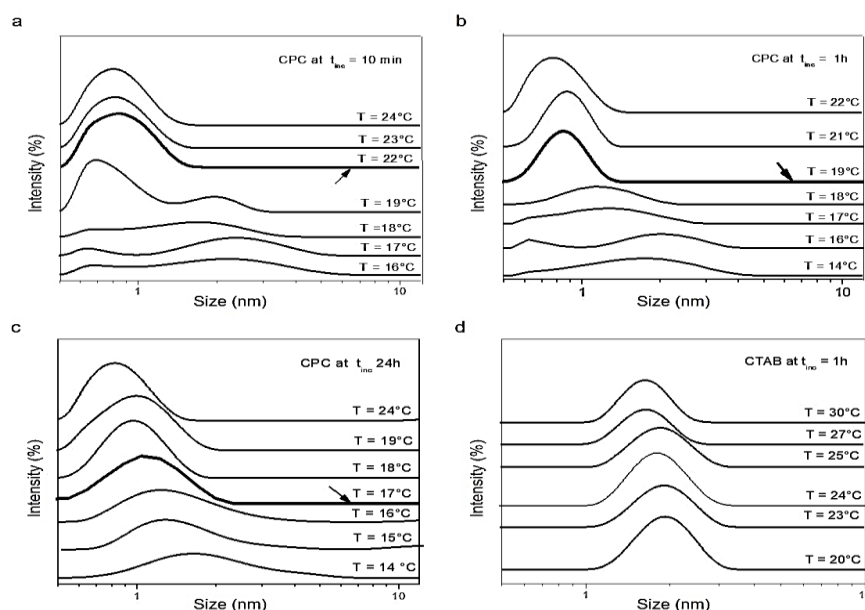


Fig. 4. Scattered light intensity vs size curves for 100 mM aqueous CPC solutions incubated at 5°C for different periods (a) 10 min, (b) 1h, (c) 24h, and of 3,33 mM CTAB solutions incubated at 15°C (d) for 1h.

However, the drawback of the salt addition is an unavoidable shift in micelle size peak position and no insurance of the total disappear of water-surfactant nanostructure signals.

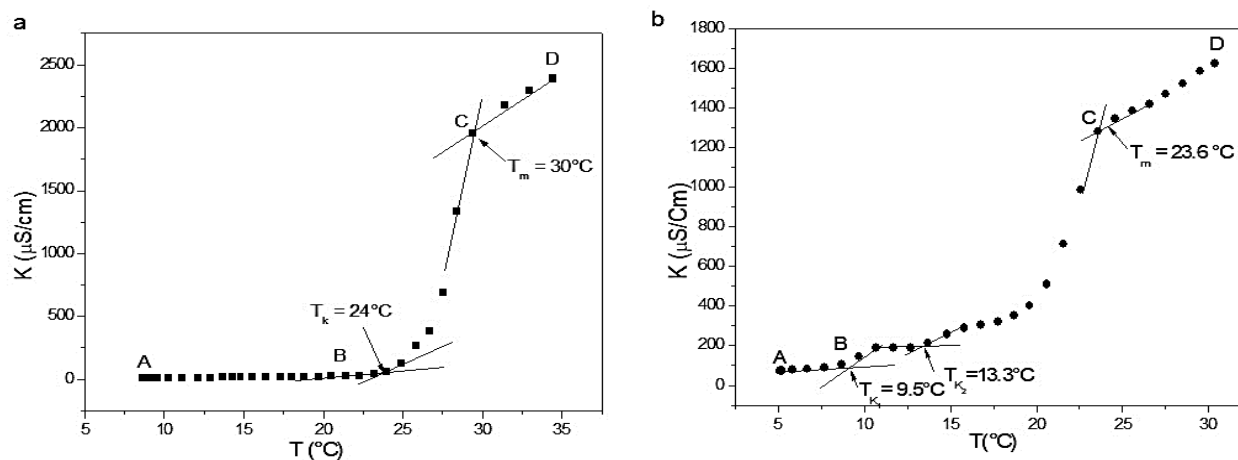
Moreover, from the results (not shown herein) of the variation of scattered light by number and volume against size it was clear that the micelle species constitutes the dominant contributor to the total signal by intensity, thus we have chosen to work with salt free solutions and to ignore the peaks of water-surfactant nanostructure species as long as they don't interfere with micelle signal (overwrite the micelle signal). In this work, for DLS measurements only the temperature effect was investigated in parallel to the effect of incubation time on the micelle size so only the micelle size signals domain were considered.

Figure 4 shows the scattered light intensity variation against size for CPC aqueous solutions at different temperatures for various incubation periods t_{inc} (10 min, 1h, and 24h) at 5°C before measurements during warming and for CTAB solutions at different temperatures for an incubation period of $t_{inc} = 1h$ at 15°C. Firstly, it is remarkable in the case of CPC solutions that the shape and the number of peaks depend on the t_{inc} and that a particular limit temperatures T_{par} exist beyond which only a single peak is observed (resolved) ($T_{par} = 17^{\circ}\text{C}$ for $t_{inc} = 24h$, $T_{par} = 19^{\circ}\text{C}$ for $t_{inc} = 1h$, and $T_{par} = 22^{\circ}\text{C}$ for $t_{inc} = 10\text{ min}$). For CTAB surfactant, whatever the temperature is only one clear peak is obtained and logically corresponds to one CTAB micelles type. For every studied solution of CPC below the corresponding particular temperature, the size

distributions suggest the presence of different micellar species differently sensitive to the incubation time of the initial solution. This hypothesis is corroborated by results published by Sasaki *et al.* [19] whom from differential scanning calorimetry measurements on CPC solutions, over temperatures ranging from 5 to 30°C, observed for the CPC solution incubated at 5 °C for a period shorter than 6 h the appearance of two peaks which reduces as a single one when the temperature rises above 19 °C. When the same solution was incubated at 5 °C for a longer period than 6 h, only one single endothermic peak was obtained along the range of studied temperatures. They explained the second peak on the enthalpogram by the existence of a metastable surfactant hydrate crystal that grows faster with temperature increase but melts at a lower melting temperature (12°C) compared to the stable crystalline one. The same results are also corroborated by SAXS and SANS experiments conducted by the same authors where two species were reported for an incubation time of 10 min at 5°C and only one for an incubation period of 24h [19]. For our case from DLS experiments and according to the temperature range investigated (above 12°C), only the micelles derived from the most stable crystalline phase are expected to appear and they seem to size homogenize with increasing temperature until to resolve as a unique-size particles beyond the particular temperature. These observations underline the importance of the incubation time at low temperatures (crystallization) before the beginning of the warming experiments and complete the Sasaki team observations which were focused only on the crystal entities. It is clear that as short as the incubation

Table 2. Thermal variation of aqueous CTAB and CPC surfactants solubility for $C > cmc$

CTAB								
C (mM)	250	100	50	10	1.5			
T_m (°C)	33	30	28	27	26			
CPC								
C (mM)	100	66.6	44.4	29.6	19.7	9.85	6.56	4.37
T_m (°C)	24.7	24.6	23.7	23.2	23	21.7	21	20.7

**Fig. 5.** Evolution of the specific conductivity, $K = K(T) - K(T_0)$ vs temperature for (a) CTAB and (b) CPC at $C = 100$ mM and 44.4 mM, respectively and geometric determination of the T_k and T_m points of the CTAB and CPC surfactant in water solution.

time is as high as is the micelle size polydispersity and melting temperatures.

3.3. Conductivity results

Effect of temperature

Figure 5 shows the thermal variations of the normalized specific conductivity of CTAB and CPC aqueous solutions at concentrations above their respective cmc values. According to the Gaboriaud method described elsewhere [5, 7] and depending on the concentration, conductivity curves show three portions [A-B]; [B-C] and [C-D] which characterize the successive dissolution balances. In figure 5.a that corresponds to 100 mM of CTAB; the portion below Krafft temperature is a saturated solution that only contains monomer species. The [B-C] branch comes

next and is distinguished by a significant rise in conductivity and hence in solubility. The length of the [B-C] domain differs according to the balance between micelle phase and solid one (hydrated crystal) at different concentrations as shown in Figure 6. The lower point B, corresponds to Krafft temperature T_k whereas the superior limit indicated by various C points, correspond to the melting temperatures T_m , therefore the corresponding concentrations designate the total solubility. Beyond T_m (third portion [C-D]) the curve presents a sharp slope

change characterized by a lowering of the conductivity increase attributed to the lower mobility of the micelles. It is worth to emphasize that the conductivity curve of CPC surfactant (Figure 5.b) is somewhat different from one reported for CTAB (Figure 5.a) on the [B-C] portion. For CPC surfactant, this portion seems to contain jumps ascribable to the metastable species already mentioned in the DLS measurements analysis herein. So unlike CTAB surfactant which presents a unique T_k , CPC surfactant seems to have several T_k ascribable to at least two metastable species. This CPC feature joins the observations of Sasake *et al.* on CPC surfactant phase transition in the Krafft domain deduced from robust techniques such as DSC, SAXS, and SANS where two hydrated crystals were identified. From the different thermal curves on figure 5, the Krafft temperature value of CTAB is obtained straight forwardly $T_k \approx 24$ °C, a value which is in accordance with literature data [34-36]. For CPC surfactant, different T_k values are reported by different authors undoubtedly due to the difference in used characterization techniques and also to the adopted experimental protocols in terms of incubation time (existence of metastable hydrated crystals). Nevertheless, compared to other surfactants, CPC has low Krafft temperatures, and thus a very weak solubility at temperatures lower than $T_{k1} \approx 9.5$ °C for the metastable hydrated crystal and $T_{k2} \approx 13.3$ °C for the more stable one

as in figure 5.b. The second important information deducible from the curves in figure 6 is the T_m temperature which corresponds to surfactant solubility. Table 2 gathers the values of T_m obtained for every surfactant at different

concentrations. For each surfactant, T_m temperature varies according to surfactant concentration, unlike T_k which is distinct with regard to the mass action model.

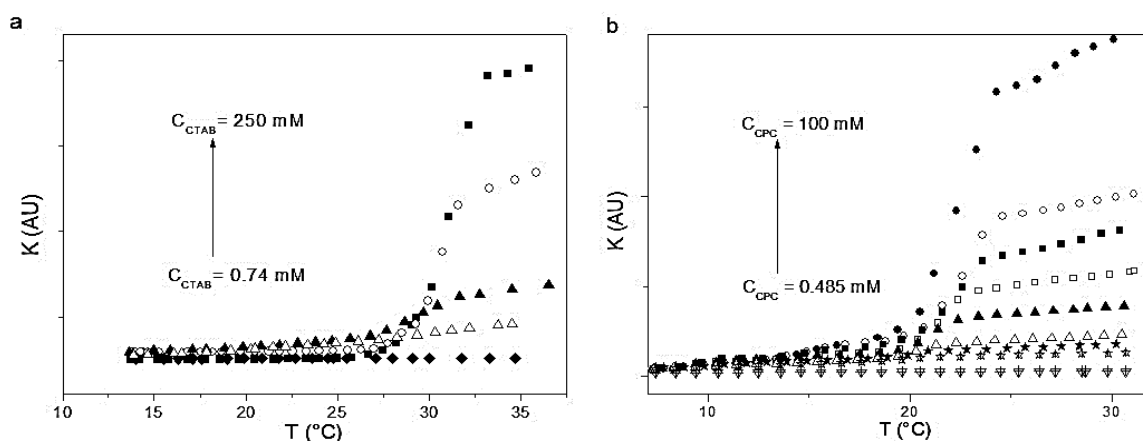


Fig. 6. Evolution of the specific conductivity, $K=K(T)-K(T_0)$, as a function of temperature for different concentrations of the (a) CTAB and (b) CPC surfactants in water solution.

The *cmc* values are straightforwardly determined from conductivity-concentration curves plotted in figure 7. For CTAB surfactant every plot shows two linear regions that cross at the *cmc*. It is also easy to determine the degree of dissociation (α) from the ratio of the slopes above (S_2) and below (S_1) the cross point. The corresponding (α) values and *cmc* values are gathered in table 3. The conductivity-concentration curves of CPC are different with two break points for some curve and only one for others. For temperatures below $T = 30^\circ\text{C}$ three linear portions are observed and only two portions are obtained for temperatures above 30°C , similarly to the CTAB case. The intermediary portion for CPC surfactants shrinks when the temperature increases which may indicate the presence of an intermediary micellar phases between the free surfactant phase and final micellar phase (close S_2 slope).

According to table 2, for temperatures in the range of 22 – 23°C , the solubility is around 10 to 20 mM which covers almost the concentration domain scanned in figure 6. This means that the system is set at the boundary of its micellar solubility area and not only (free surfactant, micelle) balance exists but also (free surfactant, solid hydrated crystal) and (micelle, solid hydrated crystal) balances coexist. In these temperature ranges the excess of surfactant contributes more to the formation of the intermediary phase than the formation of more common micelles. The obtained *cmc* values at 25°C and 28°C (see table 3) for CTAB and CPC respectively are slightly different from *cmc* values deduced from tensiometry measurement. Nevertheless, these differences are mainly

due to the nature of detection technique where the tensiometry looks at superficial molecules in equilibrium with ones in the bulk while the conductivity deals with exclusively bulk molecules. From the degree of dissociation (α) values, it appears that CTAB surfactant counter-ions are better bounded to their corresponding micelles compared to CPC ones.

3.4. Determination of solubility curve results

According to Moroi *et al.* [37] two contributions control the variation of the total solubility with temperature. The first one, $C_{1,t}$, results from the molecular dissolution of the surfactant, whereas the second one, $C_{2,t}$, represents the dissolution of the surfactant in the monomeric state coexisting with micelles. In order to estimate the solubility below the *cmc*, the conductivity for a given concentration $C < \text{cmc}$ is compared to a model plot of the conductivity variation with concentration in the region $C < \text{cmc}$ at the corresponding temperature as illustrated in figure 8.

For every surfactant, the measured results lead to the following equations for the solubility $C_{1,t}$:

$$\text{Log}[C_{1,t}]_{\text{CPC}} = 0.013 T - 3.56 \quad (3)$$

$$\text{Log}[C_{1,t}]_{\text{CTAB}} = 0.00654 T - 3.5 \quad (4)$$

Therefore, given the total solubility, the second contribution to total solubility $C_{2,t}$ can be deduced as:

$$\text{Log}[C_{2,t}]_{\text{CPC}} = 0.32 T - 9.08 \quad (5)$$

$$\text{Log}[C_{2,t}]_{\text{CTAB}} = 0.3127 T - 10.304 \quad (6)$$

Thus, the total concentration at saturation equation is deduced (Eq. (7) and (8)) and their curves are shown in Figure 9.

$$C_{t,CPC} = C_{1,t} + C_{2,t} = 10^{[0.013T - 3.56]} + 10^{[0.32T - 9.08]} \quad (7)$$

$$C_{t,CTAB} = C_{1,t} + C_{2,t} = 10^{[0.00654T - 3.5]} + 10^{[0.3127T - 10.304]} \quad (8)$$

From the conductivity behavior of CTAB and CPC, it is obvious that these results match well with the mass action model. The partial phase diagrams of CTAB/water and CPC/water deduced from conductivity measurements are shown in figure 10 for concentrations below 60 mM (CTAB)/14 mM (CPC) and temperature domain ranging

from 0 to 40°C. From the conductivity measurements, it is easy to recognize the usual 4 zones delimited by both solubility and *cmc* curves as well as Krafft temperature line. In the zone (I) the molecular non-saturated aqueous solutions separated by the *cmc* curve from zone (II) which corresponds to a limpid macroscopic homogenous micellar phase.

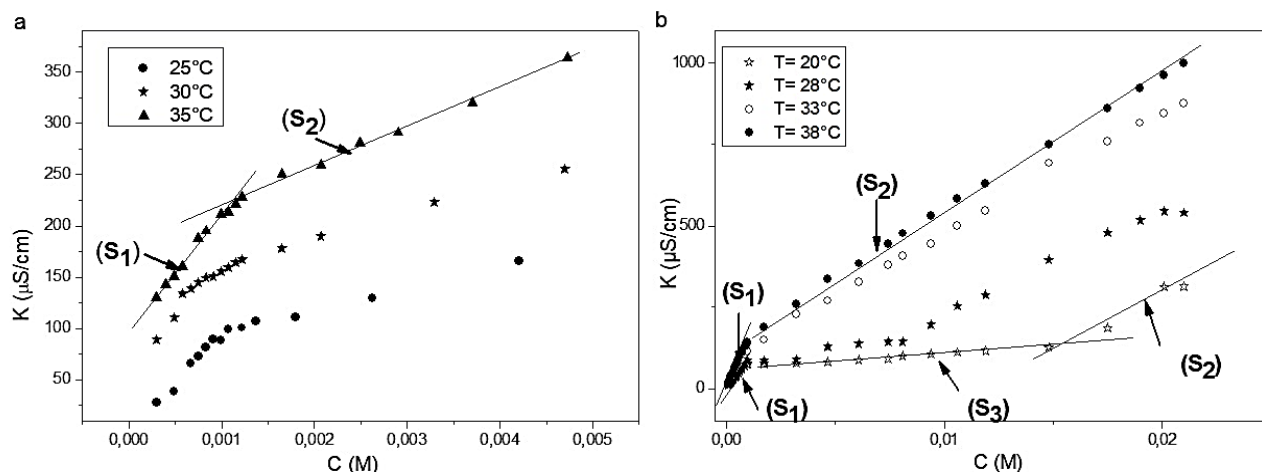


Fig. 7. Variation of the conductivity, κ , vs concentration, for (a) CTAB and (b) CPC at different temperatures.

Table 3. *cmc* values and degree of dissociation (α) of CTAB and CPC at different temperatures by conductimetry

CTAB				
T(°C)	25	30	35	/
<i>cmc</i> (mM)	0.97	1.1	1.2	/
α	0.20	0.24	0.35	/
CPC				
T(°C)	28	33	35	38
<i>cmc</i> (mM)	1.03	1.09	1.14	1.16
α	0.35	0.37	0.38	0.40

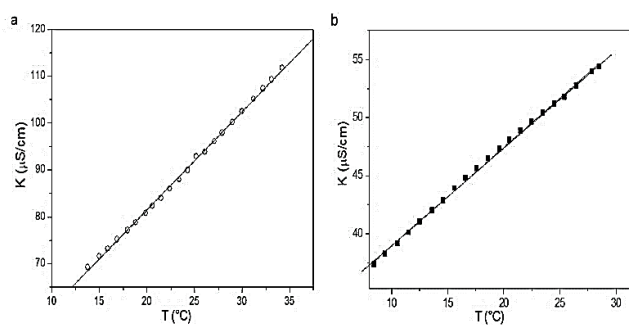


Fig. 8. The conductivity at $C < cmc$; (a) CTAB at 0.74 mM and (b) CPC at 0.485 mM.

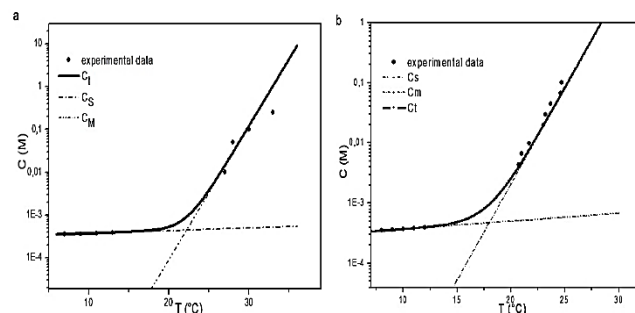


Fig. 9. Variation of the surfactant solubility with temperature (a) CTAB and (b) CPC.

This latter zone is in equilibrium along the solubility curve with a biphasic domain where a micellar solution is in equilibrium with the hydrated crystal solid phase (zone III). The fourth zone (IV) is constituted by a biphasic system where molecular solution is in equilibrium with hydrated crystal (saturated solution). This compartmentalization is only compatible with the mass action model as already shown in other surfactant systems.

For CTAB surfactant, at T_k point, monomeric surfactant solution is in equilibrium with both micellar

and hydrated crystal phases. However, for CPC surfactant, since an unstable phase can emerge following the incubation time effect, several T_k points may be defined and a new fifth zone can be drawn.

This CTAB phase diagram is similar to the diagram of Matsuki *et al* [38] who used the differential scanning calorimetry to deduce these phase domains. While for CPC surfactant, Satake *et al.* [39] showed a phase diagram similar to our diagram deduced from a different characterization technique.

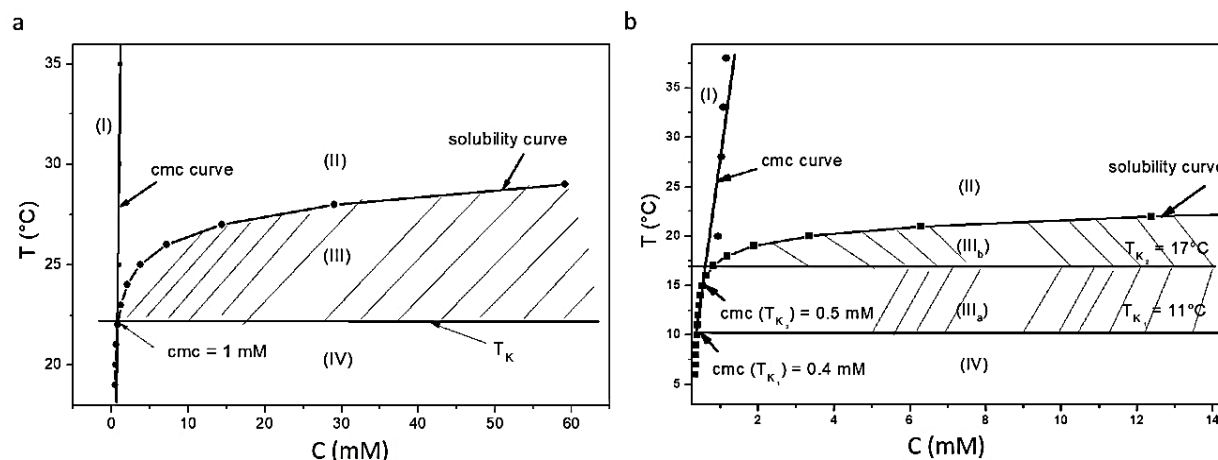


Fig. 10. Partial phase diagram of the (a) CTAB and (b) CPC surfactants in water.

Table 4. Thermodynamic parameters at different temperatures of CTAB and CPC

CTAB			
Temperature (°C)	ΔG_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
25	-48.89	-27.89	70.8
30	-48.97	-28.51	67.5
35	-49	-28.97	65
CPC			
Temperature (°C)	ΔG_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_m° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
28	-44.634	-32.283	41
33	-44.835	-32.801	39
35	-44.913	-33.011	38
38	-45.027	-33.327	37

Thus, from solubility parameters, it is possible to determine the aggregation number of the micelles, n , using the equation proposed by Moroi *et al.* [37] which states that the solubility above T_k depends on the average micelle aggregation number according to the following equation:

$$C_2(T) = C_2(T_k) \left[\frac{C_1(T)}{C_1(T_k)} \right]^n \quad (9)$$

Eq. (9) applied to sodium dodecyl sulfate (SDS) and HFDPI micelles lead to $n = 66$ at 289 K [5] and $n = 20$ at 333 K [7] respectively and gives $n = 27$ at 280.7 K for tetracaine surfactant [6]. Once applied to the two studied surfactants one finds $n = 25$ for CPC and $n = 53$ for CTAB. From these results, it is possible to determine some micellization thermodynamic parameters according to the mass action model and assuming Phillips' definition [40] of the cmc for an ionic surfactant.

The standard Gibbs free energy change per mole of surfactant ion is given by:

$$\Delta G_{mic}^o = (1 + m/n) RT \ln X_{cmc} + (RT/n) \ln [2n(m + n)] \quad (10)$$

where m is the average number of counter-ions attached to the micelle, and X_{cmc} is the mole fraction at cmc [41].

The values of ΔG_{mic}^o obtained at different temperatures enable to determine the standard enthalpy of aggregation ΔH_{mic}^o , by applying the Gibbs-Helmholtz equation and further deduce the standard entropy of aggregation ΔS_{mic}^o from equations:

$$\Delta H_{mic}^o = \left(\frac{\partial \Delta G_{mic}^o / T}{\partial (1/T)} \right)_P \quad (11)$$

and

$$\Delta G_{mic}^o = \Delta H_{mic}^o - T \Delta S_{mic}^o \quad (12)$$

The obtained thermodynamic parameters values are shown on table 4. With these thermodynamic parameters in hand, one can show the dependence with temperature of the three energetic properties as illustrated in figure 11. Both enthalpy and entropy contribute favorably to the aggregation of the CTAB and CPC surfactants.

It is interesting to note that while enthalpy contribution increases with temperature entropy of aggregation decreases. Thus, the aggregation of the surfactant becomes slightly more exothermic with an increase in temperature (negative ΔH_{mic}^o values), suggesting that the London-dispersion forces are the major contributor. The contribution of the entropy term increases at low temperatures, a feature ascribed to the well-established hydrophobic effect [42], but without overcoming the enthalpy one which stands as the major contributor to the

ΔG_{mic}^o values. These behaviors lead us to draw the enthalpy-entropy compensation plot in figure 12.

The influence of water molecules and associated hydration/dehydration processes on the creation of surfactant micelles in an aqueous solution is responsible for the $\Delta H^o/\Delta S^o$ compensatory effect which is ruled by the following equation [43].

$$\Delta H_m^o = \Delta H_m^{o,*} + T_c \Delta S_m^o \quad (13)$$

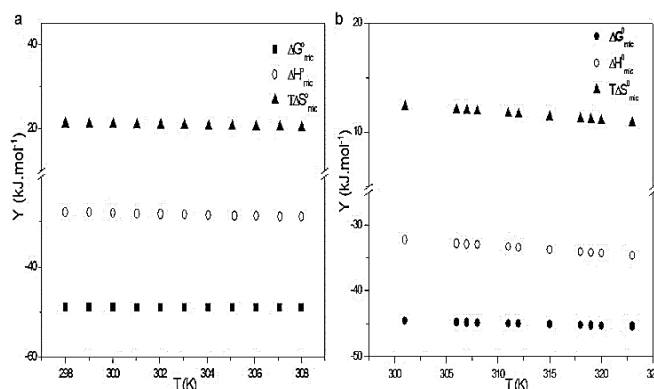


Fig. 11. Standard Gibbs energy, ΔG_{mic}^o ; standard enthalpy, ΔH_{mic}^o ; and standard entropy $T \Delta S_{mic}^o$, for the micellization process of the (a) CTAB and (b) CPC surfactant in water.

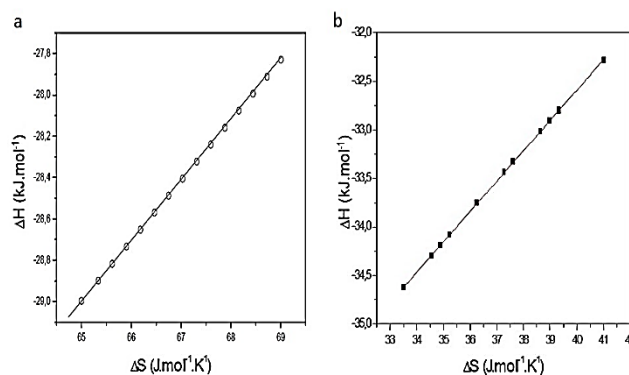


Fig. 12. Variation of ΔH_{mic}^o vs ΔS_{mic}^o for the (a) CTAB and (b) CPC surfactants in water showing the enthalpy-entropy compensation effect.

where the slope of this representation is known as the compensation temperature (T_c). As indicated by the linear behavior, the compensation effect is evident in figure 12, with a compensation temperature of $T_c = 291 \pm 2.5$ K for CTAB close to the literature reported values ($T_c = 276.89$ [44] 287.91 [45]). For CPC surfactant, $T_c = 312$ K is deduced, a high value compared to one observed by Sultana *et al.* [46] $T_c = 291.86$ K.

5. Conclusion

The purpose of this study was to investigate the thermodynamics of the micellization process of two surfactants (CTAB and CPC) by different techniques such as tensiometry, dynamic light scattering, and conductivity. From the analysis of conductivity, parameters such as the cmc , T_k , average micelle aggregation number, n , and the change of solubility with temperature were determined, and partial phase diagrams were drawn. Tensiometry has confirmed the surface activity of the two surfactants as well as their purity and has enabled the determination of the cmc values for each surfactant ($cmc = 0.85$ mM for CPC and $cmc = 1$ mM for CTAB). From DLS measurements it was demonstrated that the incubation time of solutions before experiments influences the phase diagram of the CPC system. When the incubation time is less than 24 h different micellar species coexist, the metastable ones disappear with temperature increase and only one micellar specie is resolved beyond a specific temperature. For CTAB surfactant, the incubation time effect is not detected and the system exhibits only one Krafft temperature at 24°C and one kind of micellar species. the conductivity analysis showed also that the CPC system exhibit complex curves compared to ones obtained with CTAB and different Krafft temperatures can be identified for a given incubation time as confirmed by DLS.

Both solubility and cmc curves were established for every system and the phase diagrams were drawn in light of the obtained values. The extraction of the aggregation number for every system enables to calculate the different thermodynamic parameters. The analysis of the variation of the free energy ΔG_{mic}^0 , standard enthalpy of aggregation ΔH_{mic}^0 , and the standard entropy of aggregation ΔS_{mic}^0 shows that the aggregation process is enthalpy-driven. The entropy-enthalpy compensation temperatures are 291 K for CTAB and 312 K for CPC. The overall investigation underlines the utility of the combination of different techniques to explore these systems especially the conductometry and DLS which confirm their abilities to investigate special surfactants such as CPC which merits more extended attention.

Acknowledgement

The authors thank the DGRSDT and Mascara University, Algeria for technical support.

References

- [1] J. Bergfreund, S. Siegenthaler, V. Lutz-bueno, P. Bertsch, P. Fischer, Surfactant Adsorption to Different Fluid Interfaces. *Langmuir*, 37 (2021) 6722–6727.
- [2] R.A. Gonçalves, K. Holmberg, B. Lindman, Cationic surfactants: A review, *J. Mol. Liq.*, 375(2023) 121335
- [3] D. R. Perinelli, M. Cespi, N. Lorusso, G. F. Palmieri, G. Bonacucina, P. Blasi, Surfactant Self-Assembling and Critical Micelle Concentration: One Approach Fits All, *Langmuir*, 36 (2020) 5745–5753.
- [4] A. Tauzin, E. R. Dionne, A. Badia, The aggregation and micellization of ionic surfactants in aqueous solution detected using surface-confined redox and ion-pairing reactions. *Electrochim. Acta.*, 326 (2019) 134991.
- [5] R. Gaboriaud, G. Charbit F. Dorion, Equilibre de dissolution – Micellisation. *J. Chim. Phys.*, 81 (1984) 497–504.
- [6] C. Zelmat, T. Fergoug, M. Azayez, N. Meddah, F. Chater, H. Boudjoras, Y. Bouhadda, Micellar and solubility properties of drug tetracaine-hydrochloride from thermal conductivity measurements. *J. Mol. Liq.*, 293 (2019) 111572.
- [7] T. Fergoug, D. Bendedouch, E. Aicart, Characterization of the 1-heptodecafluorodecyl-pyridinium iodide in solution: Partial phase diagram and micellar properties from conductivity and surface tension. *Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp.*, 237 (2004) 95–103.
- [8] A. A. Atia, M. M. Saleh, Inhibition of acid corrosion of steel using cetylpyridinium chloride. *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 171–177.
- [9] V. Pandarinathan, K. Lepková, S. I. Bailey, R. Gubner, Evaluation of corrosion inhibition at sand-deposited carbon steel in CO₂-saturated brine. *Corros. Sci.*, 72 (2013) 108–117.
- [10] J. Arockiaselvi, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, T. PushpaMalini, S. Mohanapriya, N. Subasree, Effect of Cetylpyridinium chloride on corrosion inhibition of mild steel in chloride environment. *Mater. Today Proc.*, 14 (2019) 264–270.
- [11] M. Abdullahi, A. K. Usman, A. M. Sani, K. Danazumi, A. U. Umar, J. Yusuf, Investigation of some expired antibiotic drugs: Effect on the corrosion inhibition of mild steel in 0.1 M HCl medium via experimental and molecular dynamics simulation. *Chem. Rev. Lett.*, 5 (2022) 217–225.
- [12] T. M. Miranda, A.R. Oliveira, L.M.D. Andrade, G.F. Silva, J.G. da Silva, G.F. Ferreira, A.M.L. Denadai, Mechanisms of interaction of Cetylpyridinium chloride with *Staphylococcus aureus* in the presence of β - cyclodextrin. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 97(2020) 205–215.
- [13] X. Mao, D. Auer, W. Buchalla, K. Hiller, T. Maisch, Cetylpyridinium chloride: mechanism of action, antimicrobial efficacy in biofilms and potential risks of resistance. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 64 (2020) 10-1128.
- [14] A. Rawlinson, S. Pollington, T.F. Walsh, D.J. Lamb, I. Marlow, J. Haywood, P. Wright, Efficacy of two alcohol-free cetylpyridinium chloride mouthwashes –randomized double-blind crossover study. *J Clin Periodontol.*, 35 (2008) 230–235.
- [15] P. Raut, S.R. Weller, B. Obeng, B.L. Soos, B.E. West,

- C.M. Potts, S. Sangroula, M.S. Kinney, J.E. Burnell, B.L. King, J.A. Gosse, S.T. Hess, Cetylpyridinium chloride (CPC) reduces zebrafish mortality from influenza infection: Super-resolution microscopy reveals CPC interference with multiple protein interactions with phosphatidylinositol 4, 5-bisphosphate in immune function. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 440 (2022) 115913.
- [16] S. A. Siadati, M. A. Rezvanfar, E. Babanezhad, A. Beheshti, M. Payab, Harmony of operations of some vitamins in controlling the 2019-nCoV virus based on scientific reports. *Chem. Rev. Lett.*, 3 (2020) 202–206.
- [17] S. Majedi S. Majedi, Existing drugs as treatment options for COVID-19: A brief survey of some recent results. *J. Chem. Lett.*, 1 (2020) 2–8.
- [18] M. A. Bhat, A. A. Dar, A. Amin, P. I. Rashid, G. M. Rather, Temperature dependence of transport and equilibrium properties of alkylpyridinium surfactants in aqueous solutions. *J. Chem. Thermodyn.*, 39 (2007) 1500–1507.
- [19] S. Sasaki, Metastable crystalline lamella of cetylpyridinium chloride in the Krafft transition. *J. Phys. Chem. B.*, 111 (2007) 2473–2476.
- [20] S. Sasaki, Kinetic Studies on Hydrated Solid Transform of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B.*, 113 (2009) 8545–8551.
- [21] L. Abezgauz, K. Kuperkar, P. A. Hassan, O. Ramon, P. Bahadur, D. Danino, Effect of Hofmeister anions on micellization and micellar growth of the surfactant cetylpyridinium chloride. *J. Colloid Interface Sci.*, 342 (2010) 83–92.
- [22] G. Ghosh, P. K. Bhattacharya, Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration. *Chem. Eng. J.*, 119 (2006) 45–53.
- [23] S. K. Mehta, S. Chaudhary, K. K. Bhasin, Self-assembly of cetylpyridinium chloride in water – DMF binary mixtures: A spectroscopic and physicochemical approach. *J. Colloid Interface Sci.*, 321 (2008) 426–433.
- [24] N. Islam, K. Chandra, Effect of Electrolytes on the Krafft Temperature of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Solution. *J. Surfact Deterg.*, 17 (2014) 525–530.
- [25] W. Müller, Extraction liquide-solide des cations métalliques par des cations amphiphiles, Ph.D thesis, Montpellier II University, Montpellier, France (2010).
- [26] S. Sasaki, Transformation relationships among monomers, micelles, metastable solid, and stable solid in aqueous cetylpyridinium chloride solution. *J. Phys. Chem. B.*, 114 (2010) 11039–11045.
- [27] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochim. Acta.*, 428 (2005) 147–155.
- [28] D. Varade, T. Joshi, V. K. Aswal, P. S. Goyal, P. A. Hassan, P. Bahadur, Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 259 (2005) 95–101.
- [29] S. K. Shah, A. Bhattarai, Interfacial and Micellization Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) in Water and Methanol-Water Mixture at 298.15 to 323.15 K. *J. Chem.*, 2020 (2020) 13.
- [30] T. Mukhim, K. Ismail, Micellization of cetylpyridinium chloride in aqueous lithium chloride, sodium chloride and potassium chloride media. *J. Surf. Sci. Technol.*, 21 (2005) 113–127.
- [31] T. Chakraborty, S. Ghosh, S. P. Moulik, Micellization and related behavior of binary and ternary surfactant mixtures in aqueous medium: Cetyl pyridinium chloride (CPC), Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), and polyoxyethylene (10) cetyl ether (Brij-56) derived system. *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 14813–14823.
- [32] Y. Mirgorod, A. Chekadanov, T. Dolenko, structure of micelles of sodium dodecyl sulphate in water: an x-ray and dynamic light scattering study. *Chem. J. Mold.*, 14 (2019) 107–119.
- [33] A. Kadiri, T. Fergoug, K. Sebakhy, Y. Bouhadda, R. Aribi, F. Yssaad, Z. Daikh, M. El Hariri El Nokab, P.H.M. Van Steenberge, Insights into the Characterization of the Self-Assembly of Different Types of Amphiphilic Molecules Using Dynamic Light Scattering. *ACS Omega.*, 8 (2023) 47714–47722.
- [34] J. Ž. Manojlović, The Krafft temperature of surfactant solutions. *Therm. Sci.*, 16 (2013) 631–641.
- [35] J. Ž. Manojlović, Hysteresis of conductivity in a micellar surfactant solution near the Krafft point. *J. Serb. Chem. Soc.*, 85 (2020) 67–78.
- [36] C. Vautier-Giongo B. L. Bales, Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on Krafft temperature measurements. *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 5398–5403.
- [37] Y. Moroi, R. Sugil, R. Matuura, Examination of micelle formation by phase rule. *J. Colloid Interface Sci.*, 98 (1984) 184–191.
- [38] H. Matsuki, R. Ichikawa, S. Kaneshina, H. Kamaya, I. Ueda, Differential scanning calorimetric study on the Krafft phenomenon of local anesthetics. *J. Colloid Interface Sci.*, 181 (1996) 362–369.
- [39] H. Satake, H. Matsuki, S. Kaneshina, Colloidal properties of aqueous local anesthetic tetracaine solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 71 (1993) 135–140.
- [40] J. N. Phillips, The energetics of micelle formation. *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 561–569.
- [41] A. Chatterjee, S. P. Moulik, S. K. Sanyal, B. K. Mishra, P. M. Puri, Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: A critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements. *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 12823–12831.
- [42] D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain - where physics, chemistry, biology, and technology meet*, Wiley-VCH, USA (1999).
- [43] M. A. Hoque, F. Ahmed, M.A. Halim, M.R. Molla, S. Rana, M.A. Rahman, M.A. Rub, Influence of salt and temperature on the interaction of bovine serum albumin with cetylpyridinium chloride: Insights from experimental and molecular dynamics simulation. *J. Mol. Liq.*, 260 (2018) 121–130.

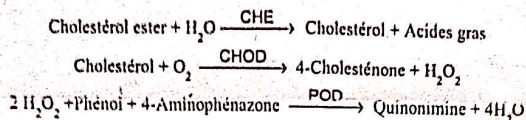
- [44] M. Alam , M. Robel, S. Rana, M. Abdul, N. Azum, A. Hoque, S.E. Kabir, Aggregation behavior of cetyltrimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous / urea solution at different temperatures: Experimental and theoretical investigation. *J. Mol. Liq.*, 285 (2019) 766–777.
- [45] M. A. Hoque, M.M. Alam, M.R. Molla , S. Rana, M.A. Rub, M.A. Halim, M.A. Khan, F. Akhtar, Interaction of cetyltrimethylammonium bromide with drug in aqueous/electrolyte solution: A combined conductometric and molecular dynamics method study. *Chinese J. Chem. Eng.*, 26 (2018) 159–167.
- [46] S. Sultana, M. D. H. Alam, M. A. H. Shumon, Physico-chemical study of the interaction between levofloxacin hemihydrate Drug with Cetylpyridinium chloride in aqueous medium: Conductometric and spectrophotometric investigation. *Int J Chem Stud.*, 8 (2020) 15–26.



Conserver à 2-8°C

PRINCIPE DE LA METHODE

Le cholestérol présent dans l'échantillon donne lieu à un composé coloré, suivant la réaction suivante:



L'intensité de la couleur formée est proportionnelle à la concentration de cholestérol présent dans l'échantillon testé^{1,2}.

SIGNIFICATION CLINIQUE

Le cholestérol est une substance grasse présente dans toutes les cellules de l'organisme. Le foie produit naturellement tout le cholestérol dont il a besoin pour former les membranes cellulaires et pour produire certaines hormones. La détermination du cholestérol est l'un des outils les plus importants pour diagnostiquer et classer les lipémies. L'augmentation du niveau de cholestérol est l'un des facteurs de risques cardiovasculaires possibles^{3,6}. Le diagnostic clinique doit tenir compte des données cliniques et de laboratoire.

REACTIFS

R 1	PIPES pH 6,9	90 mmol/L
Tampon	phénol	26 mmol/L
R 2	Cholestérol esterase (CHE)	300 U/L
Enzymes	Cholestérol oxydase (CHOD)	300 U/L
	Peroxydase (POD)	1250 U/L
	4 - Aminophénazone (4-AF)	0,4 mmol/L
CHOLESTEROL CAL	Patron primaire de détection du cholestérol 200 mg/dL	

PREPARATION

Réactif de travail (RT): Dissoudre (→) le contenu d'une capsule d'enzymes R 2 dans un 1 flacon de tampon R 1.
Refermer et mélanger doucement jusqu'à ce que le contenu soit dissout
Stabilité (RT): 4 mois au réfrigérateur (2-8°C) ou 40 jours à 15-25°C.
Conserver à l'abri de la lumière.

CONSERVATION ET STABILITE

Tous les composants du kit sont stables jusqu'à la date de péremption indiquée sur l'étiquette, et si les flacons sont maintenus hermétiquement fermés à 2-8°C, à l'abri de la lumière et des sources de contamination. Ne pas utiliser les réactifs en dehors de la date indiquée.

Indices de détérioration des réactifs:

- Présence de particules et turbidité.
- Absorption (A) du blanc à 505 nm ≥ 0,1.

MATERIEL SUPPLEMENTAIRE

- Spectrophotomètre ou analyseur pour les lectures à 505 nm (500-550).
- Cuvettes de 1,0 cm d'éclairage.
- Equipement classique de laboratoire.

ECHANTILLONS

Sérum ou plasma^{1,2}: Stabilité de l'échantillon 7 jours à 2-8°C et plusieurs mois si l'échantillon est congelé (-20°C).

PROCEDURE

- Conditions de test:
Longueur d'ondes: 505 nm (500-550)
Cuvette: 1 cm d'éclairage
Température: 37°C/15-25°C
- Régler le spectrophotomètre sur zéro en fonction de l'eau distillée
- Pipetter dans une cuvette: *cal*

	Blanc	Modèle :	Echantillon
RT (mL)	1,0	1,0	1,0
Modèle (Nocal-2) (μL)	--	10	--
Echantillon (μL)	--	--	10

- Mélanger et incubé pendant exactement 5 minutes à 15-25°C
- Lire l'absorption (A) du patron et l'échantillon, en comparaison avec le blanc du réactif. La couleur reste stable pendant au moins 60 minutes.

CHOLESTÉROL

CHOD - POD. Enzymatique chlorimétrique
Détermination quantitative de Cholesterol. IVD.

CALCULS

$$\frac{(A) \text{Echantillon}}{(A) \text{Modèle}} \times 200 (\text{Modèle Conc.}) = \text{mg/dL de cholestérol dans l'échantillon}$$

Facteur de conversion: mg/dL x 0,0258 = mmol/L.

CONTROLE DE QUALITE

Il est conseillé d'analyser conjointement les échantillons de sérum dont les valeurs ont été contrôlées: CONTROL Normal et pathologique.

Si les valeurs se trouvent en dehors des valeurs tolérées, analyser l'instrument, les réactifs et le calibre.

Chaque laboratoire doit disposer de son propre contrôle de qualité et déterminer les mesures correctives à mettre en place dans le cas où les vérifications ne correspondraient pas aux attentes.

VALEURS DE REFERENCE

Evaluation du risque^{4,6}:

Moins de 200 mg/dL	Normal
200-239 mg/dL	Modéré
240 ou plus	Elevé

Ces valeurs sont données à titre d'information. Il est conseillé à chaque laboratoire de définir ses propres valeurs de référence.

CARACTERISTIQUES DE LA METHODE

Gamme de mesures: Depuis la limite de détection de 0,6 mg/dL jusqu'à la limite de linéarité de 600 mg/dL.

Si la concentration de l'échantillon est supérieure à la limite de linéarité, diluer 1/2 avec du ClNa 9 g/L et multiplier le résultat final par 2.

Précision:

	Intra-série (n=20)		Inter-série (n=20)	
Moyenne (mg/dL)	90,1	305	90,4	301
SD	0,64	3,30	1,12	2,30
CV (%)	0,71	1,08	1,24	0,76

Sensibilité analytique: 1 mg/dL = 0,002 A.

Exactitude: Les réactifs CHRONOLAB (v) ne montrent pas de différences systématiques significatives lorsqu'on les compare à d'autres réactifs commerciaux (x).

Les résultats obtenus avec 50 échantillons ont été les suivants:

Coefficient de corrélation (r): 0,995.

Equation de la Courbe de régression: y=1,004x+0,931.

Les caractéristiques de la méthode peuvent varier suivant l'analyseur employé.

INTERFERENCES

Aucune interférence d'hémoglobine n'a été constaté jusqu'à 5 g/L et bilirubine jusqu'à 10 mg/dL^{1,2}.

Différentes drogues ont été décrites ainsi que des substances pouvant interférer dans la détermination du cholestérol^{1,4}.

REMARQUES

- CHOLESTEROL CAL: Etant donné la nature du produit, il est conseillé de le manipuler avec une grande précaution. En effet, il peut être contaminé avec facilité.
- LCF (Lipid Clearing Factor) intégré au réactif.
- Le calibrage au moyen du patron de détection peut donner lieu à des erreurs systématiques lors de méthodes automatiques. Dans de tels cas, il est conseillé d'utiliser des calibrages sériques.
- Utiliser des embouts de pipettes jetables propres pour diffuser le produit.
- CHRONOLAB SYSTEMS dispose de consignes détaillées pour l'application de ce réactif dans différents analyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

- Naito H.K. Cholesterol. Kaplan A et al. Clin Chem The C.V. Mosby Co. St Louis. Toronto. Princeton 1984; 1194-11206 and 437.
- Meiattini F. et al. The 4-hydroxybenzoate/4-aminophenazone Chromogenic System. Clin Chem 1978; 24 (12): 2161-2165.
- Young DS. Effects of drugs on Clinical Lab. Tests, 4th ed AACC Press, 1995.
- Young DS. Effects of disease on Clinical Lab. Tests, 4th ed AACC 2001.
- Burtis A et al. Tietz Textbook of Clinical Chemistry, 3rd ed AACC 1999.
- Tietz N W et al. Clinical Guide to Laboratory Tests, 3rd ed AACC 1995.

PACKAGING

Ref. 101-0237	Cont.: 5 x 20 ml
Ref. 101-0012	Cont.: 4 x 50 ml
Ref. 101-0267	Cont.: 12 x 50 ml
Ref. 101-0050	Cont.: 6 x 100 ml
Ref. 101-0051	Cont.: 4 x 250 ml

VI/2013



CHRONOLAB SYSTEMS, S.L., C/Aragón, 271, 6ª planta, 08007 Barcelona, SPAIN
www.chronolab.com, e-mail: comercial@chronolab.es