

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Physique Des Macromolécules et Interfaces Biologique

THESE de DOCTORAT

Spécialité Chimie Physique

Intitulée

*Caractérisation Physicochimique de systèmes
tensioactifs mixtes*

Présentée par : **ZELMAT Cherifa**

Le : **07/04/2021**

Devant le jury :

Président	REGUIG BENDOUKHA Abdelkrim	Professeur	Université de Mascara Mustapha STAMBOULI
Examineur	BOUNACEUR Boumediene	Professeur	Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella
Examineur	DAAOU Mortada	Professeur	Université d'Oran Med BOUDIAF
Examineur	BELALIA Mahmoud	M.C.A	Université de Mostaganem Abdelhamid Ibn Badis
Rapporteur	BOUHADDA Youcef	Professeur	Université de Mascara Mustapha STAMBOULI
Co- Rapporteur	FERGOUG Teffaha	Professeur	Université de Mascara Mustapha STAMBOULI

Année Universitaire : 2020-2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire *de Chimie physique des macromolécules et interfaces biologiques de l'Université de Mascara* et dirigé par le Professeur **BOUHADDA Youcef**, je tiens à le remercier de m'avoir encadré tout au long de cette thèse, de m'avoir fait partager sa longue expérience, son savoir scientifique et ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa compréhension, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis également infiniment reconnaissante à madame **FERGOUG Teffaha Zineb** Professeur à l'université de Mascara, co-rapporteur de ce travail, qui m'a donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire. C'est grâce à elle que j'ai pu concilier bonheur et performance au travail. Ses conseils ont été essentiels à la réalisation de ce travail, sa ténacité et ces encouragements m'ont donné une plus grande rigueur scientifique et m'ont permis de donner le meilleur de moi-même, elle m'a épaulé je lui suis reconnaissante de son soutien et de sa présence dans les moments difficiles.

Je remercie très sincèrement Mr. Professeur **REGUIG BENDOUKHA Abdelkrim** de l'université de Mascara pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier les membres de jury :

Mr. le Professeur **BOUNACEUR Boumediene** de L'université Ahmed BENBELLA ORAN 1

Mr. le Professeur **DAAOU Mortada** de l'université Mohamed BOUDIAF d'ORAN

Mr. le Docteur, Maître de conférences **BELALIA Mahmoud** de l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'être dans le jury de ce travail malgré leurs nombreuses charges scientifiques et administratives.

Je souhaite également remercier tous les membres du laboratoire de Chimie physique des macromolécules et interfaces biologique de l'université de Mascara pour leur présence, leur soutien et tous les bons moments passés ensemble.

Je tiens à remercier madame Pr. BENDEDDOUCH Dalila professeur à l'université d'Oran, je lui dois beaucoup en ce qui concerne ma formation, ainsi que les anciens membres et ami(e) du laboratoire LCPM de l'université d'Oran Es-Senia.

Mes derniers remerciements vont à mes parents qui ont tout fait pour m'aider, qui m'ont soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.

Bien sûr, je n'oublierais pas :

Ma fille MANEL qui est mon rayon de soleil, toute ma famille et mes amis (es), qui sont ma joie et la source de ma bonne humeur.

Et enfin je tiens à dédier ce travail à mon défunt oncle Tonton **MOHAMED**

Sommaire

Introduction générale	8
------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les tensioactifs	13
I.2. Classification des tensioactifs	15
I.3. solubilité dans l'eau	17
I.4. Point de Krafft et solubilité	18
I.5. Propriétés d'auto-association	19
I.6. Forces qui régissent la micellisation	21
I.7. Morphologie des agrégats.....	22
I.8. Facteurs influençant la micellisation	24
I.8.1. Effet de la longueur de la chaîne (effet hydrophobe)	24
I.8.2. Effet de la tête polaire (effet hydrophile)	24
I.8.3. Effet du contre-ion	25
I.8.4. Effet de sel	26
I.8.5. Effet de la température	27
I.8.6. Effet du solvant	29
I.9. Mélanges de tensioactifs (système mixte)	31
I.9.1. Non-ionique/ionique.....	32
I.9.2. Cationique /Anionique.....	33
I.9.3. Cationique / Cationique.....	34
I.10. Facteurs influençant la formation de mélange	35
I.10.1. Effet de la longueur de la chaîne (effet hydrophobe)	36
I.10.3. Effet du contre-ion	37
I.10.4. Effet de sel	37
I.10.5. Effet de la température	37
I.10.6. Effet du solvant	39
I.11. Mélange (Surfactant/anesthésique local) « AL ».....	41
I.12. Mécanisme de formation d'un complexe d'inclusion ou de micelle mixte.....	44

I.12.1. Système mixte Surfactant/anesthésique local	44
I.12.2. Complexes d'inclusion	46
I.13. Applications	47

Chapitre II : Méthodes expérimentales et modèles thermodynamiques

II.1. Méthodes expérimentales	50
II.1.1. Tensiométrie	50
II.1.1.1 Interfaces et tension superficielle	50
II.1.1.2. Tensiométrie à l'étude de la micellisation	51
II.1.1.3 Formalisme de Gibbs et excès de surface	53
II.1.1.4. Technique expérimentale « tensiométrie »	57
II.1.2. Conductimétrie	57
II.1.2.2. Paramètres décrivant les solutions électrolytiques	57
• Degré de dissociation (α) (ionisation) et de liaison β .	61
II.1.2.1. Conductimétrie à l'étude de la micellisation	63
II.1.2.3. Conductivité thermique (solubilité, T_k et nombre d'agrégation et phénomène d'Hystérésis).	63
• Solubilité et T_k	63
• Nombre d'agrégation	64
• Phénomène d'Hystérésis en conductivité des surfactants	66
II.2. Thermodynamique de micellisation de systèmes tensioactifs purs	69
II.2.1. Théories sur la formation des micelles.	69
II.2.2. Application du modèle d'action de masse	71
II.3. Traitement thermodynamique des systèmes mixtes de tensioactifs par des modèles théoriques	74
II.3.1. Modèle de Clint (ou modèle de la solution idéale)	74
II.3.2. Modèle de Rubingh	76
II.4. Synergie des mélanges de tensioactifs	80
II.5. Effet de compensation	83

Chapitre III : Résultats expérimentaux des systèmes purs

A. Matériels et Produits	87
• Tensiométrie	88
• Conductimétrie	89
B. Résultats et discussion	91
III. Systèmes purs CTAB et TC-HCl	91
III.1. Effet de concentration	91
a-Etude par Tensiometrie	91
b-Etude par Conductimétrie	93
III.2. Effet de température	101
• Détermination de T_k et T_f	101
III.3. Surface par tête polaire, CS, γ min et paramètres thermodynamiques..	104
III.4.. Effet Hystérésis sur le CTAB	105
a. Recristallisation	105
b. Hystérésis	107

Chapitre IV : Traitement thermodynamique des systèmes purs

IV.1. Équilibre de dissolution (solubilité)	110
IV.2. Diagramme de phases	118
IV.3. Nombre d'agrégation	120
IV.4. Paramètres thermodynamiques	121
IV.5. Effet de compensation	126

Chapitre V : Résultats expérimentaux des systèmes mixtes

V. Systèmes mixtes	129
V.1. Effet de concentration	129
a- CTAB /TC-HCl (tensiometrie)	130
b- CTAB / TC-HCl (Conductimétrie)	133
V.2. Effet thermique	136

a- Tensiométrie	137
b- Conductimétrie	138
c- Discussion	139
V.3. Etude de l'Hystérésis dans le mélange mixte CTAB /TC-HCl	142

Chapitre VI : Traitement théorique des systèmes mixtes

VI.Traitement théorique de la micellisation du système mixte CTAB/ TC-HCl	145
V.1 Traitement théorique d'après les résultats de la tensiométrie....	145
• Clint	145
• Rubingh et Rodenas	146
V.2. Traitement théorique d'après les résultats expérimentaux de la conductimétrie comparés à ceux de la tensiométrie.....	153
• Clint	153
• Rubingh	154
Conclusion générale	160
Liste des symboles	164
Résumé	166

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma représentatif d'un tensioactif	13
Figure I.2 : Différents types de tensioactifs	17
Figure I.3 : Représentation typique d'un diagramme de phase	18
Figure I.4 : a- Courbe de conductivité du système mixte (SDS + 0.10 M 1-Propanol) à 25 °C. (Courbe modèle). (S_1 : pente avant cmc, S_2 : pente après la cmc)	20
b- Représentation schématique des variations des propriétés physiques des solutions aqueuses tensioactives en fonction de leurs concentrations	
Figure I.5 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif.	23
Figure I.6 : Variation de la cmc en fonction de la fraction molaire en surfactant.	36
Figure I.7 : Tension superficielle (γ) en fonction de la concentration (m) pour les tensioactifs purs ((A) AMT et (B) 16-E ₂ -16) dans différents solvants à 298,15 K.....	39
Figure I.8 : Tension superficielle (γ) en fonction de la concentration (m) pour pour le	40

mélange AMH-16-E ₂ -16 (différents fraction molaire de 16-E ₂ -16 (α_1)): (A) solution aqueuse, (B) 50 mmol kg ⁻¹ NaCl, (C) 500 mmol kg ⁻¹ NH ₂ CONH ₂ solution et (D) 1000 mmol kg ⁻¹ NH ₂ CONH ₂ solution à 298,15 K.....	
Figure I.9 : Formation de micelle mixte CTAB /TC-HCl en solution aqueuse.	45
Figure I.10 : Formation d'un complexe d'inclusion CTAB /TC-HCl en solution aqueuse	46
Figure II.1: Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à la surface et à l'intérieur d'un liquide.	51
Figure.II.2. Allures caractéristiques de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration.	52
Figure II.3 : Schéma d'électrodes d'un conductimètre plongé dans une solution ionique.....	58
Figure II.4. : Schéma d'une micelle et de sa double couche électrique.....	62
Figure II.5 : Hystérésis de conductivité du CTAB à une concentration de 30 cmc dans un intervalle de températures de 10 à 70 ° C.	67
Figure II.6 : Classification IUPAC des boucles d'hystérésis.	68
Figure II.7 : Courbes de compensation Enthalpy-Entropy (a)micellisation (b) absorption à l'interface du SDS en solution aqueuse	85
Figure II.8 : Courbes de compensation enthalpie-entropie pour (a) CTAB dans H ₂ O et (b) (CFH + CTAB) système mixte contenant 1,002 mmol de L ⁻¹ CFH en milieu aqueux	86
Figure III.a: Tensiomètre (Lauda scientifique TC1)	89
Figure III.b: Conductimètre (Titralab AT 1000 series)	90
Figure III.1 : Variation de la tension surface (γ) du CTAB en fonction de la concentration, à : a (T=25°C), b (T=30°C) et c (T=35°C).....	92
Figure III.2 : Variation de la tension surface (γ) du TC,HCl en fonction de la concentration à T=25°C.	93
FigureIII.3. : Variation de la conductivité de CTAB en fonction de la concentration à a (T=25°C), b (T=28°C)et c (T=35°C).....	95
Figure III.4: Variation de la conductivité de TC,HCl en fonction de la concentration à T=25, 37 et 40°C	97
Figure III.5. : Courbe de la variation de la conductivité d'une solution de CTAB pur et de TC-HCl pur de concentration de 10 ⁻¹ M avec les régressions linéaires et les	

dérivées 1 ^{ère} et seconde.....	101
Figure III.6. Courbe de la variation de la tensiométrie d'une solution de CTAB et de TC-HCl de concentration de 10^{-2} et 10^{-1} M respectivement et ses dérivées 1ere et seconde.....	102
Figure III.7. : Variation de la conductivité thermique du CTAB à $C = 10^{-1}M = 100$ fois cmc (fraiche / recristallisée).....	106
Figure III.8 : Variation de la conductivité thermique pour $C > cmc$ à $C = 100, 50, 5$ et 1.5 fois la cmc.....	107
Figure III.9 : Variation de la conductivité thermique pour $C < cmc$ à $C = 0.74$ et $0.44cmc$	108
Figure IV.1. : Variation de La conductivité normalisée en fonction de la température pour une solution de CTAB à différentes concentrations.	112
Figure IV.2.: Variations thermiques de la conductivité normalisée pour différentes concentrations en TC-HCl.....	113
Figure IV.3. : Variation thermique de la conductivité pour le CTAB pour $C < cmc$ à $C = 0.74 \cdot 10^{-3}M$ ($M \approx 0.74cmc$)	114
Figure IV.4: Variation thermique des solubilités monomérique, micellaire et totale de CTAB.	116
Figure IV.5: Variation thermique des solubilités monomérique, micellaire et totale de TC,HCl.	117
Figure IV.6 : Diagramme de phases partiel de CTAB dans l'eau	118
Figure IV.7. : Diagramme de phases partiel de TC,HCl dans l'eau	119
Figure IV.8 : Variation de ($\ln(cm_c)$) en fonction de la température pour : (a) CTAB, (b) TC-HCL	122
Figure IV.9 : Énergies (ΔG_{mic}° ; ΔH_{mic}° et $T\Delta S_{mic}^{\circ}$), du processus de micellisation du (a) CTAB et (b) TC-HCl, dans l'eau	125
Figure IV.10 : Variation de ΔH_{mic}° en fonction de ΔS_{mic}° l'effet de compensation enthalpie-entropie pour le (a) CTAB, (b) TC-HCl, dans l'eau.....	127
Figures V.1. (a) : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des mélanges mixtes de (CTAB / TC-HCl) à $25^{\circ}C$	130
Figures V.1.(b) : Variation de γ en fonction de la concentration des mélanges mixtes de (CTAB / TC-HCl) comparés au systèmes purs à $25^{\circ}C$	131
Figure V.2. (a): Variation de la conductivité des systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl)	

en fonction de la concentration à différentes fractions molaire, à 25°C.....	134
Figure V.2 .(b): Variation de K des systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) en fonction de la concentration comparés au systèmes purs à 25°C.	135
Figure V.3 : Variation de la tension superficielle en fonction de la température des mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) à 10 ⁻¹ M	137
Figure V.4 : Ajustement linéaire de la variation de γ en fonction de C pour X _{CTAB} =0,7.	137
Figure V.5 : Variation de la conductivité en fonction de la température des systèmes purs de tensioactifs et des mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) à 10 ⁻¹ M	138
Figure V.6 : Ajustement linéaire de la variation de K en fonction de C pour X _{CTAB} =0,7.	138
Figure V.7 : Variation de la conductivité et de la tension superficielle en fonction de la température des systèmes mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) à 10 ⁻¹ M	141
Figure V.8 : Variation de la conductivité en fonction de la température (chauffage / refroidissement) pour les systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) X _{CTAB} =0,7, 0,5 et 0,3 une concentration de 10 ⁻¹ M.....	143
Figure VI.1 : cmc des mélanges CTAB/ TC-HCl en fonction X _{CTAB} (Clint) (tensiométrie).	145
Figure VI.2. : Composition micellaire en fonction de X _{CTAB} d'après les modèles de Rubingh, Rodenas comparativement à celui de Clint.....	149
Figure VI.3. : variation des coefficients d'activités des solution mixtes CTAB/TC-HCl en fonction de X _{CTAB} déterminé selon les modèles de Rubingh et Rodenas.....	150
Figure VI.4. : Paramètres thermodynamiques ΔG_{mic}^E , ΔH_{mic} et ΔG_{mic} obtenus à partir des deux modèles Rubingh et Rodenas en fonction de de X CTAB	152
Figure VI.5. : cmc et cmt des mélanges CTAB/ TC-HCl en fonction XCTAB (Clint) (conductivité).	153
Figure VI.6. : Composition micellaire X ^{rub} _{CTAB, condu} et X ^{rub} _{CTAB, tensio} et en fonction de X _{CTAB} d'après les modèles de Rubingh, comparativement à celui de Clint.....	155
Figure VI.7. : Variation des paramètres d'interactions des solution mixtes CTAB/TC-HCl en fonction de X _{CTAB} déterminé selon les modèles de Rubingh (tensiométrie, conductivité).	156
Figure VI.8 : Courbe des variations des cmc _{mix} en fonction de la fraction molaire d'IL	

(y1) dans les systèmes mixtes IL / NLS à différents fractions molaires: (●) les valeurs expérimentales de cmc_{mix} et (■) les valeurs idéales de cmc_{id} 159

Liste des tableaux

Tableau I.1: cmc du $C_{16}TAB$ Pur et mixte.	30
Tableau III.1 : cmc et α du CTAB et TC-HCl à différentes températures.	97
Tableau.III.2. Informations recueillies dans la littérature (valeur de la cmc pour le CTAB à différente température), déterminées par conductivité (A) et tensiométrie (B)	99
Tableau III.3: T_f du CTAB et du TC-HCl déterminés par conductivité.	104
Tableau III.4 : Valeurs de cmc , C^S , γ_{cmc} , Γ et a_0 des solution de CTAB et TC-HCl en fonction de la température.....	105
Tableau IV.1. Valeur du nombre d'agrégation pour le CTAB et la TC-HCl trouvées dans la littérature.	120
Tableau IV.2.: ΔG_{mic}° , ΔG_{ads}° , ΔH_{mic}° et ΔS_{mic}° du CTAB et de la TC-HCl déterminées à partir de la conductimétrie thermique et de la tensiométrie.....	124
Tableau IV.3: Paramètres de compensation : T_c , $\Delta G_m^{0,*}$ et $\Delta C_p^{(mic)}$ pour le CTAB et du TC-HCl.....	128
Tableau V.1 : cmc , C^S et g min pour les systèmes purs et mixtes (CTAB / TC-HCl) déterminées par tensiométrie à $25^\circ C$	132
Tableau V.2. : cmc pour les systèmes purs et mixtes (CTAB / TC-HCl) déterminées par Conductimétrie à $25^\circ C$	136
Tableau V.3 : T_K , T_f et T_t pour les systèmes purs et mixtes (CTAB / TC-HCl) déterminées par tensiométrie et Conductimétrie à $C= 10^{-1}M$	139
Tableau VI.1 : Paramètres thermodynamiques obtenus à partir du modèle de Rubingh et Rodenas pour différentes valeurs de X_{CTAB}	147
Tableau VI.2 : Paramètres thermodynamiques G_{mic}^E , ΔH_{mic}° , ΔG_{mic}° (kJ/mol) et ΔS_{mic}° (kJ/molK) obtenus à partir des deux modèles Rubingh et Rodenas pour différentes valeurs de X_{CTAB}	151
Tableau VI.3 : Paramètres thermodynamiques obtenus à partir du modèle de Rubingh et pour différentes valeurs de X_{CTAB} (conductivité).	154
Tableau VI.4. : Valeurs des β^m et des cmc d'après le modèle de Rubingh des mélanges riches en SDS à 293.15, 298.15 et 303 .15 K.....	158

Introduction générale

Introduction générale

La vectorisation des médicaments correspond au transport des molécules biologiquement actives jusqu'à leur cible biologique. Dans ce contexte, on distingue trois générations successives de particules vectrices ou transporteuses. La première génération correspond aux nanoparticules dont la surface n'a pas été modifiée. Ils sont préparés soit par assemblage de monomères (liposomes, micelles, nano-émulsions) soit par polymérisation de molécules primaires (nanoparticules polymères telles que polyalkylcyanoacrylates, cyclodextrines). La deuxième génération correspond aux nano-objets recouverts de PolyEthylèneGlycol (particules PEGylées) qui prolongent la demi-vie du produit dans le sang. La troisième génération de vecteurs porte, en plus du PEG, une molécule de ciblage, qui peut être par exemple le ligand d'un récepteur, ou un anticorps contre une protéine surexprimée dans les tissus visés.

Parmi ces particules vectrices, les micelles¹ constituent une famille dont l'utilisation ne date pas d'hier en raison de leurs propriétés exceptionnelles. En effet, les molécules amphiphiles dont sont formées les micelles possèdent des propriétés tensioactives qui leur permettent de s'auto-associer et de s'adsorber aux interfaces ce qui les rendent incontournables pour certains processus comme la respiration, le transport des molécules hydrophobes dans le sang, la détergence, la dépollution. Le vaste domaine d'applications qui en découlent aujourd'hui, touche des secteurs aussi variés que l'agrochimie, la pétrochimie, les énergies renouvelables etc... Les molécules amphiphiles on en trouve des naturelles, comme les phospholipides et des synthétiques comme les détergents. Ils sont soit non ioniques, ioniques ou zwitterioniques. Elles peuvent s'associer pour former des micelles avec le même monomère ou bien se mélanger² avec d'autres monomères pour donner des micelles mixtes dont les

¹ M. A.Hoque., M. M. Alam., M. R. Molla., S. Rana., M. A. Rub. 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), 159–167. doi:10.1016/j.cjche.2017.06.016

² M.A. Rub, N. Azum, A.M. Asiri. 2016. *Interaction of cationic amphiphilic drug nortriptyline hydrochloride with TX-100 in aqueous and urea solutions and the studies of physicochemical parameters of the mixed micelles*. J. Mol. Liquids. 218, 595-603.

Introduction générale

propriétés sont meilleures en termes de concentration micellaire critique et de température de fusion.

La problématique principale des groupes de recherches qui s'occupent des surfactants destinés au transport des médicaments est d'être capable d'anticiper les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des tensioactifs purs ou mixtes avec le médicament. Les paramètres qui en découlent peuvent être utilisés pour améliorer l'efficacité du transport et de l'activité du principe actif utilisé. Il est donc primordial d'élucider le comportement d'adsorption et de micellisation des surfactants purs ou mixtes, de fournir des informations sur leur interaction^{3,4}, ou encore de traiter leur solubilité.

En effet, tous les agents tensioactifs, ont une dissolution qui est régie à la fois par les équilibres de solubilité et de la micellisation. Ces processus sont influencés par la nature du surfactant, son contre-ion, sa concentration et sa température^{5,6,7}. Il est donc essentiel de savoir si ces composés subissent un processus de micellisation et comment évolue leur diagramme de phases⁸. La tendance des différents tensioactifs à former des micelles mixtes est régie par leurs interactions attractives (synergiques) ou répulsives (antagonistes) et est souvent expliqué à partir du paramètre d'interaction β estimé en utilisant la théorie des solutions régulière. Il est donc important d'enquêter sur la nature des interactions et les facteurs qui l'influent en milieux aqueux, afin de comprendre comment ces dernières contrôlent la performance du système micellaire mixte.

Dans notre travail on s'intéresse à deux tensioactifs cationiques : un tensioactif modèle le CTAB, Cetyltrimethyl ammonium bromide qui est un ammonium quaternaire, et la TC-HCl, Tetracaine hydrochloride 4(Butylamino)benzoic Acid 2 (Diméthylamino) ethyl Ester Hydrochloride qui est une molécule thérapeutique

³ G. Bai., J. Wang., H. Yan., Z. Li, R.K. Thomas. 2001. *J. Phys. Chem. B* 105, 3105.

⁴ C.C. Ruiz., J. Molina-Bolivar., J. Aguiar., G. MacIsaac., S. Moroze., R. Palepu. 2001. *Langmuir* 17, 6831.

⁵ A.P. Serro., R. Galante., A. Kozica., P. Paradiso., A.M.P.S. Gonçalvesda Silva., K.V. Luzyanin., A.C. Fernandes., B. Saramago. 2014. *Effect of tetracaine on DMPC and DMPC + cholesterol biomembrane models: liposomes and monolayers*. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 116, 63–71, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.12.042>.

⁶ D. Attwood., A.T. Florence. 1983. *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, 3rd Ed Chapman and Hall, London.

⁷ R. Zana. 1987. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*, Marcel Dekker Inc, New York.

⁸ M. Fukui. 1970. *Medicolegal study of spinal anesthesia*, *J. Leg. Med.* 24, 136–158.

Introduction générale

(anesthésique local)⁹. L'étude se concentre en premier sur la caractérisation et l'étude approfondies des tensioactifs purs le CTAB et le TC-HCl, où contrairement à des études antérieures qui combinent des méthodes électrochimiques et de diffusion de lumière, nous montrons qu'une étude thermique complète des mesures de conductivité permet d'étudier le comportement micellaire et le diagramme de phase des tensioactifs CTAB et TC-HCl dans l'eau. En second nous nous intéressons à l'étude du mélange mixte CTAB/TC-HCl à différentes fractions molaires en CTAB, qui s'avère très intéressant à étudier car c'est un système qui implique le CTAB comme porteur et le TC-HCl comme médicament avec en plus des propriétés tensioactives.

Les études expérimentales ont été réalisées au sein du laboratoire de Chimie physique des biomolécules et interfaces biologiques à l'Université de Mascara, par deux techniques: la tensiométrie et la conductivité, puis les résultats ont été traités par des modèles thermodynamiques.

Afin de rendre compte des travaux effectués le mémoire a été divisé en six chapitres.

- Ce mémoire contient d'abord un premier chapitre : étude bibliographique, qui expose les différents types de tensioactifs purs et mélanges binaires qui peuvent exister, nous nous sommes essentiellement intéressés à leurs propriétés physico-chimiques caractéristiques, à l'auto-association de ces molécules dans l'eau et à leurs utilisations et applications dans divers domaines. Ce premier chapitre permet également de présenter une revue sur les travaux antérieurs recueillis dans la littérature scientifique, concernant nos systèmes (purs et mixtes) et d'autres systèmes similaires.

- Le deuxième chapitre est consacré à une présentation des deux méthodes expérimentales choisies, la conductimétrie, qui constitue un outil puissant pour étudier ces systèmes en raison de la nature ionique des particules, et la tensiométrie qui reste la méthode modèle pour tout type de tensioactif. Nous décrirons aussi dans ce chapitre

⁹ S. Hu., T. Zhao., H. Li., D. Cheng., & Z. Sun. 2020. *Effect of tetracaine on dynamic reorganization of lipid membranes. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 183351.*
doi:10.1016/j.bbamem.2020.183351

Introduction générale

la thermodynamique de la micellisation des systèmes purs de tensioactifs et les traitements thermodynamiques des systèmes mixtes de tensioactifs à l'aide de différents modèles théoriques.

- Le troisième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux, à leurs traitements physicochimiques des surfactants purs, en premier nous étudierons le comportement dans l'eau des systèmes purs, le CTAB et le TC-HCl par les deux techniques tensiométrie et conductivité. Nous tirerons des caractéristiques physicochimiques de l'effet de la concentration et de l'effet thermique sur ces deux tensioactifs purs, ainsi que l'étude de l'effet d'hystérésis.

- Dans le quatrième chapitre l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux, nous permettrons d'étudier thermodynamiquement la micellisation de ces systèmes purs (solubilité, diagramme de phase, effet de compensation,)

- Le cinquième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux, à leurs traitements physicochimiques et thermodynamique des systèmes de tensioactifs mixtes puis à l'étude des relations composition-propriété de ces systèmes. Nous exposerons l'étude de l'effet de la concentration, la température et de l'effet hystérésis des systèmes mixtes de tensioactifs CTAB/TC-HCl à différentes fractions molaires en CTAB.

- En dernier chapitre, l'analyse des données a été faite à la lumière de différents modèles théoriques de Clint, Rubingh et Rodenas pour dévoiler les performances comparatives de ces modèles. Les propriétés thermodynamique comme l'enthalpie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) des systèmes mixtes CTAB/TC-HCl sont également évaluées. L'objectif principal de cette analyse est de comprendre le comportement de micellisation des solutions mixtes, qui permettra de décrire la nature des interactions intramicellaires, en particulier l'existence ou non de synergie et de donner une relation entre les concentrations micellaires et la composition micellaire des systèmes mixtes (micelle pur, complexe d'inclusion ou micelle mixte).

Enfin ce mémoire s'achève par une conclusion générale.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les tensioactifs

Les agents tensioactifs (généralement appelés surfactants) sont des molécules capables de s'adsorber aux surfaces et interfaces. Ce sont des espèces dites amphiphiles ou amphipathiques¹ car constituées de deux parties, une soluble dans l'eau, c'est la partie hydrophile, et une autre insoluble dans l'eau, c'est la partie hydrophobe ou lipophile. L'équilibre hydrophile hydrophobe de la molécule (dénommé équilibre hydrophile-lipophile, HLB) donne à ces systèmes leurs propriétés particulières aux interfaces et leur capacité d'auto-assemblage au-delà d'une certaine concentration et informe sur le domaine de leur application comme produit moussant, dispersant, émulsifiant...

La molécule de surfactant est représentée en générale sous forme d'un fragment hydrophobe non polaire, généralement une chaîne hydrocarbonée ou fluoro-carbonée ramifiée contenant 8 à 18 atomes de carbone qui est attachée à un groupement hydrophile qui peut être non ionique mais polaire ou ionique accompagné par des contre-ions ou bien de type zwitterionique sans contre ions associés. La figure I.1 donne un schéma illustratif d'un tensioactif.

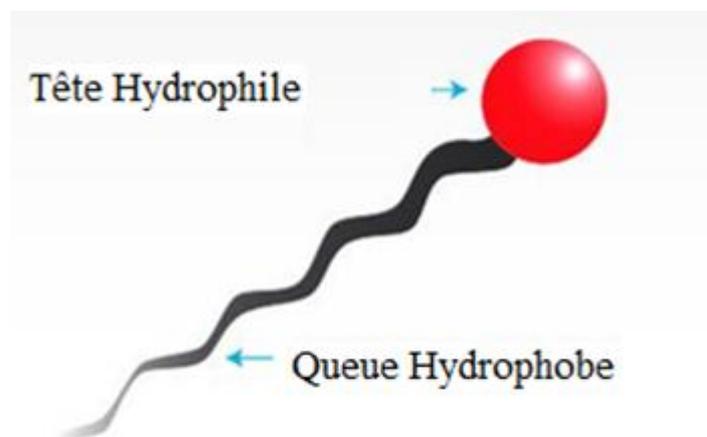


Figure I.1 : Schéma représentatif d'un tensioactif

¹ G.X. Zhao., B.Y. Zhu., Z.P. Dou. 2008. *Effect of charge distribution along surfactant molecules on physico-chemical properties of surfactant systems*, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 327.122-126.

Dans un environnement aqueux dilué en surfactant, la chaîne hydrocarbonée qu'on appelle aussi queue interagit faiblement avec les molécules d'eau, et cherche à minimiser ce contact au maximum en essayant de faire sortir la partie hydrophobe hors de l'eau en s'adsorbant aux interfaces eau-milieu extérieur. Alors que le groupement polaire souvent désigné par le terme tête polaire ou tête ionique interagit fortement avec les molécules d'eau via des interactions de type dipôle-dipôle ou ion-dipôle. C'est cette forte interaction avec les molécules d'eau qui rend le tensioactif soluble dans l'eau et fait que cette partie se retrouve toujours dirigée du côté de l'eau à l'interface eau-milieu extérieur.

Le degré d'adsorption du surfactant à l'interface dépend du surfactant, de la structure et la nature des deux phases qui forment l'interface^{2,3,4,5}. Cependant une fois l'interface saturée et au-delà d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (cmc), l'action coopérative de dispersion et de liaison hydrogène des molécules d'eau a tendance à pousser les molécules de tensioactives restées en solution, à s'auto-associer pour former des unités agrégées appelées micelles⁶ de taille colloïdale. Dans ce dernier cas, les groupes hydrophobes des tensioactifs sont dirigés vers l'intérieur de l'agrégat et les groupes hydrophiles sont dirigés vers le solvant.

Lors de l'étude des surfactants, il faut considérer deux phénomènes principaux:

- Phénomènes interfaciaux liés à l'adsorption et à l'orientation des molécules à différentes interfaces. Cela nécessite des mesures précises de l'adsorption et orientation des ions ou molécules tensioactifs.

- Phénomènes colloïdales liée à la stabilité des micelles formées et l'effet des tensioactifs sur la stabilisation de divers systèmes colloïdales dispersés, par ex. émulsions, suspensions, mousses, nanoémulsions et microémulsions.

² Th. F. Tadros. 1984. *Surfactants*. Academic Press, London.

³ M. R. Porter. 1994. *Handbook of Surfactants*. Chapman and Hall, Blackie, USA.

⁴ K. Holmberg., B. Jonsson., B. Kronberg and B. Lindman. 2003. *Surfactants and Polymers in Solution, second edition*. John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, UK.

⁵ Th. Tadros. 2005. *Applied Surfactants*. Wiley-VCH, Germany.

⁶ L.F. Cai., M. Gochin., K. Liu, 2011. *A facile surfactant critical micelle concentration determination*, Chem. Commun. 47. 5527-5529.

I.2. Classification des tensioactifs

On distingue généralement 4 types de molécules tensioactives en fonction de la charge électrique portée par la partie hydrophile, qui conduit à des propriétés et des utilisations différentes^{7,8,9,10,11}.

I.2.1. Anioniques

Ils comportent un groupement ionique (carboxylate, sulfate, sulfonate...) chargé négativement en phase aqueuse et peuvent être sensibles au pH du milieu. On trouve les sels d'acides carboxyliques ($\text{RCO}_2^- \text{M}^+$), les alkyles sulfates ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$), les sulfonates ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$) et les phosphates ($\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^- \text{M}^+$)¹⁰. Le dodécyl-sulfate de sodium SDS est le plus couramment utilisé dans diverses études. Il est obtenu suite à la réduction de l'acide laurique et l'obtention d'un alcool gras (l'alcool laurique), auquel, un groupe sulfonate ou sulfate est ajouté, par une réaction de sulfatation ou sulfonation ce qui permet la synthèse du (SDS).

II.2.2. Cationiques

Ces molécules, présentant une charge positive en solution aqueuse et sont généralement des sels d'ammonium (de formule générale $\text{R}_n\text{NH}^{(4-n)+}$) ou des ammoniums quaternaires (R_4N^+) possédant un halogène (Cl^- , $\text{Br}^- \dots$) comme contre ion. Ces molécules peuvent être associées à des tensioactifs non-ioniques ou zwitterioniques. Les sels d'ammonium ne sont stables dans l'eau qu'à des pH acides et deviennent totalement insolubles pour des pH supérieurs à 7. Par contre, les

⁷ M.J. Rosen. 2004. *Surfactants and interfacial phenomena (3rd ed.)*. Hoboken, New Jersey. Wiley-Interscience.

⁸ L.L. Schramm. 2000. *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press.

⁹ M.R. Porter. 2013. *Handbook of surfactants*. Springer.

¹⁰ J.L. Salager. 2002. *Surfactants types and uses (Fire booklet-E300-A)*, available online <http://www.nanoparticles.org/pdf/Salager-E300A.pdf>.

¹¹ Y. Nakama Kishi Kasei Co. 2017. *Theoretical Principles and Applications*. Ltd, Kanagawa, Japan Cosmetic Science and Technology: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X>.

composés quaternaires ne sont pas affectés par les changements de pH. Les alkyl quaternaires commerciaux sont fabriqués à partir d'acides gras naturels. Les principaux tensioactifs cationiques à base d'acides aminés sont ceux dérivés de l'arginine, ou de la glycine bêtaïne.

II.2.3. Zwitterioniques

Ils possèdent à la fois un groupement anionique et cationique, ces composés sont relativement stables dans tous les milieux (acides ou basiques), possédant une faible solubilité dans les solvants organiques, et peuvent être facilement associés aux autres types de tensioactifs. Les plus répandus sont les bêtaïnes et leurs dérivés (Bétaïne et Cocamidopropyle). Un exemple les carboxybêtaïnes, si on prend le carboxylate de l'alkyldiméthylammonio méthane (DAMC), il est obtenu par quaternisation d'une amine tertiaire avec de l'acide chloroacétique. On peut aussi obtenir des tensioactifs zwitterionique à partir des composés cationiques, par hydrolyse de la fonction ester, dans une solution alcoolique (50%).

II.2.4. Non ioniques

Ce sont des molécules très stables aux changements de pH, ils sont à la fois solubles dans l'eau et dans les solvants organiques et sont principalement utilisés comme agents dispersants. L'hydrophilie de ces molécules est apportée par un ou plusieurs groupements non chargés, mais fortement polaires comme des éthers, alcools, amides et esters, cette partie polaire est généralement poly-fonctionnalisée. Leurs principaux inconvénients sont une solubilité inverse à haute température, c'est-à-dire qu'ils deviennent insolubles dans l'eau sous l'effet de la chaleur. Les surfactants non-ioniques présentent une solubilité et des propriétés physico-chimiques qui dépendent de la température¹². Au-dessus d'une température limite appelée point de trouble, leur solubilité diminue fortement. Ils se trouvent souvent en mélange du fait

¹² G. Bognolo. 2008. *World Surfactants Congress CESIO, 7th*, Paris (France), O-B07.

de la présence de différentes longueurs de chaînes, polyéthylène glycol (PEG). Monooléate de sorbitane et le polyoxyéthylène d'esters d'acide gras de sorbitan sont tous deux des tensioactifs non ioniques qui sont non toxiques, non irritants et biodégradables, 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale :



La figure I.2 donne un schéma illustratif des structures représentatives.

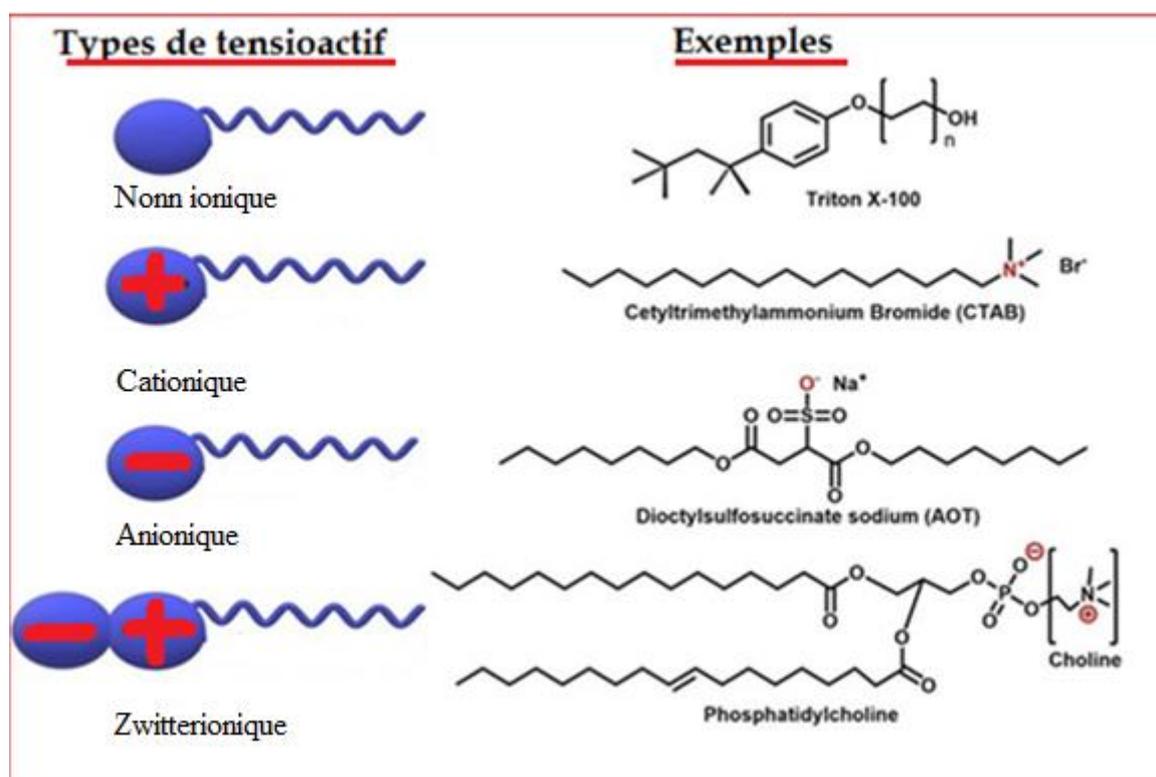


Figure I.2 : Différents types de tensioactifs

I.3. Solubilité dans l'eau

Sur la figure I.3 qui représente le diagramme de phase d'un surfactant en solution, quand on se situe à une concentration inférieure à la cmc, les molécules amphiphiles se trouvent sous forme de monomères dans l'eau, quelle que soit la

température. Une fois la cmc atteinte, deux phénomènes différents sont observés selon la température. En-dessous d'une certaine température critique nommée T_k , une partie des monomères constituent une phase solide que l'on peut définir comme des cristaux hydratés au sein de la solution. Le reste des monomères « libres » se trouvent également au sein du milieu aqueux. Le système correspondant se distingue par de la matière en suspension qui se traduit par une certaine opacité de la solution. Au-delà de T_k , les monomères issus des cristaux hydratés s'auto-organisent en micelles, permettant une augmentation significative de la solubilité des molécules dans l'eau¹³. La solution correspondante devient claire et finie par être complètement limpide au-delà d'une température spécifique, qu'on appelle température de fusion T_f .

I.4. Point de Krafft et solubilité

Le point de Krafft ou température de Krafft^{14,15,16} noté T_k est la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques dans l'eau augmente considérablement. Pour être plus précis, le point de Krafft est défini comme le point de rencontre de la courbe de solubilité avec la courbe de cmc, et correspond à la température de transition de la phase solide hydraté et/ou les cristaux hydratés vers les micelles (Figure I.3).

Le point de Krafft est affecté à la fois par la nature des groupes hydrophiles et lipophiles. Par exemple, lorsque la partie hydrophile est identique, le point de Krafft augmente et la solubilité dans l'eau diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. De plus, la solubilité dans l'eau augmente et le point de Krafft diminue lorsque des groupes polaires sont ajoutés au groupe insaturé. Si le groupe hydrophobe est identique, la solubilité change avec le nombre et la position des groupes hydrophiles, et lorsque le groupe hydrophile est plus proche du centre de la chaîne

¹³ F. Krafft., H. Wiglow. 1895. *Ueber das verhalten der fettsauren alkalien und der seifen in gegenwart von wasser. III. die seifen als krystalloïde*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 28, 2566-2573.

¹⁴ Qing Chang. 2016. *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*. Chemical Industry Press. [http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809315\]-3.00009-8](http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809315]-3.00009-8).

¹⁵ Y. Nakama Kishi Kasei Co., Ltd, Kanagawa. 2017. *Chapter 15 Surfactants*. Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications. Japan. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X>.

¹⁶ H. van Bekkum., R. Harald., A.G.J. Voragen. 2008. *Carbohydrates as organic raw materials III*. Wiley-Blackwell.

alkyle, la solubilité tend à augmenter. Le point de Krafft est également affecté par le type des contre-ions. En général, il diminue et la solubilité augmente si le degré d'hydratation du contre-ion est plus élevé. Dans le développement des formulations, il est nécessaire d'abaisser le point de Krafft afin de maintenir la stabilité à basse température d'une formule, ce qui signifie essentiellement que la minimisation de la cristallisation du tensioactif est importante¹⁷.

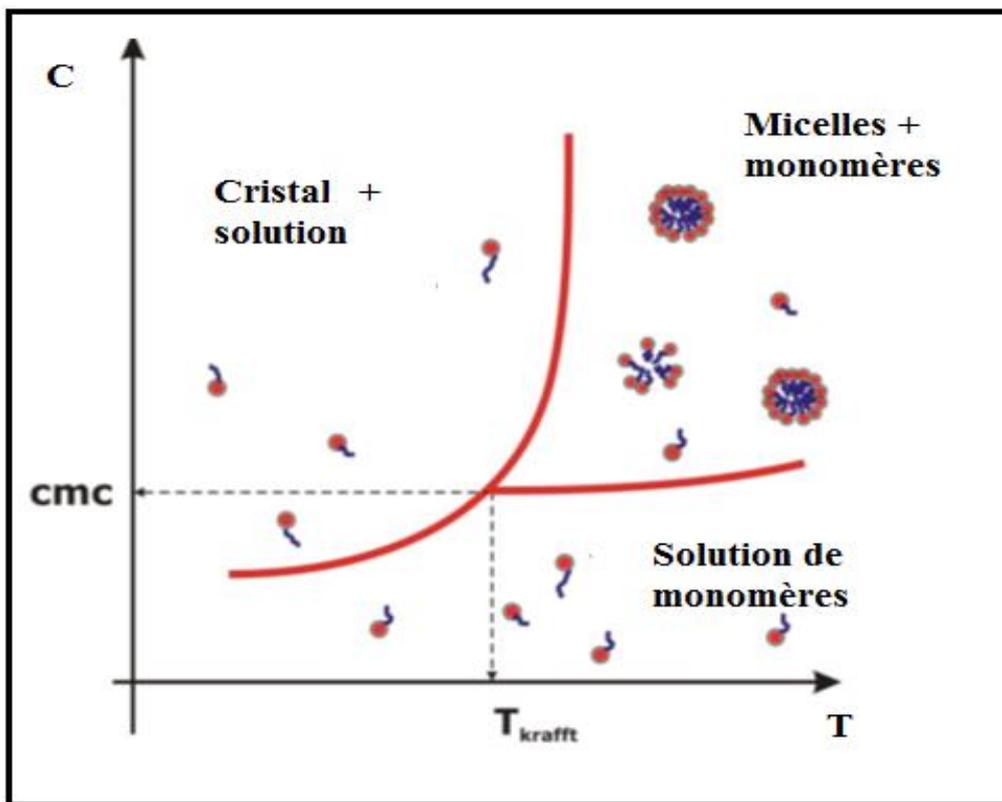


Figure I.3 : Représentation typique d'un diagramme de phase

I.5. Propriétés d'auto-association

Les molécules tensioactives possèdent la capacité de s'auto-assembler suite à une accumulation de monomères dans le milieu aqueux après une certaine

¹⁷ Takeuchi T. 1999. *Solution and solubility*. Yoneda Publication. p. 29.

concentration appelée cmc (concentration micellaire critique)^{18,19}. Ce processus est défini comme le processus de « micellisation ». En effet, au-delà de la cmc^{20,21,22}, les molécules tensioactives forment des agrégats (micelles, vésicules,...) dont les tailles et les formes peuvent être diverses selon la nature de la molécule tensioactive et les conditions du milieu.

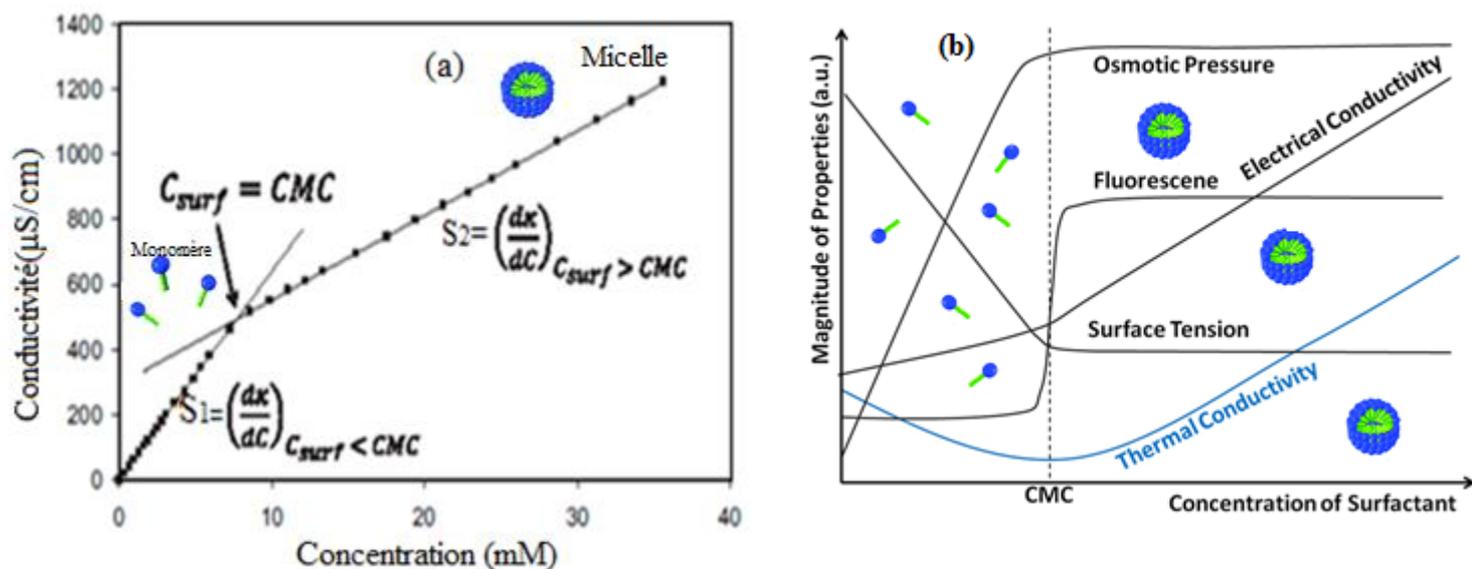


Figure I.4 : a- Courbe de conductivité du système mixte (SDS + 0.10 M 1-Propanol) à 25 °C. (Courbe modèle)²³. (S_1 : pente avant cmc, S_2 : pente après la cmc)
b- Représentation schématique des variations des propriétés physiques des solutions aqueuses tensioactives en fonction de leurs concentrations²⁴.

Expérimentalement, la cmc peut être déterminée grâce à l'observation de l'évolution des propriétés physiques (ou physico-chimiques) avec la concentration du surfactant à une température donnée (à pression constante). Les méthodes les plus

¹⁸ D. Kumar., M.A. Rub. 2017. *Effect of anionic surfactant and temperature on micellization behavior of promethazine hydrochloride drug in absence and presence of urea*. J. Mol. Liq. 238, 389–396.

¹⁹ M. Rahman., M. A. Khan., M. A. Rub., M. A. Hoque. 2016. J. Mol. Liquids, 223, 716.

²⁰ P. Mukerjee and K. J. Mysels. 1971. Natl Stand. Ref Data Ser. (U.S. Natl. Bur. Stand.) No. 36.

²¹ D. Attwood and A. T. Florence, Kolloid Z Z. 1971. Polym. 246, 580.

²² M. Hato and K. Shinoda. 1973. J. Phys. Chem. 77,378.

²³ S.Mac Donald., S. Mac Lennan., D.G. Marangoni. 2020. *Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects*. Journal of Molecular Liquids 302, 112531 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112531>.

²⁴ B. Lindman and H. Wennerström. 1980. "Topics in Current Chemistry", 87, 1.

communes pour détecter la cmc sont la tensiométrie, la conductimétrie et la viscosimétrie. La figure I.4.a. représente la courbe typique de conductivité, dans ce cas il s'agit du système mixte tensioactif (alcool / SDS) ²³. Les ajustements linéaires pré- et post-micellaires mettent en évidence un brusque changement de comportement qui permet la détermination de la cmc. Il faut souligner ici que les différentes méthodes (figure I.4.b.) donnent des valeurs de cmc légèrement différentes pour un système donné car, en plus de la nature même de la cmc (existence d'équilibres multiples micelles/monomères en raison de la présence d'une distribution de tailles micellaires), à chacune sa sensibilité propre dépendant de la grandeur physique en question²⁵.

I.6. Forces qui régissent la micellisation

Les forces de Van der Waals assurent des interactions entre molécules tensioactives et sont momentanées comme les interactions réversibles. L'ordre de grandeur typique d'une liaison covalente, de forte énergie, est de 400 à 800 kJ.mol⁻¹; une liaison de faible énergie type Van der Waals est plutôt de 1 à 50 kJ.mol⁻¹.

Les molécules dépourvues de groupes chargés ou d'atomes capables de former des liaisons hydrogène sont dénommées substances hydrophobes. Si des molécules hydrophobes entrent dans le réseau des liaisons hydrogène de l'eau, elles prennent la place de molécules d'eau et elles perturbent la structure du solvant car, contrairement aux molécules hydrophiles, elles ne sont pas capables de s'intégrer dans le réseau de liaisons hydrogène. Dans ce cas, l'énergie libre du système, qui est la différence entre l'énergie libre du solvant pur et l'énergie libre de la molécule solubilisée, diminue. L'énergie libre du système est proportionnelle à la concentration en soluté et à la longueur de sa chaîne hydrophobe.

Un autre effet contribue à la diminution de l'énergie libre du système et à augmenter l'entropie associée aux molécules d'eau libérées, c'est l'effet thermique. D'un point de vue thermodynamique, la diminution du nombre de molécules d'eau autour des groupes non polaires et l'agrégation de ces derniers, s'accompagne d'un gain

²⁵ Meyers D. 1988. *Surfactants Science and Technology*, VCH Publishers, New York.

net d'entropie par l'ensemble des molécules de solvant et de soluté non polaire. C'est cette dernière contribution qui abaisse considérablement l'énergie libre du système. Dans ces conditions énergétiques, les molécules non polaires et peu polarisables tendent à se regrouper et les interactions hydrophobes auront lieu.

D'un point de vue physique, les molécules hydrophobes vont agir de la manière suivante :

_ Malgré la non polarité des molécules hydrophobes, les nuages d'électrons de deux molécules voisines interagissent entre eux de telle sorte que des charges partielles de signe opposé apparaissent.

_ Les interactions d'attraction entre ces dipôles transitoires sont appelées forces de dispersion de London et elles constituent l'essence de l'effet hydrophobe. Les interactions hydrophobes sont des forces de faible énergie : 20 à 30 kJ.mol⁻¹. La majeure partie des applications des tensioactifs repose sur leur capacité à former des micelles. Cette formation est régie, généralement, par la loi d'action de masse dans le cas de tensioactifs ioniques, et met en jeu des forces antagonistes d'origines diverses.

I.7. Morphologie des agrégats

Une des conséquences proportionnelle dû aux forces hydrophobes et hydrophiles est que les tensioactifs s'auto-associent pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association)^{26,27,28}.

L'existence des différentes structures dépend de la structure moléculaire (partie hydrophobe ou hydrophile), de la concentration du tensioactif, de la nature du solvant (polaire non polaire), de la température ou encore de la concentration d'un sel ou d'un co-tensioactif ajoutés, pour chaque condition le système adoptera la configuration de plus basse énergie.

²⁶ Th. F. Tadros and B. Vincent. 1983. *in: Encyclopedia of Emulsion Technology*, P. Becher (ed.). MarcelDekker, New York.

²⁷ B. P. Binks (ed.). 1998. *Modern Aspects of Emulsion Science*, The Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge.

²⁸ Th. Tadros. 2005. *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, Germany.

Les micelles directes sont formées en présence de solvants polaires, leurs parties hydrophiles sont orientées vers l'eau et leurs parties hydrophobes vers l'intérieur de l'agrégat, en évitant le contact avec le solvant. Les micelles inverses se forment lorsque l'on dissout des tensioactifs dans le solvant aprotique non polaire, dans ce cas les têtes polaires se retrouvent au cœur de la micelle alors que les chaînes hydrophobes sont en contact direct avec l'huile comme solvant par exemple.

La figure.I.4.est un exemple illustratif²⁹ de l'auto-association du système tensioactif C₁₂TAB aux interfaces solide-liquide qui est examinée en utilisant des simulations de dynamique moléculaire. L'hypothèse est que les tensioactifs C₁₂TAB forment des micelles qui changent de structure à des concentrations élevées en milieux aqueux et en présence de surfaces hydrophiles (sphériques, cylindriques et demi-cylindriques).

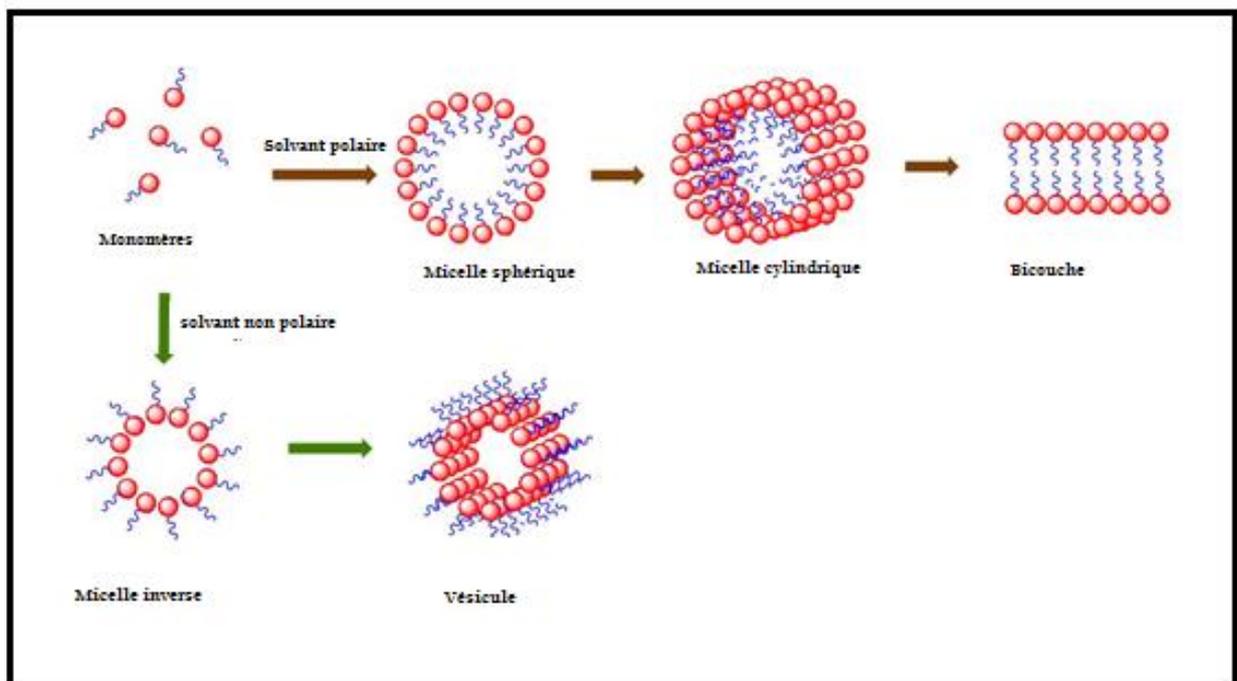


Figure I.5 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif.

²⁹ K. Shah., P. Chiu., M. Jain., J. Fortes., B. Moudgil and S. Sinnott. 2005. *Morphology and Mechanical Properties of Surfactant Aggregates at Water–Silica Interfaces*. *Molecular Dynamics Simulations*. *Langmuir*. 21(12), 5337.

I.8. Facteurs influençant la micellisation

I.8.1. Effet de la longueur de la chaîne (effet hydrophobe)

La baisse de solubilité induite par l'allongement de la chaîne hydrocarbonée d'un tensioactif augmente son caractère hydrophobe et se traduit par une diminution de la cmc. Par exemple, la cmc d'un surfactant ionique est approximativement divisée par deux lorsqu'on rajoute un groupe $-CH_2-$ à la chaîne. Ainsi, la longueur de la chaîne hydrocarbonée est un facteur important déterminant la cmc. Pour une série d'agents tensioactifs homologues à chaîne unique linéaire, la cmc diminue de manière logarithmique avec le nombre d'atomes de carbone³⁰.

I.8.2. Effet de la tête polaire (effet hydrophile)

Pour les tensioactifs ayant la même chaîne hydrocarbonée, la variation de la nature hydrophile (c'est-à-dire de ionique à non ionique) a un effet important sur les valeurs de cmc. Les tensioactifs ioniques ont une cmc beaucoup plus élevée que les tensioactifs non ioniques contenant des groupes hydrophobes équivalents. Par exemple, pour un hydrocarbure C_{12} , la cmc avec un groupe de tête ionique se situe dans la plage de 1×10^{-3} mole dm^{-3} , tandis qu'un matériau non ionique C_{12} présente une cmc dans la plage de 1×10^{-4} mole dm^{-3} .

La nature et la taille de la tête polaire d'un surfactant influence considérablement le processus de micellisation car ces paramètres interviennent dans la nature et les caractéristiques des interactions présentes au sein d'une solution surfactive. Ainsi, les propriétés physico-chimiques sont fortement influencées par la nature de la tête polaire d'un surfactant. En effet, les surfactants cationiques présentent des cmc élevées comparativement aux non-ioniques. Cette différence est attribuée aux interactions répulsives entre les têtes polaires des surfactants cationiques qui défavorisent la micellisation. Par contre, dans le cas des tensioactifs non-ioniques la

³⁰ H. J. Klevens. 1953. Am. Oil Chem. Soc. 30, 7.

solubilité moléculaire est entravée par l'absence de charges, ce qui favorise l'agrégation à faible concentration.

Au sein même de la famille des surfactants ioniques la nature de la tête à une influence considérable. Par exemple, la cmc du C₁₂TAB est de 12,3mM alors que celle du C₁₂TPB est de 2,8 mM, ces deux tensioactifs ayant les mêmes longueurs de chaînes hydrophobes, mêmes contre-ions mais des têtes polaires différentes. Cette diminution de la cmc est attribuée à l'effet d'écrantage induit par les trois groupements phényles entourant l'ion phosphonium qui diminue la charge effective du C₁₂TPB et favorise ainsi l'agrégation micellaire à des concentrations plus faibles.

Les Acides aminés N-décanoyle avec différentes têtes polaires (leucine, méthionine, sérine et proline) ont été synthétisés et caractérisés en termes de tension superficielle et de propriétés d'agrégation³¹. Les résultats suggèrent que les différentes têtes polaires affectent l'état d'agrégation et les profils de toxicité cellulaire des tensioactifs, mais pas leurs propriétés de surface. Selon les tests de toxicité, tous les tensioactifs N-décanoyle ont été moins toxiques que le SDS, suggérant que les interactions hydrophiles entre les amphiphiles et les membranes cellulaires jouent un rôle clé dans la détermination de la toxicité cellulaire.

I.8.3. Effet du contre-ion

La formation de micelle de type ionique est liée aux interactions du solvant avec le groupe ionique principal de la molécule tensioactive. Puisque les répulsions électrostatiques entre têtes ioniques sont d'autant plus importantes que l'ionisation est complète, une augmentation du degré d'association des contre-ions diminuera la cmc. Pour une chaîne hydrophobe donnée, liée à un groupement anionique, la cmc dépend de la nature du contre-ion et varie suivant l'ordre croissant: Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Cs⁺ < N(CH₃)₄⁺ < N(CH₂CH₃)₄⁺. Pour la série cationique C_nTAX (X étant un halogène), la variation de la cmc en fonction de la nature du contre-ion s'effectue dans l'ordre : F -

³¹ D. Perinelli et al. 2016. *Chemical-physical properties and cytotoxicity of N -decanoyle amino acid-based surfactants: Effect of polar heads*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 492, 38–46. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.12.009

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. En effet, un plus petit rayon augmente la capacité du contre-ion à se lier, ce qui diminue la répulsion électrostatique entre les groupes polaires et par conséquent favorise l'agrégation, donc diminue la cmc. Par exemple, les cmc et les degrés d'ionisation micellaire pour une série d'agents tensioactifs cationiques C_{16}TAX avec les contre-ions F^- , Cl^- , Br^- et NO_3^- , déterminés par conductimétrie³², diminuent dans l'ordre $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, ce qui traduit une diminution du degré d'attachement des contre-ions aux micelles.

En outre, la valence du contre-ion possède un effet significatif. Ainsi, le passage d'un contre-ion monovalent à un di-ou trivalent, produit une diminution marquée de la cmc en raison d'un écrantage plus efficace des charges portées par les têtes ioniques.

Il est également bien connu que la présence d'un contre-ion organique réduit la cmc en comparaison avec des contre-ions inorganiques plus hydrophiles³³. Ainsi, Jansson et al.³⁴ ont souligné le rôle de deux caractéristiques principales des contre-ions organiques qui diffèrent de celles des contre-ions inorganiques. La première est l'hydrophobicité plus marquée des contre-ions organiques qui augmente leurs interactions attractives avec les micelles. La deuxième concerne les effets stériques qui peuvent affecter la capacité des contre-ions à atténuer les répulsions électrostatiques entre les têtes chargées. Ces deux effets, qui peuvent être conjugués, peuvent favoriser un degré de liaison plus élevé à la surface des micelles³⁵ entraînant une croissance des tailles des agrégats et aboutissant éventuellement à un changement de la forme micellaire.

I.8.4.Effet de sel³⁶

La présence d'un électrolyte cause une diminution de la cmc de la plupart des agents tensioactifs, une réduction importante étant rapportée pour les composés

³² N. Jiang N. 2005. *J.Colloid Inter. Sci.*, 286, 755.

³³ Li P., Jansson M., Bahadur P., Stilbs P. 1989. *J. Phys. Chem.* 93, 6458.

³⁴ M. Jansson et al. 1991. *J.Colloid Surf.* 59, 387.

³⁵ H. Furuya. and Moroi., G. Sugihara. 1995. *Langmuir.* 11,774.

³⁶ Md. N. Islam., K. C. Sarker., K. K. Sharker. 2014. *Influence of Some Hofmeister Anions on the Krafft Temperature and Micelle Formation of Cetylpyridinium Bromide in Aqueous Solution.* *J Surfact Deterg* 18, 916. DOI 10.1007/s11743-014-1642-x

ioniques³⁷. Les agents tensioactifs non-ioniques et zwitterioniques subissent un effet beaucoup plus faible. L'électrolyte a tendance à réduire les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires et rend ces surfactants plus hydrophobes favorisant ainsi la formation des agrégats micellaires à de plus faibles concentrations.

I.8.5. Effet de la température

L'effet de la température sur la cmc est complexe, il pourrait s'expliquer par deux raisons. La première raison est que lorsque la température augmente, le degré d'hydratation du groupe hydrophile diminue (déshydratation du groupe polaire) ce qui se traduit par une augmentation du groupe hydrophile et qui pourrait favoriser la formation de micelles; cependant, une augmentation de la température induit également une perturbation de la structure de l'eau entourant le groupe hydrophobe et une augmentation des forces de répulsion entre les têtes polaires dans la micelle, ce qui augmente la solubilité conduisant à la stabilisation des molécules monomères de tensioactif et entrave la formation de micelles^{38,39}. Ces deux facteurs s'opposent en fonction d'un certain nombre de facteurs⁴⁰ et l'ampleur des deux effets détermine si la cmc va augmenter ou diminuer avec le changement de la température.

La cmc des tensioactifs non ioniques diminue avec l'augmentation de la température due à l'hydrophilie des molécules qui diminuent⁴¹, pour les tensioactifs ioniques les valeurs de cmc passent généralement par un minimum avec l'augmentation de la température⁴². Cependant, la littérature contient également des résultats montrant une augmentation continue de cmc avec la température^{43,44}.

³⁷ I. Aljandra, L. Trosell. 2005. *Effect of Non-ionic Surfactants on the Interactions of Different Nanoparticle Materials on Glass Surfaces*, Thèse de Doctorat, U. Venezuela.

³⁸ K.M. Sachin., S.A Karpe., M. Singh., A. Bhattarai. 2019. *Self-assembly of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide mixed surfactants with dyes in aqueous mixtures*. R. Soc. open sci. 6: 181979. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.181979>

³⁹ Md. N. Islam, . Kato. 2003. *Thermodynamic study on surface adsorption and micelle formation of poly(ethylene glycol) monon- tetradecyl ethers*. Langmuir 19:7201–7205

⁴⁰ V. Mosquera., J.M. del Rio., D. Attwood., M. Garcia., M.N. Jones., G. Prieto., M.J. Suarez., F. Sarmiento. 1998. *J. Colloid Interface Sci.* 206, 66.

⁴¹ M.J. Schick (Ed.). 1987. *Nonionic Surfactants*. Physical Chemistry, Dekker, New York.

⁴² P. Mukerjee, K. Mysels, J. Kapauan. 1967. *Counterion specificity in the formation of ionic micelles—size, hydration, and hydrophobic bonding effects*. *J Phys Chem* 71,4166–4175.

⁴³ C.C. Ruiz., L. Dias-Lopez., J. Aguiar. 2007. *J. Colloid Interface Sci.* 305, 293.

L'effet de la température a été étudié pour le tensioactif cationique CTAB par plusieurs chercheurs : Cinq groupes de chercheurs constatent qu'en milieu aqueux, la cmc augmente légèrement avec l'augmentation de la température^{45,46,47,48,49} ce phénomène peut être expliqué de la façon suivante : plus la température augmente plus le degré d'ionisation micellaire augmente, ceci peut être expliqué par une augmentation des forces de répulsion entre les têtes polaires qui provoque une solubilisation plus importante des monomères et par conséquent une formation de la phase micellaire à une cmc plus élevée. Ce résultat justifie que la température est un paramètre qui défavorise la formation de la phase micellaire. Tandis qu'un groupe de chercheur constate le contraire pour le CTAB et qu'en milieu aqueux, la cmc diminue légèrement avec l'augmentation de la température.

Zia Ul Haq et al.⁵⁰ expliquent ce phénomène de la façon suivante : l'augmentation de la température provoque une augmentation du mouvement thermique des molécules tensioactives. En conséquence, l'interaction entre les tensioactifs et l'eau a augmenté tandis que les forces électrostatiques entre le tensioactif et l'électrolyte ont diminué. A haute température, le taux de déshydratation est plus élevé ce qui renforce l'activité de surface produisant une micellisation⁵¹.

⁴⁴ C. Das., B. Das. 2009. J. Chem. Eng. Data 54, 559.

⁴⁵ S. K. Shah et al. 2016. *Effect of Methanol on Viscosity of Aqueous Solutions of Cationic Surfactants at 298.15 to 323.15K0*. Publishing Corporation Journal of Chemistry. Article ID 2176769, 5 <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2176769>

⁴⁶ Z.Khan et al. 2017. *Micellization and Thermodynamic Properties of Cationic Surfactant Cetyltrimethylammonium Bromide in non-Aqueous Mixture of Lauric Acid*. Int. J. Electrochem. Sci. 12, 4528 – 4542, doi: 10.20964/2017.05.53

⁴⁷ A. Nabi., S. Tasneem., C. G. Jesudason., V.S. Lee., S. Bin Md Zain. 2018. *Study of interaction between cationic surfactant (CTAB) and paracetamol by electrical conductivity, tensiometric and spectroscopic methods*. Journal of Molecular Liquids 256, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.185>

⁴⁸ J. C. Roy., M. N. Islam., G. Aktaruzzaman. 2013. *The Effect of NaCl on the Krafft Temperature and Related Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution*. Journal of Surfactants and Detergents, 17(2), 231–242. doi:10.1007/s11743-013-1510-0

⁴⁹ M. A.Hoque., M. M. Alam., M. R. Molla., S. Rana., M. A. Rub. 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), 159–167. doi:10.1016/j.cjche.2017.06.016

⁵⁰ Zia Ul Haq et al. 2017. *Physico-chemical properties of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in the presence of electrolyte*. JMES. 8. 3, 1029-1039. <http://www.jmaterenvironsci.com/>

⁵¹ A.K. Rakshit., B. Sharma. 2003. Colloid Polym. Sci., 281, 45.

I.8.6. Effet du solvant

Très peu de solvants moléculaires non aqueux «classiques» favorisent la micellisation, car les interactions dans de tels solvants n'offrent pas une force motrice suffisante. Trouver de nouveaux solvants capables de former des micelles reste un objectif important. Les liquides ioniques (IL) sont des sels fondus, (cationique et anionique) volumineux et asymétriques⁵². Ils améliorent l'auto-association des amphiphiles⁵³, l'intérêt porté sur ces liquides a augmenté^{54,55}.

Il a été démontré que les solvants Deep Eutectic Solvents (DES) favorisent l'auto-association des tensioactifs, fournissant un potentiel alternatif comme pour les agents de direction de structure dans la synthèse de nanostructures et l'administration des médicaments. Des études⁵⁶ ont été menées dans ce contexte pour les tensioactifs C₁₂TAB, C₁₄TAB et C₁₆TAB en présence de DED : Choline chloride:malonic acide mélangé à 2, 5, 10 ou 20 moles équivalents d'eau (nw = 1:1:n choline chloride:malonic acide:eau, avec n=2, 5, 10 ou 20)

La forme des micelles dépend de la longueur de la chaîne du tensioactif, variant de micelles globulaire pour les tensioactifs à chaîne courte aux micelles allongées pour les tensioactifs à longue chaîne même à faible concentration en tensioactif. Il a été suggéré que la formation de micelles allongées peut s'expliquer par l'interaction du solvant avec la partie hydrophile du tensioactif, car les interactions ion-ion entre les têtes de surfactant et le solvant peuvent modifier la morphologie des micelles. La présence d'eau, dans les solvants eutectiques profonds favorise une augmentation de la densité de charge à l'interface des micelles et donc la formation de moins de micelles

⁵² R. Hayes., G.G. Warr., R. Atkin. 2015. *Structure and Nanostructure in Ionic Liquids*. Chem. Rev. 115 (13), 6357-6426.

⁵³ D. F. Evans., A. Yamauchi., R. Roman., E. Z. Casassa. 1982. *Micelle formation in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt*. J. Colloid Interface Sci. 88 (1), 89-96.

⁵⁴ T. L. Greaves., C. Drummond. 2013. *J. Solvent nanostructure, the solvophobic effect and amphiphile self-assembly in ionic liquids*. Chem. Soc. Rev. 42 (3), 1096-1120.

⁵⁵ T. L. Greaves., C. Drummond. 2008. *J. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media*. Chem. Soc. Rev. 37 (8), 1709-1726.

⁵⁶ A. Sanchez-Fernandez., O. S. Hammond., A. J. Jackson., T. Arnold., J. Douth., and K. J. Edler. 2017. *Surfactant-Solvent Interaction Effects on the Micellization of Cationic Surfactants in a Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvent*. Langmuir, 33(50), 14304-14314. doi:10.1021/acs.langmuir.7b03254

allongées et globulaires. Le C₁₆TAB a formé des micelles allongées et a présenté un synergisme par rapport à la cmc en présence d'eau comme le montre le tableau I.1.

Tableau I.1. : cmc du C₁₆TAB Pur et mixte

Surfactant C ₁₆ TAB + choline chloride:malonic acid	cmc / mM
1 :1 choline chloride:malonic acid	1.5±0.31:1
1:1:2 choline chloride:malonic acid:eau	1.0±0.1
1:1:5 choline chloride:malonic acid: eau	0.6±0.1
1:1:10 choline chloride:malonic acid: eau	0.26±0.07
1:1:20 choline chloride:malonic acid: eau	0.18±0.04
Pur ⁵⁷	0.92

« Influence of solvent, electrolytes, β -CD, OTAB on the krafft temperature and aggregation of sodium tetradecyl sulfate »⁵⁸ dans ce travail, l'effet du solvant non aqueux (FA, DO et EG), NaCl, β -CD et OTAB sur le T_k du STS a été étudié. L'étude a révélé que le T_k peut être réglé pour qu'il se réduise à la température ambiante jusqu'à 60% en volume de FA et DO. Au-delà de ce pourcentage, T_k augmente. En présence de NaCl, T_k augmente en douceur; après l'ajout de 30 mM de NaCl. La valeur de T_k du système mixte de STS et OTAB augmente avec l'augmentation de la proportion en d'OTAB. la cmc et d'autres paramètres interfaciaux de STS ont été déduits dans différents % de solvants de DO et FA. La cmc de STS augmente avec l'augmentation de la quantité des deux solvants dans le système. Par contre la température joue un effet mineur sur la micellisation de STS.

⁵⁷ J. R. Lu., M. Hromadova., E. A. Simister., R. K. Thomas., J. Penfold. 1994. *Neutron Reflection from Hexadecyltrimethylammonium Bromide Adsorbed at the Air/Liquid Interface: The Variation of the Hydrocarbon Chain Distribution with Surface Concentration*. J. Phys. Chem. 98 (44), 11519-11526.

⁵⁸ N. Patra., A. Mal., A. Dey., et al. 2019. *Influence of solvent, electrolytes, β -CD, OTAB on the krafft temperature and aggregation of sodium tetradecyl sulfate*. Journal of Molecular Liquids.280, 307-313. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.002>.

I.9. Mélanges de tensioactifs (système mixte)

La plupart des tensioactifs utilisés dans les applications sont des mélanges, L'intérêt de ces systèmes est lié au fait que leurs propriétés sont généralement plus performantes que celles d'un seul des deux composants^{59,60}. Il est donc essentiel d'évaluer et de comprendre les interactions existantes entre les différentes entités du mélange à savoir mélange de deux surfactants ou surfactant et un médicament tensioactif⁶¹. Quand une solution d'un mélange de tensioactifs montre de meilleures propriétés micellaires et de surface (cmc ou tension de surface plus faible) que celles obtenues avec ses constituants pris individuellement, il y a un phénomène de synergie.

Les mélanges de deux tensioactifs peuvent exhiber une synergie si les deux tensioactifs s'attirent suffisamment, grâce, en particulier, aux attractions électrostatiques naturelles des groupes hydrophiles de charges opposées ou grâce aux interactions de Van der Waals de leurs groupes hydrophobes.

L'adsorption et la formation de micelles de tensioactifs mixtes ont été étudiées de manière approfondie, non seulement par diverses techniques expérimentales (la diffusion et la réflexion des rayons X et des neutrons, la microscopie électronique, microscopie à sonde, techniques d'imagerie, etc.^{62,63}), mais aussi par différents modèles thermodynamiques théoriques (Rubingh et al.⁶⁴ Blankschtein et al.^{65,66,67,68,69}, Hines⁷⁰, Motomura⁷¹), afin de mieux comprendre leur comportement.

⁵⁹ M.J. Rosen., J.F. Scamehorn. 1986. ACS Symp. Ser.31. 144.

⁶⁰ A.Shinoda.,D. Blankschtein . 1998. Langmuir. 14. 7166.

⁶¹ P. De Lburgo., E. Aicart., E. Junquera. 2007. *Mixed vesicles and mixed micelles of the cationic-cationic surfactant system: Didecylidimethylammonium bromide/dodecylethyldimethylammonium bromide/water*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 292, 165–172

⁶² For example, Curr. Opinion in Colloid Interface Sci. 1 : 1 (1996); 2: 243 (1997); 3: 285 (1998); 4: 175 (1999); 5: 6: 93 (2001).

⁶³ J. R. Lu., R. K. Thomas, and J. Penfold. 2000. Adv. Colloid Interface Sci. 84: 143.

⁶⁴ D.N. Rubingh, K.L.Mittal. 1979. (Eds.), *Solution Chemistry of Surfactants*. Plenum Press. 1, 337. New York.

⁶⁵ S. Puvada., D. Blankschtein. 1992. *Thermodynamic description of micellization, phase behavior, and phase separation of aqueous solutions of surfactants mixtures*. J. Phys. Chem. 96, 5567–5579.

⁶⁶ A. Shiloach., D. Blankschtein. 1997. *Prediction of critical micelle concentrations and synergism of binary surfactants mixtures containing zwitterionic surfactants*. Langmuir. 13, 3968–3981.

⁶⁷ A. Shiloach, D. Blankschtein. 1998. *Predicting micellar solution properties of binary surfactants mixtures*. Langmuir 14, 1618–1636.

⁶⁸ A. Shiloach., D. Blankschtein. 1998. *Measurement and prediction of ionic/nonionic mixed micelle formation and growth*, Langmuir 14, 7166–7182.

⁶⁹ C. Sarmoria., S. Puvada., D. Blankschtein. 1992. *Prediction of critical micelle concentrations of nonideal binary surfactant mixtures*, Langmuir 8. 11, 2690–2697

Les micelles mixtes à deux composants sont généralement classées en trois groupes: non ioniques / ioniques, cationique /anionique, cationique / cationique.

I.9.1. Non-ionique/ionique

Un bon nombre de surfactants ioniques étant toxiques, il est avantageux de les mélanger avec des tensioactifs non-ioniques^{72,73,74} qui permettent en plus d'obtenir une meilleure efficacité comme la diminution de la cmc⁷⁵ et l'augmentation de la taille des micelles⁷⁶. En effet, la structure unique des tensioactifs non-ioniques les rend parfaitement adaptés à la recherche biologique et aux applications biotechnologiques. L'incorporation d'un surfactant non-ionique à un ionique provoque une diminution de la densité de charge, ce qui a pour effet de réduire les interactions répulsives entre les têtes polaires du surfactant cationique et peut mener à la prépondérance des interactions attractives ion-dipôles qui stabilisent le système et donc diminue la cmc. Parfois les effets synergiques des systèmes mixtes ionique/ non-ioniques sont employés pour améliorer la stabilité de la suspension de particules colloïdales^{77,78}, en particulier quand la concentration des ions est élevée⁷⁹. Un exemple illustratif du comportement particulier de ces mélanges est décrit par Patricio Serafinia et al.⁸⁰ avec différentes méthodes expérimentales. Il s'agit du processus de micellisation d'un

⁷⁰ Hines, J. O., Thamas, R. K., Garrett, P. R., Rennie, G. K., Penfold, J. J. 1998. Phys. Chem. B. 101, 9215.

⁷¹ K. Motomura and M. Aratono. 1992. *Mixed Surfactant Systems* (K. Ogino and M. Abe, eds). Surfactant Science Ser. 46, Marcel Dekker, p. 99. New York.

⁷² A. B. Mirgorodskaya., R. A. Kushnazarova., S. S. Lukashenko., L Ya. Zakharova. 2019. *Self-assembly of mixed systems based on nonionic and carbamatebearing cationic surfactants as a tool for fabrication of biocompatible nanocontainers.* Journal of Molecular Liquids 292,111407 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111407>

⁷³ D. Kanashina., A. Pochivalov., I. Timofeeva., A. Bulatov. 2020. *Mixed surfactant systems based on primary amine and medium-chain fatty acid: Micelle-mediated microextraction of pesticides followed by the GC-MS determination.* Journal of Molecular Liquids 306, 112906 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112906>

⁷⁴ H. Lu., W. Wanga., F. Li., L. Zhu. 2019. *Mixed-surfactant-enhanced phytoremediation of PAHs in soil: Bioavailability of PAHs and responses of microbial community structure.* Science of the Total Environment 653, 658–666 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.385>

⁷⁵ J.F. Scamehorn. 1986. *In Phenomena in Mixed Surfactant.* Ed. ACS Symp. Ser.

⁷⁶ P.L. Dubin., J.M. Principe., B.A. Smith. and Fallon M.A. 1989. J. Colloid Inter. Sci. 127, 558.

⁷⁷ C. Ma., Y. Xia. 1992. J. Colloid Surf. 66, 215.

⁷⁸ C. Ma, Y. Xia. 1992. J. Colloid Surf. 68, 171.

⁷⁹ B.J Palla. and D.O. Shah.2000. J. Colloid Inter. Sci. 223, 102.

⁸⁰ P. Serafinia et al. 2018. *The aqueous Triton X-100 – dodecyltrimethylammonium bromidemicellar mixed system. Experimental results and thermodynamic analysis.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 559, 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.027>

système mixte aqueux Triton X-100(TX-100) et le Bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB). Il a été constaté qu'il y'a formation de deux types de micelles différentes qui coexistent, et les résultats trouvés sont une moyenne des propriétés des deux types de micelles. Les résultats ont également été analysés par deux modèles thermodynamiques. Malgré la structure moléculaire très différente des composants et les interactions thermodynamiques très asymétriques, les cmc des mélanges ont un comportement quasi idéal.

I.9.2.Cationique /Anionique^{81,82}

Les surfactants cationiques sont souvent utilisés en combinaison avec les anioniques. Ces mélanges offrent généralement de meilleures propriétés physico-chimiques (au sein et à la surface des solutions micellaires) que celles des tensioactifs purs ou celles des mélanges de nature ionique/non-ionique^{83,84}. Ce type de système mixte donne naissance dans la majorité des cas à une synergie marquée⁸⁵, principalement due à la forte attraction électrostatique entre les têtes ioniques de charges opposées. Il peut également produire des microstructures mieux organisées et plus stables⁸⁶. Par contre, la présence de charges de signes opposés limite souvent leur utilisation à cause de la formation de complexe insoluble (c-à-d la formation d'un précipite hydraté)⁸⁷.

Yu Ba et al.⁸⁸ ont étudié la dispersion des nanotubes de carbone NTC à parois multiples et leur effet sur l'activité antibactérienne quand ils sont modifiés par des surfactants. Les caractéristiques principales, des deux tensioactifs utilisés sont que le

⁸¹Y. Chen., F. Qiao., Y. Fan., Y. Han. 2017. *Interactions of Cationic/Anionic Mixed Surfactant Aggregates with Phospholipid Vesicles and Their Skin Penetration Ability*. Langmuir. 6b04093 DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04093

⁸²H. Jiaa, et al. 2019. *Mechanism studies on the application of the mixed cationic/anionic surfactant systems to enhance oil recovery*. journal Fuel 258, 116156 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116156>

⁸³M. Bhat., V. G. Gaikar. 1999. Langmuir. 15, 4740.

⁸⁴H. Gandhi. et al. 2002. Tenside surf.det., 39, 16.

⁸⁵A. Patist., V. Chhabra., R. Pagidipati., R. Shah. and Shah D.O. 1997. Langmuir. 13, 432.

⁸⁶E.W. Kaler., K.L. Herrington., A.K. Murtly and J.A.N. Zasadzinski. 1992. J. phys. Chem., 96. 6698.

⁸⁷E. I. Frances., H. T. Davis., W. G. Miller. et L. E. Scriven. 1930. J. Phys. Chem. 84, 147.

⁸⁸Y. Bai., J.Gao., C. Wang., R. Zhang., and W. Ma.2016. *Mixed Surfactant Solutions for the Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes and the Study of Their Antibacterial Activity*. J. Nanosci. Nanotechnol. 16,3 . doi:10.1166/jnn.2016.10913

premier est un surfactant anionique, SDBS Dodécylbenzènesulfonate de sodium, qui est un bon dispersant et le second un cationique, le C₁₆TAB, qui est actif contre les bactéries. Pour que les deux caractéristiques réagissent sur le NTC les auteurs ont optés pour un mélange mixte de tensioactif. Un rapport molaire de 9:1 entre le (SDBS) et (CTAB) a donné un pouvoir de dispersion le plus élevé pour les MWNT(nanotubes de carbone multi-parois modifiés par un surfactant mixte). L'utilisation d'agents tensioactifs mixtes a permis aux MWNT de former une dispersion stable à une concentration totale d'agent tensioactif inférieure à leurs concentrations lorsqu'ils sont utilisés seuls.

I.9.3.Cationique / Cationique^{89,90,91,92,93}

La majorité des études fondamentales concernant les propriétés micellaires des systèmes mixtes cationique/cationiques a porté sur les mélanges de C_nTAB et de chlorure d'alkyl pyridinium (C_nPyCl)^{94,95} pour évaluer l'effet de la tête polaire sur les propriétés du système⁹⁶. En général, des effets antagonistes⁹⁷ sont observés, mais certains mélanges exhibent parfois des effets synergiques^{98,99}.

⁸⁹ P. del Burgo., E. Aicart., E. Junquera .2007. *Mixed vesicles and mixed micelles of the cationic–cationic surfactant system: Didecyltrimethylammonium bromide/dodecylethyltrimethylammonium bromide/water*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects . 292, 2–3, 15, 165-172
doi:10.1016/j.colsurfa.2006.06.019

⁹⁰ U. Patel., P. Parekh., N.V. Sastry., V.K. Aswal., P. Bahadur.2017. *Surface activity, micellization and solubilization of cationic Gemini surfactant/conventional surfactants mixed systems*. Journal of Molecular Liquids. 225, 888-896. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.017>

⁹¹ Y. Yang, L., Liu, X. Huang., X. Tan, T. Luo and Wei Li.2015. *Temperature-induced vesicle to micelle transition in cationic/cationic mixed surfactant. Systems*. J/ The Royal Society of Chemistry.45. DOI: 10.1039/c5sm01825k

⁹² J. Yanga., H. Huangb., L. Zhuc., H. Xiea., F. Gaob. 2019. *Effect of β-cyclodextrin, alcohol and temperature on the aggregation transitions of cationic/cationic surfactant systems*. Colloids and Surfaces A 582 , 123855. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123855>

⁹³ M.R. Molla., M.A. Rub., A. Ahmed., M.A. Hoque.2017. *Interaction between tetradecyltrimethylammonium bromide and benzyltrimethylhexadecylammonium chloride in aqueous/urea solution at various temperatures: An experimental and theoretical investigation*. J. Mol. Liquids. 238, 62-70. doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.061.

⁹⁴ K. Hayakawa and J.C.T. Kwak. 1991. *Cationic Surfactants Physical Chemistry*, Dekker Ed., New York.

⁹⁵ M.S. Bakshi. 2001. *Tenside Surfactant Deterg*. 38.

⁹⁶ M.S. Bakshi., J. Singh .,K. Singh ., G. Kaur .2004. *J.Colloid Surf. A*, 234. 77.

⁹⁷ M.S. Bakshi., *J. Colloid Inter. Sci.* 227 (2000) 78.

⁹⁸ D. Blankschtein.,A. Shilvach.1998. *Langmuir*. 140, 1618.

⁹⁹ M.J. Rosen., B.Y. Zhu.1984. *J. Colloid Inter Sci.*, 99, 402.

Par exemple, les cmc des mélanges binaires de bromure d'alkyl triphenylphosphonium (C_n TPB, $n=12-16$) avec le C_{10} TAB ont été mesurées¹⁰⁰ en fonction de la température par conductimétrie. Les cmc diminuent, pour les surfactants purs et les mélanges, avec l'augmentation de la température et la diminution de la fraction molaire en C_n TPB. Pour tous les mélanges, l'existence d'un effet de synergie est mise en évidence.

Le Comportement d'un système mixte de tensioactifs cationiques le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) et le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) a été étudié¹⁰¹ en détail à l'aide de mesures de conductivité en milieu aqueux et en présence d'urée ($NH_2-CO-NH_2$) à différentes concentrations et températures. Les valeurs des cmc du mélange sont inférieures aux cmc idéales, ceci implique que les interactions entre les deux tensioactifs sont attractives donc synergiques. Les fractions molaires micellaires de CTAB (X_1) ont été évaluées en appliquant différents modèles (Rubingh, Motomura et Rodenas¹⁰²), les résultats suggèrent l'existence d'une plus grande contribution du CTAB dans les micelles mixtes. Les valeurs de paramètres d'interactions β , variations d'enthalpie ΔH^0 et d'entropie ΔS^0 ont été déterminées, ils révèlent que les forces de liaison possibles entre TTAB et CTAB sont hydrophobes.

I.10. Facteurs influençant la formation de mélange

La formation d'un système mixte dépend de plusieurs paramètres en particulier de la nature chimique du tensioactif comme la longueur de la chaîne¹⁰³, la taille de la tête polaire ainsi que celle du contre-ion et également de facteurs externes tels que la concentration en sel, solvant et température.

¹⁰⁰ A. Al-Wardian., K.M. Glenn. and R.M. Palepu.2004. J.Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 247, 115.

¹⁰¹ Md. M. Alam et al. 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, 766–777

¹⁰² V. Rodenas., M. Valiente., M.S. Villafruela. 1999. *Different theoretical approaches for the study of the mixed tetraethylene glycol mono-n-dodecyl ether/hexadecyltrimethylammonium bromide micelles.* J. Phys. Chem. B 103, 4549–4554.

¹⁰³ E. W. Anacker. 1970. Cationic surfactant, Ed. Jungermann., Dekker M. New York.

I.10.1. Effet de la longueur de la chaîne (effet hydrophobe)

La méthode de l'arrachement de l'anneau (tensiomètre Du Noüy) a été utilisée pour mesurer la tension superficielle (γ)¹⁰⁴, des différents systèmes mixtes (AMT antidépresseur chlorhydrate d'amitriptyline et les tensioactifs cationiques) à différentes fractions molaires en solution aqueuse à 303 K pour déterminer les cmc. La figure I.6 montre la variation des cmc en fonction de la fraction molaire des tensioactifs, les valeurs des cmc des tensioactifs cationiques sont inférieures à celles du médicament. La cmc diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne de la partie hydrophobe du tensioactif, plus de molécules d'eau sont libérées de la partie d'hydratation, cela entraîne une augmentation de l'entropie.

Le médicament forme des micelles à forte concentration. Ce qui indique la présence d'un comportement synergique des mélanges binaires médicament-surfactant.

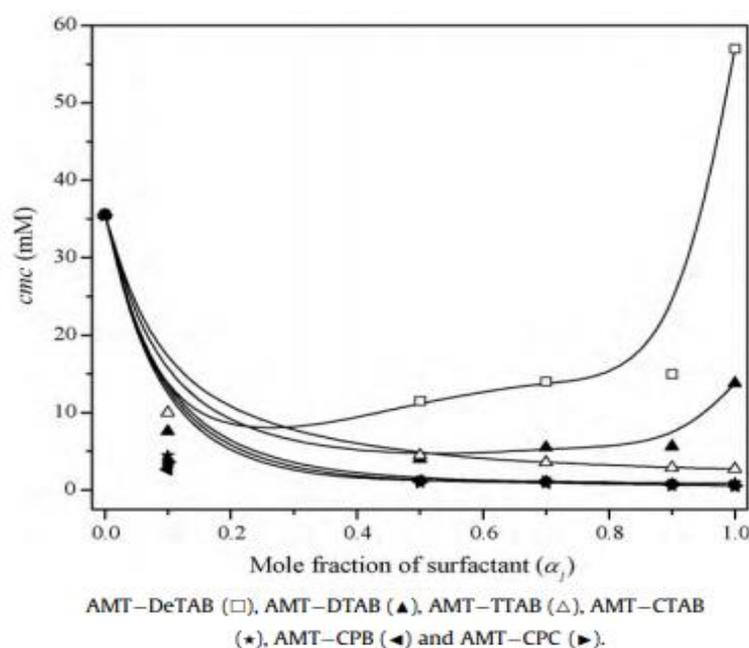


Figure I.6 : Variation de la cmc en fonction de la fraction molaire en surfactant.

¹⁰⁴ Kabir-ud-Din., A. B. Khan., A. Z. Naqvi. 2010. *Mixed micellization of antidepressant drug amitriptyline hydrochloride with cationic surfactants*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 80, 206–212 doi:10.1016/j.colsurfb.2010.06.007

I.10.2. Effet du contre-ion

Dans le cadre de systèmes mixtes, l'influence de la nature du contre-ion peut ne pas être significative comme dans l'exemple suivant¹⁰⁵. Pour les systèmes binaires TX-100/ C₁₆PyCl et C₁₆PyB (chlorure et bromure d'hexadecylpyridinium)¹⁰⁶, ces derniers ayant la même longueur de chaîne mais des têtes polaires différentes, le calcul des énergies libres indique que la nature du contre-ion influence peu les interactions stériques entre les têtes polaires des deux composants. Les résultats prouvent que le contre-ion n'a aucun effet particulier sur la taille et le nombre moyen de molécules surfactives par micelle mixte, les autres paramètres (longueur de chaîne, nature de la tête...) étant plus significatifs.

I.10.3. Effet de sel¹⁰⁷

L'interaction entre l'antibiotique bêta-lactum chlorhydrate de ciprofloxacine (CFH) et un tensioactif cationique bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) a été effectué par conductimétrie en présence de différents sels (NaCl, KCl et le NH₄Cl) sur une plage de température allant de 298,15 à 323,15 K à des intervalles réguliers de 5 K. Des cmc ont été obtenues pour le système mixte⁴⁹ révélant la formation de micelles et dont la diminution en valeur augmente encore plus avec la présence des sels.

¹⁰⁵ N. Gregory. 2016. *The Effect of Solvent and Counterion Variation on Inverse Micelle CMCs in Hydrocarbon Solvents*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 494, 194-200 <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.020>

¹⁰⁶ H. Gharibi., B. Sohrabi., S. Javadian .and M. Hashemianzadeh. 2004. *J Colloid Surf A: Phys. chem. Eng. Aspects*, 244, 187.

¹⁰⁷ Md. N. Islam., K. C. Sarker., K. K. Sharker. 2014. *Influence of Some Hofmeister Anions on the Krafft Temperature and Micelle Formation of Cetylpyridinium Bromide in Aqueous Solution*. *J Surfact Deterg* 18, 916. DOI 10.1007/s11743-014-1642-x

I.10.4. Effet de la température

K.L. Herrington *et al.*¹⁰⁸ et K.M. Sachin³⁸ *et al.* ont observés une diminution de la cmc avec l'augmentation de la température pour les mélanges de tensioactifs cationique / anionique (DTAB/SDS), une telle baisse de cmc se produit suite à une synergie entre deux tensioactifs de charges opposées qui sont mélangés de manière homogène. K.M. Sachin trouve des ΔG_m^0 et ΔH_m^0 plus négatifs avec l'augmentation de la température, tandis que ΔS_m^0 diminue avec l'augmentation de la température ce qui favorise la micellisation.

La micellisation d'un médicament amphiphile phénothiazine chlorhydrate de prométhazine (PMT) en présence des tensioactifs cationiques (CTAB et TTAB) ainsi que les tensioactifs cationiques gemini (16-s-16 et 14-s-14, s = 4–6) a été étudiée par conductimétrie à différentes températures par Kabir-ud-Din¹⁰⁹, les résultats montrent une augmentation continue de la cmc avec l'augmentation de la température, lorsque la température passe de 293,15 à 298,15 K puis elle diminue. Un comportement similaire a été observé par Lopez Fontan *et al.*¹¹⁰ pour le chlorhydrate d'imipramine. Une diminution en cmc indique qu'à haute température, les molécules d'eau associées aux molécules du médicament sont libérées; ce qui rend le médicament plus hydrophobe et favorise la formation des micelles.

L'interaction entre une phénothiazine chlorhydrate de prométhazine (PMT) et le tensioactif non ionique t-octylphénoxyéthoxyéthanol (TX-100) a été étudié en solution aqueuse par conductimétrie à différentes températures et à différentes proportions¹¹¹. Les cmc sont inférieures aux valeurs des cmc des composés purs suggérant des interactions attractives entre les composants des micelles mixtes. Suite à l'augmentation de la température, la valeur de cmc augmente en premier puis diminue

¹⁰⁸ K.L. Herrington *et al.* 1993. *Phase behavior of aqueous mixtures of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS)*. J. Phys. Chem. 97, 13 792–13 802. (doi:10.1021/j100153a058)

¹⁰⁹ Kabir-ud-Din., M. A. Rub, Andleeb Z. Naqvi. 2011. *Mixed micelles of amphiphilic drug promethazine hydrochloride and surfactants (conventional and gemini) at 293.15 K to 308.15 K: Composition, interaction and stability of the aggregates*. Journal of Colloid and Interface Science 354, 700–708. doi:10.1016/j.jcis.2010.11.005

¹¹⁰ J.L. Lopez Fontan., J. Costa., J.M. Ruso., G. Prieto., F. Sarmiento. 2004. J. Chem. Eng. Data 49,1008.

¹¹¹ M. A. Rub., F. Khan., D. Kumar., A. M. Asiri. 2015. *Study of Mixed Micelles of Promethazine Hydrochloride (PMT) and Nonionic Surfactant (TX-100) Mixtures at Different Temperatures and Compositions*. Tenside Surf. Det. 52.352. 3

à des températures plus élevées. À 298,15 K, les valeurs maximales de cmc ont été atteintes en présence ou absence de TX-100. Les résultats expérimentaux ont été étudiés au moyen de différents modèles théoriques comme Clint, Rubingh, Motomura et Rodenas pour l'explication et la comparaison des résultats de différents mélanges binaires (médicament/ TX-100). Les valeurs négatives du paramètre d'interaction obtenu montrent l'existence d'interactions synergiques. Les résultats obtenus peuvent être utiles dans les systèmes modèles d'administration de médicaments.

I.10.5. Effet du solvant

L'interaction entre un antidépresseur amitriptyline chlorhydrate (AMH) et éthane-1, 2-diyl bis (N, N-diméthyl-N-cétylammoniumacétoxy) dichlorure (16-E₂-16, un tensioactif gemini vert) par deux techniques tensiométrie et fluorimétrie dans trois solvants différents (eau / électrolyte (NaCl) / urée NH₂CONH₂ (à deux concentrations différentes)) à 298,15 K a été étudiée par Malik Abdul et *al.*¹¹² (Figure I.7 et I.8). Divers paramètres sont évalués, les valeurs des cmc diminuent et les n_{agg} augmentent avec l'augmentation de la fraction molaire en tensioactif due à l'augmentation des interactions hydrophobes. La cmc diminue considérablement par l'ajout de NaCl (sel inorganique), la raison peut être justifiée par les interactions entre l'électrolyte et l'amphiphile. Les valeurs des cmc des composés purs ainsi que les mélanges augmentent par l'ajout de l'urée, (diminution des interactions hydrophobes).

¹¹² M. A. Rub .2019. *Aggregation and interfacial phenomenon of amphiphilic drug under the influence of pharmaceutical excipients (green/ biocompatible gemini surfactant)*. PLoS ONE 14(2): e0211077. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0211077>

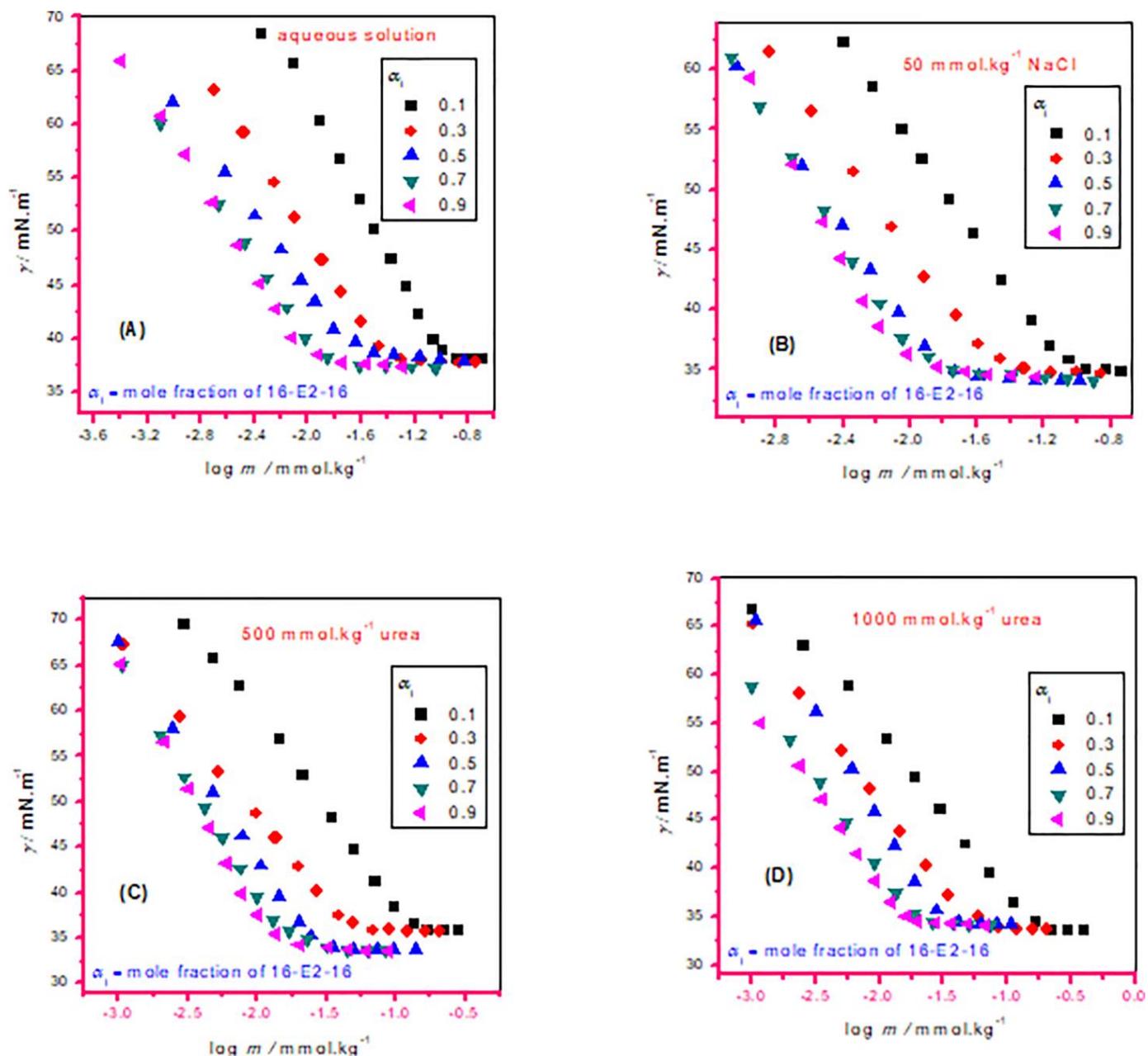


Figure I.7 : Tension superficielle (γ) en fonction de la concentration (m) pour pour le mélange AMH-16-E₂-16 (différents fraction molaire de 16-E₂-16 (α_1)): (A) solution aqueuse, (B) 50 mmol kg⁻¹ NaCl, (C) 500 mmol kg⁻¹ NH₂CONH₂ solution et (D) 1000 mmol kg⁻¹ NH₂CONH₂ solution à 298,15 K

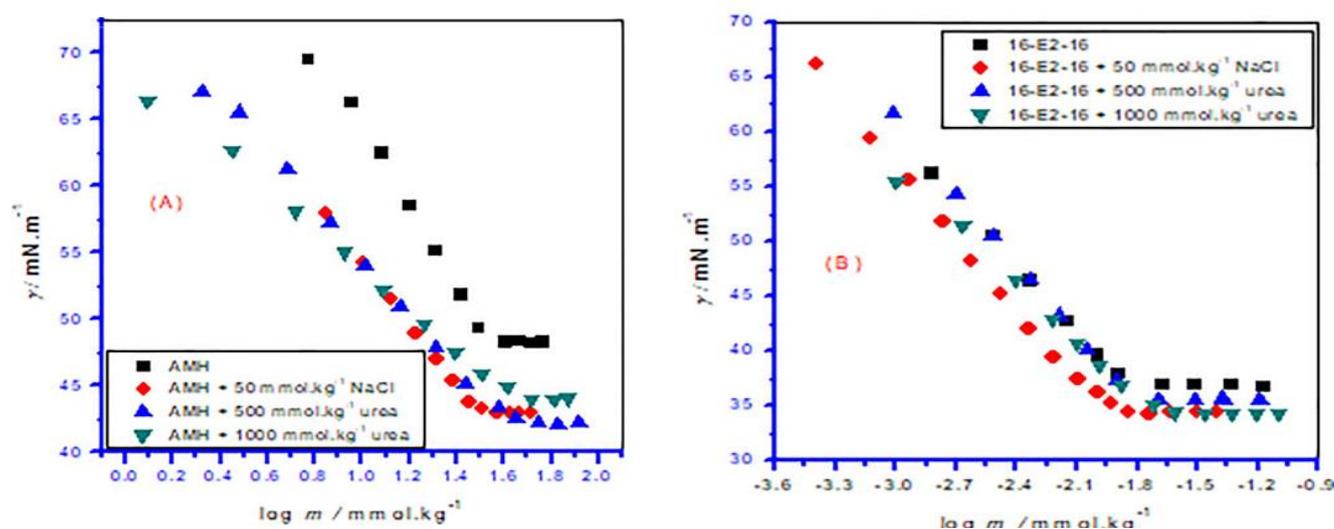


Figure I.8 : Tension superficielle (γ) en fonction de la concentration (m) pour les tensioactifs purs ((A) AMT et (B) 16-E₂-16) dans différents solvants à 298,15 K.

I.11. Mélange (Surfactant/anesthésique local) « AL »

Les antidépresseurs de première génération, ont plusieurs inconvénients comme l'anticholinergique, et les effets cardiovasculaire antiarythmiques¹¹³. Pour réduire ces effets secondaires¹¹⁴, les antidépresseurs sont utilisés avec un porteur^{115,116,117} de principe actif. En règle générale, les surfactants sont considérés comme bons porteur car ils forment des micelles et peuvent solubiliser les médicaments dans leur cœur. Différentes approches pour augmenter la solubilité des médicaments ont été décrites dans la littérature, comme l'utilisation de cosolvants, de tensioactifs, des formulations de liposomes ou complexants^{118,119,120,121} ainsi que la formation des émulsions et des

¹¹³ Y. Barenholz., Curr. Opin. 2001. Colloid Interface Sci. 6, 66.

¹¹⁴ N. Ménard., N. Tsapis., C. Poirier., T. Arnauld., L. Moine., F. Lefoulon., J.-M. Péan., E. Fattal.2012. *Drug solubilization and in vitro toxicity evaluation of lipoamino acid surfactants*, Int. J. Pharm. 423,312–320

¹¹⁵ M.H. Mondal., S. Malik., A. Roy., R. Saha., B. Saha.2015. *Modernization of surfactant chemistry in the age of gemini and bio-surfactants: a review*. RSC Advances. 5 ,92707-92718.

¹¹⁶ M.A. Rub., N. Azum., F. Khan., A.M. Asiri. 2016. J. Phys. Org. Chem. e3676. doi: 10.1002/poc.3676.

¹¹⁷ M.A. Rub., F. Khan., M.S. Sheikh., N. Azum., A.M. Asiri. 2016. *Tensiometric, fluorescence and 1H NMR study of mixed micellization of non-steroidal anti-inflammatory drug sodium salt of ibuprofen in the presence of non-ionic surfactant in aqueous/urea solutions*. J. Chem. Thermodynamics. 96, 196-207.

¹¹⁸ R. Loftsson., M.E. Brewster.1996. J. Pharm. Sci. 85, 1017.

¹¹⁹ V.J. Stella., R.A. Rajewski. 1997. Pharm. Res. 14, 556.

¹²⁰ M.M. Akers. 2002. J. Pharm. Sci. 91, 2283.

dispersions solides^{122,123,124}. Cependant, presque tous ces systèmes ont des inconvénients, Par exemple, pour les cyclodextrines on a besoin de structures moléculaires invitées spéciales pour la complexation.

Dans ce contexte, l'utilisation de micelles comme porteurs de médicaments présente des avantages par rapport à d'autres alternatives. De plus, les micelles protègent les médicaments contre les effets destructeurs lors de l'administration parentérale, modifiant leur biodistribution^{125,126} et leurs tailles (micelles) leur permettent de s'accumuler dans les zones où le système vasculaire fuit, tout en évitant l'absorption par système réticuloendothélial (Phagocytaire mononucléé 'cellules immunitaires')¹²⁷. En plus de tout cela, les micelles sont faciles à préparer à grande échelle. La plupart des mélange surfactant/principe actif sont soit cationiques-cationiques ou cationiques-anioniques^{128,129,130,131,132}. Ces systèmes mixtes amphiphiles sont très étudiés, du faite de leur intérêt et de leurs applications pratiques^{133,134,135,136,137}.

L'interaction de différents médicaments et acides aminés avec des tensioactifs ionique tels que le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTAB), le

¹²¹ B.E. Rabinow., Nat. Rev. 2004. Drug Discovery 3, 785.

¹²² M.J. Lawrence., G.D. Rees.2000. Adv. Drug Delivery Rev. 45,89.

¹²³ M. Nakano.2000. Adv. Drug Delivery Rev. 45,1.

¹²⁴ C. Leuner, J. Dressman, Eur. 2000. J. Pharm. Biopharm. 50, 47.

¹²⁵ M. Jones., J. Leroux.1999. Eur. J. Pharm. Biopharm. 48, 101.

¹²⁶ V.P. Torchilin.2001. J. Controlled Release 73,137.

¹²⁷ H. Maeda., J. Wu, T. Sawa., Y. Matsumura., K. Hori. 2000. J. Controlled Release 65, 271.

¹²⁸ Kabir-ud-Din., M. A. Rub and A. Z. Naqvi. 2012. J. Disp. Sci. Technol. 33, 1667. DOI:10.1080/01932691.2011.634760

¹²⁹ A. Z. Naqvi., M. D. A. Al-Ahmadi and Kabir-ud-Din. 2010. Tenside Surf. Detergents 47, 396. DOI:10.3139/113.110093

¹³⁰ M. A. Rub., A. M. Asiri., A. Khan., A. A. P. Khan., N. Azum., S. B. Khan, and Kabirud- Din. 2013. J. Sol. Chem. 42, 390. DOI:10.1007/s10953-013-9964-2

¹³¹ N. Azum., M. A. Rub and A. M. Asiri. 2014. Colloids Surf. B. 121, 158. DOI:10.1016/j.colsurfb.2014.06.009

¹³² M. A. Rub., N. Azum., S. B. Khan., F. Khan and A. M. Asiri. 2015. J. Disp. Sci. Technol. 36, 521. DOI:10.1080/01932691.2014.91444

¹³³ M.H. Mondal., S. Malik., A. Roy., R. Saha., B. Saha. 2015. *Modernization of surfactant chemistry in the age of gemini and bio-surfactants*. RSC Advances. 5, 92707-92718.

¹³⁴ M.A. Rub, N. Azum, A.M. Asiri. 2016. *Interaction of cationic amphiphilic drug nortriptyline hydrochloride with TX-100 in aqueous and urea solutions and the studies of physicochemical parameters of the mixed micelles*. J. Mol. Liquids. 218, 595-603.

¹³⁵ Y. Song., Q. Li, Y. Li. 2012. *Self-aggregation and antimicrobial activity of alkylguanidium salts*. Colloids Surf. A 393, 11-16.

¹³⁶ V.P. Torchilin, *Structure and design of polymeric surfactant-based drug delivery systems*. 2001. J. Controlled Release 73, 137-172.

¹³⁷ H. Siddiqui., M. Kamil., M. Panda., Kabir-ud-Din. 2014. *Solubilization of phenanthrene and fluorene in equimolar binary mixtures of gemini/conventional surfactants*. Chinese J. Chem. Engineering 22, 1009-1015.

dodécyltriméthylammonium bromure ou le (DTAB) bromure de cétyldiméthyléthylammonium (CDMEAB) etc. en solution aqueuse et en présence de différents sels ont été étudiés^{138,139,140,141,142}. Srivastava et al.¹⁴³ ont déterminé les cmc en examinant l'interaction entre la tétracaïne hydrochloride et le mélange de désoxycholate de sodium et ont trouvé une synergie dans le comportement (interaction positive) entre les composants. Yang et al.¹⁴⁴ ont étudié l'interaction du CFH avec différents surfactants en utilisant la méthode la fluorescence. Ils ont observé un changement d'intensité de fluorescence décrivant l'existence d'interactions hydrophobes entre CFH et les surfactants. Chauhan et al.^{145,146} ont étudié le comportement de micellisation du dodécyl sulfate de sodium (SDS) en présence de furosémide (médicament cardiovasculaire) et diméthylsulfoxyde (DMSO) / sels à différentes températures. Ils ont constaté que le comportement de micellisation du SDS dans les solutions aqueuses d'électrolyte en présence de DMSO est dû aux interactions contre-ion (DMSO) / solvant et interactions intermoléculaires. L'ajout de DMSO a une influence sur les propriétés micellaires du SDS et conduit à la formation d'un complexe chargé entre le DMSO et le furosémide de préférence, en raison de la solubilisation des médicaments dans le cœur de la micelle.

¹³⁸ F. Akhtar., M.A. Hoque., M.A. Khan. 2008. *Interaction of cefadroxyl monohydrate with hexadecyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate*. J. Chem. Thermodyn. 40, 1082-1086.

¹³⁹ M.A. Hoque., M.A. Khan., M.D. Hossain. 2013. *Interaction of cefalexin monohydrate with cetyldimethylethylammonium bromide*. J. Chem. Thermodyn. 60,71-75.

¹⁴⁰ M.A. Hoque., M.D. Hossain., M.A. Khan. 2013. *Interaction of cephalosporin drugs with dodecyltrimethylammonium bromide*. J. Chem. Thermodyn. 63, 135-141.

¹⁴¹ M.A. Hoque., M.-O.-F. Patoary., Md.M. Rashid., M.R. Molla., M.A. Rub. 2017. *Physicochemical investigation of mixed micelle formation between tetradecyltrimethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium chloride in water and aqueous solutions of sodium chloride*. J. Solution Chem. 46, 682-703.

¹⁴² M.A. Hoque., M.O.F. Patoary., M.R. Molla., M.A. Halim., M.A. Khan., M.A. Rub. 2016. *Interaction between cetylpyridinium chloride and amino acids: A Conductometric and Computational method study*. J. Dispersion Sci. Tech. 38, 1578-1587. <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2016.1262779>.

¹⁴³ A. Srivastava., J. Dey., K. Ismail. 2015. *Interaction of tetracaine hydrochloride with sodium deoxycholate in aqueous micellar phase and at the surface*. Colloids Surf. A 466, 181-188.

¹⁴⁴ R. Yang., Y. Fu., L.-D. Li., J.-M. Liu. 2003. *Medium effects on fluorescence of ciprofloxacin hydrochloride*, Spectrochimica Acta Part A 59,2723-2732.

¹⁴⁵ D. Kaushal., D.S. Rana., M.S. Chauhan., S. Chauhan. 2013. *A physicochemical study of SDS in aqueous solution of Furosemide: Effect of DMSO on surfactant-furosemide interaction*. Fluid Phase Equilibria. 355, 123-129.

¹⁴⁶ M.S. Chauhan., K. Sharma., G. Kumar., S. Chauhan. 2003. *A conductometric study of dimethylsulfoxide effect on micellization of sodium dodecyl sulfate in dilute aqueous electrolyte solutions*. Colloids and Surfaces A 221, 135-140.

Par conséquent, des études ont été proposées pour décrire les interactions des médicaments avec une variété de surfactants.

On distingue deux types de mélange ¹⁴⁷[tensioactif /AL] : système mixte ou complexes d'inclusion, deux systèmes qui peuvent être caractérisés en employant diverses techniques d'analyse physico-chimiques et peuvent être étudiés théoriquement par plusieurs modèles thermodynamiques.

I.12. Mécanisme de formation d'un complexe d'inclusion ou de micelle mixte

Le caractère amphiphile des tensioactifs leur permet de solubiliser dans l'eau des molécules amphiphile ou hydrophobes par formation de micelles mixtes ou de complexes d'inclusion, ces formations sont engendrées par plusieurs interactions parmi lesquelles on distingue :

Des interactions hydrophobes entre le tensioactif et l'AL.

Des interactions de Van Der Waals (interactions dipôle /dipôle).

Des liaisons hydrogènes

Le phénomène de complexation partiel ou total et la formation de micelles mixtes peuvent faire intervenir une ou plusieurs molécules de tensioactif pour une ou plusieurs molécules du principe actif.

I.12.1. Système mixte Surfactant/anesthésique local^{148,107}

Un système mixte tensioactif /AL est un mélange ternaire (surfactants+AL+ eau) à différentes fractions molaires en surfactant ou la cmc des deux molécules amphiphiles (tensioactif et AL) est atteinte, voir l'exemple de la figure I.9. Ce genre de système est fréquemment étudié pour cerner les meilleurs mélanges où un effet de synergie existe, à des fractions molaires de surfactant bien précises.

¹⁴⁷ Saikat Das et al. 2018. *Tuning the position of head groups by surfactant design in mixed micelles of cationic and carbohydrate surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science. 512, 428–438 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.066>

¹⁴⁸ A. Srivastava., U. Thapa., M. Saha., M. Jalees. 2019. *Aggregation behaviour of tetracaine hydrochloride with Gemini surfactants and the formation of silver nanoparticles using drug-Gemini surfactants mixture* Journal of Molecular Liquids 276, 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.006>

Dileep Kumar et .al.¹⁴⁹ ont étudié l'interaction entre le surfactant cationique [bromure de myristyltriméthylammonium, MTAB] ainsi que le tensioactif gemini 1, 4-butanediyl - α , ω - bis (bromure de diméthyltétradécylammonium) (14-4-14)) et anti-inflammatoire ibuprofène (IBU) en solution aqueuse en utilisant la méthode de tensiométrie à 298,15 K. L'ibuprofène est utilisé pour le soulagement de la douleur, de la fièvre et de l'enflure. À partir de cette étude, ils ont évalué différents paramètres, (cmc, fraction molaire micellaire des micelles mixtes/interface mixte, interaction micellaire/surface, les paramètres d'interactions micellaire et superficielle (β^m / β^s), ΔG_m et, divers autres paramètres en s'appuyant sur le modèle de Rubingh. Les résultats s'avèrent que les propriétés du système mixte sont meilleures que celle du médicament seul, c'est-à-dire que la micellisation, ainsi que les processus d'adsorption, pour ce système sont énergétiquement favorable.

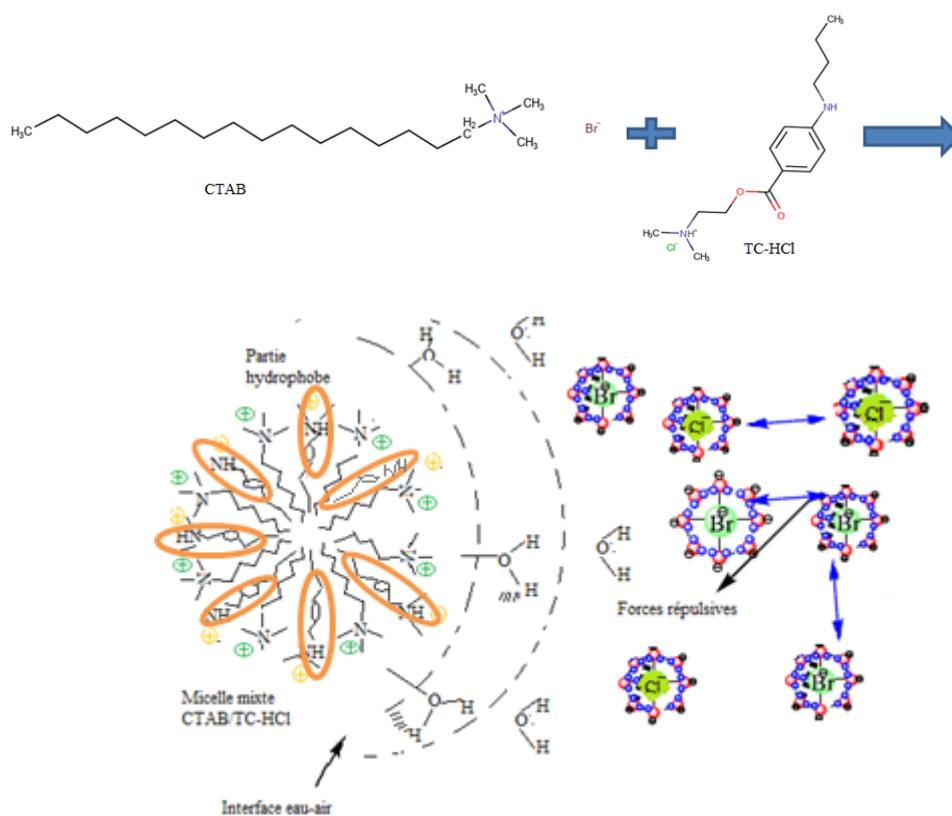


Figure I.9 : Formation de micelle mixte CTAB /TC-HCl en solution aqueuse.

¹⁴⁹ D. Kumar., M. A. Rub., N. Azum., A. M. Asiri . 2017. *Mixed micellization study of ibuprofen (sodium salt) and cationic surfactant (conventional as well as gemini)*. J Phys Org Chem.;e3730. <https://doi.org/10.1002/poc.3730>

I.12.2. Complexes d'inclusion ^{150,151}

Un complexe d'inclusion est une espèce chimique constituée par l'association de deux ou plusieurs molécules. La molécule hôte est capable d'inclure la molécule invitée dans sa cavité, ce qui donne une encapsulation stable sans formation de liaison covalente. Dans le but d'améliorer la solubilité, la stabilité ou la biodisponibilité des molécules invitées. Dans le cas où la molécule hôte est un tensioactif donc la molécule invitée va s'inclure dans la micelle. Sachant que la molécule invitée n'atteint pas la micellisation, comme le montre la figure I.10.

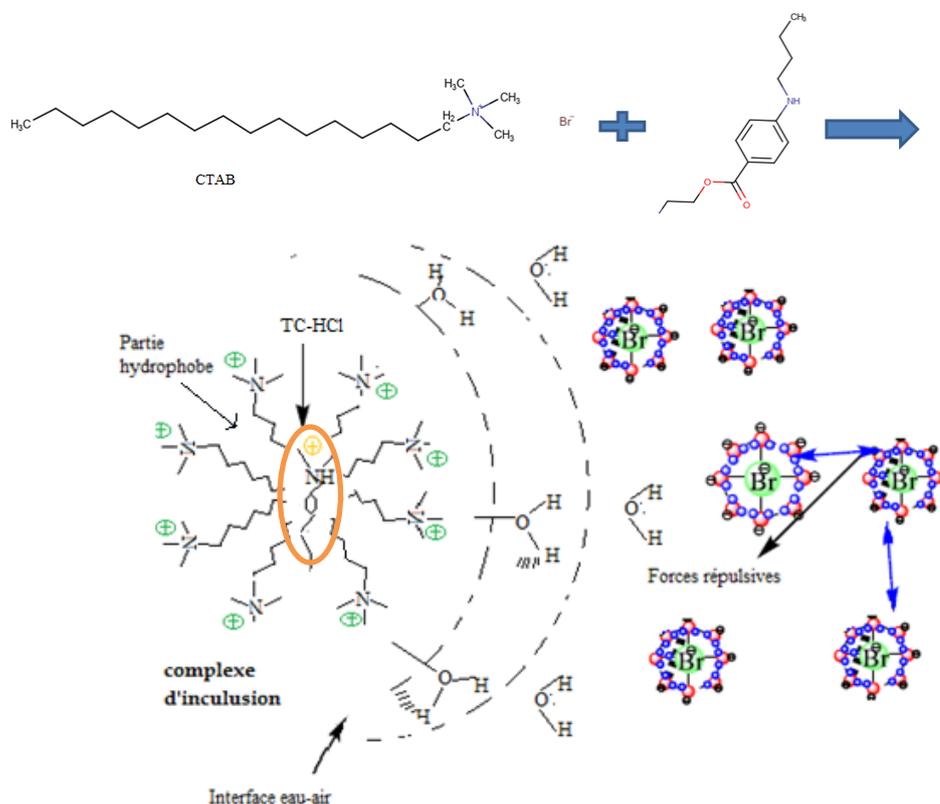


Figure :I.10 : Formation d'un complexe d'inclusion CTAB /TC-HCl en solution aqueuse

¹⁵⁰ K Raees., M. S. Ansari., M.Z.A. Rafiquee. 2018. *Synergistic influence of inhibition of PEG-surfactant on the rate of alkaline hydrolysis of procaine*. Journal of Molecular Liquids.S0167-7322(17)35821-X. doi:10.1016/j.molliq.2018.02.075

¹⁵¹ D. Neugebauer et al. *Ionic Polymethacrylate Based Delivery Systems: Effect of Carrier Topology and Drug Loading*. 2019. Pharmaceutics. 11, 337. doi:10.3390/pharmaceutics11070337

L'interaction entre l'antibiotique bêta-lactum chlorhydrate de ciprofloxacine (CFH) et un tensioactif cationique bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) a été étudié⁴⁹ par conductimétrie en solution aqueuse. Des cmc ont été obtenues pour le CTAB pur ainsi que pour le (CFH + CTAB) systèmes mixtes. La diminution des valeurs de cmc du CTAB causée par l'ajout de CFH révèle l'existence d'interaction entre les composants et donc l'indication de la formation de micelles à une concentration plus faible de CTAB. Les valeurs négatives de ΔH^0 de micellisation révèlent l'existence d'interactions d'hydrophobes et électrostatiques entre CFH et CTAB.

I.13. Applications

Les tensioactifs trouvent une application dans presque toutes les industries chimiques comme détergents, peintures, colorants, cosmétiques¹⁵², produits pharmaceutiques¹⁴⁸, l'administration de médicaments, produits agrochimiques, fibres, plastiques, et bien d'autres applications.

On cite quelques domaines importants :

- **Domaine pharmaceutique et médical**

L'application pharmacologique des tensioactifs comme pour l'auto-association et la solubilisation qui est largement utilisé en nanomédecine^{153,154}, ils peuvent être utilisés aussi pour préparer des nanoparticules avec des agents cibles et des médicaments anticancéreux¹⁵⁵ par ultrasonication et évaporation^{156,157,158}.

¹⁵² T. Sakai. 2017. *Material Science Research Laboratories, Kao Corporation, Wakayama-shi, Wakayama, Japan Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications* <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00033-1>.

¹⁵³ E. K Lim et al. 2015. *Nanomaterials for Theranostics: Recent Advances and Future Challenges*. Chem. Rev. 115, 327–394

¹⁵⁴ P. T. Wong., S. K. Choi. 2015. *Mechanisms of Drug Release in Nanotherapeutic Delivery Systems*. Chem. Rev. 115, 3388–3432.

¹⁵⁵ A. Srivastava., C. Liu., J. Lv., D.K. Deb., W. Qiao. 2018. *Enhanced intercellular release of anticancer drug by using nano-sized cationic vesicles of doxorubicin hydrochloride and Gemini surfactants*. J. Mol. Liq. 259 398–410.

Les tensioactifs géminés jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de l'adsorption et des propriétés hydrophobes pour améliorer l'encapsulation des médicaments et de la solubilité pendant l'administration du médicament^{159,160,161,162}.

- **Domaine technique et innovation**

Les surfactants sont utilisés pour la préparation de nanomatériaux pour le développement de vésicules et la récupération, ainsi que dans les domaines de l'énergie électrique, de l'électronique et d'autres applications techniques^{163,164,165,166}.

L'effet des surfactants sur le refroidissement par pulvérisation pulsée est un nouveau type de technique de refroidissement, les tensioactifs plus précisément les systèmes mixtes améliorent significativement les performances de transfert de chaleur¹⁶⁷. Ils trouvent d'autres applications, comme pour les particules de céramique qui sont modifiées par des tensioactifs à chaîne courte¹⁶⁸ ou à chaîne longue¹⁶⁹ et des biomacromolécules¹⁷⁰ pour fabriquer des mousses ultra stables¹⁷¹.

¹⁵⁶ S. M. Ansell et al. 2008. *Modulating the Therapeutic Activity of Nanoparticle Delivered Paclitaxel by Manipulating the Hydrophobicity of Prodrug Conjugates*. J. Med. Chem. 51, 3288–3296.

¹⁵⁷ S. Aryal et al. 2012. *Nanoparticle Drug Delivery Enhances the Cytotoxicity of Hydrophobic-Hydrophilic Drug Conjugates*. J. Mater. Chem. 22, 994–999.

¹⁵⁸ I. Brigger., C., Dubernet. 2002. *Couvreur, P. Nanoparticles in Cancer Therapy and Diagnosis*. Adv. Drug Delivery Rev. 54, 631–651.

¹⁵⁹ W. Li., J. Shi., C. Zhang., M. Li., L. Gan., H. Xu., X. Yang. 2014. *Co-delivery of thioredoxin 1 shRNA and doxorubicin by folate-targeted Gemini surfactant-based cationic liposomes to sensitize hepatocellular carcinoma cells*, J. Mater. Chem. B 2,4901–4910.

¹⁶⁰ H.Wang.,W. Zhao., L. Zhou., J.Wang., L. Liu., S.Wang., Y.Wang. 2018. *Soft particles of Gemini surfactant/conjugated polymer for enhanced anticancer activity of chemotherapeutics*. ACS Appl. Mater. Interfaces. 10, 37–41.

¹⁶¹ H.C. Kim., E. Kim., T.L. Ha., S.G. Lee., S.J. Lee., S.W. Jeong. 2017. *Highly stable and reduction responsive micelles from a novel polymeric surfactant with a repeating disulfidebased Gemini structure for efficient drug delivery*, Polymer 133, 102–109.

¹⁶² M. Li., C. Zhang., X. Yang. 2017. *Gemini surfactants templated mesoporous silica microparticles: from solid to hollow mesoporous spheres*, Chin. J. Chem. 35,1706–1710.

¹⁶³ A. Toor., T.Feng., T.P. Russell. 2016. Eur. Phys. J. E Soft Matter 39(5), 57. DOI 10.1140/epje/i2016-16057x

¹⁶⁴ S. Shi., T.P. Russell. 2018. Adv. Mater 30(44), e1800714. DOI: 10.1002/adma.201800714

¹⁶⁵ B. Saravanakumar., C. Radhakrishnan., M. Ramasamy., R. Kaliaperumal., A.J. Britten., M. Mkandawire. 2019. Results in Physics 102185, 13. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102185>

¹⁶⁶ O. S. Zueva. 2019. *Modified method of conductometric data analysis to calculate the degree of ionization and conductivity of micelles*. E3S Web of Conferences 124, 03008.<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.09.026>

¹⁶⁷ Ni Liu et al. 2019. *Effects of mixed surfactants on heat transfer performance of pulsed spray cooling*. International Journal of Heat and Mass Transfer 144, 118593.<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118593>

¹⁶⁸ J. Yu., J. Yang., S. Li., H. Li., Y. Huang. 2012. *Preparation of Si3N4 foam ceramics with nestlike cell structure by particle-stabilized foams*, J. Am. Ceram. Soc. 95, 1229–1233.

- Protection de l'environnement

Ils sont également utilisés pour la protection de l'environnement, par exemple dans des dispersants de nappes de pétrole¹⁷².

Surfactant divers (non ionique¹⁷³, anionique¹⁷⁴, cationiques¹⁷⁵ et mixtes¹⁷⁶) ont été signalés pour les préconcentrations des pesticides environnementaux, alimentaires et biologiques.

¹⁶⁹ X.-Y. Zhang., W.-L. Huo., F. Qi, Y.-N. Qu., J. Xu, K. Gan, N. Ma., J.-L. Yang. 2016. *Ultralight silicon nitride ceramic foams from foams stabilized by partially hydrophobic particles*, J. Am. Ceram. Soc. 99, 2920–2926.

¹⁷⁰ L. Yin., X. Zhou, J. Yu., H. Wang. 2016. *Highly porous silicon nitride foam prepared using a route similar to the making of aerated food*. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 13, 395–404.

¹⁷¹ Zhongpei Du et al. 2020. *Highly porous silica foams prepared via direct foaming with mixed surfactants and their sound absorption characteristics*. J. Ceramics International 46, 12942-12947. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.063>

¹⁷² O. Massarweh., A S.Abushaikha. 2020. *The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances*. J. Energy Reports. 6 .3150-3178. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>

¹⁷³ W.J. Zhao., X.K. Sun., X.N. Deng., L. Huang., M.M. Yang., Z.M. Zhou. 2011. *Cloud point extraction coupled with ultrasonic-assisted back-extraction for the determination of organophosphorus pesticides in concentrated fruit juice by gas chromatography with flame photometric detection*, Food Chem. 127 ,683–688.

¹⁷⁴ A. Santalad., S. Srijaranai., R. Burakham., T. Sakai., R.L. Deming. 2008. *Acid-induced cloudpoint extraction coupled to spectrophotometry for the determination of carbaryl residues in waters and vegetables*. Microchem. J. 90, 50–55.

¹⁷⁵ M.R. Sohrabi., S. Jamshidi., A. Esmaeilifar. 2012. *Cloud point extraction for determination of Diazinon: optimization of the effective parameters using Taguchimethod*, Chemom. Intell. Lab. Syst. 110, 49–54.

¹⁷⁶ K. Seebunrueng., Y. Santaladchayakit., S. Srijaranai. 2012. *Study on the effect of chainlength compatibility of mixed anionic–cationic surfactants on the cloud-point extraction of selected organophosphorus pesticides*, Anal. Bioanal. Chem. 404,1539–1548.

Chapitre II : Méthodes expérimentales et modèles thermodynamiques

II.1. Méthodes expérimentales**II.1.1. Tensiométrie****II.1.1.1 Interfaces et tension superficielle**

La surface limite entre deux phases différentes est communément appelée interface. Une interface peut séparer un liquide d'un gaz, deux liquides non miscibles ou un solide d'un liquide. Comme dans tout autre système, une région interfaciale atteint l'équilibre en minimisant son énergie libre.

L'énergie libre interfaciale est une propriété fondamentale de toute interface et peut être facilement déterminée en mesurant la tension interfaciale. Les molécules à l'intérieur d'une phase condensée (liquide ou solide) sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisines. Ces forces ne se font sentir qu'à de courtes distances. Pour une molécule à l'intérieur du liquide, ces forces s'équilibrent, ce qui n'est pas le cas si la molécule est au voisinage de la surface : la résultante de toutes ces forces est une force perpendiculaire à la surface et dirigée vers l'intérieur du liquide, qui tend à réduire sa surface. Pour augmenter la surface du film liquide, il faudra fournir de l'énergie et cette énergie est proportionnelle à la variation de l'aire de l'interface (ΔA) et à un coefficient γ appelé « tension de surface ». À température et pression constantes, cette énergie correspond à :

$$\gamma = \delta G / \delta A$$

δG = énergie libre de Gibbs (J), γ = tension de surface (N/m), A est la zone interfaciale.

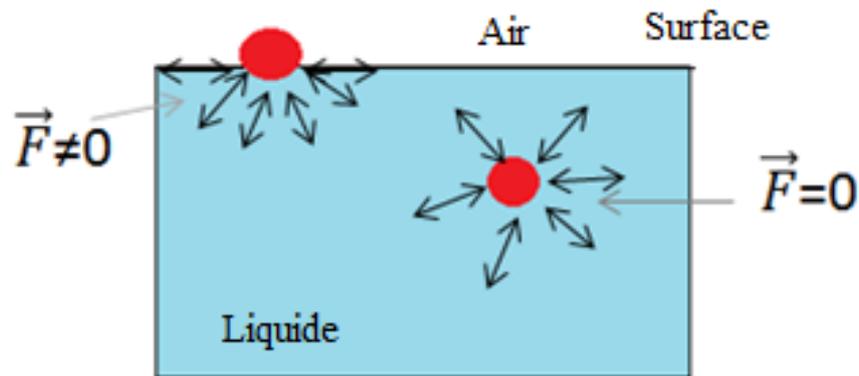


Figure II.1: Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à la surface et à l'intérieur d'un liquide.

La condition pour avoir une transformation naturelle est $\Delta G < 0$, implique $\Delta A < 0$, ce qui signifie une tendance naturelle des surfaces à se contracter. L'énergie est minimale lorsque la surface est minimale, or pour une quantité de matière donnée, la forme correspondant à la plus petite surface possible est une sphère. C'est pour cela que les gouttes d'un liquide ont une forme sphérique. Le liquide minimise ainsi sa surface, donc son énergie de surface.

À chaque interface, il y a un excès d'énergie. Le terme « tension de surface » est utilisé pour désigner l'excès d'énergie à l'interface entre un liquide (ou un solide) et sa vapeur (ou encore l'air) alors que le terme « tension interfaciale » est utilisé lorsqu'il s'agit d'une interface entre deux liquides, entre un liquide et un solide ou entre deux solides. L'eau liquide possède une tension de surface très élevée. À 25°C, sa tension de surface est égale à $71,99 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$. La tension de surface dépend fortement de la température et peut varier considérablement s'il y a des impuretés.

II.1.1.2. Tensiométrie à l'étude de la micellisation

En particulier, la tension superficielle est une propriété caractéristique que les agents de surface ont la propriété d'abaisser. La variation de la tension de surface avec

la concentration d'un tensioactif, tel le dodécylsulfate de sodium (SDS) peut être décrite comme suit : à faible concentration de SDS, la tension de surface chute rapidement avec l'augmentation de la concentration. Lorsque la surface est saturée en tensioactifs, ces derniers s'organisent en mettant en commun leur partie hydrophobe de façon à minimiser les contacts avec la solution aqueuse et forment des agrégats, qui évoluent en fonction de la concentration en tensioactifs et peuvent avoir des formes très différentes : sphères, lamelles, cylindres, disques, vésicules.

La figure II.2. représente la variation de la tension superficielle γ en fonction du logarithme de la concentration en surfactant.

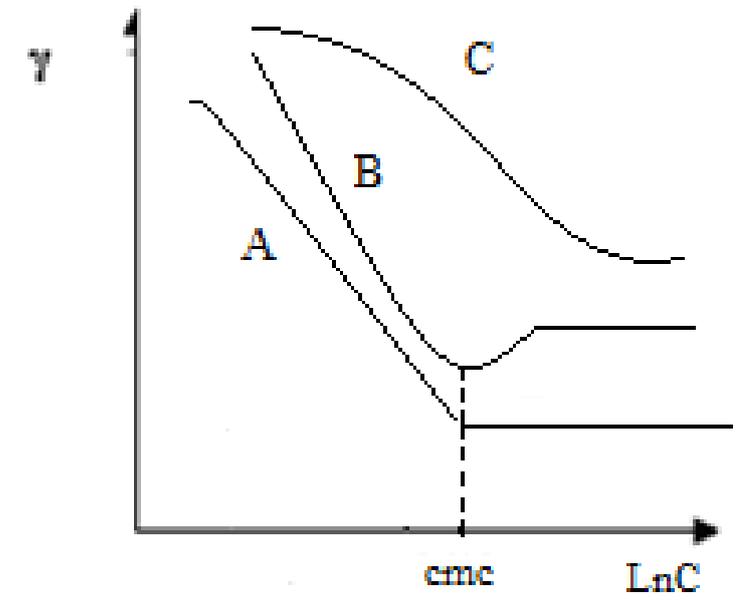


Figure II.2 : Allures caractéristiques de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration. (a) cas idéal; (b) présence d'un faible pourcentage d'impuretés; (c) mélange ou produit très impur.

Le point de rencontre des deux droites comme on peut le voir sur la (courbe A) définit la « concentration micellaire critique » (cmc). À partir de cette concentration la tension de surface ne varie que très peu. Les mesures de la tension superficielle de solution aqueuse tensioactives permettent d'accéder à d'autres paramètres physico-

chimiques comme les énergies de micellisation et d'adsorption ou même à la pureté du produit.

Cette technique a l'avantage de pouvoir être appliquée aussi bien aux tensioactifs ioniques qu'aux non ioniques à cause de son insensibilité aux électrolytes.

La figure II.2 montre trois cas de figures :

Dans le cas idéal, la courbe observée sera similaire à celle de la courbe A. L'abaissement non-linéaire de la tension superficielle pour les faibles concentrations est dû à l'adsorption positive des amphiphiles à l'interface eau/air. γ reste quasi-constante lorsque la concentration est supérieure à la cmc, la concentration en monomère libre étant généralement constante à partir de ce point. Par contre, si la solution de tensioactif contient des impuretés, la courbe présentera un minimum au voisinage de la cmc comme cela est schématisé sur la courbe B¹. Dans le cas où l'allure de la courbe est C, il s'agit de mélanges ou de produits très impurs pour lesquels une mesure de la cmc est problématique.

II.1.1.3 Formalisme de Gibbs et excès de surface

En réalité, l'interface entre deux phases α et β n'est pas infiniment mince. Il existe une zone de transition d'épaisseur non nulle à travers laquelle les propriétés physiques du système comme la concentration varient continûment de leur valeur dans la phase α à leur valeur dans la phase β . Dans le formalisme de Gibbs, cette zone interfaciale est modélisée par une surface de séparation d'épaisseur nulle placée arbitrairement dans la région de transition. Le système est donc divisé en deux volumes considérés homogènes, V_α et V_β , et une surface de séparation. Le nombre total de moles d'un composant i dans le système, N_i , est égal à la somme des contributions des deux volumes et de la surface :

$$N_i = A \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(z) dz = A \left[\int_{-\infty}^0 C_i^\alpha(z) dz + \int_0^{+\infty} C_i^\beta(z) dz \right] + N_i^\sigma = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma \quad (\text{II.1})$$

¹ J. H. Clint. 1992. *Surfactant aggregation*, Ed. Chapman and al. New York.

où N_i^α , N_i^β et N_i^σ sont les quantités de l'espèce i respectivement dans les volumes V_α, V_β et à l'interface. A est l'aire interfaciale, z la direction normale à l'interface et $C_i(z)$ la concentration à travers la direction normale z .

On peut ainsi définir la concentration surfacique ou l'excès de surface de l'espèce i ,

Γ_i :

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A} \quad (\text{II.2})$$

L'excès de surface est une quantité algébrique. On parle d'adsorption lorsqu'il est positif et de désorption s'il est négatif. Dans le cas d'une interface liquide-air, la phase α représente la phase gaz et la quantité N_i^α est alors négligeable. La position de la surface de séparation influe sur les valeurs des excès de surface.

- **Equation de Gibbs**^{2,3}

De la même façon que le nombre de molécules en excès à la surface i , N_i^σ le formalisme de Gibbs permet de définir toutes les grandeurs thermodynamiques à l'interface par autant de grandeurs d'excès. On a par exemple les variables extensives du système, comme l'enthalpie libre G et l'énergie interne U :

$$G_i^\sigma = G_i - G_i^\alpha - G_i^\beta \quad (\text{II.3})$$

$$U_i^\sigma = U_i - U_i^\alpha - U_i^\beta \quad (\text{II.4})$$

On peut ainsi par analogie avec le volume écrire la différentielle de l'énergie interne de surface :

² J.M. Rosen. 2004. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience. New York.

³ D.C. McDermott., D. Kanelleas., R.K. Thomas. 1993. *Langmuir*. 9, 2404.

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^\sigma \quad (\text{II.5})$$

En intégrant cette équation à T, γ et μ_i constantes, on obtient :

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^\sigma \quad (\text{II.6})$$

En redifférenciant cette dernière équation et en la comparant à l'équation (II.5) l'équation de Gibbs est déduite :

$$S^\sigma dT + A d\gamma + \sum_i N_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (\text{II.7})$$

A une température constante on obtient l'isotherme d'adsorption de Gibbs :

$$d\gamma = -\sum_i \frac{N_i^\sigma}{A} d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{II.8})$$

L'équation de Gibbs appliquée à l'interface entre l'air et une solution aqueuse d'un tensioactif (ta) s'écrit :

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{eau} d \ln a_{eau} + \Gamma_{ta} d \ln a_{ta}) \quad (\text{II.9})$$

où a_{eau} et a_{ta} sont les coefficients d'activité de l'eau et du tensioactif, respectivement.

En appliquant la convention pour l'eau fixant pour la surface séparatrice $\Gamma_{eau} = 0$ et en considérant des solutions diluées pour lesquelles le coefficient d'activité est proche de 1, on obtient :

$$\Gamma_{ta} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_{ta}} \quad (\text{II.10})$$

Cette équation est strictement valable lorsque le tensioactif est non-ionique, par contre dans le cas d'un tensioactif ionique AB qui se dissocie totalement en A^+ et B^- , il faut tenir compte du contre-ion et l'équation de Gibbs devient⁴ :

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{A^+} d\ln a_{A^+} + \Gamma_{B^-} d\ln a_{B^-}) \quad (\text{II.11})$$

Pour conserver l'électroneutralité à l'interface, on doit avoir $\Gamma_{A^+} = \Gamma_{B^-} = \Gamma_{AB}$. En supposant que $a_{A^+} = a_{B^-} = a_{AB}$ = l'activité moyenne, on obtient alors pour les solutions diluées⁵ :

$$\Gamma_{AB} = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{d\gamma}{d\ln C_{AB}} \right) \quad (\text{II.12})$$

Ainsi, Grâce à l'isotherme de Gibbs, il est possible d'accéder à la valeur de l'excès de surface et donc à l'aire moyenne occupée par tête polaire (a_0). En effet, a_0 est donnée par la relation suivante qui suppose un empilement perpendiculaire à la surface des molécules tensioactives :

$$a_0 = \frac{1}{N\Gamma} \quad (\text{II.13})$$

N étant le nombre d'avogadro.

Par extension, dans le cas d'un mélange de surfactants non ionique / ionique l'excès superficiel s'écrit sous la forme suivante :

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{d\gamma}{d\ln C_T} \right) \quad (\text{II.14})$$

où C est la concentration totale du mélange et n est égal au nombre d'espèces présentes par « molécule du mélange » et sera défini explicitement dans la partie III pour notre système mixte.

⁴ D.K. Chattoraj., K.S. Birdi. 1984. *Adsorption and Gibbs Surface Excess*, Plenum. New York.

⁵ J. L. Katz. 1979. *J. colloid Inter, Sci.* 56, 179.

II.1.1.4. Technique expérimentale « tensiométrie »

Au fil des ans, un certain nombre de méthodes ont été développées pour mesurer la tension superficielle d'un système. Les plus utilisées⁶ sont la méthode de l'arrachement de l'anneau de Du Noüy, tube capillaire, la bulle et la goutte pendante.

Dans notre travail les mesures de tension superficielle ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre de Du Noüy semi-automatique, avec un anneau en platine de rayon $R=9\text{mm}$ qui est immergé dans la solution avec une force \vec{F} ascendante appliquée sur lui. La force requise pour l'arrachement de l'anneau est égale à la tension superficielle qu'on peut lire directement sur l'appareil préalablement étalonné.

II.1.2. Conductimétrie

La conductivité électrique K traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique. Cette notion est inversement proportionnelle à celle de résistivité électrique R .

II.1.2.1. Paramètres décrivant les solutions électrolytiques

La conductivité K est définie à partir de la conductance S d'une solution électrolytique comme suit : $S = \frac{1}{R} = K \frac{A}{d}$

⁶ S.S. Dukhin., G. Kretschmar and R. Miller. 1995. *Dynamics of Adsorption a Liquid Interfaces*. Elsevier, Amsterdam.

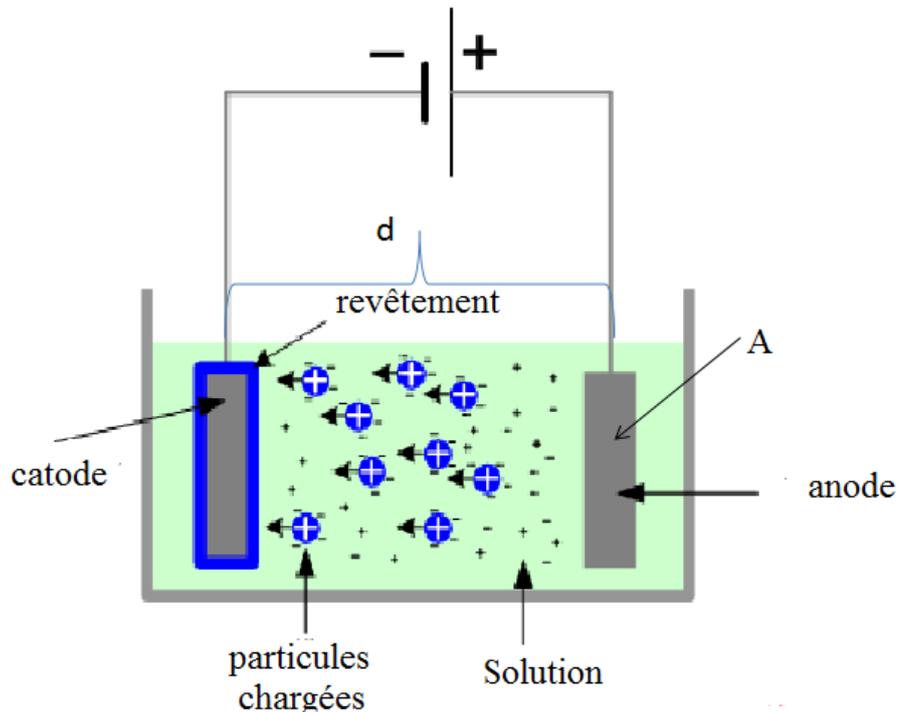


Figure II.3 : Schéma d'électrodes d'un conductimètre plongé dans une solution ionique.

La conductance S s'exprime en Siemens (S) et elle est l'inverse de la résistance R de la solution (en Ohm, Ω). A est l'aire microscopique de chaque électrode (en cm^2) et d est la distance (en cm) entre les deux électrodes (figure II.3). La grandeur $\frac{d}{A}$ est appelée « constante de cellule », et elle est fréquemment de 1cm^{-1} , ce qui permet alors d'identifier la conductivité et la conductance. Lorsque l'électrolyte dissous est un électrolyte fort, c'est-à-dire complètement dissocié, la solution a une conductivité qui varie linéairement avec la concentration ionique.

On peut décrire la conductivité comme la somme de toutes les contributions des ions i présents :

$$K = F \sum_i |Z_i| U_i C_i \quad (\text{II.15})$$

Où z_i est la valence, u_i est la mobilité et C_i la concentration (en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) de chaque espèce ionique qui est mobile et peut supporter le courant. F est la constante de Faraday (en $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La mobilité d'un ion est une grandeur spécifique qui dépend de plusieurs paramètres:

$$U_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i} \quad (\text{II.16})$$

Où R_i est son rayon solvaté, η est la viscosité du solvant et e la charge élémentaire. L'équation (II.16) montre que la mobilité des ions diminue lorsque leur rayon ionique hydraté augmente. L'équation (II.15) montre en outre qu'il est le seul paramètre ionique spécifique qui influence la conductivité des ions monovalents.

La conductivité étant dépendante de la concentration il a été utile d'introduire la conductivité molaire Λ afin de comparer directement les espèces. Elle se définit comme le rapport entre la conductivité d'une solution et sa concentration C :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \quad (\text{II.17})$$

On obtient ainsi une relation simple entre la conductivité σ et la concentration C :

$$K(C) = \Lambda C \quad (\text{II.18})$$

Cependant, la conductivité molaire Λ n'est pas constante sur une gamme de concentration. La formation de pair d'ions dans le cas des électrolytes faibles provoque une diminution de la conductivité molaire Λ lorsque la concentration s'accroît. La valeur de la conductivité molaire quelle que soit la concentration est donnée par loi Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - K\sqrt{C} \quad (\text{II.19})$$

Où Λ° est la conductivité molaire à dilution infinie et K est un coefficient qui dépend de l'électrolyte.

Les valeurs de la conductivité molaire à dilution infinie ont été trouvées pour de nombreux sels, et leur analyse a montré qu'on pouvait l'exprimer comme la somme de contributions des ions présents. Ce phénomène est connu comme la loi de Kohlrausch sur la migration indépendante des ions :

$$\Lambda_0 = \nu_X \lambda_X^\circ - \nu_Y \lambda_Y^\circ \quad (\text{II.20})$$

ν_X et ν_Y sont les coefficients stoechiométriques pour le cation et l'anion dans le sel. λ_X° et λ_Y° sont les conductivités ioniques molaires à dilution infinie. Elles ont été déterminées pour un grand nombre d'ions mono et polyatomiques, à 25°C, et évoluent avec la température selon un coefficient de 0,02 deg⁻¹:

$$\lambda_{i,T}^\circ = \lambda_{i,25^\circ\text{C}}^\circ (1 + 0.02(T - 25^\circ\text{C})) \quad (\text{II.21})$$

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:

$$K = \lambda_X C_X + \lambda_Y C_Y \quad (\text{II.22})$$

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 λ_i . On obtient la relation générale suivante:

$$K = \sum_i \lambda_i^\circ C_i \quad (\text{II.23})$$

Où i représente chaque espèce ionique en solution.

- Degré de dissociation (α) (ionisation) et de liaison β

Le taux de dissociation α est défini comme le rapport du nombre de monomères chargés sur le nombre de monomères ionisables.

Lorsque les molécules comme le CTAB se dissocient dans la région aqueuse prémicellaire, un équilibre dynamique est généralement établi entre les molécules non dissociées et dissociées comme suit;



Dans la région postmicellaire, une double couche électrique est souvent formée autour de la micelle en raison de l'adsorption des contre-ions, où une charge positive qui se développe à la surface de la micelle en raison de la répartition inégale des charges entre le milieu aqueux et les phases micellaires. Selon le modèle de Stern, le courant électrique de la double couche comprend deux parties: (1) une couche d'ions fortement retenus adsorbée sur la surface micellaire appelée couche Stern et (2) une couche diffusée de contre-ions. Dans un tel cas, le potentiel électrique chute rapidement en premier dans la couche Stern et progressivement en couche diffusée⁷.

⁷ M. J. Rosen. 1973. *Surfactants and Interfacial Phenomenon*. Wiley- Interscience, New York, NY, USA.

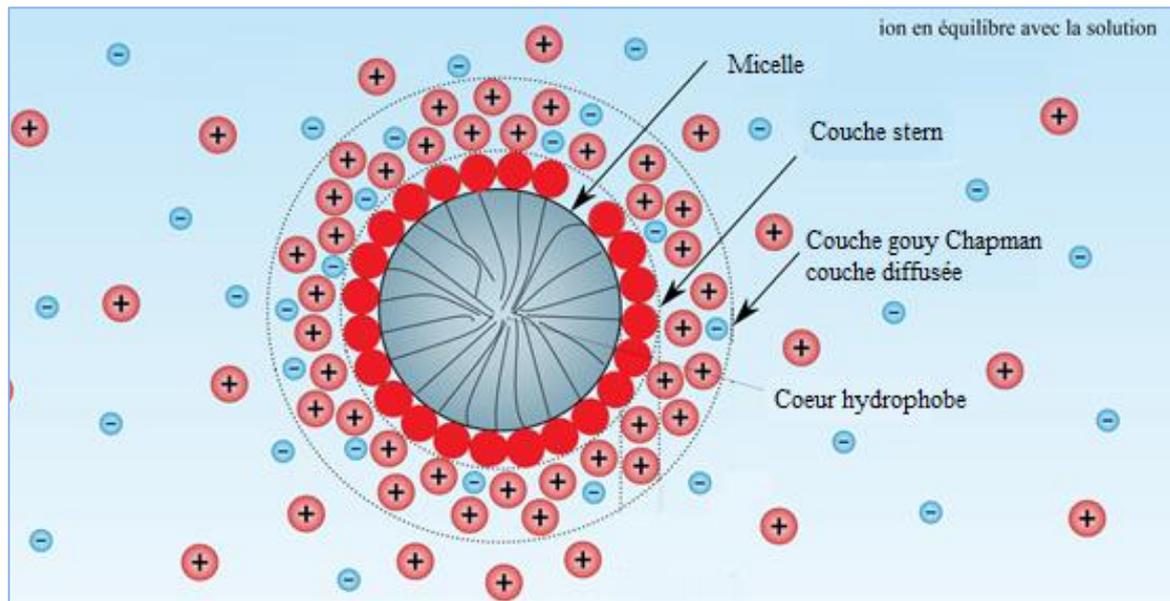


Figure II.4. : Schéma d'une micelle et de sa double couche électrique.

Pour calculer le degré de dissociation, l'équation suivante est utilisée⁸ :

$$\alpha = \frac{S_1}{S_2} \quad (\text{II.24})$$

S_1 : la pente de la droite représentative du domaine pré- micellaires

S_2 : la pente de la droite représentative du domaine post- micellaires

(comme expliqué sur la figure I.4)

Les résultats des ajustements linéaires de la courbe de conductivité permettent de déduire les valeurs de S_1 et S_2 .

Ainsi le degré de dissociation est lié au degré de liaison des contre-ions (β) par l'équation.

$$\beta = 1 - \alpha \quad (\text{II.25})$$

⁸ Zia Ul Haq., N. Rehman, F. Ali., N. M. Khan., H. Ullah. 2017. *Physico-chemical properties of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in the presence of electrolyte*. JMES. 8 (3). 1029-1039.

II.1.2.2. Conductimétrie à l'étude de la micellisation

La conductivité d'une solution est directement liée au nombre de charges libres présentes. Ainsi plus on ajoute de tensioactifs ioniques (charges libres dans la tête hydrophile) plus la conductivité sera affectée donc la conductivité d'une solution évolue en fonction des concentrations de chaque espèce ionique en solution. De ce fait, lors de la formation des micelles, les concentrations du tensioactif ionique et de son contre-ion sont modifiées, ce qui se répercute sur la conductivité de la solution.

La conductimétrie est une méthode simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique, cmc, des tensioactifs ioniques voir figure I.4. Dans le cas idéal, en dessous de la cmc, la conductivité devrait varier linéairement avec la concentration pour des solutions diluées alors qu'au-dessus, elle devrait rester constante (tous les nouveaux ions se retrouvent sous forme micellaire et la concentration en ions libres reste constante) si la charge globale de la micelle formée est nulle. En réalité les micelles portent toujours une certaine charge qui fait que la conductivité évolue différemment au-delà de la cmc et on dit que la micelle est ionisée. Dans ce cadre la conductimétrie permet la détermination du degré d'ionisation des micelles.

II.1.2.3. Conductivité thermique (solubilité, T_K et nombre d'agrégation et phénomène d'Hystérésis)

- Solubilité et T_K

La variation de la conductivité thermique permet de suivre la solubilité et le T_K d'un surfactant dans l'eau, effectivement l'étude présentée par Gaboriaud^{9,10} et revu

⁹ R. Gaboriaud, G. Charbit et F. Dorion, J. Chem. Phys, 1984, 81(7/8), 497.

¹⁰ G. Charbit., F.Dorion., R.Gaboriaud. 1984. *Phase equilibrium between solid amphiphile salts and micellar Solul ionsFluid*. Phase Equilibria, 20 (1985) 233-240

par Fergoug¹¹ montre qu'une bonne description des phénomènes de solubilité et de micellisation des monomères et des micelles au sein de la solution aqueuse, peut être réalisés à partir de l'analyse des données expérimentales de la conductivité à différentes concentrations, aussi bien dans le domaine pré-micellaire que post-micellaire, en fonction de la température.

Cette étude admet que la variation thermique de la solubilité totale provient de la somme de deux contributions :

$$C(T) = C_S(T) + C_M(T) \quad (\text{II.26})$$

La première, résultant de la dissolution simple sous forme de monomères. La deuxième, représentant la dissolution sous forme micellaire.

$C_i(T)$ représentant la solubilité de l'espèce i à T donnée.

C_S dissolution simple sous forme de monomère ($C < \text{cmc}$)

C_M dissolution sous forme micellaire ($C > \text{cmc}$)

Ces contributions expriment les corrélations entre la solubilité totale et les solubilités partielles (monomérique et micellaire) avec 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.

A partir de la courbe de solubilité et des valeurs de la cmc à différentes températures le diagramme de phase des tensioactifs ioniques peut lui aussi être tracé.

• Nombre d'agrégation

n qu'on appelle nombre d'agrégation (ou le nombre de monomères dans l'agrégat) est le nombre moyen de monomères qui constituent la micelle. Il augmente avec le caractère hydrophobe du tensioactif.

¹¹ T. Fergoug, D.Benedouch and E.Aicart, J.Coll. Surf. A, 2004 ,237, 95.

Considérons un simple équilibre d'association entre les monomères tensioactifs (S) et les micelles (M_n):



La méthode de choix permettant de déterminer cette donnée est la diffusion de neutrons aux petits angles ('SANS', ou Small Angle Neutron Scattering)¹². 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 :

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

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 équivalente¹³ de T à T_k est

$$C_M(T) = C_M(T_K) \left[\frac{C_S(T)}{C_S(T_K)} \right]^n \quad (\text{II. 27})$$

où la valeur K_m est supposée constante en raison de la variation minime de la température.

Il est évident qu'une petite augmentation de température entraîne une augmentation de la solubilité, et que le nombre d'agrégation n a une forte influence, donc l'augmentation de la solubilité totale au-dessus de T_k n'est pas due à une augmentation de la solubilité du tensioactif monomère mais plutôt à un nombre croissant de micelles. En outre, le traitement des micelles en tant que phase distincte

¹² E.Y. Shen., S.H. Chen., J.S. Huang. 1987. J. Phys. Chem. 91, 1535.

¹³ Y. Moroi., R. Sugil., M. Matuura. 1984. *Examination of micelle formation by phase rule*, J. Colloid Interface Sci. 98. 184, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90493-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90493-4).

s'est avéré incorrect, alors que le modèle d'action de masse est cohérent pas seulement avec la règle de phase mais aussi avec l'augmentation de la solubilité.

- **Phénomène d'Hystérésis en conductivité des surfactants**

Les changements de conductivité s'accompagnent généralement d'une hystérésis significativement complexe¹⁴. J. Manojlovic^{15,16} a étudié l'hystérésis de conductivité dans une solution de tensioactif micellaire de CTAB près du point de Krafft, elle a examiné les conditions menant 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.5. D'après les résultats l'effet du temps et l'historique thermique de la solution de CTAB, sont très importants pour la préparation et l'utilisation appropriées de ces solutions de surfactant.

La présence d'hystérésis est observée dans de nombreux systèmes d'auto association^{17,18,19,20}. Une explication et une description plus précises des résultats obtenus sur la composition et la structure de la solution sont difficiles à apporter, car seules les mesures de conductivité ne suffisent pas. Pour de tels systèmes, il y a non seulement des valeurs importantes des paramètres sous lesquels les phénomènes se produisent (comme la température), mais aussi l'histoire du système. Ces résultats indiquent^{10,11}, par exemple, que la température d'une préparation de solution mère peut être très importante pour une expérience. Une observation intéressante dans nos

¹⁴ J. Z. Manojlovic. 2006. *Structure, morphology and history effects in surfactant self-assembly*. PhD Dissertation, ETH Zuerich, Switzerland.

¹⁵ J. Z. Manojlovic. 2020. *Hysteresis of conductivity in a micellar surfactant solution near the Krafft point* J. Serb. Chem. Soc. 85 (1) 67–78. <https://doi.org/10.2298/JSC190206068M>

¹⁶ J. Z. Manojlovic. 2012. *The Krafft Temperature of Surfactant Solutions* Thermal Science. 6, S633 (<https://doi.org/10.2298/TSCI120427197M>)

¹⁷ L. Cantu., M. Corti., E. Favero., E. Digirolamo., A. Raudino. 1996. *J. De Physique II* 6, 1067 (<https://doi.org/10.1051/jp2:1996116>)

¹⁸ R. Ball., A. D. J. Haymet. 2001. *Phys. Chem.* 3, 4753 (<https://doi.org/10.1039/B104483B>)

¹⁹ A. Pen̄a., J.-L. Salager. 2001. *Effect of stirring energy upon the dynamic inversion hysteresis of emulsions*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 181 (1-3) 319 – 323.

²⁰ E. M. Scarpelli., K.H. Gabbay and J. A. Kochen Lung. 1965. *Surfactants, Counterions, and Hysteresis*. *Science, New Series*. 148 (3677) 1607-1609. <http://www.jstor.org/stable/1716161>

mesures de conductivité est qu'il est possible de réaliser la reproductibilité des résultats de conductivité. Une condition nécessaire qui permet «d'effacer» les effets de mémoire dans la solution est le processus de refroidissement de la solution^{10,11}.

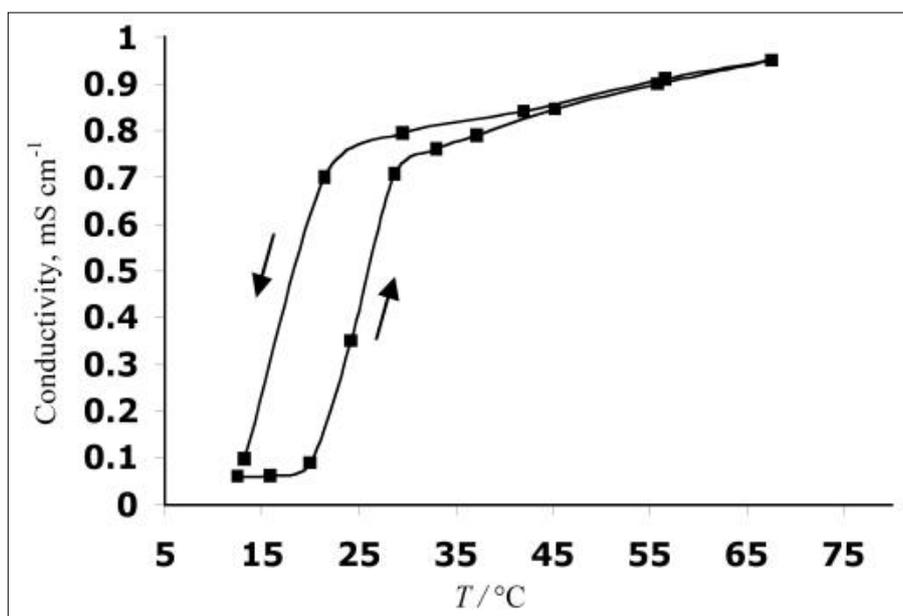


Figure II.5 : Hystérésis de conductivité du CTAB à une concentration de 30 fois cmc dans un intervalle de températures de 10 à 70 ° C.

Un exemple d'étude sur l'hystérésis est celui de l'IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry and international standards organizations (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)²¹, qui a classé les isothermes de la physisorption des matériaux micro/mésoporeux en six types d'hystérésis selon la figure II.6. Chacune de ces six types est étroitement liée à des caractéristiques particulières de la structure des pores et du mécanisme de l'adsorption²². Exemple, la boucle d'hystérésis H₁ est associée à une distribution très étroite de mésopores de

²¹ M. Thommes., K. Kaneko., A. V. Neimark., J. P. Olivier., F. Rodriguez-Reinoso., J. Rouquerol., K. S. W. Sing. 2015. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem. 87 (9–10), 1051–1069.

²² F. Sotomayor., K. Cychosz., T. Matthias. 2018. *Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies*. Thommes Acc. Mater. Surf. Res. 3 (2) 34-50.

forme cylindrique. La H_2 est répandue et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» (inkbottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes. La boucle d'hystérésis H_3 n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie, elle est souvent associée à un adsorbant non rigide (agrégats, particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire). La boucle d'hystérésis H_4 est généralement associée à des matériaux microporeux et des porosités de type lamellaire.

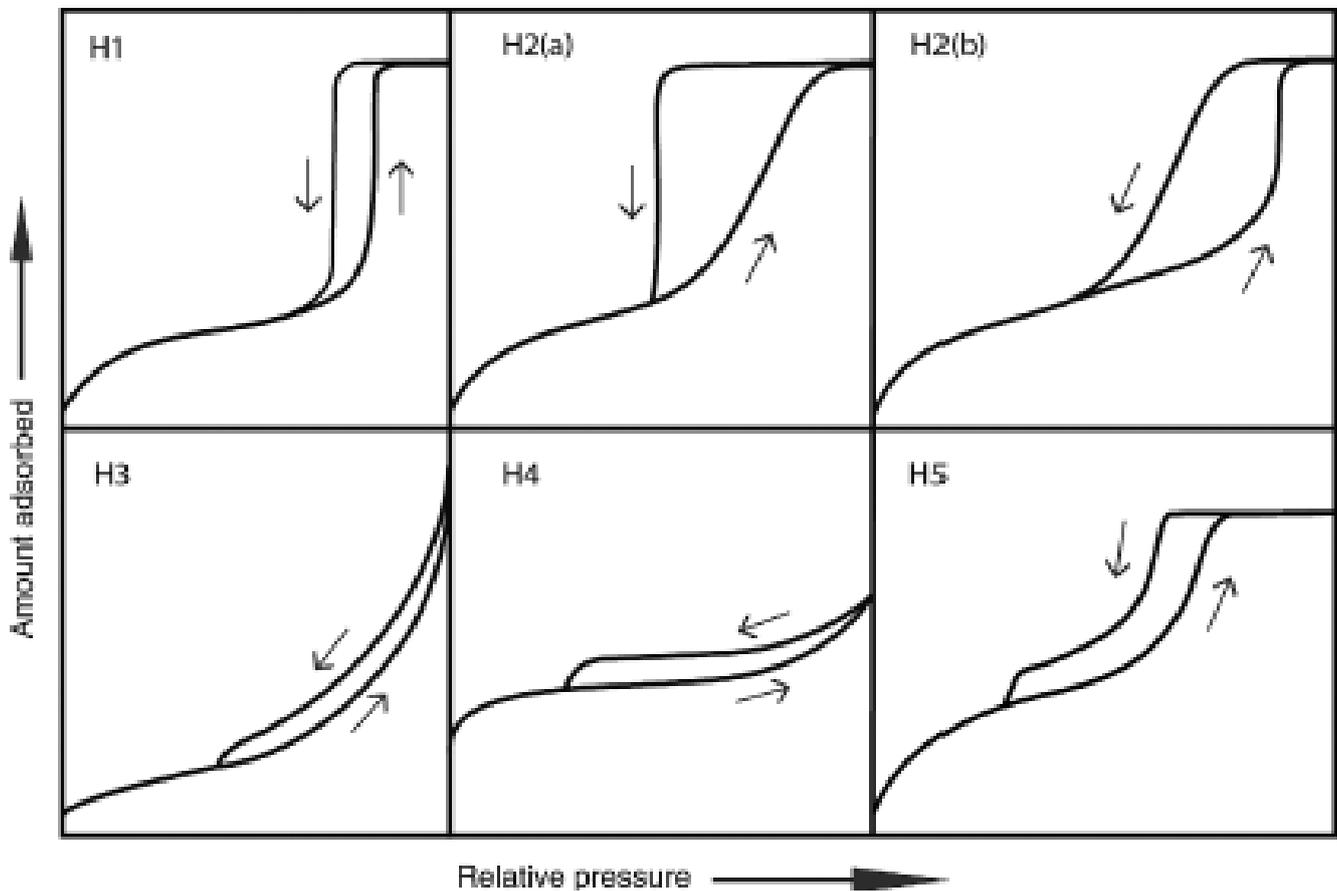


Figure II.6 : Classification IUPAC des boucles d'hystérésis.

II.2. Thermodynamique de micellisation de systèmes tensioactifs purs

II.2.1. Théories sur la formation des micelles

Le processus de micellisation est l'un des caractéristiques les plus importants des surfactants en solution donc il est essentiel de comprendre ces aspects d'équilibre par lesquels les lois de la thermodynamique peuvent être appliquées^{23,24}. Cependant, le traitement théorique des micelles dépend de la micelle qui est soit considérée comme une espèce chimique soit comme une phase distincte. Le modèle d'action de masse utilisé depuis la découverte des micelles suggère que la micelle est un complexe (espèce chimique) réversible de monomères qui s'agrègent, et le processus de la micellisation est traité comme une réaction^{25, 26,27,28,29,30}, alors que le modèle de séparation de phase la considère comme étant une phase organique distincte, dispersée dans l'eau, similaire à une émulsion 'huile dans l'eau'^{31,32,33,34,35}.

Pour appliquer strictement le modèle d'action de masse, il faut connaître chaque constante d'association (du monomère à la micelle), une exigence quasiment impossible à satisfaire expérimentalement.

D'autre part, le modèle de séparation de phases, est basé sur l'hypothèse que l'activité^{24,36,37,38,39,40,41} d'une molécule de tensioactif et / ou de la tension de

²³ K. Shinoda., T. Nomura. 1980. J. Phys. Chem., 84.365

²⁴ K. Motomura., M. Matsukiyo M. and M. Aratono . 1984. J Colloid Polym. Sci., 262. 948.

²⁵ N. M. V. Os., Ms. G. J. Daane., and T. A. B. M. Bolsman. 1987. J. Colloid Interface Sci. 115,402.

²⁶ P. K. Kilpatrick and W. G. Miller. 1984. J. Phys. Chem. 88, 1649.

²⁷ T. Tahara., I. Satake., and R. Matuura. 1969. Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 1201.

²⁸ Y. Chevalier and C. Chachaty. 1984. Colloid Polym. Sci. 262,489.

²⁹ R. Zana. 1980. Colloid Interface Sci. 78, 330.

³⁰ E. J. R. Sudholter and J. B. F. N. Engberts. 1979. J. Phys. Chem. 83, 1854.

³¹ M. Krieg., M.-P. Pileni., A. M. Braun and M. Gratzel. 1981. J. Colloid Interface Sci. 83, 209.

³² Z. Bedo., E. Berecz., and I. Lakatos. 1986. Colloid Polym. Sci. 264, 267.

³³ S. Kucharski and J. Chlebicki. 1974. J. Colloid Interface Sci. 46, 518.

³⁴ T. Kuwamura. 1984. in: *Structure/Performance Relationships in Surfactants* (M. J. Rosen, ed.). ACS Symp. Ser. 253, 27.

³⁵ H. Matsumura., T. Watanabe., K. Furusawa., S. Inokuma, and T. Kuwamura, Bull. 1987. Chem. Soc. Jpn. 60, 2747.

³⁶ J. E. Desnoyers., G. Caron., R. DeLisi., D. Roberts., A. Roux, and G. Perron. 1983. J. Phys. Chem. 87, 1397.

³⁷ Y. Moroi, E. Pramauro, M. Gratzel, E. Pelizzetti, and P. Tundo, J. Colloid Interface Sci. 69,341 (1979).

³⁸ K. W. Hermann., J. G. Brushmiller., and W. L. Courchene. 1966. J. Phys. Chem. 70,2909.

³⁹ J. C. Lang and R. D. Morgan. 1980. J. Chem. Phys. 73, 5849.

surface^{27,42,43,44} d'une solution de tensioactif reste constante au-dessus de la cmc. Dans la réalité, aucune quantité ne reste constante^{22,45,46}, donc ce modèle aussi, n'est pas non plus strictement correct. En tout cas, au cours des dernières décennies, la nature des micelles a permis de clarifier les études sur l'activité des surfactants (ions^{47,48,49,50,51,52} et contre-ions,^{53,35}) en raison du développement de nouvelles techniques électrochimiques.

La variété des théories sur la formation des micelles résulte de la polyvalence des propriétés des micelles, ainsi, une micelle peut avoir un nombre d'agrégation petit et on l'a considéré comme une phase, elle aura toujours des propriétés similaires à celles d'une phase. À la fois chaque micelle contient un nombre considérable de molécules de monomères agrégées, pour être considéré comme une espèce chimique. A cet égard, il est très instructif de considérer la solution micellaire un système du point de vue de la règle de phase. Si la micelle est considérée comme une phase, trois phases (solide hydraté ; solution moléculaire ; solution micellaire) coexistent le long de la courbe de solubilité (figure I.3) et la règle de phase de Gibbs s'écrit :

$$f = C - P + 2$$

(où f , C et P sont les nombres de degrés de liberté, de composante et de phase, respectivement). La règle ne donne qu'un seul degré de liberté, car le nombre de composants est deux (eau étant le solvant + tensioactif). En d'autres termes, selon ce

⁴⁰ M. Hanatani., K. Nishifuji., M. Futani, and T. Tsuchiya. 1984. J. Biochem. 95, 1349.

⁴¹ F. Yu and R. E. McCarty. 1985. Arch. Biochem. Biophys. 61, 238.

⁴² Atlas Chemical Ind. 1963. *The Atlas HLB System : a time-saver guide to emulsifier selection*. Inc. (now I. C. I. America Inc.), Wilmington, Del.

⁴³ J. K. Haken. 1979. Adv. Chromatogr. 17, 163.

⁴⁴ J. T. Davies. 1957. in: Proceedings of 2nd International Congress of Surface Activity, Vol. 1, p. 426, Butterworths, London.

⁴⁵ P. Murkerjee., Y. Moroi., M. Murata, and A. Y. S. Yang. 1984. Hepatology 4, 61S.

⁴⁶ W. Clayton. 1943. *Theory of Emulsions, 4th ed.* McGraw-Hill (Blakiston), p. 127, New York.

⁴⁷ K. W. Hermann., J. G. Brushmiller, and W. L. Courchene. 1966. J. Phys. Chem. 70,2909.

⁴⁸ J. C. Lang and R. D. Morgan. 1980. J. Chem. Phys. 73, 5849.

⁴⁹ M. Hanatani., K. Nishifuji., M. Futani, and T. Tsuchiya. 1984. J. Biochem. 95, 1349.

⁵⁰ F. Yu and R. E. McCarty. 1985. Arch. Biochem. Biophys. 61, 238.

⁵¹ W. C. Griffin. 1954. I. Soc. Cosmet. Chem. 5,249.

⁵² I. J. Lin., J. P. Friend, and Y. Zimmels. 1973. I. Colloid Interface Sci. 45, 378.

⁵³ Y. Moroi., E. Pramauro., M. Gratzel., E. Pelizzetti, and P. Tundo. 1979. J. Colloid Interface Sci. 69,341.

modèle, la solubilité ne peut pas changer avec la température à pression constante car la solubilité est déterminée uniquement par rapport à la pression. En revanche, si le modèle d'action de masse est appliqué à la formation de micelle, le problème de solubilité peut être résolu d'une manière compatible avec la règle de phase³⁶.

II.2.2. Application du modèle d'action de masse

Le modèle d'action de masse prend en compte le taux d'association des contre ions à la micelle⁵⁴. Ce modèle décrit à la fois l'initiation et la fin du processus d'auto assemblage et exprime la concentration totale en tensioactif par mole de monomères et en fonction du nombre d'agrégation, n , soit :



La constante de micellisation K_m est donnée

$$K_m = \frac{[M_n^{-p}]}{[S^+]^n [C^-]^{n-p}} \quad (\text{II. 29})$$

Avec n le nombre d'agrégation. $[S^+]$, $[C^-]$ et $[M]$ sont respectivement la concentration en monomère du surfactant, des contre ions et celle de la micelle, $-p$ est la charge nette.

Ainsi la variation de l'enthalpie libre standard de micellisation ΔG_{mic}^0 découle directement de K_m

$$\Delta G_{mic}^0 = \frac{-RT}{n} \text{Ln}[M_n^{-p}] + RT \text{Ln} [S^+] + RT \left(1 - \frac{p}{n}\right) \text{Ln}[C^-] \quad (\text{II. 30})$$

Si le nombre d'agrégation est de l'ordre de 50 à 100, alors le terme $\frac{\text{Ln}[M_n^{-p}]}{n}$ devient très petit et peut être négligé. A la micellisation et en absence de sel, les deux termes

⁵⁴ S. P. Stodghill., A. E. Smith., J. H. O'Haver. 2004. Langmuir 20(26), 11387.

[S⁺] et [C⁻] peuvent être remplacés par la cmc. La relation fait intervenir le taux d'ionisation de la micelle α avec :

$$\alpha = \frac{p}{n} \quad (\text{Mukerjee})^{55} :$$

$$\Delta G_{\text{mic}}^0 = (2 - \alpha)RT \ln(\text{cmc}) \quad (\text{II. 31})$$

Si pour les tensioactifs ioniques, la concentration en monomère tensioactif est presque égale à la cmc, et n est beaucoup plus grand que 1 pour le processus de micellisation.

On écrit l'équation approximative :

$$\frac{1}{K_m} = 2n(n + m)(\text{cmc})^{(n+m)} \quad (\text{II.32})$$

Dans ce cas la variation d'énergie libre standard molaire des ions de tensioactif qui découle de la constante d'équilibre eq. (II.32) est donné par :

$$\Delta G_m^0 = \left(1 + \frac{m}{n}\right) RT \ln X_{\text{cmc}} + \left(\frac{RT}{n}\right) \ln[2n(n + m)] \quad (\text{II. 33})$$

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 qui est égale à la cmc/55,5.

A partir de ΔG_{mic}^0 et des paramètres déterminés par tensiométrie l'énergie libre standard d'adsorption de Gibbs^{56,57} peut être déterminées par la relation :

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta G_{\text{mic}}^0 - \frac{\pi_{\text{mic}}}{\Gamma} \quad (\text{II. 34})$$

π_{mic} est la pression de surface à la cmc qui est définie par l'équation suivante :

⁵⁵ P. Mukerjee. 1962. J. Phys. Chem. 66(7), 1375-1376

⁵⁶ Z. N. Markina. Et N. Tsikurina. 1965. J. colloid Zh. 27, 242.

⁵⁷ J. L. Katz. 1976. J. colloid Inter. Sci., 56, 179.

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

Les enthalpies standards de micellisation correspondantes ΔH_{mic}° sont données en utilisant le modèle d'action de masse⁵⁸, elles peuvent être déterminées à une température T. Pour un tensioactif ionique la dérivée de l'équation de van't Hoff est donnée comme suite :

$$\Delta H_{mic}^\circ = -T^2 \left[\frac{\frac{\partial \Delta G_{mic}^\circ}{T}}{\partial(T)} \right] \quad (II. 35)$$

En utilisant l'Eq (II. 35) on peut écrire :

$$\Delta H_{mic}^\circ = -(1 + \beta) RT^2 \left[\frac{\partial \ln(cmc)}{\partial(T)} \right] \quad (II.33)$$

Ainsi la variation de la courbe de $\ln(X_{cmc})$ en fonction de la température T est utilisée pour déterminer ΔH_{mic}° . Par conséquent, l'enthalpie de micellisation peut être obtenue si la variation de la cmc en fonction de la température est connue.

$$\partial \ln(cmc) = \frac{-\Delta H_{mic}^\circ}{RT^2} \partial(T) \quad \text{ou} \quad \frac{-\Delta H_{mic}^\circ}{RT^2} \quad \text{est la pente.}$$

Et de la sorte la variation de l'entropie standard d'agrégation ΔS_{mic}° peut être déterminée elle aussi :

$$\Delta G_{mic}^\circ = \Delta H_{mic}^\circ - T\Delta S_{mic}^\circ \quad (II.37)$$

⁵⁸ Y. Moroi. 1992. *Micelles : theoretical and applied aspect*. Springer Science & Business Media.

La capacité thermique de micellisation $\Delta C_{p(mic)}^\circ$ qui est obtenue à partir de la pente de la courbe de ΔH_{mic}° en fonction de la température est noté^{59,60}:

$$\Delta C_{p(mic)}^\circ = \frac{\partial \Delta H_{mic}^\circ}{\partial T} \quad (\text{II.38})$$

II.3. Traitement thermodynamique des systèmes mixtes de tensioactifs par des modèles théoriques

Les caractéristiques surfactives et micellaires des mélanges des systèmes mixtes de tensioactifs sont complètement différentes de ceux des tensioactifs purs⁶¹. Différents modèles théoriques descriptifs ont été proposés pour analyser le comportement de ces systèmes mixtes qui comportent deux tensioactifs différents.

II.3.1. Modèle de Clint (ou modèle de la solution idéale)

Lorsque deux ou plusieurs tensioactifs sont mélangés pour former une micelle mixte, la combinaison peut être idéale ou non. Le modèle de Clint, basé sur le modèle thermodynamique de la pseudo-phase⁶², peut être utilisé pour examiner l'idéalité des micelles mixtes^{63,64}. Ce modèle est une théorie très simple, qui montre que les composants purs sont non-interactifs et leurs cmc individuels sont un signe de leur tendance relative à la micellisation mixte.

Il établit une relation donnée par l'équation (II. 39) entre la cmc du système mixte idéal et les cmc expérimentales des deux surfactants purs (cmc_1 , cmc_2) ainsi que

⁵⁹ O. Owoyomi., J Ige., O.O. Soriyan. 2011. *Thermodynamics of n-alkyltriphenylphosphonium bromides: A conductometric study*, J. Chem. Sci. 25, 1-13.

⁶⁰ K. Vamvaca., I. Jelesarov., D. Hilvert. 2008. *Kinetics and thermodynamics of ligand binding to a molten globular enzyme and its native counterpart*. J. Mol. Biol. 382, 971– 977.

⁶¹ M.A. Rub., F. Khan., D. Kumar., A.M. Asiri.2015. *Study of mixed micelles of promethazine hydrochloride (PMT) and nonionic surfactant (TX-100) mixtures at different temperatures and compositions*. Tenside Surf. Deterg. 52, 236–244.

⁶² K. Shinoda. and E. Hutchinson. 1962. J. phys. Chem., 66.577.

⁶³ J.H. Clint. 1975 J. Chem. Soc., Faraday Trans. 71, 1327.

⁶⁴ M.J Rosen., X.Y. Hua., J. Am. 1982. Oil Chem. Soc. 59, 584.

la fraction molaire X_1 du surfactant 1 dans le mélange. La composition micellaire du surfactant 1 dans la micelle mixte formée (X_1^m) est quand à elle donnée par l'équation (II.40).

$$\frac{1}{cmc} = \frac{X_1}{cmc_1} + \frac{1-X_1}{cmc_2} \quad (\text{II.39})$$

$$X_1^m = \frac{X_1 cmc_2}{cmc_1 + X_1 (cmc_2 - cmc_1)} \quad (\text{II.40})$$

Ce modèle permet d'expliquer les propriétés de certains mélanges de surfactants de natures comparables ; il s'agit généralement de comparer les cmc expérimentales de mélanges de différentes fractions molaires de l'un des surfactants avec les prévisions théoriques. Il permet également de prédire la nature des interactions intra-micellaire à travers la nature de la déviation des résultats expérimentaux par rapport aux résultats théoriques. Si les cmc expérimentales présentent une déviation négative par rapport aux cmc théoriques, alors on conclue à des interactions attractives ; si elles sont positives alors les interactions sont de type répulsif. Ce modèle est surtout utilisé pour juger de la déviation d'un système mixte réel par rapport au comportement de mélange idéal.

- **Propriétés superficielles**

Les propriétés superficielles de mélange idéal comme la fraction du surfactant 1 dans le film adsorbé (X_1^S) et la concentration totale du mélange des deux surfactants (C^S) (à différentes fractions molaires) nécessaire pour obtenir une tension de surface donnée et ceci avant la micellisation, peuvent être déterminées en tenant compte des concentrations de chacun des surfactants purs C_1^S et C_2^S , respectivement. Comme pour le comportement micellaire, il s'agit de comparer les valeurs expérimentales de C^S du

mélange, pour différentes fractions molaires, à celles calculées théoriquement selon Clint :

$$\frac{1}{C^S} = \frac{X_1}{C_1^S} + \frac{1-X_1}{C_2^S} \quad (\text{II.41})$$

$$X_1^S = \frac{X_1 C_2^S}{C_1^S + X_1(C_2^S - C_1^S)} \quad (\text{II.42})$$

II.3.2. Modèle de Rubingh

Le modèle de Clint ne prend pas en compte l'interaction entre les constituants de solution des micelles mixtes et il suppose que les solutions n'interagissent pas entre elles. **Rubingh** et **Holland**^{65,66,67} prennent en compte les interactions et utilise la théorie de la solution régulière pour étudier le comportement d'agrégation des composants pour un système mixte non idéal. Ils ont proposé un modèle descriptif de ce qui se passe au sein et à la surface des solutions. Le modèle de Rubingh a été utilisé pour évaluer la composition micellaire (X) d'un surfactant à l'état mixte.

Ce traitement décrit la non idéalité des systèmes mixtes à partir des données expérimentales en déterminant la composition des micelles mixtes et le paramètre d'interaction β^m entre les molécules des deux surfactants dans la micelle mixte.

La cmc du mélange est exprimée en introduisant les coefficients d'activité des deux surfactants dans l'équation (II.39) de Clint:

$$\frac{1}{\text{cmc}} = \frac{X_1}{f_1^m \text{cmc}_1} + \frac{1-X_1}{f_2^m \text{cmc}_2} \quad (\text{II.43})$$

⁶⁵ D.N. Rubingh and P.M. Holland. 1983. J. Phys. Chem. 87, 1984.

⁶⁶ P. M. Holland. 1986. Adv. J. Colloid inter. Sci. 26, 111

⁶⁷ P. M. Holland and D. N Rubingh. 1992. *Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series, Washington D. C.

Ces coefficients d'activité sont donnés par les équations suivantes :

$$\ln f_1^m = \beta^m (1 - X_1^m)^2 \quad (\text{II.44})$$

$$\ln f_2^m = \beta^m (X_1^m)^2 \quad (\text{II.45})$$

X_1^m est liée directement à cmc_1 et cmc_2 par l'équation suivante par analogie avec celle d'un mélange idéal pour lequel $f_1^m = f_2^m = 1$:

$$X_1^m = \frac{X_1 f_2^m cmc_2}{X_1 f_2^m cmc_2 + X_2 f_1^m cmc_1} \quad (\text{II.46})$$

et donc l'équation (II.45) peut être réécrite de la manière suivante :

$$\frac{1}{cmc} = \frac{X_1}{f_1^m cmc_1 X_1^m} = \frac{1 - X_1}{f_2^m cmc_2 (1 - X_1^m)} \quad (\text{II.47})$$

d'où :

$$f_1^m = \frac{X_1 cmc}{cmc_1 X_1^m} \quad (\text{II.48})$$

Ainsi β^m peut être déduit de l'équation (II.46) :

$$\beta^m = \frac{\ln \left[\frac{X_1 cmc}{cmc_1 X_1^m} \right]}{(1 - X_1^m)^2} \quad (\text{II.49})$$

De la même manière, l'équation (II.46) permet le calcul du paramètre β^m :

$$\beta^m = \frac{\ln \left[\frac{X_2 \text{ cmc}}{\text{cmc}_2 X_2^m} \right]}{(1 - X_2^m)^2} \quad (\text{II.50})$$

Enfin les équations (II.49) et (II.50) sont combinées pour donner une équation transcendante qui peut être résolue de manière itérative pour la détermination de X_1^m :

$$\frac{\left(\frac{X_1^m}{1 - X_1^m} \right)^2 \ln \left(\frac{X_1 \text{ cmc}}{X_1^m \text{ cmc}_1} \right)}{\ln \left(\frac{(1 - X_1) \text{ cmc}}{(1 - X_1^m) \text{ cmc}_2} \right)} = 1 \quad (\text{II.51})$$

Les interactions intra-micellaires spécifiques dans les mélanges d'agents tensioactifs sont étudiées à travers la cmc à partir de laquelle leur effet sur la formation des micelles mixtes peut être mesuré. Ainsi, la résolution de l'équation (II.51) permet de déterminer la composition des micelles mixtes formées. Par ailleurs le paramètre d'interaction calculé représente une indication importante de la nature des interactions intra-micellaires : s'il est négatif, les interactions prépondérantes sont de type attractif et susceptible d'induire les effets de synergie ; s'il est positif, elles sont répulsives ; tandis que si ce paramètre est nul, le mélange se comporte comme un surfactant unique du fait que les interactions sont négligeables entre les molécules des deux surfactants. Ce paramètre supposé indépendant de la température⁶⁸ traduit la nature et la puissance de l'interaction au sein d'une solution micellaire. Il représente ainsi la différence entre les changements thermodynamiques d'un mélange idéal et ceux d'un mélange réel, il est lié directement à l'excès de la variation de l'enthalpie de l'auto-association moléculaire par l'équation suivante⁶⁹:

⁶⁸ K. Shivaji Sharma., P.A. Hassan., A.K. Rakshit. 2006. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 289,17.

⁶⁹ K. H Kang., K.H. Lin. and N. H Jeong. 2001. Bulls. Koream chem. soc. 22, 9, 1014.

$$\frac{\Delta G_{\text{mic}}^E}{RT} = X_1^m (1 - X_1^m) \beta^m \quad (\text{II.52})$$

qui est équivalente à

$$\beta^m RT = N (H_{11} + H_{22} - 2 H_{12}) \quad (\text{II.53})$$

Le terme $\beta^m RT$ représente la différence d'énergies d'interaction des systèmes micellaires purs et du mélange. H_{11} et H_{22} sont les enthalpies d'interaction de l'auto-association c-à-d les énergies d'interaction dans les micelles des surfactants 1 et 2, respectivement. H_{12} est l'enthalpie d'interaction entre les surfactants 1 et 2 dans la micelle mixte et N est le nombre d'Avogadro. Cette approche suppose que la valeur de la variation d'entropie est nulle dans le modèle de la solution régulière.

Dans ce traitement, l'excès d'énergie libre à la micellisation du système mixte est lié directement aux coefficients d'activités f_1^m et f_2^m :

$$\frac{\Delta G_{\text{mic}}^E}{RT} = X_1^m \ln f_1^m + (1 - X_1^m) \ln f_2^m \quad (\text{II.54})$$

- **Propriétés superficielles**

Les propriétés superficielles comme la fraction du surfactant 1 du film adsorbée X_1^S , le paramètre d'interaction superficiel β^S et l'excès d'énergie libre d'adsorption pour une valeur donnée de la tension superficielle peuvent être déterminées en introduisant les concentrations C_1^S , C_2^S et C^S définies précédemment. L'excès d'énergie libre d'adsorption pour une valeur donnée de la tension superficielle est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G_{\text{ads}}^E}{RT} = X_1^S (1 - X_1^S) \beta^S \quad (\text{II.55})$$

$$= X_1^S \ln f_1^S + (1 - X_1^S) \ln f_2^S$$

avec

$$f_1^S = C^S X_1 / C_1^S X_1^S$$

Par analogie avec les propriétés micellaires décrites précédemment, on peut établir les équations donnant β^S et X_1^S :

$$\beta^S = \frac{\ln \left[\frac{X_1 C^S}{C_1^S X_1^S} \right]}{(1 - X_1^S)^2} \quad (\text{II.56})$$

$$\frac{\left(\frac{X_1^S}{1 - X_1^S} \right)^2 \ln \left(\frac{X_1 C^S}{X_1^m C_1^S} \right)}{\ln \left(\frac{(1 - X_1) C^S}{(1 - X_1^S) C_2^S} \right)} = 1 \quad (\text{II.57})$$

II.4. Synergie des mélanges de tensioactifs

Les effets synergiques peuvent être observés à l'aide des modèles théoriques. L'effet synergique est très important dans l'amélioration des performances des propriétés tensioactives, telles que le moussage, le nettoyage, formulation, mouillage, encapsulation, etc.^{70,80,78}.

L'interaction entre les tensioactifs peut être mesurée par le paramètre β^m . Les valeurs de β^m donnent une perspective sur la force et la nature de l'interaction entre les deux tensioactifs en micelle mixte et l'écart par rapport à l'idéalité⁷¹. Les valeurs de β^m peuvent être négative, positives ou nulles, faire preuve de synergie (en raison de l'interaction), antagonisme ou synergie négative (due à l'interaction de répulsion) et comportement idéal au mélange (pas d'interaction entre les composants), Plus ce

⁷⁰ M. J. Rosen., Joy T. Kunjappu. 2012. *surfactants and interfacial Phenomena, fourth ed.* John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. chapter 11.

⁷¹D. N. Rubingh. 1979. in: K.L. Mittal (Ed.), *Solution chemistry of surfactants*, New York, Plenum.

paramètre est négatif, plus l'interaction entre les deux tensioactifs est importante. L'évaluation des paramètres d'interaction pour la formation de micelles mixtes (β^m) est basée sur des équations dérivées de la thermodynamique des systèmes (Rubingh 1979) théorie des solutions régulières. Le paramètre d'interaction moléculaire β^S pour la formation de monocouche à l'interface eau/air est calculé de la même façon (Rosen and Hua 1982). Les valeurs des paramètres β^m sont généralement dominées par les forces électrostatiques qui peuvent exister entre les groupes hydrophiles des tensioactifs. Beaucoup d'études concernant la synergie des systèmes tensioactifs mixtes ont été effectuées^{72,73,74}. Nous présentons dans la suite les différents types de synergie existants pour un mélange mixte de tensioactifs ainsi que quelques exemples.

- **Synergie dans la formation des micelles mixtes**

La synergie dans la formation de micelles mixtes a lieu lorsque la cmc du mélange est inférieure à la cmc des tensioactifs individuels. Pour un mélange contenant deux tensioactifs, la synergie s'exerce lorsque les deux tensioactifs s'attirent dans la micelle mixte, soit :

(a) $\beta^M < 0$

(b) $|\beta^m| > |\ln(\text{cmc}_1/\text{cmc}_2)|$

⁷² A.M. Rub. 2019. *Aggregation and interfacial phenomenon of amphiphilic drug under the influence of pharmaceutical excipients (green/ biocompatible gemini surfactant)*. PLoS ONE 14(2): e0211077. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0211077>

⁷³ Saikat. Das et al. 2018. *Tuning the position of head groups by surfactant design in mixed micelles of cationic and carbohydrate surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science. 512, 428–438 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.066>

⁷⁴ N. Azum., A. Alamry., S. Bahadar Khan. 2016. *Synergistic Interaction between Anionic and Nonionic Surfactant: Application of the Mixed Micelles Templates for the Synthesis of Silver Nanoparticles*. Int. J. Electrochem. Sci. 11, 1852 – 1867.

- **Synergie de l'efficacité de la réduction de la tension de surface**

Une synergie de l'efficacité de la réduction de la tension de surface existe lorsqu'une tension de surface donnée est obtenue avec une concentration en tensioactif totale inférieure à celle requise avec un seul tensioactif présent dans le mélange. Les conditions requises sont :

- (a) β^S doit être négatif
- (b) $|\beta^S| > |\ln(C_1^S/C_2^S)|$

- **Synergie avec une tension de surface de mélange de tensioactifs plus faible que celle obtenue pour les tensioactifs individuels mais avec la même cmc**

La condition requise est que l'attraction entre les deux tensioactifs doit être plus grande à la surface de la monocouche mixte que dans les micelles mixtes dans la solution, soit :

- (a) $\beta^S - \beta^M < 0$
- (b) $|\beta^S - \beta^m| > |\ln(C_1^S cmc_1 / C_2^S cmc_2)|$

- T.Oida et al.⁷⁵ ont proposé une grandeur thermodynamique qui permet d'évaluer la synergie d'un système mixte, son expression est connue sous la forme suivante :

$$G_{\text{syn}} = \gamma_{\text{mic}} N a_0 \quad (\text{II.58})$$

⁷⁵ T.OIDA, et al. 2003. *Adsorption and Micelle Formation of Mixed Surfactant Systems in Water. III. A Comparison between Cationic Gemini / Cationic and Cationic Gemini / Nonionic Combinations*. J. Oleo. Sci., 52, 509.

II.5. Effet de compensation

Une variété de processus en solution aqueuse, tels que l'oxydoréduction, l'hydrolyse, le déploiement des protéines, etc., présentent une relation linéaire entre la variation d'entropie et d'enthalpie^{76,77,78,79}. Ce phénomène est connu sous le nom de compensation enthalpie-entropie. Les processus de micellisation des surfactants ont également montrés un tel phénomène de compensation^{80,81,82,83,84}. Le processus de compensation enthalpie-entropie manifeste thermodynamiquement la structuration/déstructuration de l'eau dû à la présence du surfactant et de son agrégation et de l'effet hydrophobe engendré par l'interaction entre la queue hydrocarbure du tensioactif et l'eau qui joue un rôle important dans la formation des micelles⁸⁵. Selon Lumry et Rajender⁸⁶ pour un phénomène de compensation, le processus de la micellisation peut être décrit en deux parties: (a) la partie «désolvation», c'est-à-dire la déshydratation des queues d'hydrocarbure des molécules de surfactant, et (b) la Partie «chimique», c'est-à-dire l'agrégation des queues d'hydrocarbures des molécules de surfactant pour former une micelle. En général, le phénomène de compensation entre le changement d'enthalpie ΔH_m° et le changement d'entropie ΔS_m° dans les différents processus peut être décrit sous la forme :

$$\Delta H_m^\circ = \Delta G_m^{\circ,*} + T_C \Delta S_m^\circ \quad (\text{II. 59})$$

⁷⁶ Yu.B. Ivanova., S.G. Pukhovskaya., N.Zh. Mamardashvili., O.I. Koifman., M.M. Kruk. 2019. *Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism*, J. Mol. Liq. 275, 491–498, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.107>

⁷⁷ L. P. Hammett. 1970. *Physical Organic Chemistry: Reaction Rates Equilibrium, and Mechanism*, 2nd ed. McGraw-Hill: New York.

⁷⁸ R. Lumry., R. B. Gregory. 1986. In *The Fluctuating Enzyme; Welch, G. R., Ed.* Wiley. New York, p 1 190.

⁷⁹ R. Lumry. 1995. In *Methods in Enzymology; Ackers, Eds.*; Academic: New York. 259, 628-720.

⁸⁰ C. Jolicoeur., P. R. Philip. 1974. *Can. J. Chem.* 52, 1834.

⁸¹ Zs. Bedo., E., Berecz., I. Lakatos. 1992. *Colloid Polym. Sci.* 270,799.

⁸² H. N Singh., S. M. Saleem., R. P. Singh., K. S. Birdi. 1980. *J. Phys. Chem.* 84, 2191.

⁸³ A. Goto., M. Takemoto., F. Endo. 1985. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 247.

⁸⁴ D. Lee. 1995. *J. Colloid Polym. Sci.* 273, 539.

⁸⁵ C. Tanford. 1980. *The Hydrophobic Effect*, 2nd ed. John-Wiley: New York.

⁸⁶ R. Lumry., S. Rajende. 1970. *Biopolymers.* 9, 1125.

En traçant $\Delta H_m^\circ = f(\Delta S_m^\circ)$, la pente T_c , dite température de compensation, peut être interprétée comme une caractéristique des interactions soluté-soluté et soluté-solvant, c'est-à-dire la mesure de la partie «désolvatation» du processus de micellisation, l'ordonnée à l'origine $\Delta G_m^{\circ,*}$ caractérise l'interaction soluté-soluté, qui est considérée comme un indice de la partie «chimique» du processus de micellisation.

Conformément à l'équation de la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG qui est proportionnelle à ΔS , l'enthalpie et l'entropie se compensent en raison de leurs signes algébriques opposés dans cette équation. Il a été rapporté que le T_c est compris dans une gamme relativement étroite, d'environ 250 à 315 K, pour tous processus impliquant une solution aqueuse de petites molécules et les processus physiologiques⁸⁷.

K. K. Sharker⁸⁸ dans ses travaux de thèse qui s'intitule « Counter-Ion Effects on the Krafft Temperature and Micelle Formation of Ionic Surfactants in Aqueous Solution » a étudié le phénomène de compensation enthalpie – entropie du tensioactif anionique le SDS en solution aqueuse à la micellisation et à l'interface (absorption). D'après les résultats voir figure II.7, Sharker a conclu que les termes enthalpie et entropie se compensent à la fois pour la micellisation et l'adsorption à l'interface air-eau et la relation linéaire indique le même mécanisme pour les deux processus. La température de compensation T_c est comprise entre 300,5 et 300,7 K pour le SDS.

⁸⁷R. Lumry., S. Rajender. 1970. *Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: a ubiquitous property of water*. Biopolymers. 9, 1125–1227

⁸⁸K. K. Sharker. 2016. Bangladesh University of Engineering and Technology Dhaka-1000, Bangladesh.

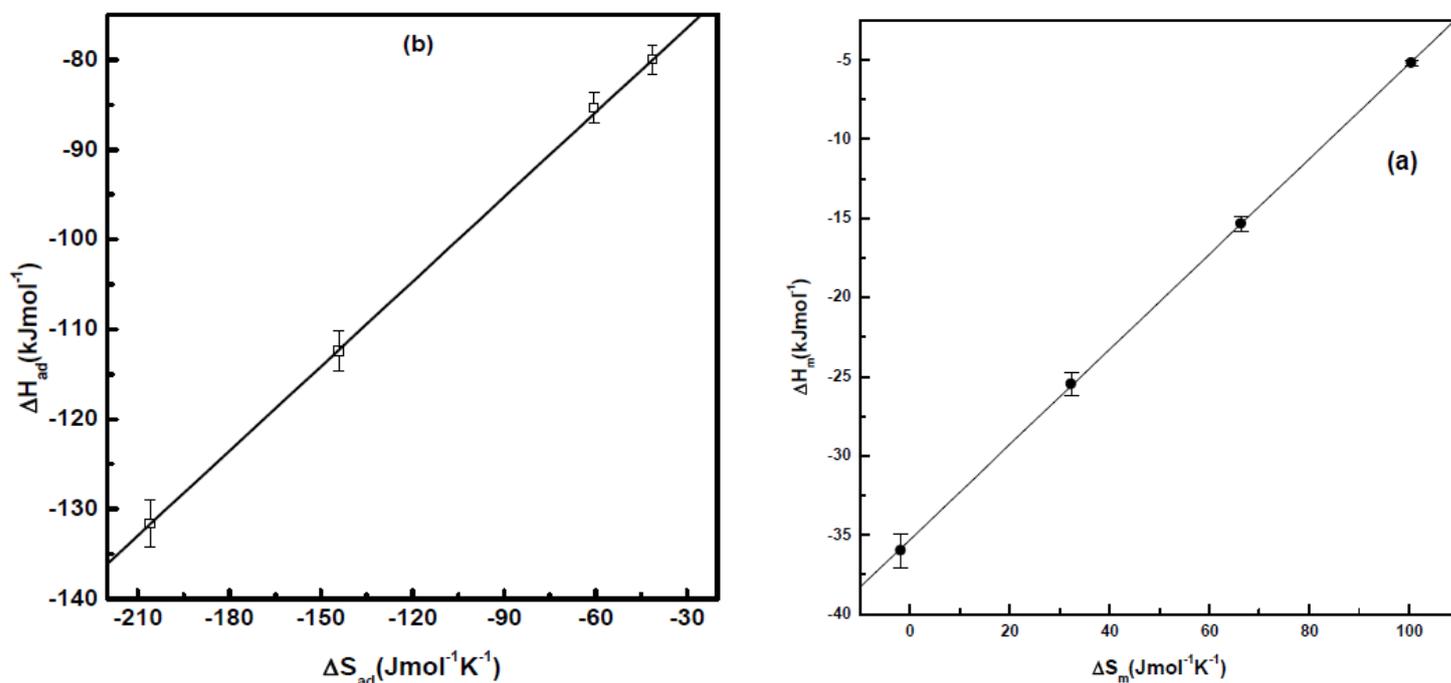


Figure II.7 : Courbes de compensation Enthalpy-Entropy (a) micellisation (b) absorption à l'interface du SDS en solution aqueuse

Lorsque l'entropie du système augmente l'énergie libre diminue, l'enthalpie par contre contribue davantage à maintenir le changement négatif d'énergie libre à une valeur presque constante. Un tel comportement a été observé pour une solution aqueuse de tensioactif ionique précédemment^{89,90}. Le gain entropique de la formation de micelles a pour principale origine l'effet hydrophobe qui défavorise l'état monomérique des tensioactifs.

Les valeurs de T_C dans l'étude de Hoque, M. A.⁹¹ se situent entre 282 et 300K, et ils sont presque les mêmes pour les deux systèmes, (CTAB) pur, et le mélange (CFH + CTAB) (figure II.8).

⁸⁹ B. Lindman., B. Brun. 1973. J. Colloid and Interf. Sci. 42, 388.

⁹⁰ Kabir-ud-Din., A. P Koya., Z. A. Khan. 2010. J. Colloid and Interf. Sci. 342, 340.

⁹¹ M. A. Hoque., M. M. Alam., M. R. Molla., S. Rana., M. A. Rub. 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), 159–167. doi:10.1016/j.cjche.2017.06.016

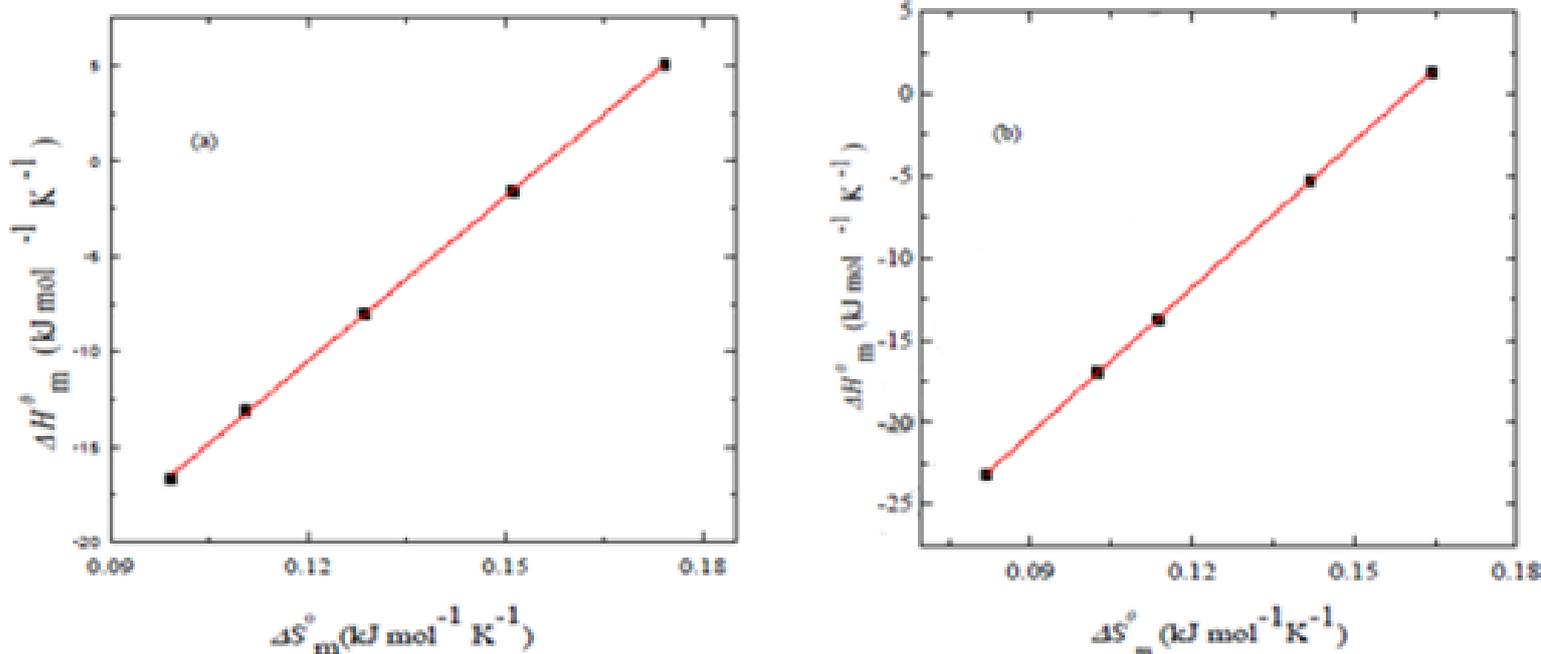


Figure II.8 : Courbes de compensation enthalpie-entropie pour (a) CTAB dans H₂O et (b) (CFH + CTAB) système mixte contenant 1,002 mmol de L⁻¹ CFH en milieu aqueux.

Il a été démontré dans des travaux ultérieurs que les valeurs de T_C se situant dans la plage de température allant de 270 et 300 K sont dues à la contribution du H₂O dans les solutions de protéine⁹². Un tel phénomène de compensation a également été détecté pour l'agrégation de tensioactifs chargés en solution aqueuse⁹³. Le ΔH_m^0 le plus négatif indique que l'agrégation de CTAB a été favorable même à $\Delta S_m^0 = 0$. Ainsi les valeurs négatives de ΔH_m^0 révèlent l'amélioration de la stabilité de la formation de micelles.

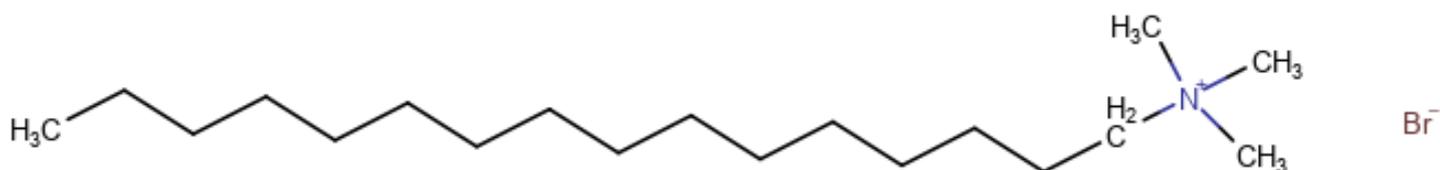
⁹² R. Lumry, S. Rajender. 1970. *Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: A ubiquitous property of water*, Biopolymers. 9, 1125-1127.

⁹³ G. Sugihara., M. Hisatomi. 1999. *Enthalpy-entropy compensation phenomenon observed for different surfactants in aqueous solution*, J. Colloid Interface Sci. 219 (1999) 31-36.

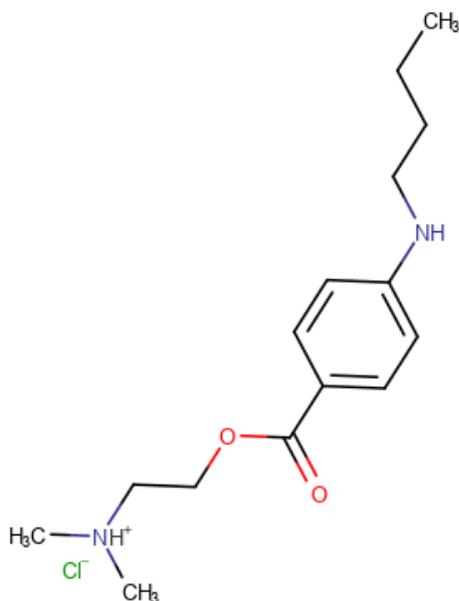
Chapitre III : Résultats expérimentaux des systèmes purs

A. Produits et Matériels

La TC-HCl et le CTAB ont été fournis par la société Sigma avec une pureté de plus de 99 % en masse et ont été utilisés sans autre purification. L'eau distillée utilisée dans la préparation des échantillons est une eau déminéralisée et dé-ionisée, de conductivité égale à $3,21 \mu\text{S/cm}$ et de tension superficielle de 72 mN/m à 15°C .



CTAB, C₁₉H₄₂BrN Cetyltrimethyl ammonium bromide; hexadecyltrimethyl ammonium bromide



TC-HCL, C₁₅H₂₄N₂O₂·HCl, Tetracaine Hydrochloride 4 (Butylamino)benzoic Acid 2 (Dimethylamino) ethyl Ester Hydrochloride

- **Tensiométrie**

La tension superficielle (γ) a été mesurée au moyen d'un tensiomètre de type Du Nouiy (Lauda scientifique TC1) visible sur la figure III. a. Il est constitué d'un anneau en platine suspendu par un fil, 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.

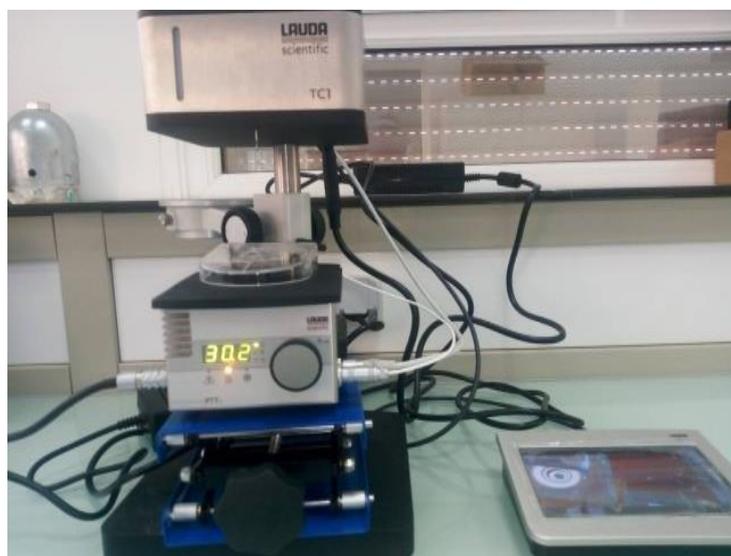


Figure III.a: Tensiomètre (Lauda scientifique TC1)

- **Conductimétrie**

Les mesures de conductivité (κ) ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre de type (**Titralab AT 1000 series**) avec une cellule de mesure à 4 pôles. L'appareil fonctionne en toute fiabilité dans une large plage de conductivité allant de 1,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 1000 mS/cm avec une précision de 0,01 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Figure III.b: Conductimètre (Titralab AT 1000 series)

Les différentes mesures effectuées en fonction de la concentration ont été réalisées sur des solutions obtenues à partir de dilutions successives ou croisées des solutions mères. En tensiométrie et en conductimétrie, les dilutions ont été effectuées directement dans la cellule de mesure. Pour assurer la reproductibilité des mesures, chaque solution a été préparée au départ à température ambiante et mise dans un bain à ultrason pour une dissolution complète. Ensuite, la solution est refroidie jusqu'à la recristallisation complète ($\sim 2^{\circ}\text{C}$) avec un pas de $1^{\circ}/10$ mn. Une fois le système en équilibre, la solution est chauffée de nouveau de la même manière jusqu'à la température choisie pour l'expérience.

Pour la détermination du point de Krafft (T_k) et du point de fusion (T_f) du dernier cristal hydraté, 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 (solution passant d'un état trouble ou précipité vers une solution transparente).

Pour les mesures de la cmc, la variation de la conductivité en fonction de la concentration est suivie à différentes températures.

B. Résultats et discussion**III. Systèmes purs CTAB et TC-HCl****III.1. Effet de concentration****a- Etude par Tensiométrie**

La figure III.1 montre les variations de γ en fonction de la concentration en CTAB pour différentes températures ($T=25^\circ$, 30 et 35°C). Sur les trois courbes, nous observons qu'avec l'augmentation de la concentration en tensioactif (C) une diminution linéaire et progressive de la tension superficielle (γ) se produit. Ceci correspond au phénomène d'adsorption des molécules surfactives à l'interface eau-air. A partir d'une certaine concentration ($C=\text{cmc}$), la tension superficielle atteint un plateau ($\gamma = \gamma_{\min}$) en raison de la saturation de l'interface par les molécules adsorbées et le début de la micellisation. Cette concentration est déterminée par régression linéaire de chaque partie de la courbe des domaines pré-micellaire ($C<\text{cmc}$) et micellaire ($C>\text{cmc}$) et correspond au point d'intersection des deux droites d'ajustement obtenues. Il est à noter que les variations de la tension superficielle sur les courbes de la figure III.1. ne présentent aucun minimum au voisinage de la cmc confirmant ainsi la pureté du tensioactif utilisé¹.

¹F. Williams., N.T. Woodberry, J.K. Dixon. 1957. *Purification and surface tension properties of alkyl sodium sulfosuccinates*. J Colloid Sci. 12:452–459.

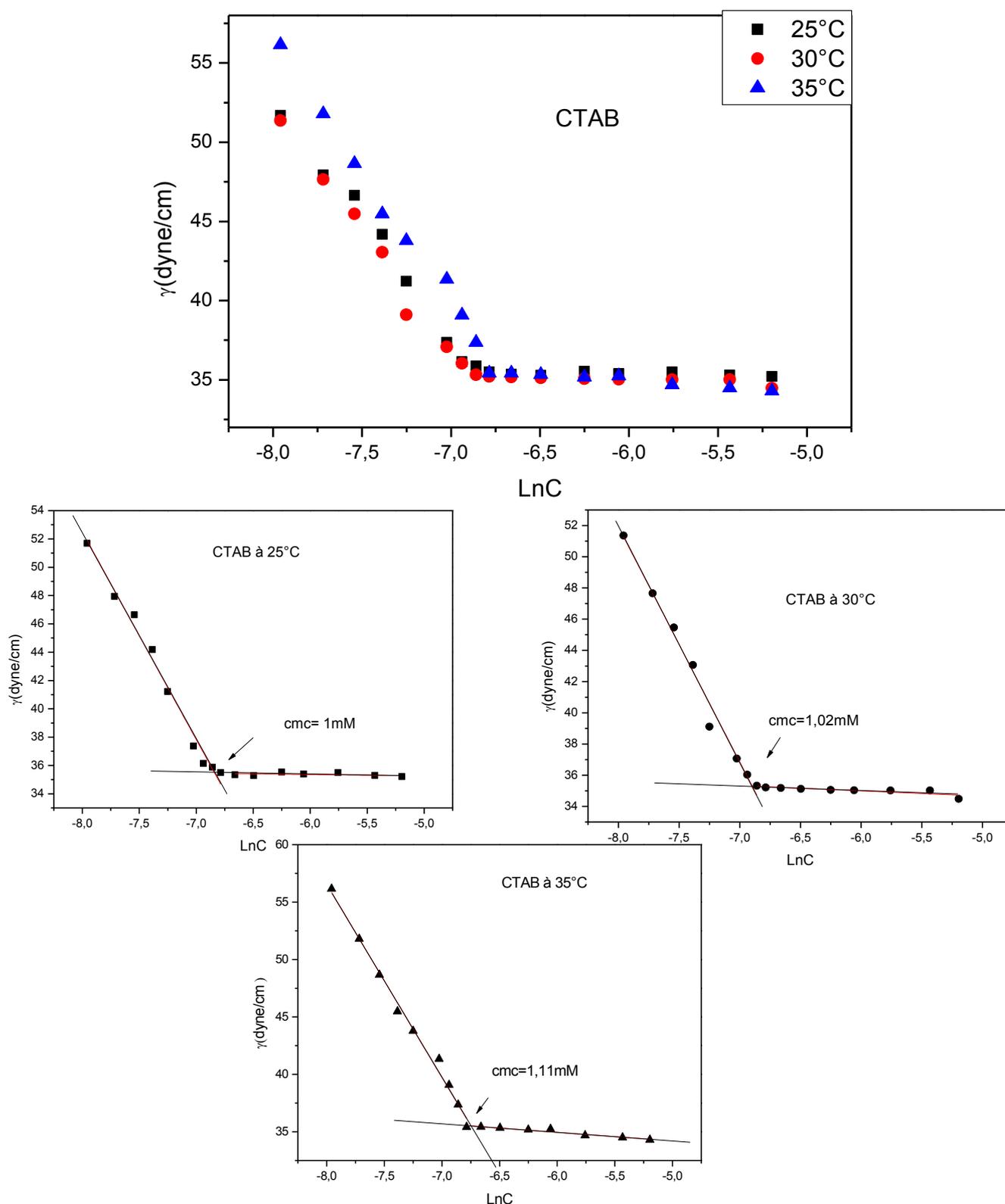


Figure III.1. : Variation de la tension surface (γ) du CTAB en fonction de la concentration, à T=25, 30 et 35°C.

La figure III.2. représente la variation de la tension de surface (γ) du TC-HCl en fonction de la concentration à $T=25^\circ\text{C}$. Là aussi, une diminution de la tension superficielle est relevée quand la concentration augmente jusqu'à une certaine valeur correspondant à la cmc. Au-delà de cette dernière un plateau est obtenu. De même que pour le CTAB, nous pouvons observer que la courbe de variation de γ du TC-HCl ne présente pas de minimum et que le γ_{\min} du CTAB est plus faible que celui du TC-HCl.

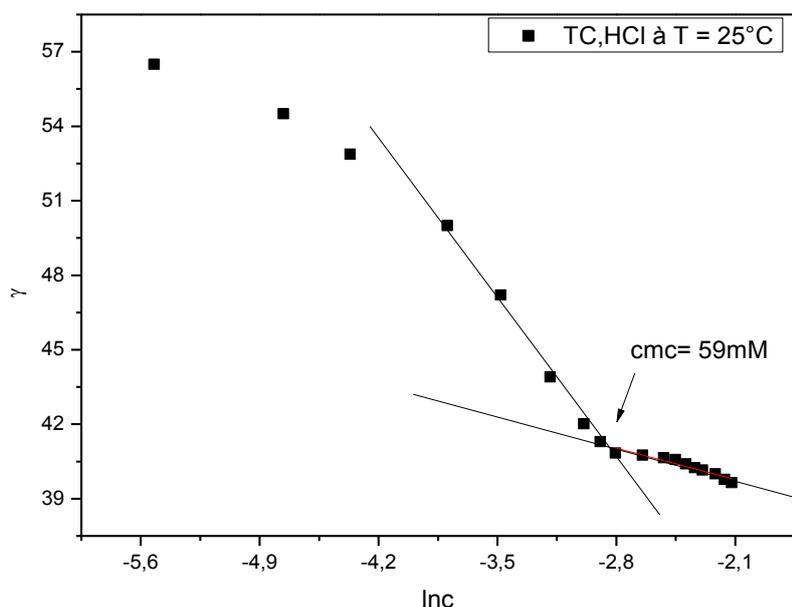
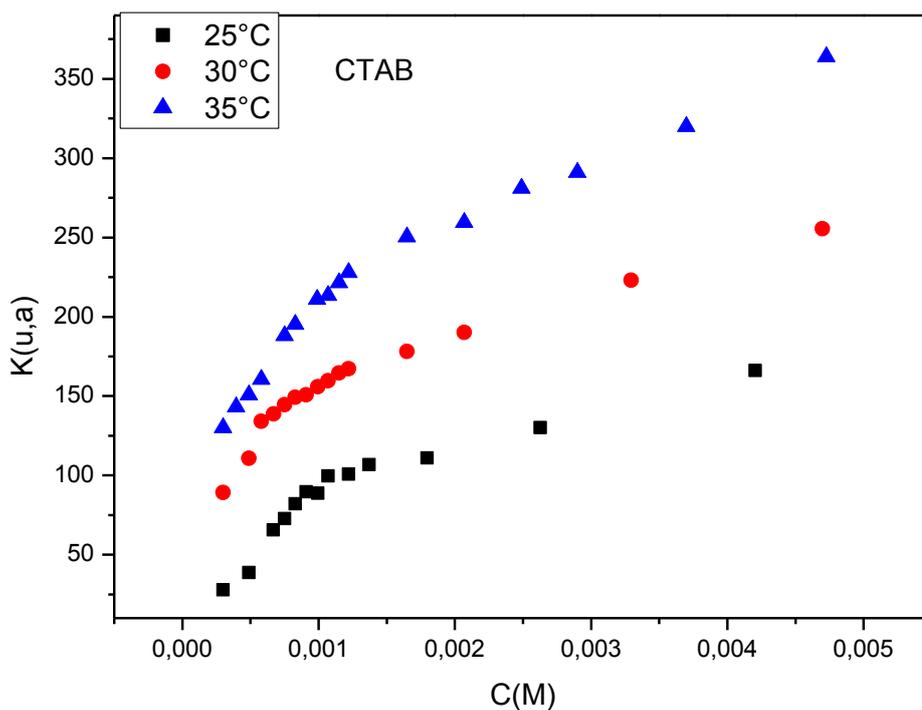


Figure III.2 : Variation de la tension surface (γ) du TC-HCl en fonction de la concentration à $T=25^\circ\text{C}$.

b- Etude par conductimétrie

Les courbes de conductivité spécifique, K , des solutions de CTAB et TC-HCl ont été obtenues pour une série de températures dans les régions pré et post-micellaires, et sont rapportés sur les Figure III.3 et III.4. Pour chacune des températures, 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. Le point de rupture de la conductivité dans la courbe est la preuve de la formation de micelles (début de la micellisation). Afin d'expliquer la diminution de la

penne au-delà du point de rupture, il faut savoir que dans la partie pré-micellaire tous les monomères tensioactifs et leurs contre-ions sont libres et contribuent tous à la conductivité alors que dans le domaine post micellaire une fraction des contre-ions est confinée à la surface micellaire ce qui engendre relativement une perte effective de charges ioniques. La détermination des pentes S_1 et S_2 de la variation de la conductivité dans les domaines pré et post micellaire se fait grâce à des ajustements linéaires des variations de la conductivité dans les domaines correspondants et mènent à l'estimation du degré de dissociation (α) (ionisation) des contre-ions envers la micelle. Les valeurs des cmc du CTAB de la TC-HCl et des degrés de dissociation (α) à différentes températures sont données dans le tableau III.1.



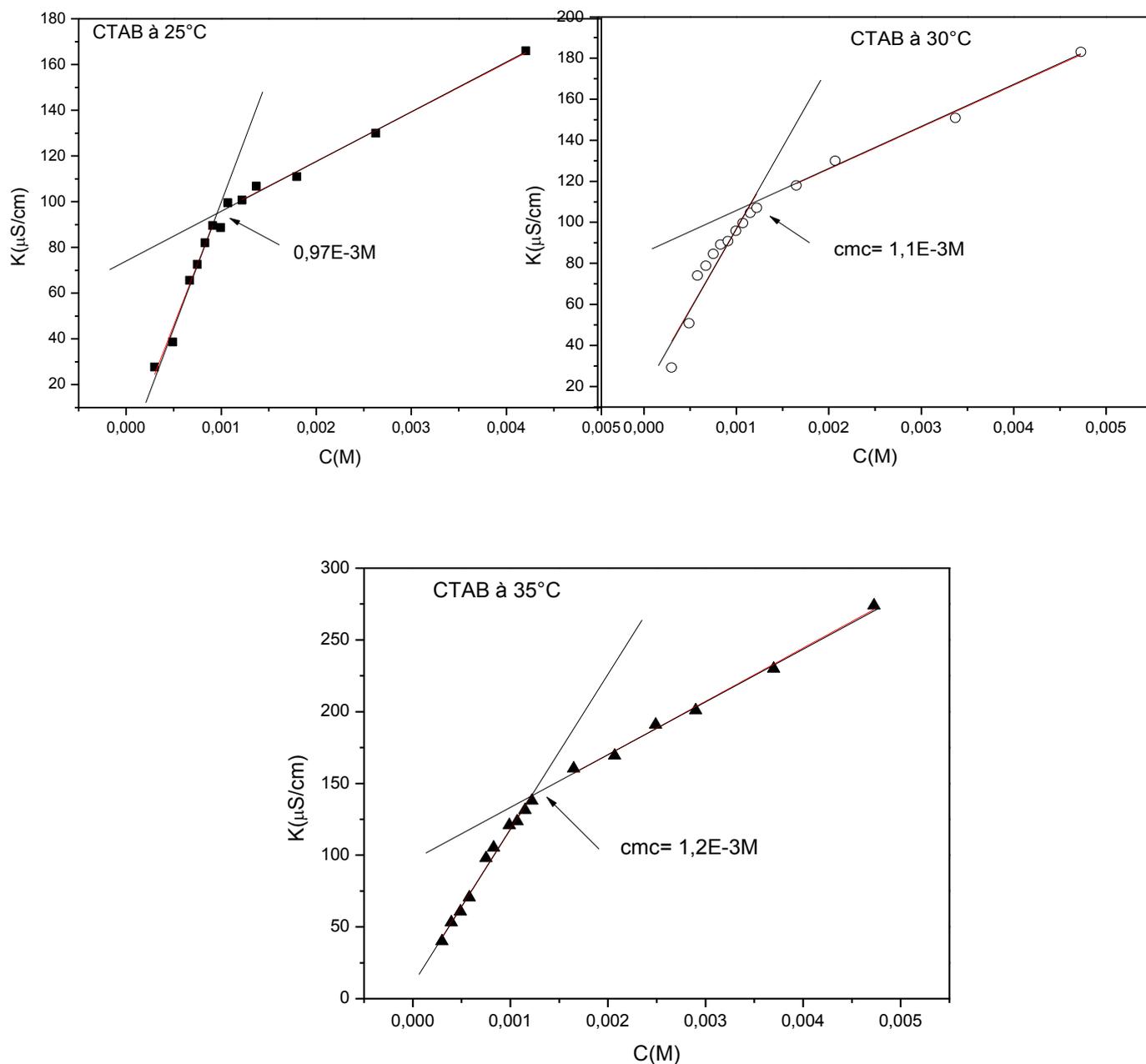
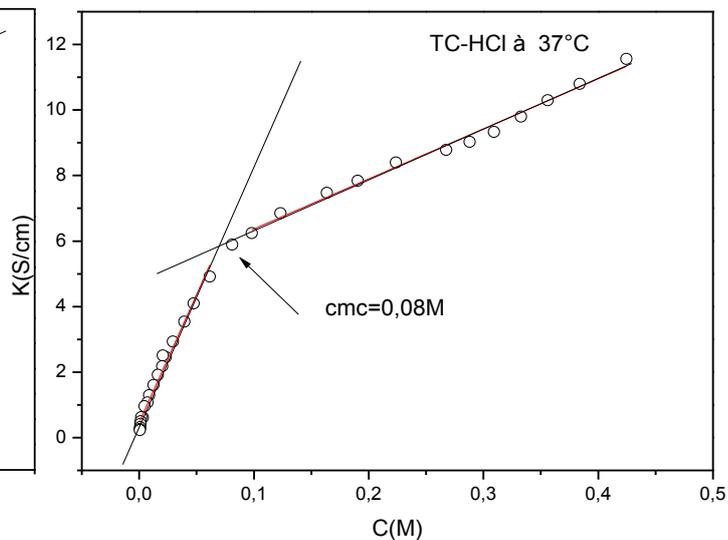
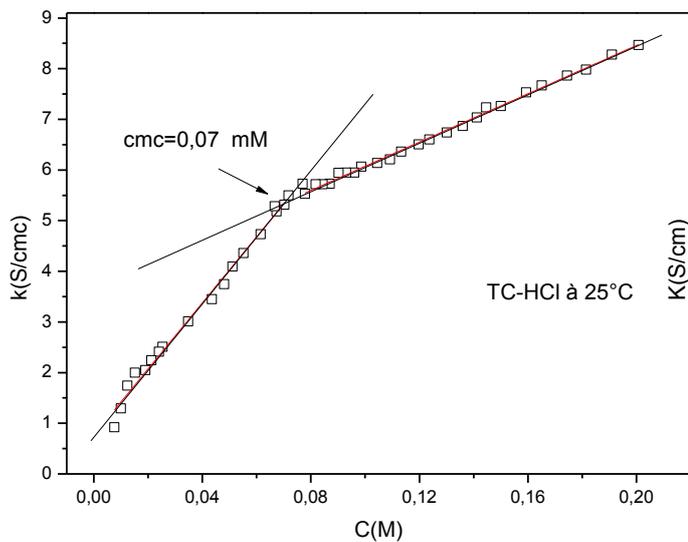
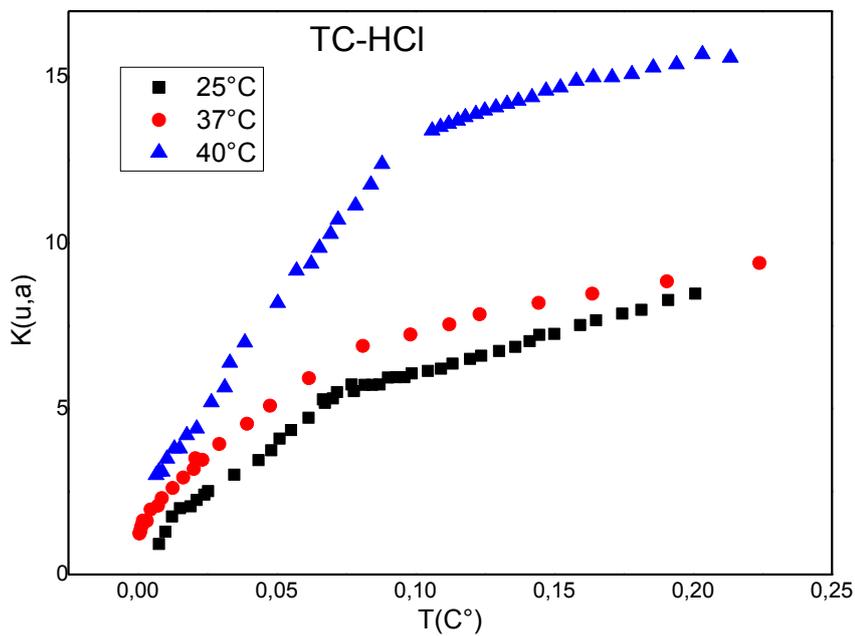


Figure III.3. : Variation de la conductivité de CTAB en fonction de la concentration à $T=25, 30$ et 35°C .



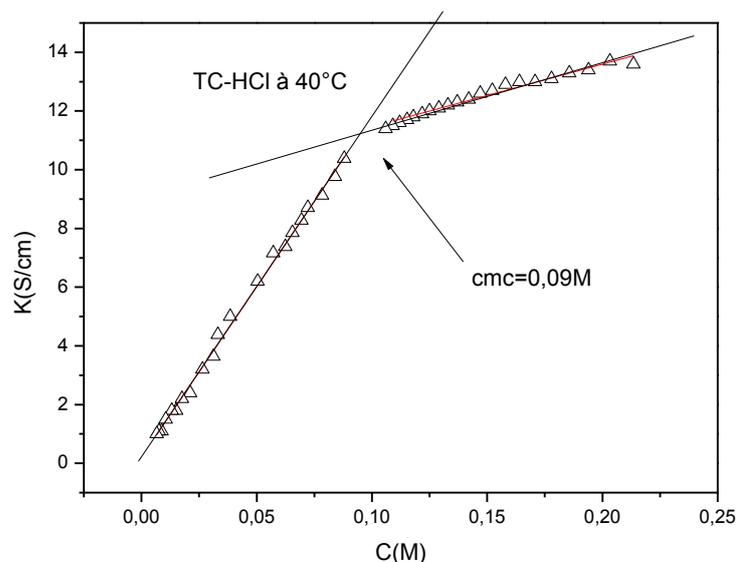


Figure III.4: Variation de la conductivité de TC,HCl en fonction de la concentration à $T=25,37$ et 40°C

Tableau III.1 : cmc et α du CTAB et TC-HCl à différentes températures.

		CTAB			TC-HCl			
		T($^{\circ}\text{C}$)	25	30	35	25	37	40
Conductimétrie	cmc (mM)		0.97	1.1	1.2	70	80	94
	α		0.20	0.24	0.35	0.36	0.20	0.18
Tensiométrie	cmc (mM)		1.02	1.04	1.10	59	/	/
	valeurs de la littérature		(voir tableau III.2)			$120^2, 99.8^3$ $60^4, 69^5$		

Le tableau III.2 regroupe les valeurs des cmc recueillit dans la littérature, du tensioactif le *Cetyltrimethylammonium Bromide* 'CTAB' en solution aqueuse, à différentes températures.

² A. SrIIIastava., J. Dey., K. Ismail. 2015. *Interaction of tetracaine hydrochloride with sodium deoxycholate in aqueous micellar phase and at the surface*. Colloids Surf. A 466, 181-188.

³ H.Satake., H.Matsuki and S.Kaneshina. 1993. J. Coll. and interf. Sci. 71, 135

⁴ W.A. Frezzatti., W.R. Toselli., S. Schreier. 1986. Biochim. Biophys. Acta, 860. 531-538

⁵ M.F. Fernandez. 1980. Biochim. Biophys. Acta, 597. .91

Tableau.III.2. Informations recueillies dans la littérature des valeurs de la cmc pour le CTAB à différente température, déterminées par (A) conductivité et (B) Tensiométrie.

A (conductivité)	cmc(mM)	25	30	35 (°C)
S.Tiwari 2020 ⁶		0,809	/	/
N.li 2002 ⁷		0,89	/	/
S. K. Shah 2016 ⁸		0,9	/	/
J. C. Roy 2013 ⁹		0,92	0,94	0,97
A. Ali 2014 ¹⁰		0,95	0,99	1
A. Nabi 2018 ¹¹		0,95	0,98	1,01
T. Abram 2015 ¹²		0,96	0,99	/
A. Modaressi 2007 ¹³		0,97	/	1,1
M. Irfan 2014 ¹⁴		1	/	/
M. A.Hoque 2018 ¹⁵		1,01	0,99	1,05

⁶ S. Tiwari., C. Mall., P.P. 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, 100427. doi:10.1016/j.surfin.2019.100427

⁷ N. Li., S. Liu., H. Luo. 2002. *A new method for the determination of the first and second cmc in ctab solution by resonance rayleigh scattering technology.* Analytical letters. 35(7), 1229–1238. doi:10.1081/al-120005975

⁸ S. K. Shah., S.K. Chatterjee., & A. Bhattarai. 2016. *Micellization of cationic surfactants in alcohol — water mixed solvent media.* Journal of Molecular Liquids. 222, 906–914. doi:10.1016/j.molliq.2016.07.098

⁹ J. C. Roy., M. N. Islam., G. Aktaruzzaman. 2013. *The Effect of NaCl on the Krafft Temperature and Related Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution.* Journal of Surfactants and Detergents, 17(2), 231–242. doi:10.1007/s11743-013-1510-0

¹⁰ A. Ali., S. Uzair., N.A. Malik., M. Ali. 2014. *Study of interaction between cationic surfactants and cresol red dye by electrical conductivity and spectroscopy methods,* J. Mol. Liq. 196. 395–403.

¹¹ A. Nabi., S. Tasneem., C. G. Jesudason., V.S. Lee., S. Bin Md Zain. 2018. *Study of interaction between cationic surfactant (CTAB) and paracetamol by electrical conductivity, tensiometric and spectroscopic methods.* Journal of Molecular Liquids 256, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.185>

¹² T. Abram., R. Chfaira. 2015. *Etude de la solubilisation micellaire ionique d'un polluant organique, cas du phénol (Study of micelle solubilization ionic of an organic pollutant case of phenol).* J. Mater. Environ. Sci. 6 (2) 491-498.

¹³ A. Modaressi ., H. Sifaoui., B. Grzesiak. R Solimando., U. Domanska., & M. Rogalski. 2007. *CTAB aggregation in aqueous solutions of ammonium based ionic liquids; conductimetric studies.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 296(1-3), 104–108. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.09.031

¹⁴ M. Irfan. et al. 2014. *Thermodynamic and Spectroscopic Investigation of Interactions between ReactIIIe Red 223 and ReactIIIe Orange 122 Anionic Dyes and Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) Cationic Surfactant in Aqueous Solution;* the Scientific World Journal. 540975 <http://dx.doi.org/10.1155/2014/540975>

¹⁵ M. A.Hoque., M. M. Alam., M. R. Molla., S. Rana., M. A. Rub. 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), 159–167. doi:10.1016/j.cjche.2017.06.016

Zia Ul Haq 2017 ¹⁶	/	0,98	0,97
B (tensiométrie)	25	30	35
M.Jelena. Goronja. 2016. ¹⁷	0,907	/	/
J. C. Roy. 2013 ⁸	0,84	0,88	0,91
T. Chakraborty. 2006. ¹⁸	0,95	/	1,01
F. Jalali. 2011. ¹⁹	0,96	0,99	1,16

On remarque que les valeurs des cmc du CTAB sont en bon accord avec les données de la littérature (voir tableau.III.2) et que l'augmentation de la température entraîne leur augmentation ainsi que celles du degré d'ionisation micellaire α . Ceci peut être expliqué par l'augmentation des forces de répulsion entre les têtes polaires dans la micelle qui provoque une solubilisation plus importante des monomères et par conséquent une formation de la phase micellaire à une cmc plus élevée¹⁰. On remarque aussi que le degré de dissociation du CTAB est faible $\alpha = 0.20$ à $T = 25^\circ\text{C}$, une valeur proche de celles reportées dans la littérature^{6,7} et traduisant une bonne stabilité des micelles formées. En effet, une micelle ionique stable est supposée lier suffisamment aux contre-ions pour stabiliser les agrégats en assurant une électro-neutralité à la surface et en diminuant les répulsions électrostatiques. L'augmentation de α avec la température est due à la densité de charge décroissante à la surface de la micelle. Une

¹⁶ Zia Ul Haq et al. 2017. *Physico-chemical properties of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in the presence of electrolyte*. JMES. 8. 3, 1029-1039. <http://www.jmaterenvironsci.com/>

¹⁷ M. Jelena. Goronja, M. Aleksandra and al. 2016. *Determination of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide: Different procedures for analysis of experimental data*. Hem. Ind. 70 (4) 485–492. <https://doi.org/10.2298/HEMIND150622055G>

¹⁸ T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. Ghosh. 2006. *Sodium carboxymethylcellulose- CTAB interaction: a detailed thermodynamic study of polymer-surfactant interaction with opposite charges*, Langmuir 22.9905–9913.

¹⁹ F. Jalali, A. Gerandaneh. 2011. *Micellization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in mixed solvents and in the presence of potassium bromide*, J. Dispers. Sci. Technol. 32. 659–666.

fraction plus importante des contre-ions est dissociée et l'augmentation de la température réduit le nombre d'agrégation des tensioactifs ioniques²⁰.

Par contre, pour le TC-HCl, un comportement différent est obtenu car quand la température augmente le degré d'ionisation micellaire diminue accompagné par une augmentation de la cmc. Pour expliquer la diminution du degré d'ionisation micellaire, il faut se rappeler que la tetracaine en plus d'être un surfactant c'est aussi un acide faible dont l'équilibre acido-basique peut être orienté par l'augmentation de la température vers la formation de l'espèce basique qui est non chargée. De ce fait, la population des espèces chargées va diminuer autour de la micelle ce qui se traduit par une diminution du degré d'ionisation micellaire comme observé sur le tableau III.1.

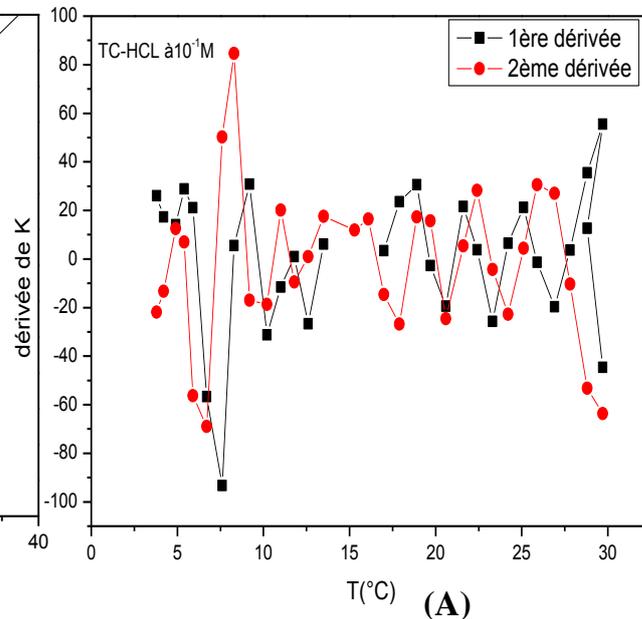
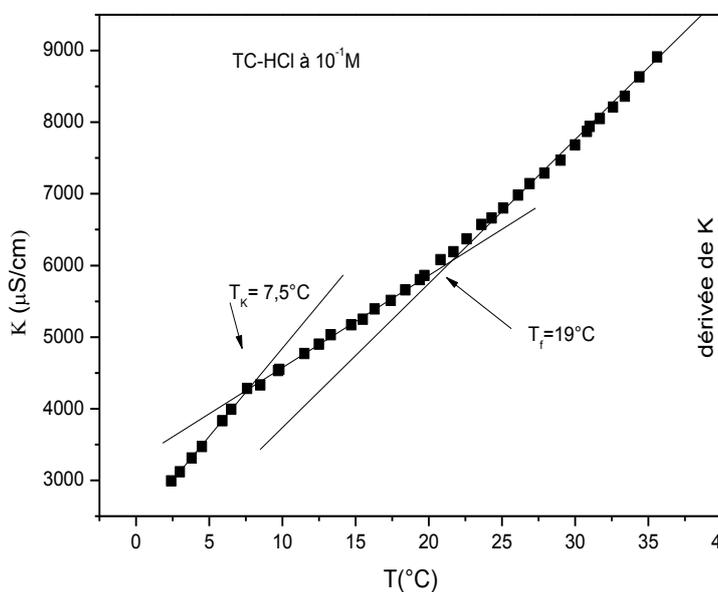
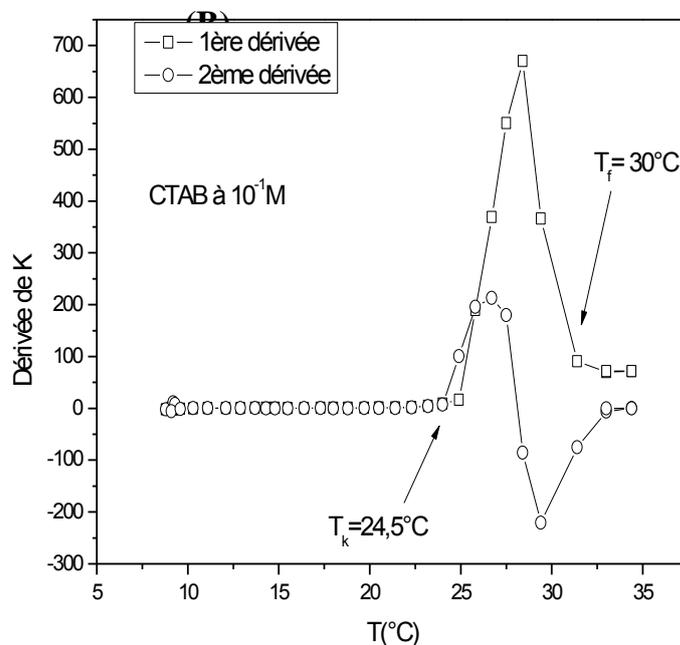
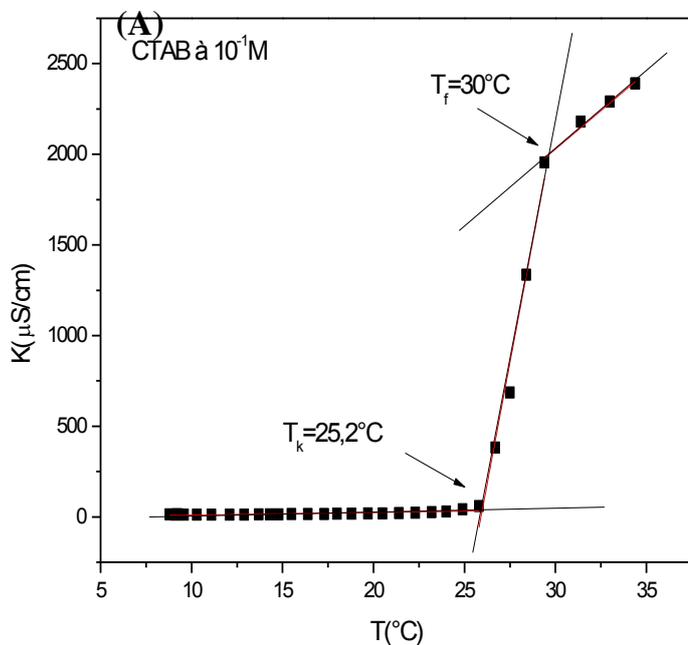
La valeur de la cmc du TC-HCl est de $59 \pm 0,4$ mM. Cette valeur est comparable à celle publiée par Miller et al.²¹ obtenue avec la même technique, et avec celle de H.Satake³ obtenue par calorimétrie différentielle à balayage. En comparaison à celle relevée pour le CTAB qui est plus faible $cmc_{CTAB}=0.001M$, on peut dire que l'effet hydrophobe est plus prononcé chez le CTAB que chez la tétracaine, en accord avec les valeurs de γ_{min} relevées dans les mesures de tensiométrie.

²⁰JM. del Rio., G. Prieto., F. Sarmiento., V. Mosquera. 1995. *Thermodynamics of micellization of Noctyltrimethylammonium bromide in different media*. Langmuir. 11, 1511–1514. doi:10.1021/la00005a018

²¹ K.J. Miller II., S.R. Goodwin., G.B. Westermann Clark, and D.O. Shah. 1993. Langmuir. 9, 105.

III.2. Effet de la température

- Détermination de T_k et T_f



(B)

III.5 : Courbe de la variation de la conductivité d'une solution de CTAB pur et de TC-HCl pur de concentration de $10^{-1}M$ avec les régressions linéaires et les dérivées 1^{ère} et seconde

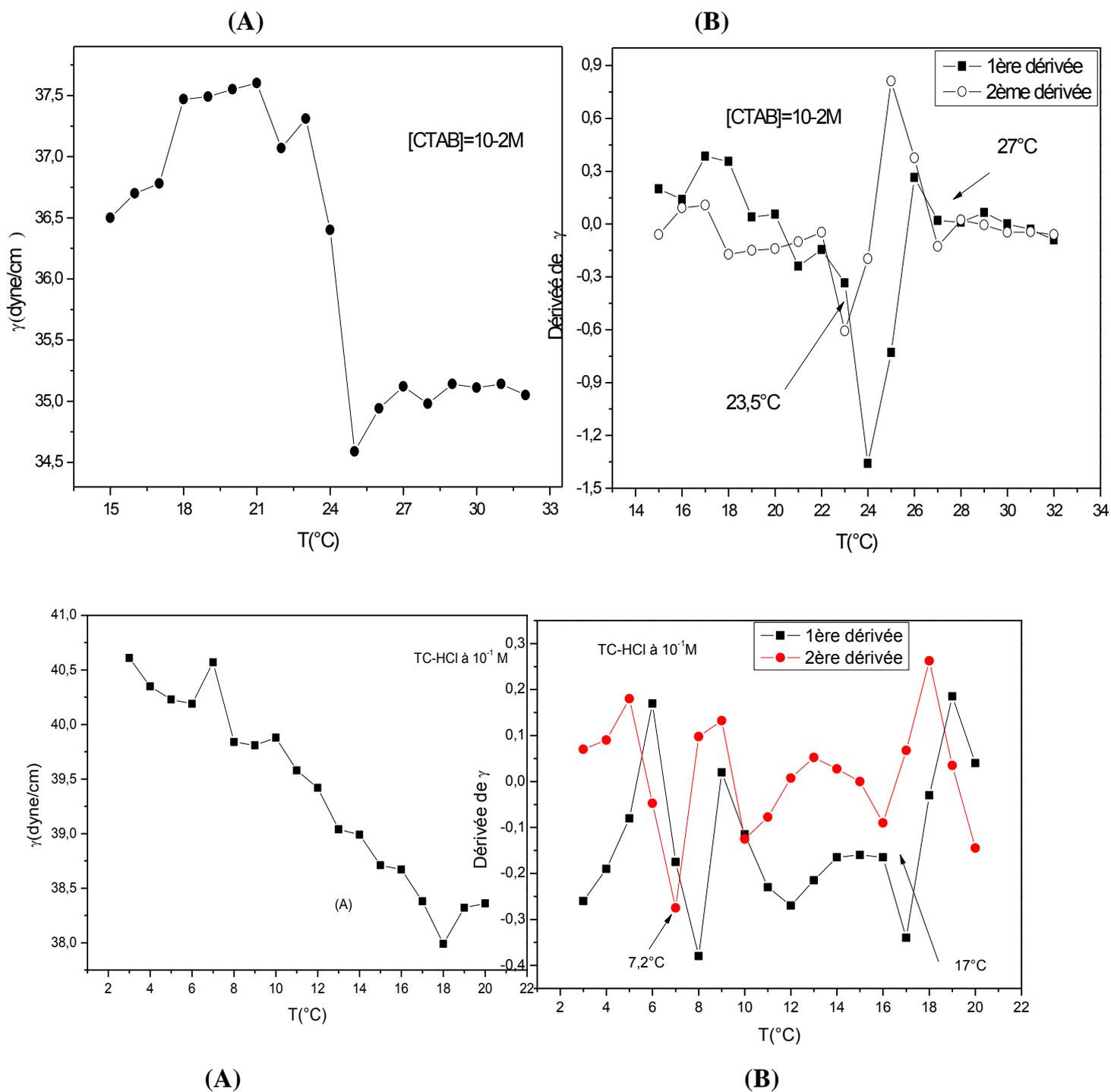


Figure III.6. : Courbes de la variation de la tensiométrie d'une solution de CTAB et du TC-HC de concentration de 10⁻²M et 10⁻¹ respectivement et de leurs dérivées 1^{ères} et seconde

Sur la Figure III.5.(A). l'allure générale des courbes de conductivité est caractéristique des équilibres de dissolution successifs intervenant dans les systèmes de type tensioactif ionique/eau. En effet, la portion qui caractérise le domaine des basses températures ($T < T_K$) correspond à une solution saturée qui ne contient que des espèces monomériques non agrégées en équilibre avec le cristal hydraté. Elle est suivie d'une branche intermédiaire caractérisée par une augmentation importante de la conductivité et donc de la solubilité lorsque T augmente. Cet effet est directement lié à la formation micellaire. La limite inférieure de ce domaine est associée à un point invariant (T_K) par rapport à la concentration alors que sa limite supérieure coïncide avec la température de fusion T_f dont la valeur varie selon la concentration en tensioactif.

Par ailleurs, en ce qui concerne la tensiométrie, les courbes sur la figure III.6.(A). présentent une allure générale commune qui caractérise les équilibres à l'interface air-eau reliés aux équilibres de dissolutions et de micellisation se produisant dans le cœur de la solution. L'analyse entreprise est bien sur semblable à celle décrite lors des mesures de conductivité avec une légère différence due à la nature de la grandeur suivie (la tension superficielle au lieu de la conductivité).

Afin de déterminer avec précision les températures T_k et T_f on peut procéder de deux manières : Soit par régression linéaire sur la courbe de variation quand les points de changement de pente sont clairs, ou bien par l'utilisation de la dérivée première et seconde quand les variations sont plus fines. D'après les courbes (prises comme exemples) des figures (III.5. et III.6.), on constate que pour la détermination des températures T_K et T_f par conductimétrie, les ajustements linéaires suffisent mais pour la détermination de ces températures par tensiométrie les dérivées sont souhaitables, les déviations sont difficiles à détecter par les régressions linéaires.

La valeur de T_k retenue est une moyenne des valeurs déterminées à partir des différentes courbes de conductivité et tensiométrie pour le CTAB soit $T_k = 24.5^\circ\text{C}$, proche de celles trouvées dans la littérature^{3, 9, 22}.

²²H. Matsuki., R. Ichikawa., S. Kaneshina., H. Kamaya and I. Ueda. 1996. *Differential Scanning Calorimetric Study on the Krafft Phenomenon of Local Anesthetics*. Journal of Colloid and Interface Science. 181(2), 362–369. doi:10.1006/jcis.1996.0392

Même chose pour le TC-HCl la valeur de T_k retenue à partir des deux méthodes est de $7,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$, est proche de celle obtenue au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage par Matsuki et al¹⁴ qui relève une valeur égale à $T_k=8^\circ\text{C}$. Pour les surfactants ioniques, la conductimétrie reste la meilleure méthode et la plus fiable pour la détermination de T_k .

Les T_f obtenus pour les deux produits par conductimétrie sont représentées dans le tableau III.3 par contre il est difficile de détecter les T_f par tensiométrie.

Tableau III.3 : T_f du CTAB et du TC-HCl déterminés par conductimétrie.

		Conductimétrie				
CTAB	C[mM]	$2.5 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$1.5 \cdot 10^{-3}$
	T_f [°C]	33	30	28	27	26
TC-HCl	C[mM]	614	400	300	203	105
	T_f [°C]	28,7	26,2	24,5	20,4	17,2

III.3. Surface par tête polaire, C^S , γ_{\min} et paramètres thermodynamiques.

A partir des courbes de tensiométrie, des paramètres comme γ_{\min} , C^S , Γ et a_0 ont pût être déterminés pour le CTAB à différentes températures et pour le TC-HCl à 25°C . Le calcul de l'excès de surface, ou concentration superficielle d'excès (Γ) est réalisé à partir 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. Ces valeurs

obtenues sont parfaitement comparables avec celles de la littérature²³ aux erreurs expérimentales près si on prend $\gamma_{\text{eau}}=73$ dyn/cm.

Tableau III.4 : Valeurs de cmc, C^S , γ_{cmc} , Γ et a_0 des solutions de CTAB et TC-HCl en fonction de la température.

T[°C]	CTAB			TC-HCl
	25	30	35	25
cmc [mM]	1	1.02	1.17	59
C^S [mM] à $\gamma=43$	0.62	0.63	0.75	45
γ_{cmc} [dyn/cm]	35.2	35.3	35.5	41.1
π_{cmc} [dyn/cm]	37.8	37.7	37.5	31.9
$\Gamma \cdot 10^6$	2.9	3.0	3.9	1.7
a_0 [Å ²]	56.1	55	49	100

III.4. Effet d'Hystérésis du CTAB

a. Recristallisation

Dans les études thermiques des solutions de tensioactives, on procède toujours à partir des basses températures où la phase cristal hydratée existe sous forme de précipité, puis on amorce un processus de chauffage graduel jusqu'à ce que le précipité disparaisse et l'obtention d'une solution homogène. Néanmoins, ce processus

²³ S. Göktürk, M. Tunçay. 2003. *Spectral studies of safranin-O in different surfactant solutions*. Spectrochim Acta A. 59(8):1857-1866.

n'est réalisé qu'après qu'une expérience de recristallisation soit menée au préalable sur la solution fraîchement préparée. En effet, les solutions fraîchement préparées à partir du produit solide et de l'eau à température ambiante doivent toujours subir un premier cycle de refroidissement - chauffage. Les solutions fraîches ainsi traitées deviennent les vraies solutions de départ ou solutions mères sur lesquelles toutes les expériences vont être menées.

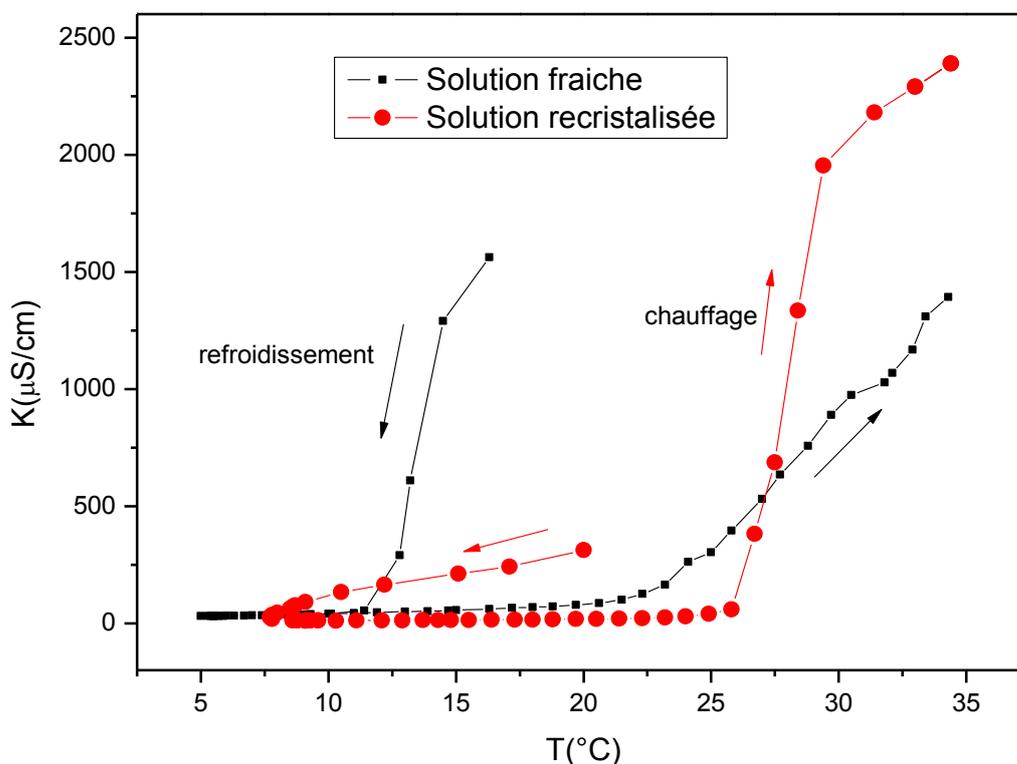


Figure III.7.: Variation de la conductivité thermique du CTAB à $C = 10^{-1}\text{M} = 100\text{cmc}$ (fraîche / recristallisée)

Sur la Figure III.7. sont reportées les variations de la conductivité thermique pour $C = 10^{-1}\text{M} = 100$ fois la cmc, pour la solution fraîche et la solution recristallisée. On remarque que les courbes de variations de la conductivité en fonction de la température diffèrent selon le système, qu'il soit frais ou qu'il ait déjà subi une recristallisation (premier cycle de refroidissement-chauffage). La reproductibilité des expériences reposent beaucoup sur ce premier traitement des solutions fraîchement

préparées. Dans la suite de ce travail, toutes les solutions de travail sont des solutions recristallisées.

b. Hystérésis

C_{>cmc} observation d'un Hystérésis

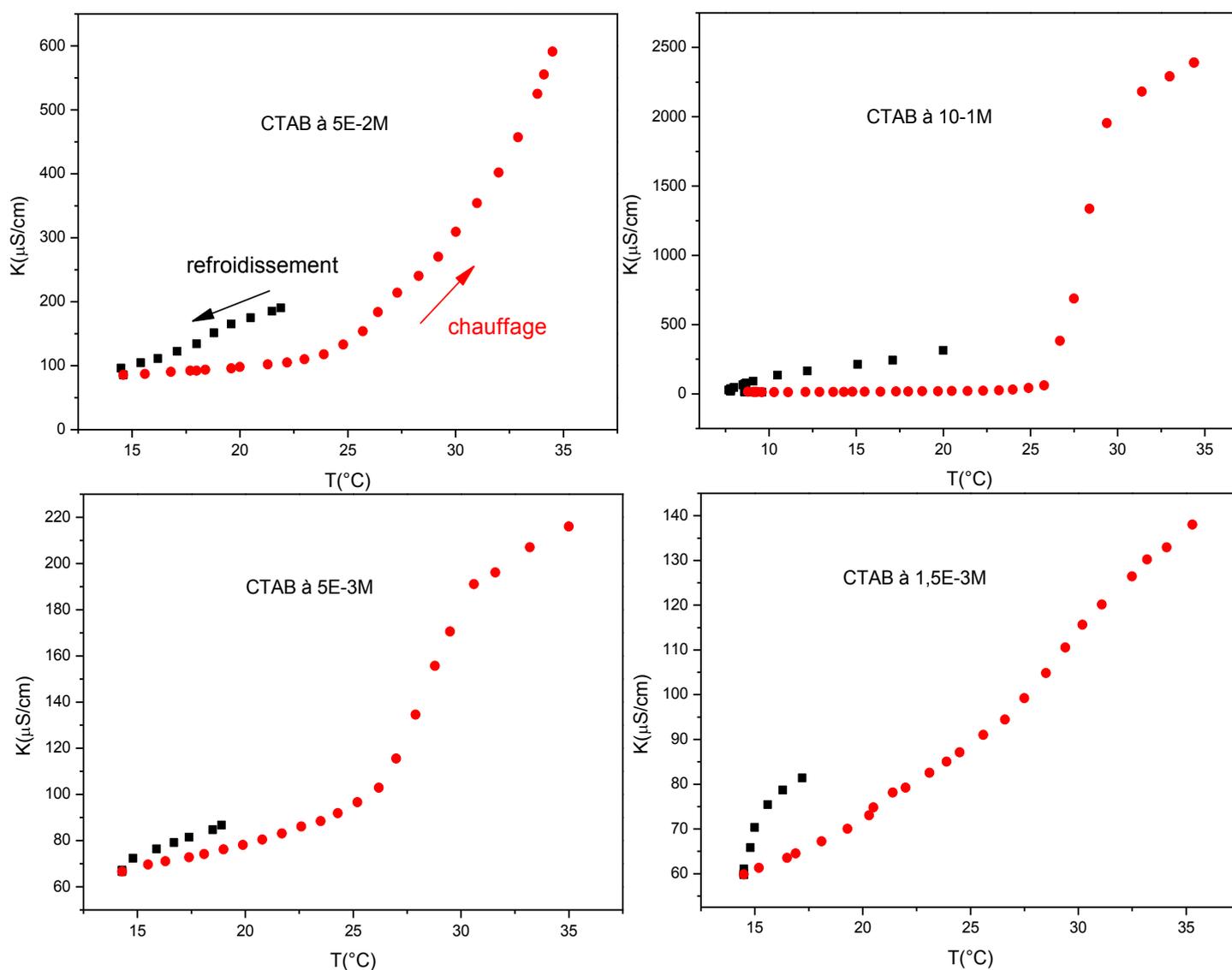


Figure III.8 : Variation de la conductivité thermique pour C_{>cmc} à C = 100, 50, 5 et 1.5 fois la cmc.

Sur les Figures III.7. et III.8, pour la solution de départ nous remarquons 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.

Les variations de la conductivité en fonction de la température en phase de refroidissement et de chauffage d'une solution de CTAB sont aussi visibles sur la figure III.9. Elles montrent l'absence d'une hystérésis pour les solutions de concentrations inférieures à la cmc. Selon Manojlovic et al²⁴, cette hystérésis peut être attribuée à la formation de micelles et indiquerait que la cinétique de changement de phase n'est pas la même au cours du chauffage et du refroidissement. Cette hypothèse est plausible car ce phénomène d'hystérésis disparaît pour les solutions de concentrations inférieures à la cmc (voir figure III.9).

- $C < cmc$ absence d'Hystérésis

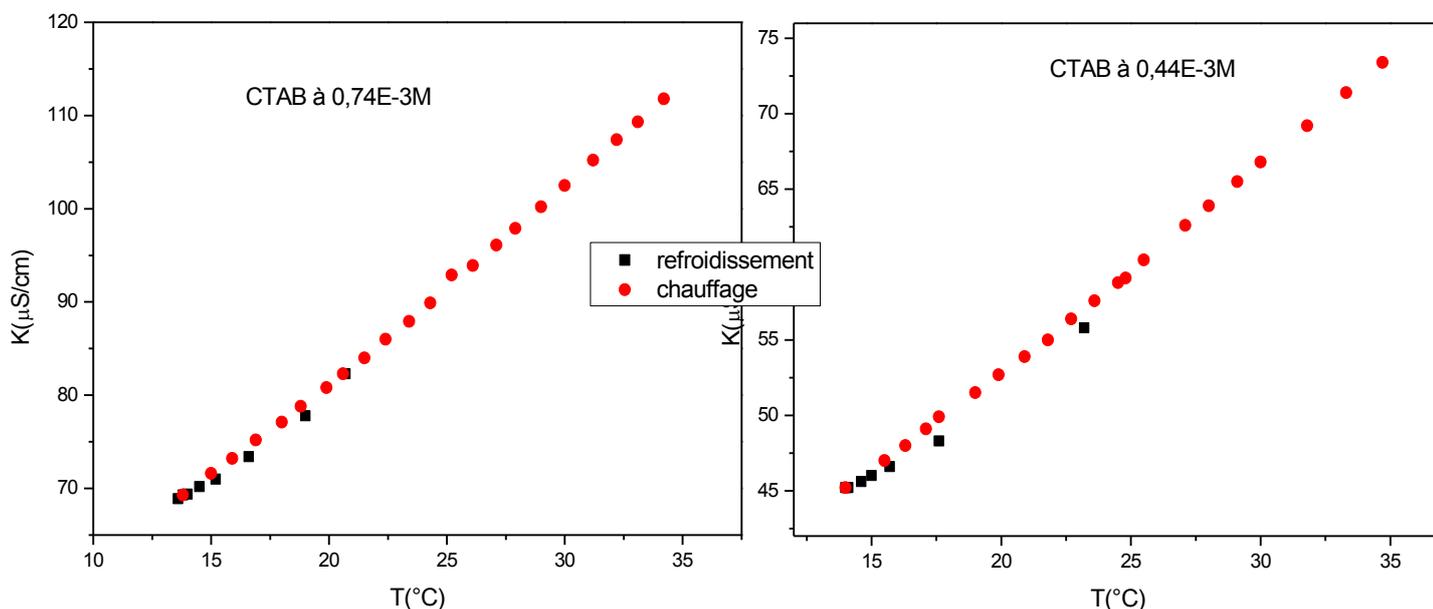


Figure III.9 : Variation de la conductivité thermique pour $C < cmc$ à $C = 0.74$ et $0.44cmc$

²⁴ J. Z. Manojlovic. 2020. *Hysteresis of conductivity in a micellar surfactant solution near the Krafft point*. J. Serb. Chem. Soc. 85 (1) 67–78. <https://doi.org/10.2298/JSC190206068M>

Manojlovic propose une autre hypothèse^{41,3} qui attribue l'apparition d'une hystérésis aux cristaux hydratés et non pas aux micelles. Suivant cette hypothèse, lorsque le système refroidit au-delà de la température de Krafft, la nucléation des cristaux de CTAB nécessite une sursaturation massive (comme dans la plupart des cas de cristallisation) ce qui conduit à une hystérésis. Selon J. Manojlovic le temps nécessaire pour former une micelle est bien inférieure à l'échelle du temps de l'expérience et ce n'est pas la micellisation qui entraîne ce décalage, c'est plutôt, la distribution des molécules de surfactant entre les phases liquides colloïdales (micelles) et les cristaux (solide) en suspension qui en est la principale raison de l'hystérésis.

Chapitre IV :
Traitement
thermodynamique
des systèmes purs

IV.1. Équilibre de dissolution (solubilité)

Le CTAB est l'un des composants de l'antiseptique topique cetrimide. Le cation cetrimonium (hexadécyltriméthylammonium) est un antiseptique efficace contre les bactéries et les champignons^{1,2,3}. C'est également l'un des composants principaux de certains tampons pour l'extraction de l'ADN^{4,5,6}.

Il comprend deux parties comme on l'a déjà cité ; une queue hydrophobe non polaire et une tête polaire chargée positivement, cette structure a la capacité d'augmenter la perméabilité de la membrane cellulaire où le CTAB pourrait former des structures nanométriques et se fixer sur la membrane cellulaire, de ce fait il a été démontré qu'il est capable d'interférer avec l'efficacité de la thérapie anticancéreuse par la régulation de la reprogrammation métabolique cellulaire (cancer du sein)^{7,8}.

Il est aussi couramment utilisé comme additif dans la synthèse de nanoparticules et des matériaux nanostructurés (synthèse de nanorods d'or^{9,10,11},

¹A. Moazami., M. Montazer. 2015 .A novel multifunctional cotton fabric using ZrO₂NPs/urea/CTAB/MA/SHP: introducing flame retardant, photoactive and antibacterial properties. The Journal of The Textile Institute. 107(10), 1253–1263. <https://doi.org/10.1080/00405000.2015.1100806>

² N. A. N. N. Malek., S. A. Ishak., M. R. A. Kadir. 2012. Antibacterial Activity of Copper and CTAB Modified Clays against *Pseudomonas aeruginosa*. Advanced Materials Research. 626, 178–182 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.626.178>

³ S. Tansirichaiya., L. J. Reynolds., G. Cristarella., L. C. Wong., K. Rosendahl., A. P. Roberts. 2018. Reduced Susceptibility to Antiseptics Is Conferred by Heterologous Housekeeping Genes. Microbial Drug Resistance. 24(2), 105–112, DOI: 10.1089/mdr.2017.0105

⁴ J.A. Chávez-Medina and al . 2019 . Evaluación de Cinco Métodos de Extracción de ADN e Identificación de Biotipos de *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith) Mediante PCR-RFLP .Southwestern Entomologist. 44(4):935-946. <https://doi.org/10.3958/059.044.0405>

⁵A. Rahman., J. Chin., K. Cheah. 2018. Prilling and Coating of Ammonium Dinitramide (ADN) Solid Green Propellant in Toluene Mixture Using Ultrasound Sonication. Aerospace. 5(1), 29. doi:10.3390/aerospace5010029

⁶ H. Benbouza., J-P. Baudoin., G. Mergeai. 2006. Amélioration de la méthode d'extraction d'ADN au CTAB appliquée aux feuilles de cotonnier Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 10 (2), 73 – 76.

⁷R. Meena., S. Kumar., R. kumar., U. S. Gaharwar., P. Rajamani. 2017. PLGA-CTAB curcumin nanoparticles: Fabrication, characterization and molecular basis of anticancer activity in triple negative breast cancer cell lines (MDA-MB-231 cells). Biomedicine & Pharmacotherapy. 94, 944–954.

⁸ Y. Pan and al. 2019. CTAB Enhances Chemo-Sensitivity Through Activation of AMPK Signaling Cascades in Breast Cancer. Frontiers in Pharmacology, <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00843>

⁹ G. González-Rubio. et al.2017. Femtosecond laser reshaping yields gold nanorods with ultranarrow surface plasmon resonances, Science 358.640–644, <https://doi.org/10.1126/science.aan8478>.

¹⁰ P. Llombart. Et al. 2019. Structural transitions and bilayer formation of CTAB aggregates. Colloids and Surfaces. A 580. 123730

synthèse de nanostructures de CuO¹²), agissant soit comme modèle¹³, soit comme stabilisant colloïdal et agent contrôlant la forme¹⁴.

L'efficacité du CTAB dépend en grande partie de son état agrégé ou libre. D'où l'importance d'établir un diagramme de phase partiel pour délimiter les différentes zones de concentration et de température compatibles avec son utilisation.

Dans cette partie la courbe de solubilité en fonction de la température a été étudiée et un diagramme de phase partiel de CTAB dans l'eau a également été établi. La méthodologie adoptée est celle développée par T.Fergoug¹⁵ pour le traitement de la variation de la solubilité et le diagramme de phase de la molécule de TC-HCl. Contrairement aux travaux de Satake¹⁶ et Matsuki^{17, 18} qui ont combiné les méthodes électrochimiques, DSC et de transmission de la lumière pour explorer le diagramme de phase de ce genre de système, la méthodologie de T.Fergoug¹⁵ issue des travaux de Gaboriaud¹⁹ permet, via un traitement thermique complet des mesures de conductivité seule, d'étudier le comportement et le diagramme de phase de chaque tensioactif dans l'eau sur une plage de température et en fonction de la concentration.

La figure IV.1. et IV.2. rassemblent les courbes de variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations en CTAB

¹¹ W. Ye., K. Krüger., A. Sánchez-Iglesias., I. García., X. Jia., J. Sutter., ... C. Sönnichsen, 2020. *CTAB Stabilizes Silver on Gold Nanorods. Chemistry of Materials*. Chem. Mater. 32, 1650–1656 doi:10.1021/acs.chemmater.9b05139

¹² B. Saravanakumar., C. Radhakrishnan., M. Ramasamy., R. Kaliaperumal., A. J. Britten., & M. Mkandawire. 2019. *Surfactant determines the morphology, structure and energy storage features of CuO nanostructures. Resul. ts in Physics*, 102185. doi:10.1016/j.rinp.2019.102185

¹³ A. Berggren., A.E. Palmqvist., K. Holmberg.2005. *Surfactant templated mesostructured materials from inorganic silica*. Soft Matter. 1. 219–226, <https://doi.org/10.1039/B507551N>.

¹⁴ J. Gao., C.M. Bender., C.J. Murphy.2003. *Dependence of the gold nanorod aspect ratio on the nature of the directing surfactant in aqueous solution*. Langmuir 19 .9065–9070, <https://doi.org/10.1021/la034919i>.

¹⁵ T.Fergoug. 2010. *Caractérisation physico-chimique et thermodynamique de complexes d'inclusion Cyclodéxtrine/Tétracaine*, Thèse de Doctorat, U. d'Oran.

¹⁶ H. Satake., H.Matsuki., S. Kaneshinab. 1993. *Colloidal properties of aqueous local anesthetic tetracaine solutions*. Colloids Surf. A 7,135–140. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80337-E](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80337-E)

¹⁷ H. Matsuki., S. Hashimoto., S. Kaneshina., M. Yamanaka. 1994. *Surface adsorption and volume behavior of local anesthetics*, Langmuir. 10, 1882–1887. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la00018a044>.

¹⁸ H. Matsuki., R. Ishikawa., S. Kaneshina., H. Kamaya., I. Ueda. 1996. *Differential scanning calorimetric study on the Krafft phenomenon of local anesthetics*. J. Colloid Interface Sci. 181, 362–369. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0392>.

¹⁹ R. Gaboriaud., G. Charbit., F. Dorion. 1984. J. Chem. Phys. 81(7/8), 497

ou en TC-HCl respectivement. La courbe du TC-HCl sur la figure IV.2. a été établit par Dr. Fergoug T. Ces courbes diffèrent selon la concentration par l'étendue du domaine entre T_K et T_f , directement lié à la micellisation.

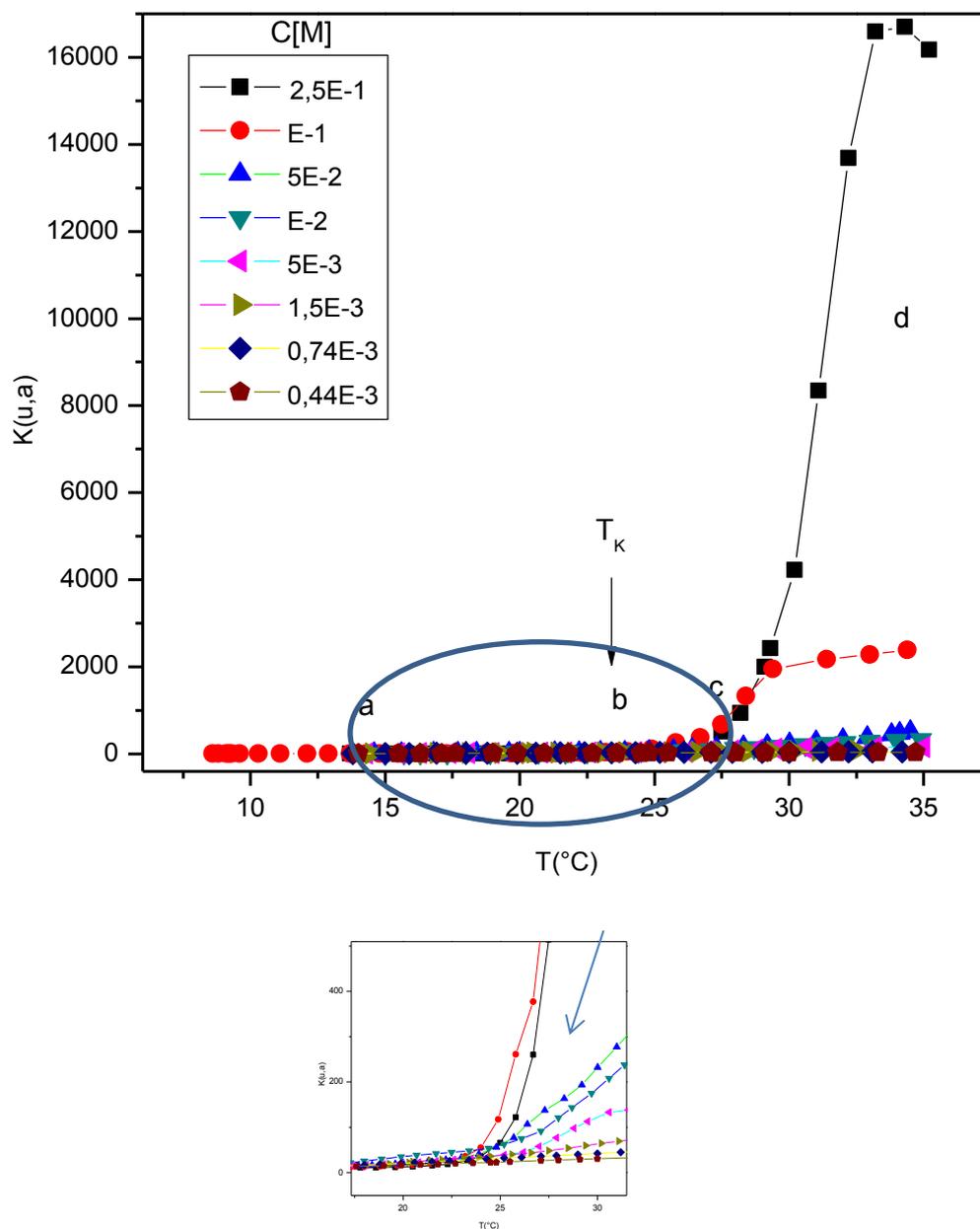


Figure IV.1. : Variation de La conductivité normalisée en fonction de la température pour une solution de CTAB à différentes concentrations.

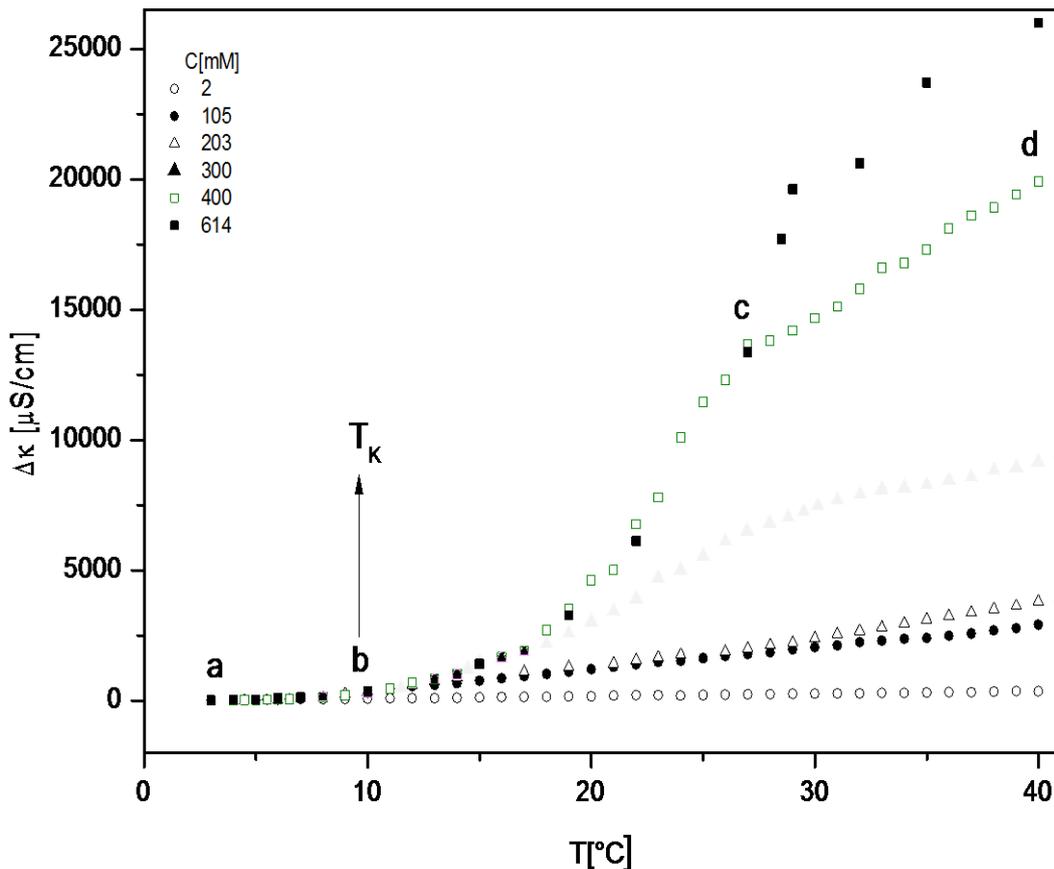


Figure IV.2.: Variations thermiques de la conductivité normalisée pour différentes concentrations en TC-HCl ¹⁵

Plus la concentration est importante, plus T_f qui est lié à la solubilité totale est élevée. Sur les figures IV.1 et 2, les valeurs de K ont été normalisées à zéro à dilution infinie afin de mettre en évidence les différences de comportement.

La courbe de solubilité thermique du CTAB doit être établie aussi bien en régime pré-micellaire que micellaire afin de dessiner le diagramme de phase. Dans le domaine pré-micellaire, correspondant par définition aux cas pour lesquels la concentration totale est inférieure à la cmc , la courbe de variation thermique de la conductivité du CTAB présente une variation linéaire (Voir la figure IV.3. pour

$C=0.74 \text{ mM}$ ($< \text{cmc}$)). Ainsi, une correspondance relie la solubilité C_S des tensioactifs en dessous de la cmc à la température conduisant à l'équation suivante :

$$\text{Log}[C_S(T)] = 0,00654T - 3,5 \quad (\text{IV.1})$$

avec $C_S(T)$ exprimée en mM et T en $^{\circ}\text{C}$.

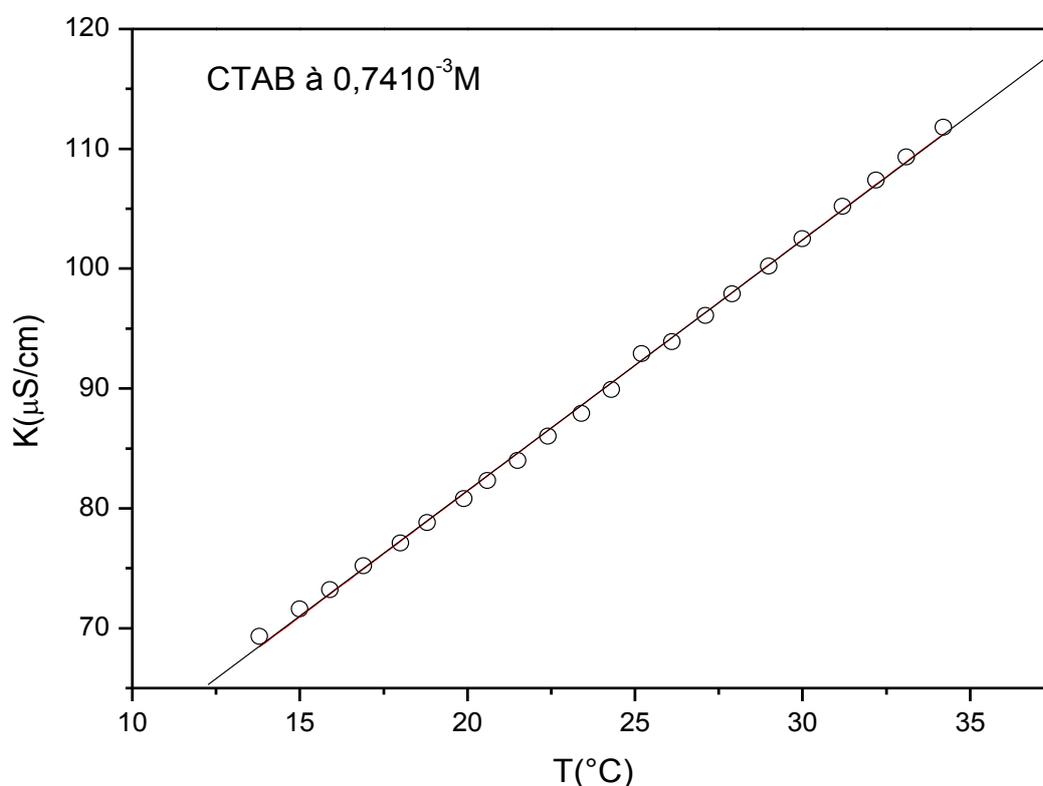


Figure IV.3 : Variation thermique de la conductivité pour le CTAB pour $C < \text{cmc}$ à $C = 0,74 \cdot 10^{-3} \text{ (M} \approx 0.74 \text{cmc)}$.

Pour décrire la variation thermique de la solubilité totale, on admet que celle-ci provient de la somme de deux contributions²⁰ :

²⁰ Y. Moroi., R. Sugil., M. Matuura. 1984. *Examination of micelle formation by phase rule*. J. Colloid Interface Sci. 98, 184. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90493-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90493-4).

$$C(T) = C_S(T) + C_M(T) \quad (\text{IV.2})$$

La première, résultant de la dissolution simple sous forme de monomères est décrite par l'équation IV.1. La deuxième, représentant la dissolution sous forme micellaire est obtenue par différence entre les valeurs de la solubilité totale pour les $C > \text{cmc}$, et les valeurs de $C_S(T)$ correspondantes déduites de l'équation IV.1. On en déduit que $C_M(T)$ est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Log}[C_M(T)]_{\text{CTAB}} = 0,3127 T - 10,304 \quad (\text{IV.3})$$

Ainsi, la concentration à saturation peut être décrite par l'expression empirique suivante :

$$C(T)_{\text{CTAB}} = C_S + C_M = 10^{[0,00654T - 3,5]} + 10^{[0,3127 T - 10,304]} \quad (\text{IV.4})$$

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 IV.4., ainsi que les courbes d'ajustement des données relatives aux expressions IV.1 ($C_S(T)$), IV.3 ($C_M(T)$) et IV.4 ($C(T)$) qui expriment les corrélations entre la solubilité totale et les solubilités partielles (monomérique et micellaire) avec la température.

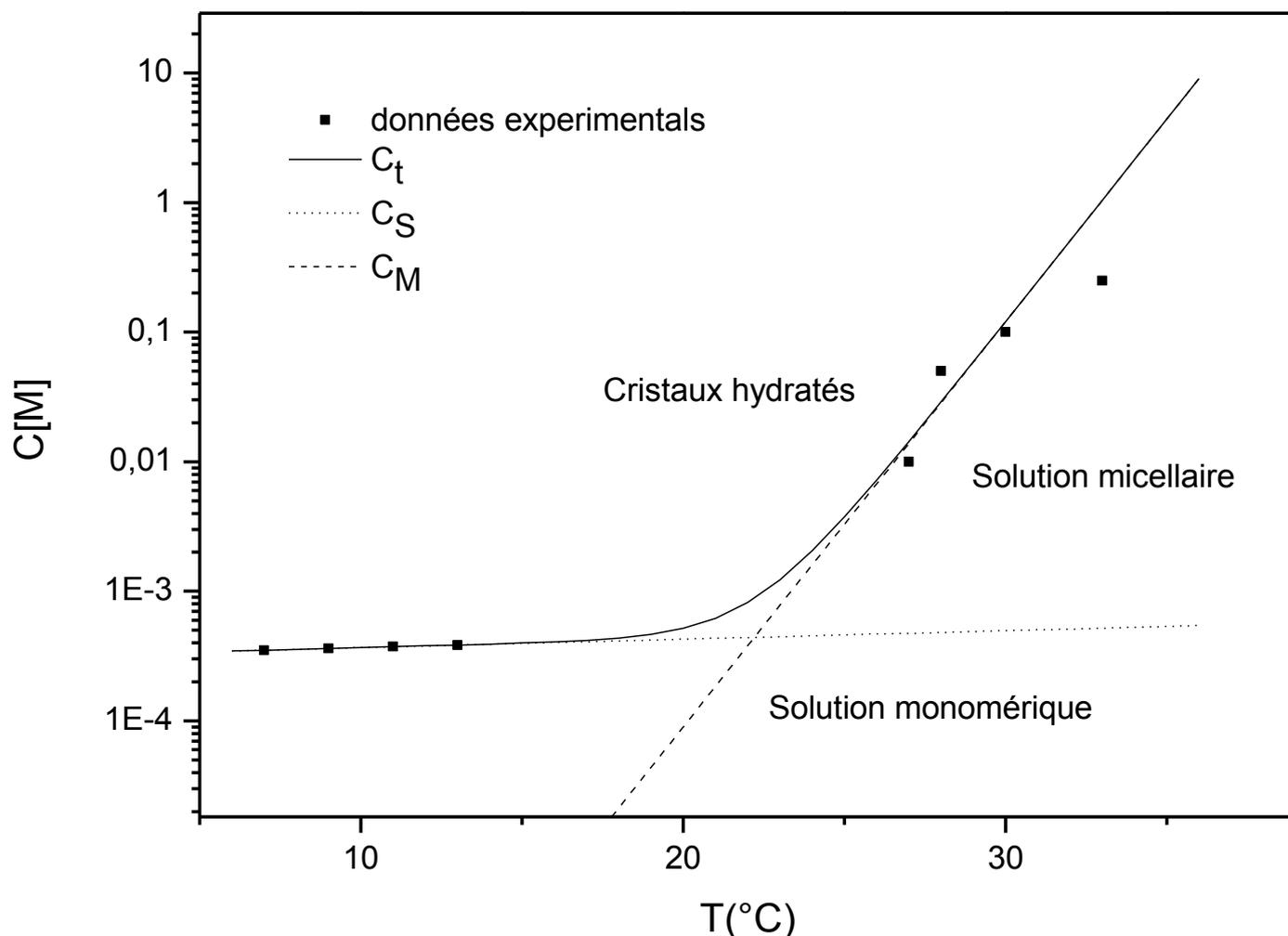


Figure IV.4.: Variation thermique des solubilités monomérique, micellaire et totale du CTAB.

Cette figure met également en relief l'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 modification du système micellaire (par exemple une transition structurale).

A titre comparatif, la figure IV.5. présente la courbe de solubilité du TC-HCl obtenue par T Fergoug²³.

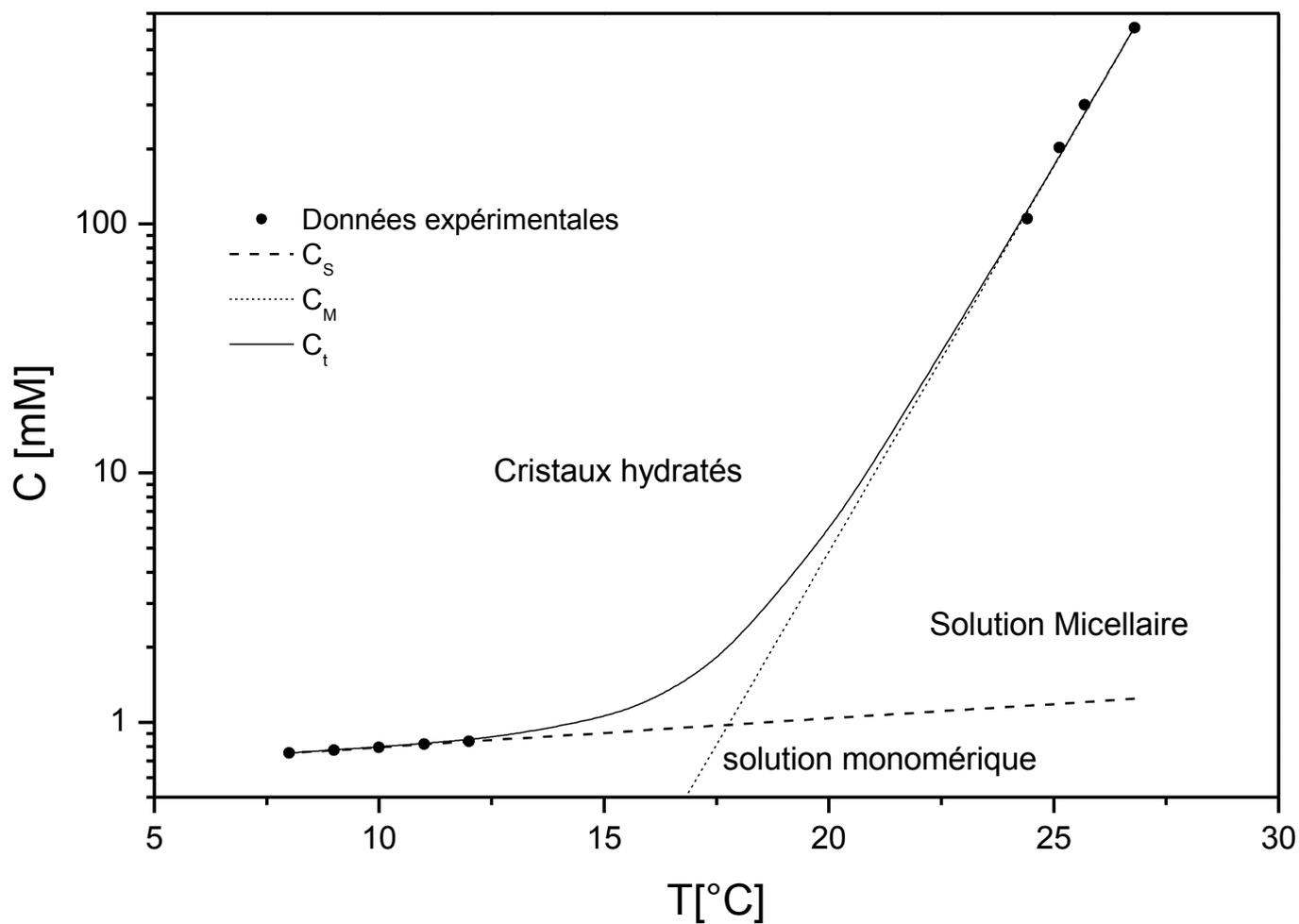


Figure IV.5: Variation thermique des solubilités monomérique, micellaire et totale de la TC-HCl.

IV.2. Diagramme de phases

Le diagramme de phase partiel représenté sur la figure IV.6. est édifié pour le CTAB dans l'eau à des concentrations inférieures à 350 mM dans l'intervalle de température de 0 à 35°C, à partir des mesures de conductivité. La courbe représentative de la variation thermique de la solubilité, la courbe de la variation thermique de la cmc et la droite $T = T_K$ sont sécantes et leur point d'intersection correspond à la cmc ($\pm 0,1$ mM) au point critique T_K .

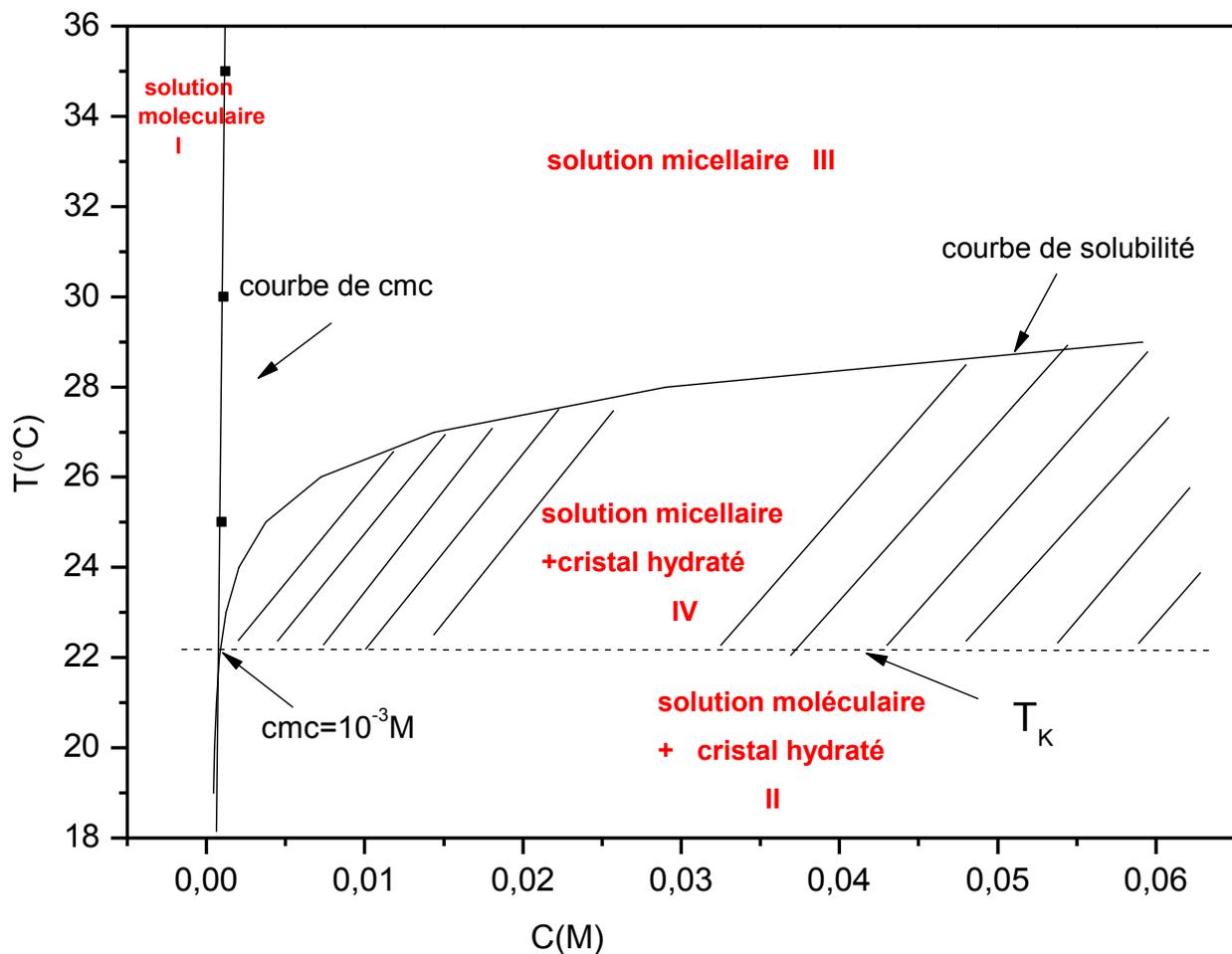


Figure IV.6 : Diagramme de phases partiel du CTAB dans l'eau

Il existe 4 domaines délimités par ces courbes : (I) est constitué de solutions aqueuses moléculaires non saturées; (II) est associé à un système biphasique constitué d'une solution moléculaire en équilibre avec du tensioactif hydraté solide; (III) correspond à l'existence de phases micellaires proprement dites, c.-à-d. macroscopiquement homogènes et limpides ; (IV) est biphasique et constitué d'une solution micellaire en équilibre avec la phase solide. Au point $T=T_K$ et $C=cmc$, il y a un équilibre entre les solutions monomérique et micellaire, et le cristal hydraté.

Ce diagramme de phases montre que le réchauffement d'une solution saturée (domaine (II)) ne peut conduire à une solution micellaire homogène (domaine (III)) qu'en passant par le domaine (IV) où coexistent la phase solide et les micelles.

Le diagramme de phases pour le TC-HCl dans l'eau à des concentrations inférieures à 500mM dans l'intervalle de température de 0 à 40°C, à partir des mesures de conductivité a été établi par T.Fergoug¹⁵, on le reprend sur la figure IV.7.

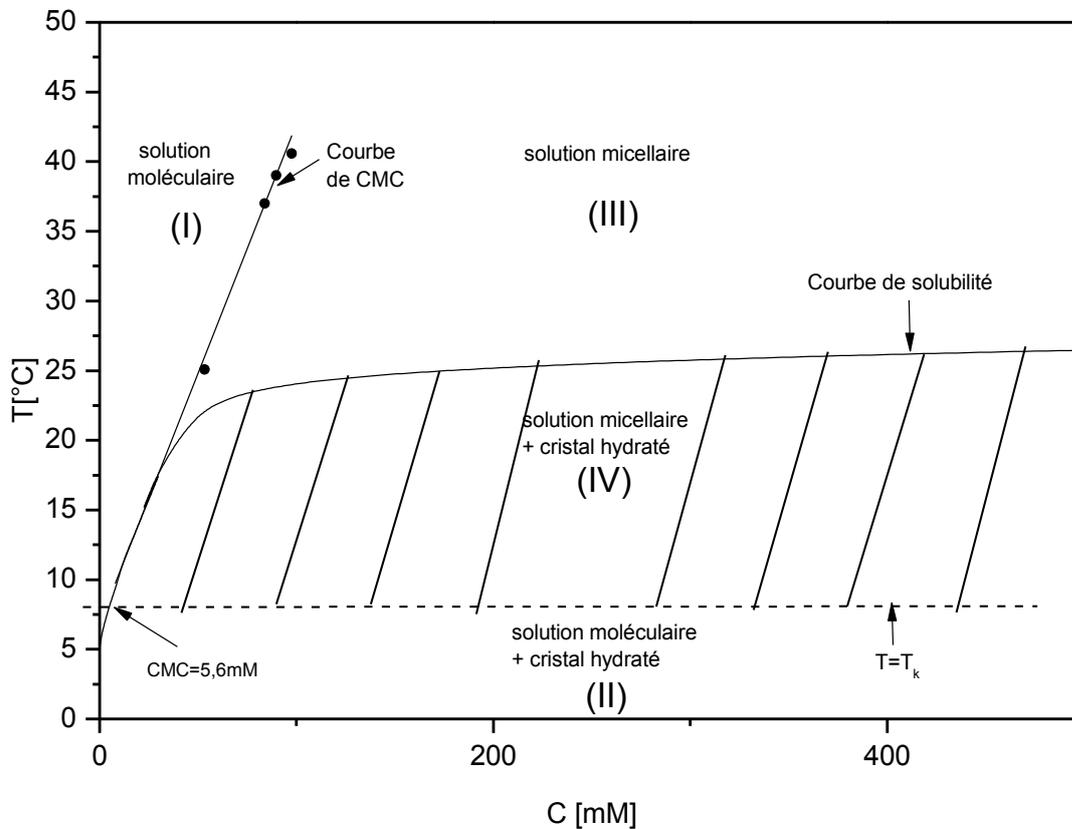


Figure IV.7. : Diagramme de phases partiel de TC, HCl dans l'eau

IV.3. Nombre d'agrégation

Le nombre d'agrégation n est évalué à partir de l'équation (II.27) qui suppose 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, en particulier de n . Ainsi, et à titre illustratif, n a été déterminé pour un échantillon dans les conditions de dissolution totale pour la TC-HCl à $C=100\text{mM}$ et $T= T_f = 16^\circ\text{C}$. La valeur obtenue ($n=27$) est comparable à celle trouvée dans la littérature pour des molécules de nature similaire²¹.

Pour le CTAB à $C=0.74\text{M}$ et $T= T_f = 27^\circ\text{C}$. la valeur obtenue $n=53$ qui se rapproche néanmoins au valeurs trouvées dans la littérature²².

Tableau IV.1. Valeur du nombre d'agrégation pour le CTAB et la TC-HCl trouvées dans la littérature.

	n
CTAB	66.8 - 77.3 ²³ (fluorescence)
	88 - 139 ²⁴ (stratification)
TC-HCl	7 ²¹

²¹ S. Schreier., S.V.P.Malheiros., E. de Paula. 2000. *Surface active drugs: self association and interaction with membranes and surfactants. Physicochemical and biological aspects*, Biochim. Biophys. Acta 1508. 210–234, [https://doi.org/10.1016/S0304-4157\(00\)00012-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4157(00)00012-5).

²² N.Dubey. 2013. *CTAB aggregation in solutions of higher alcohols: Thermodynamic and spectroscopic studies*. Journal of Molecular Liquids. 184, 60–67.

²³M. Pisárčik., F. Devínsky., M. Pupák. 2015. *Determination of micelle aggregation numbers of alkyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate surfactants using time-resolved fluorescence quenching*. Open Chemistry. 13(1). <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0103>

²⁴ S.E.Anachkov. et al. 2012. *Detremination 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. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.08.003>

IV.4. Paramètres thermodynamiques

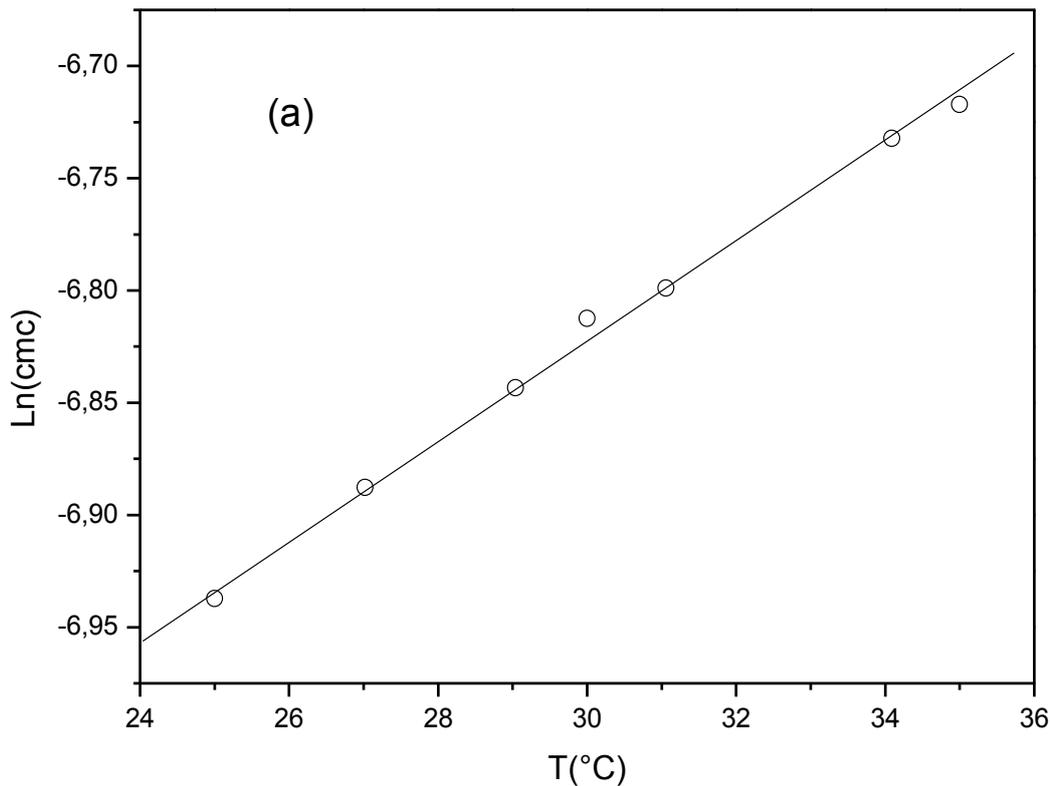
A partir des résultats trouvés par conductimétrie et tensiométrie, il est possible de déterminer certains paramètres thermodynamiques de micellisation selon le modèle d'action de masse pour les deux surfactants en solution aqueuse le CTAB et le TC-HCl, d'après les relations II.33, 34, 36 et 37.

La figure IV.8. est utilisée pour déterminer ΔH_{mic}° .

En traçant $\ln(cmc)$ en fonction de $\partial(T)$

ou $\frac{-\Delta H_{mic}^{\circ}}{RT^2}$ est la pente d'après l'équation de van't Hoff

$$\Delta H_{mic}^{\circ} = -(2 - \alpha)RT^2 \left[\frac{\partial \ln(cmc)}{\partial(T)} \right]$$



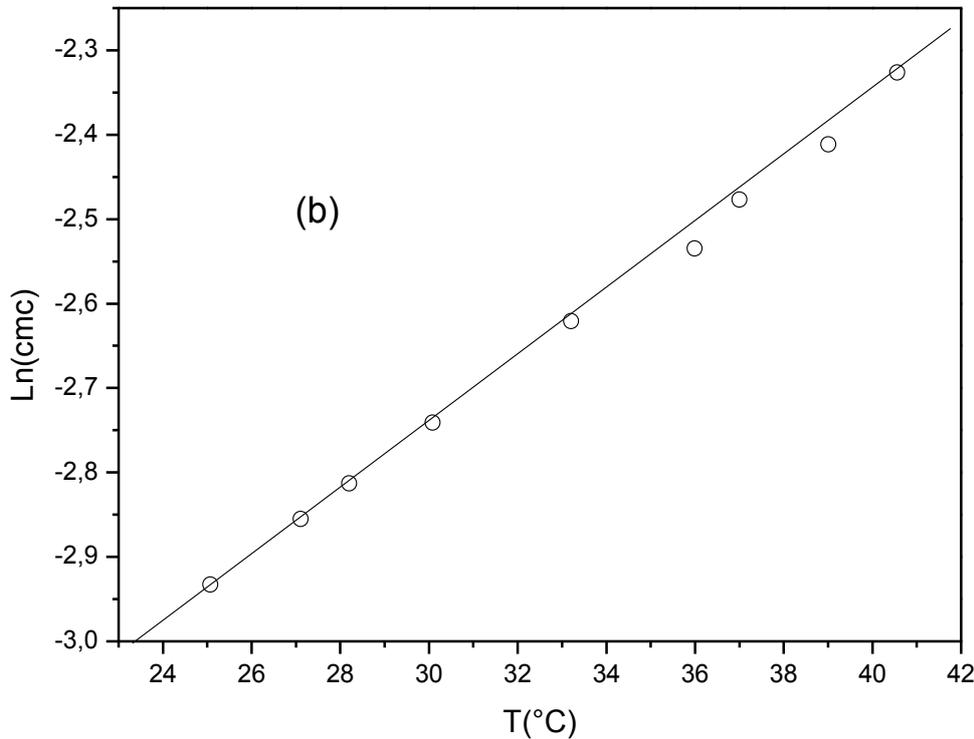


Figure IV.8. : Variation de $(\text{Ln}(\text{cmc}))$ en fonction de la température pour :
(a) CTAB, (b) TC-HCl.

Les valeurs de ΔG_{mic}° sont elles aussi déterminées pour le CTAB et la TC-HCl en se basant sur le modèle d'action de masse, elles sont négatives indiquant que la formation de micelles est un phénomène spontané, signifiant des phénomènes d'association favorables. ΔG_{mic}° augmente légèrement avec l'augmentation de la température, la spontanéité augmente légèrement avec l'augmentation de la température.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues sont indiquées sur Tableau IV.2.

Habituellement lors de la micellisation, la destruction de liaison hydrogène autour des chaînes alkyles donne une variation d'enthalpie positive^{25,26}. Pour notre étude les ΔH_{mic}° se révèlent négatives traduisant des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles. Les ΔH_{mic}° deviennent plus négatives ou exothermiques du côté des températures plus élevées pour les deux surfactants, suggérant que les forces de dispersions de London sont les principales forces générant l'agrégation, donc une force d'attraction majeure pour la micellisation.

Le changement d'entropie est positif pour toutes les températures, ce qui indique que la formation de micelles est favorisée par voie entropique. Cependant, il diminue avec l'augmentation de la température cela peut être attribuée à la diminution des liaisons hydrogène de la structure de l'eau (effet hydrophobe)²⁷. Par conséquent, à des températures élevées moins d'énergie est nécessaire pour briser la structure de l'eau la raison pour laquelle le ΔH_{mic}° est exothermique.

La contribution des deux termes enthalpie et entropie favorisent l'agrégation des tensioactifs TC-HCl et CTAB comme le montre la figure IV.9. qui représente la variation des trois énergies en fonction de la température (dépendance des trois énergies avec la température).

²⁵ M. A. Hoque., M.-O.-F. Patoary., M. M. Rashid., M. R. Molla., M. A. Rub.2017. J. Solution Chem. 46, 682.

²⁶ D. Kumar., M. A. Rub., M. Akram. 2014. J. Phys. Org. Chem. 27, 729.

²⁷ D.F. Evans., H. Wenneström. 1999. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2nd Ed Wiley-VCH, New York.

Tableau IV.2.: ΔG_{mic}° , ΔG_{ads}° , ΔH_{mic}° et ΔS_{mic}° du CTAB et de la TC-HCl déterminées à partir de la conductimétrie thermique et de la tensiométrie

Energie \ T(°C)	CTAB ^{9,7,28}			TC-HCl		
	25	30	35	25	37	40
$\Delta G_{mic}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-48.89 ^{29,30}	-48.97	-49	-20.7	21.3	-21.56
$\Delta G_{ads}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-61.65	-60.46	-58.6	-40.7	/	/
$\Delta H_{mic}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-27.89	-28.51	-28.97	-4.2 ³¹	-4.3	-4.38
$\Delta S_{mic}^{\circ} / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	+70.8	+67.5	+65	+55	56.03	54.9

²⁸ Mata, J., Varade, D., & Bahadur, P. 2005. *Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants*. *Thermochimica Acta*, 428(1-2), 147–155. doi:10.1016/j.tca.2004.11.009

²⁹ Abram and Chfaira.2015. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2). 491-498 ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESC

³⁰ Z. Ul Haq., N. Rehman., F. Ali., N. Mehmood Khan., H. Ullah. 2017. *Physico-chemical properties of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in the presence of electrolyte*. *JMES*. 8 (3), pp. 1029-1039

³¹ H. Matsuki., R. Ishikawa., S. Kaneshina, H. Kamaya., I. Ueda. 1996. *Differential scanning calorimetric study on the Krafft phenomenon of local anesthetics*. *J. Colloid Interface Sci.* 181. 362–369, <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0392>.

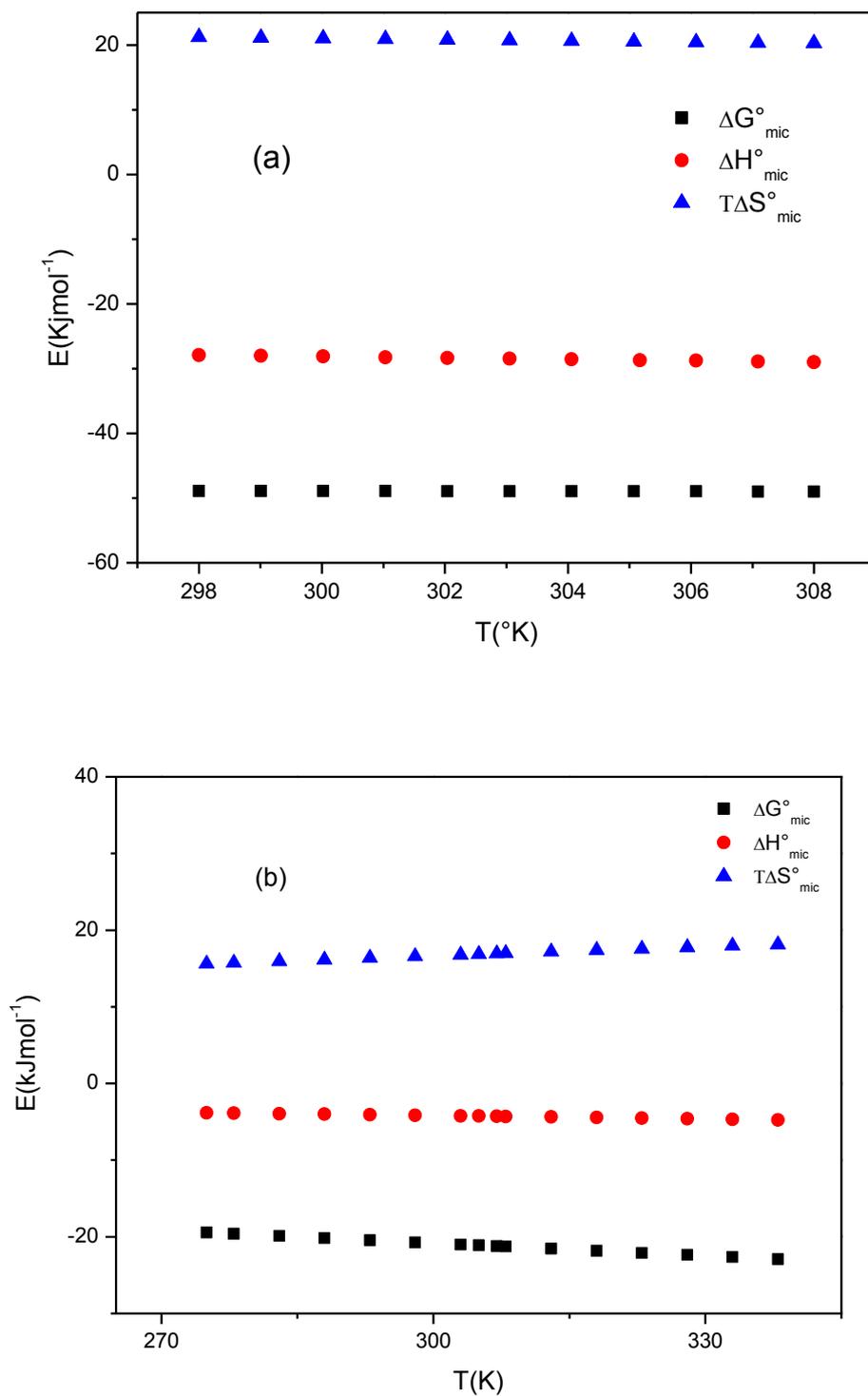


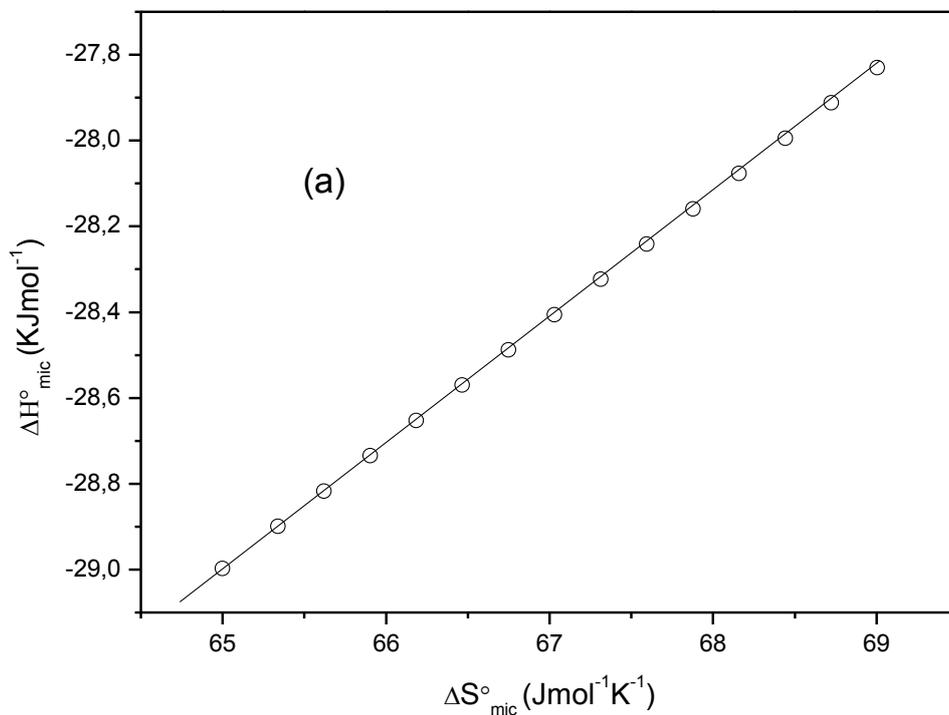
Figure IV.9. : Énergies (ΔG°_{mic} ; ΔH°_{mic} et $T\Delta S^{\circ}_{mic}$), du processus de micellisation du (a) CTAB et (b) TC-HCl, dans l'eau.

IV.5. Effet de compensation (effet isocinétique)

Le processus de compensation enthalpie-entropie manifeste thermodynamiquement la structuration-déstructuration de l'eau. La connaissance du changement de la chaleur isostérique est intéressante, car elle offre un niveau d'information supplémentaire pour caractériser l'association de deux molécules. En explorant ce processus, la compensation enthalpie-entropie a été tracée sur la figure IV.10. ((a), (b)) selon l'équation suivante :

$$\Delta H_m^0 = \Delta G_m^{0,*} + T_c \Delta S_m^0$$

où la pente de cette représentation est connue sous le nom de température de compensation ou température isostérique (T_c).



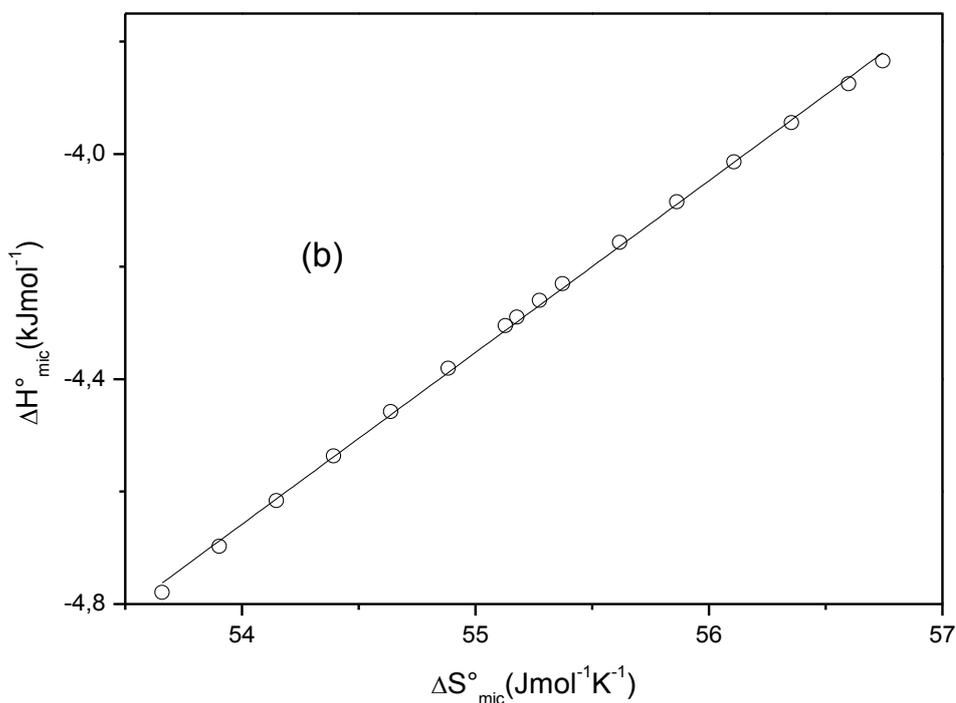


Figure IV.10. : Variation de ΔH°_{mic} en fonction de ΔS°_{mic} exprimant l'effet de compensation enthalpie-entropie pour le (a) CTAB, (b) TC-HCl, dans l'eau

Le comportement linéaire souligne qu'un effet de compensation claire est observé sur la figure IV.10., caractérisé par une $T_C = 291 \pm 2,5$ K pour le CTAB valeur proche de la littérature³⁵ et de 305,5 K pour le TC-HCl, à savoir que la T_C est comprise dans une gamme relativement étroite, d'environ 250 à 315 K, pour tous processus impliquant de petites molécules en solution aqueuse et les processus physiologiques³².

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

³² R.Lumry., S. Rajender. 1970. *Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: a ubiquitous property of water*. Biopolymers. 9,1125-1227.

$\Delta G_m^{0,*}$ caractérise l'interaction soluté-soluté, qui est considérée comme un indice de la partie «chimique» du processus de micellisation. Les valeurs de $\Delta G_m^{0,*}$ sont négatives pour les deux tensioactifs ce qui indique que l'interaction soluté –soluté est un phénomène spontané.

La variation de la capacité thermique de micellisation $\Delta C_{p(mic)}^\circ$ qui est obtenue à partir de la pente de la courbe de ΔH_{mic}° en fonction de la température (figure IV.9.) est noté :

$$\Delta C_{p(mic)}^\circ = \frac{\partial \Delta H_{mic}^\circ}{\partial T}$$

Des valeurs négatives de la variation de la capacité thermique de micellisation $\Delta C_{p(mic)}^\circ$ est observée pour l'auto-association des deux amphiphiles.

Ces valeurs négatives des capacités thermiques de micellisation suggèrent qu'il y'a augmentation de l'hydratation des micelles due à l'augmentation de la liaison hydrogène^{33,34}.

Les résultats sont regroupés sur le tableau suivant :

Tableau IV.3.: Paramètres de compensation : T_c , $\Delta G_m^{0,*}$ et $\Delta C_{p(mic)}^\circ$ pour le CTAB et du TC-HCl.

	T_c (K)	$\Delta G_m^{0,*}$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta C_{p(mic)}^\circ$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
CTAB	291	-47.9	-11
TC-HCl	305.5	-21.2	-2

³³ S.K. Shivaji., A.K. Rakshit. 2004. *Investigation of the properties of decaoxyethylene ndodecyl ether, C12E10, in the aqueous sugar-rich region*, J. Surf. Deterg. 7, 305-316.

³⁴ M. Rahman., M. A. Khan., M. A. Rub., M. A. Hoque. 2016. *Effect of temperature and salts on the interaction of cetyltrimethylammonium bromide with ceftriaxone sodium trihydrate drug*. J. Mol. Liquids, 223, 716.

Chapitre V : Résultats expérimentaux des systèmes mixtes

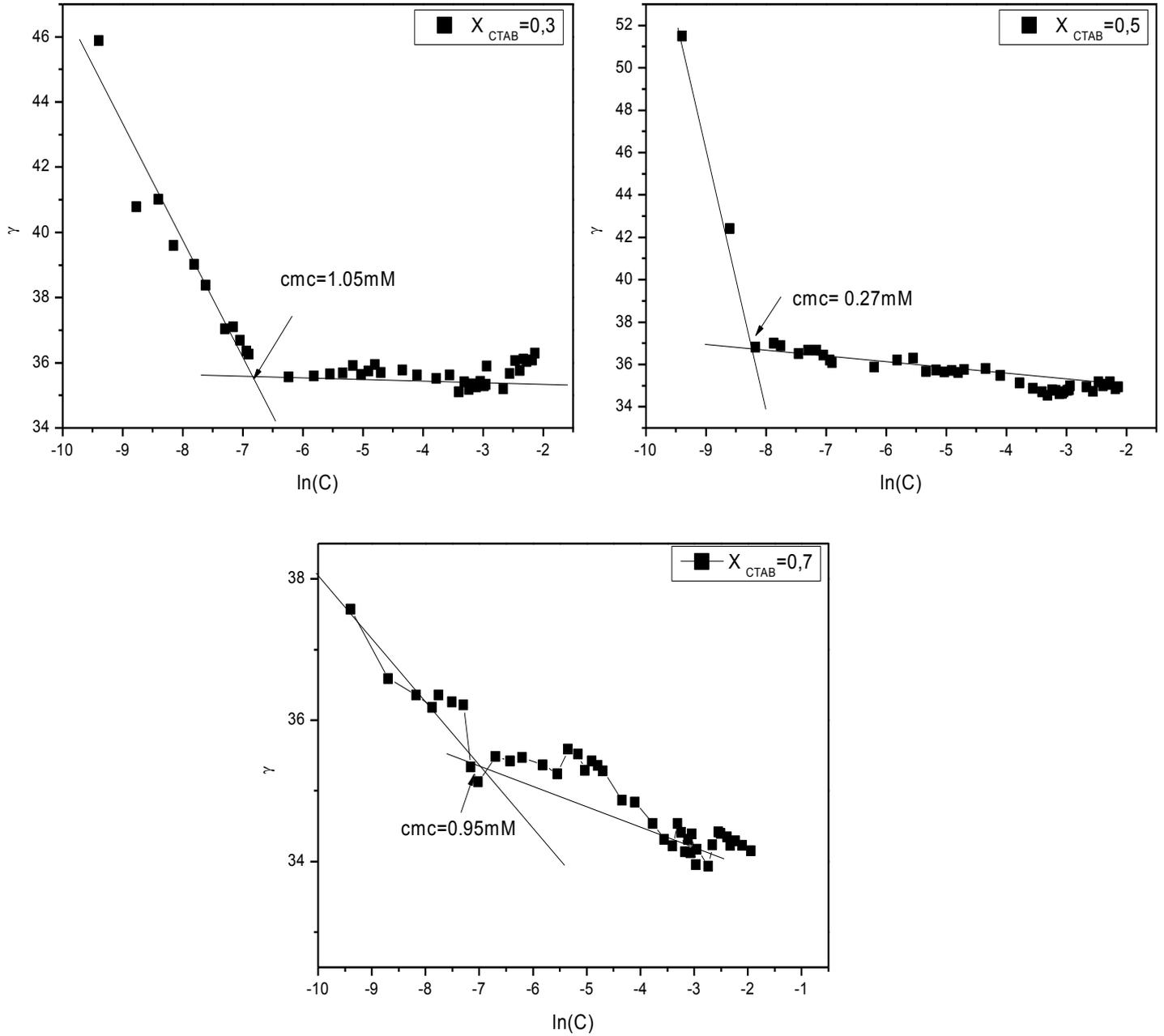
V. Systèmes mixtes

Les systèmes mixtes de (CTAB / TC-HCl), à différentes proportions en CTAB, sont préparés par simple mélange de volumes adéquats, de solutions mères à 0.25M de chacun des deux surfactants. Les solutions de CTAB et de TC-HCl sont préparées à cette concentration car elle correspond au domaine d'existence des micelles pour chacun. Dans cette étude, les systèmes mixtes en solution aqueuse ont été étudiés par conductimétrie et tensiométrie à différentes fractions molaires en tensioactif ($X_{\text{CTAB}} = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) et à différentes températures. Les différentes mesures effectuées en fonction de la concentration ont été réalisées sur des solutions obtenues à partir de dilutions successives des solutions mères. Pour assurer la reproductibilité des mesures, chaque solution 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 obtention de la température choisie pour l'expérience (solubilisation totale du produit).

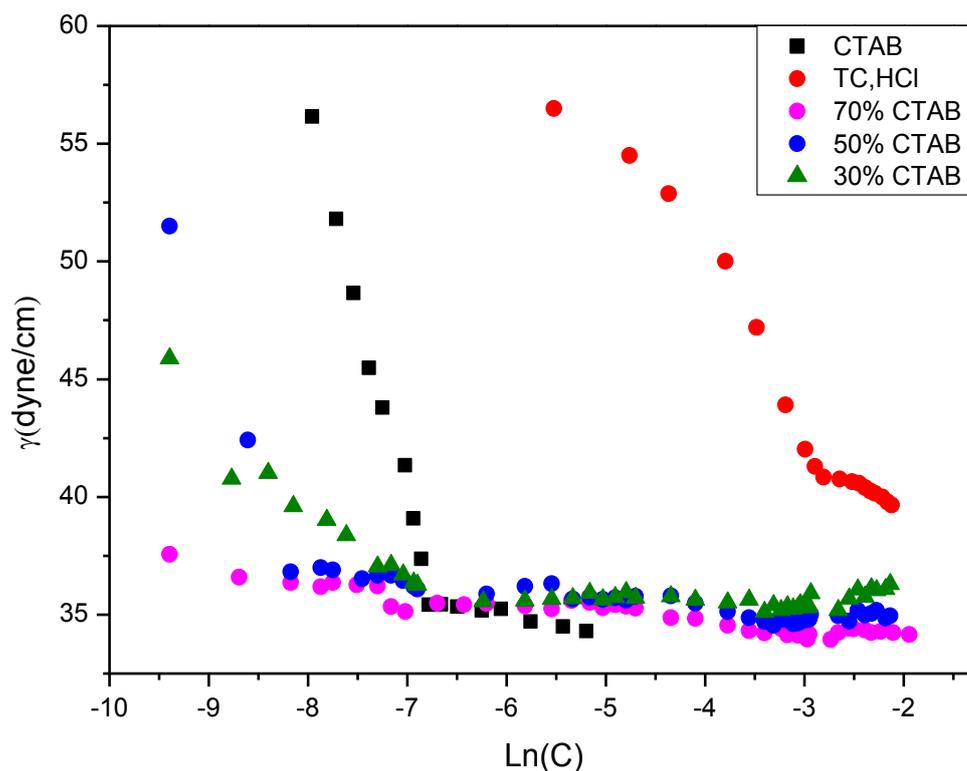
V.1. Effet de concentration

L'effet de concentration à 25°C a été étudié pour le système mixte (CTAB / TC-HCl) à $X_{\text{CTAB}} = 0.3, 0.5, 0.7$, par tensiométrie et conductimétrie. Les figures (V.1. et V.2.) montrent la variation de la tension superficielle et de la conductivité thermique en fonction de la concentration du mélange (CTAB / TC-HCl) à 25°C .

a- CTAB / TC,HCl (tensiometrie)



Figures V.1. (a): Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des mélanges mixtes de (CTAB / TC-HCl) à 25°C.



Figures V.1.(b) : Variation de γ en fonction de la concentration des mélanges mixtes de (CTAB / TC-HCl) comparés au systèmes purs à 25°C.

D'après les figures V.1. Toutes les variations présentent une allure caractéristique comprenant deux régions distinctes se rencontrant aux concentrations micellaires critiques (cmc). Pour les systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl), les propriétés superficielles ainsi que les cmc ont été obtenues par régressions linéaires des points dans chaque région et les résultats sont représentés sur le tableau V.1.

Tableau V.1 : cmc C^S et γ_{\min} pour les systèmes purs et mixtes (CTAB / TC-HCl) déterminées par tensiométrie à 25°C

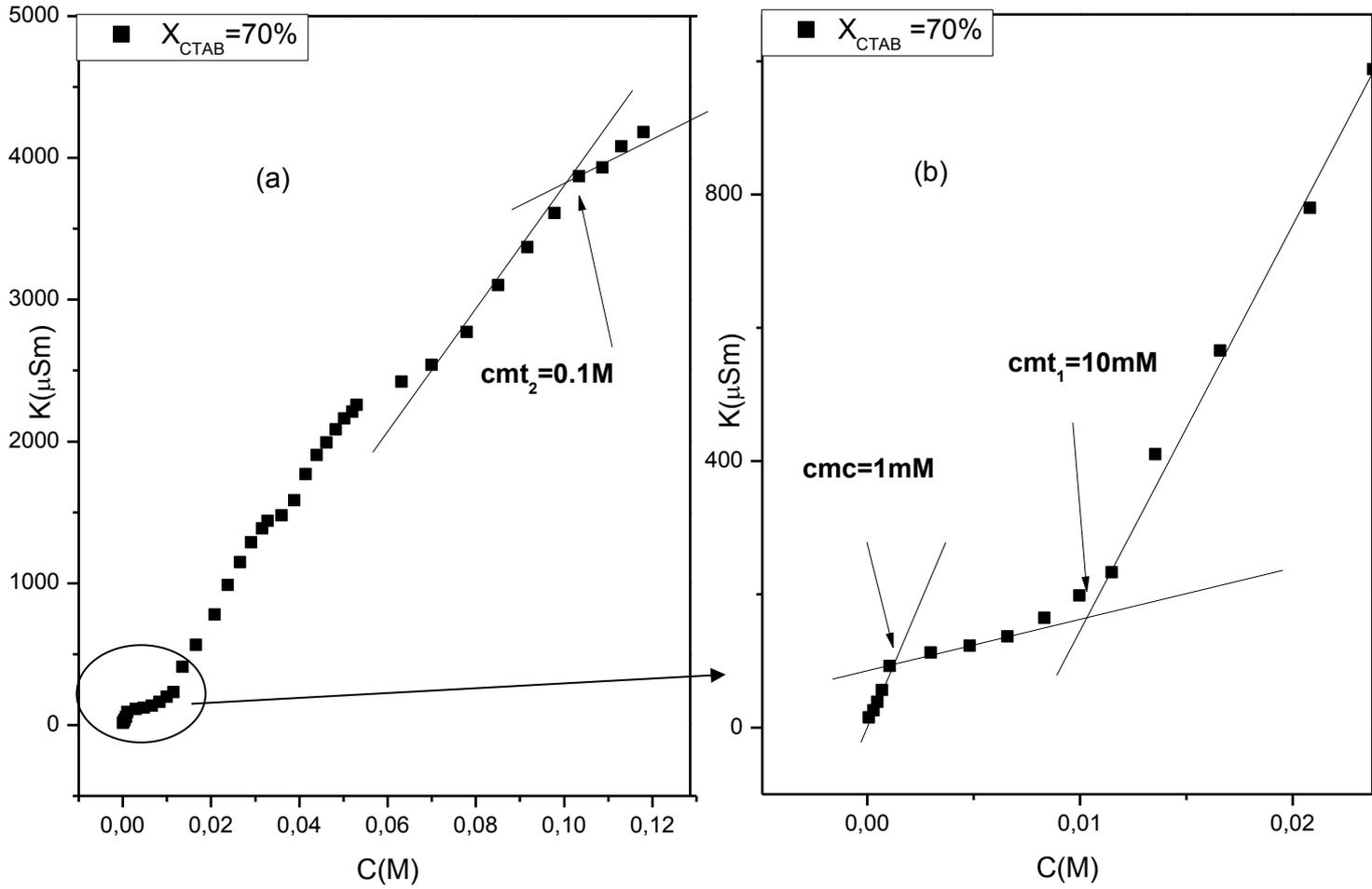
X_{CTAB}	cmc [mM]	C^S [mM] à 43 dyn/cm	γ_{cmc} [dyn/cm]	π_{cmc} [dyn/cm]
1	1.02	0.62	35.2	37.8
0.7	1.05	/	35.4	37.6
0.5	0.27	0.158	36.7	36.3
0.3	0.95	0.136	35.5	37.5
0	59	45	41.1	31.9

Sur le tableau V.1, un abaissement significatif de la valeur de la cmc par rapport à la cmc des deux tensioactifs pris séparément^{1,2}, est observé pour le mélange 50% CTAB 50% TC-HCl. Ceci met en valeur l'efficacité du système mixte $X_{\text{CTAB}} = 0.5$ pour l'amélioration des propriétés physico-chimiques des deux surfactants purs. Pour le mélange à $X_{\text{CTAB}} = 0.7$ la cmc est proche de celle du CTAB pur mais il est intéressant de constater que le mélange à 0.3 en CTAB soit $X_{\text{TC-HCl}} = 0.7$ a une valeur de cmc inférieure à celle du TC-HCl pur.

¹ PM. Holland., DN. Rubingh. 1992. *Mixed surfactant systems*. In *Mixed surfactant systems*. American Chemical Society pp. 2–30.

² MJ. Rosen., BY. Zhu. 1984. *Synergism in binary mixtures of surfactants*. J. Colloid Interface Sci. 99, 427–434. (doi:10.1016/0021-9797(84)90129-2)

b- CTAB / TC-HCl (conductimétrie)



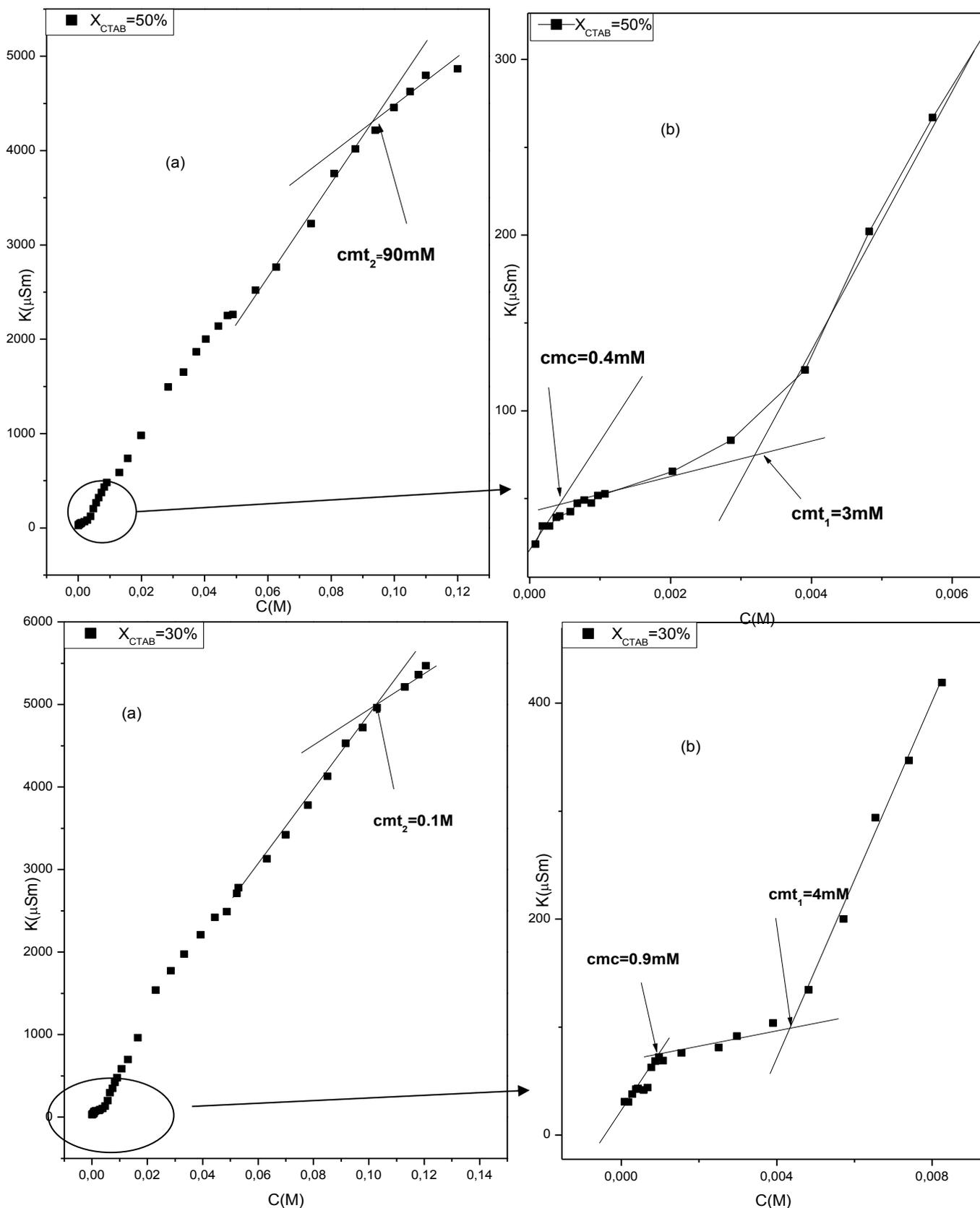


Figure V.2. (a): Variation de la conductivité des systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) en fonction de la concentration à différentes fractions molaire, à 25°C .

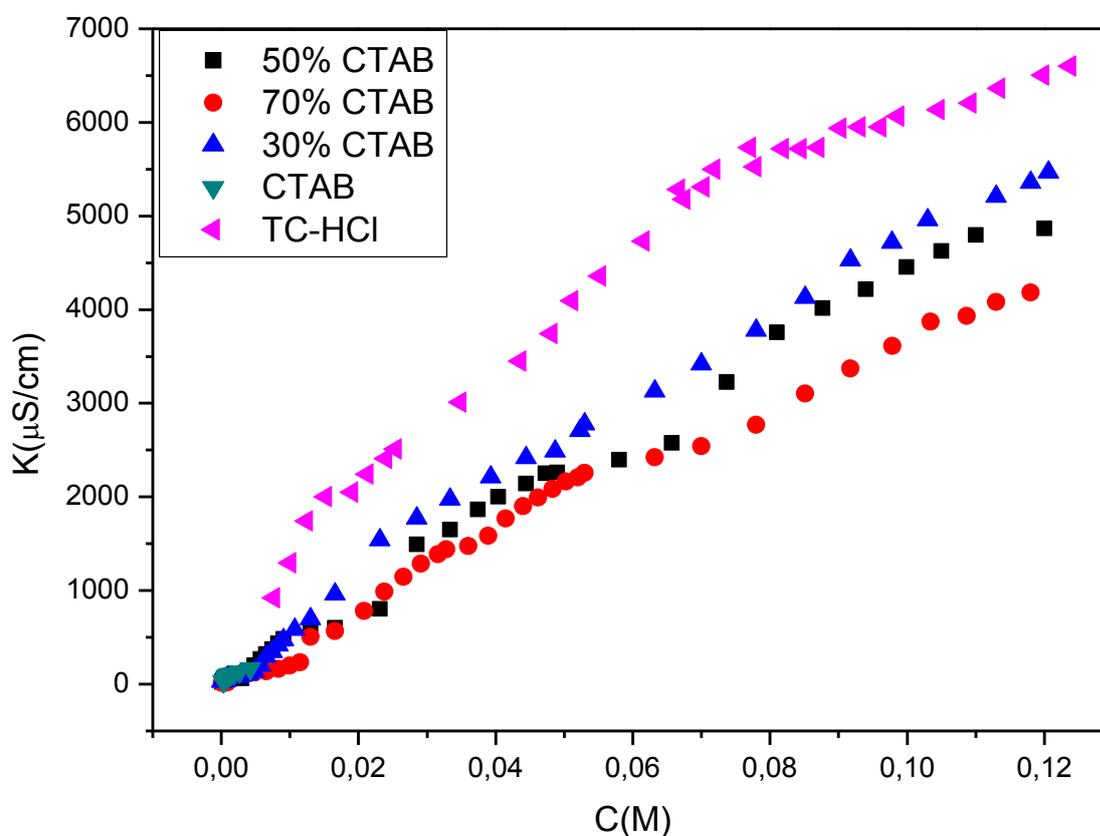


Figure V.2 .(b): Variation de K des systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) en fonction de la concentration comparés au systèmes purs , à 25°C .

La figure V.2. regroupe les mesures de conductivité en fonction de la concentration des systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) à (70, 50 et 30%) en CTAB. Toutes les variations présentent une allure caractéristique des courbes de conductimétrie, mais qui se distinguent de celle d'un système tensioactif pur dans la mesure où en plus de la cmc, apparaissent deux autres déviations qui représentent probablement des changements de phases micellaires successives qu'on appelle concentrations micellaires de transition (cmt_1 et cmt_2) (voir insertion sur les figures). Les résultats des régressions linéaires des courbes de conductimétrie sont sur le tableau V.2.

Tableau V.2 : cmc et cmt pour les systèmes purs et mixtes (CTAB / TC-HCl) déterminées par conductimétrie à 25°C.

X_{CTAB}	cmc	cmt ₁	cmt ₂
		(mM)	
1	0.97	/	/
0.7	1	10	100
0.5	0.4	3	90
0.3	0.9	4	100
0	70	/	/

A partir de la figure V.2 et du tableau V.2, on peut comparer les systèmes purs aux systèmes mixtes, concernant les cmc (première cassure). Le même constat a lieu pour les résultats de tensiométrie, une réduction importante de la valeur de la cmc pour $X_{\text{CTAB}} = 0.5$, $\text{cmc} = 0.4\text{mM}$ par rapport à celle du CTAB pur qui est de 0.97mM ou celle du TC-HCl qui vaut 70mM . Pour les concentrations micellaires de transition (cmt₁ et cmt₂) les valeurs de la première transition sont à peu près intermédiaires entre les deux cmc celles du CTAB et TC-HCl pur et les valeurs de la deuxième transition se rapprochent plus de celle du TC-HCl.

V.2. Effet Thermique

L'effet de la température sur la conductivité et la tension superficielle des mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) a été étudié à la même concentration de 10^{-1}M , cette concentration a été choisie de telle façon qu'elle soit au-dessus des cmc des deux surfactant CTAB et TC-HCl.

a- Tensiométrie

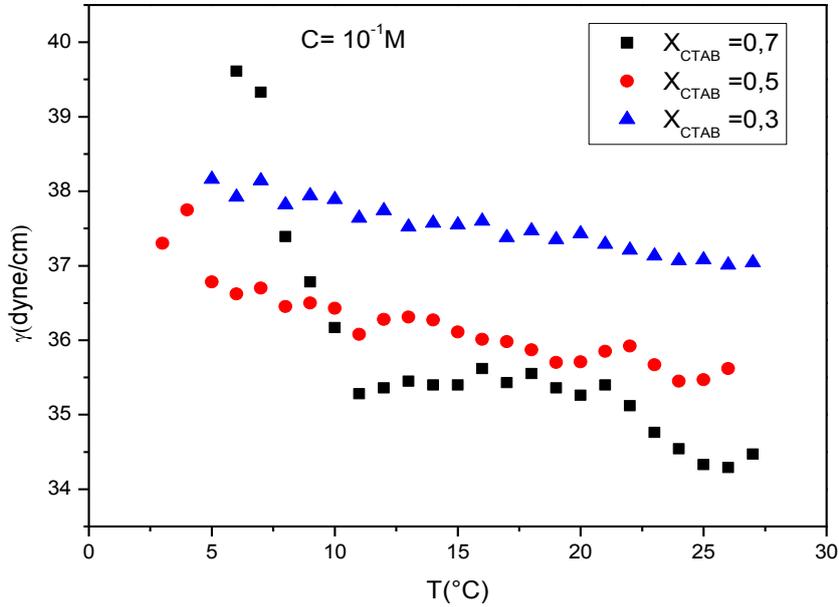


Figure V.3 : Variation de la tension superficielle en fonction de la température des mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) à $10^{-1}M$.

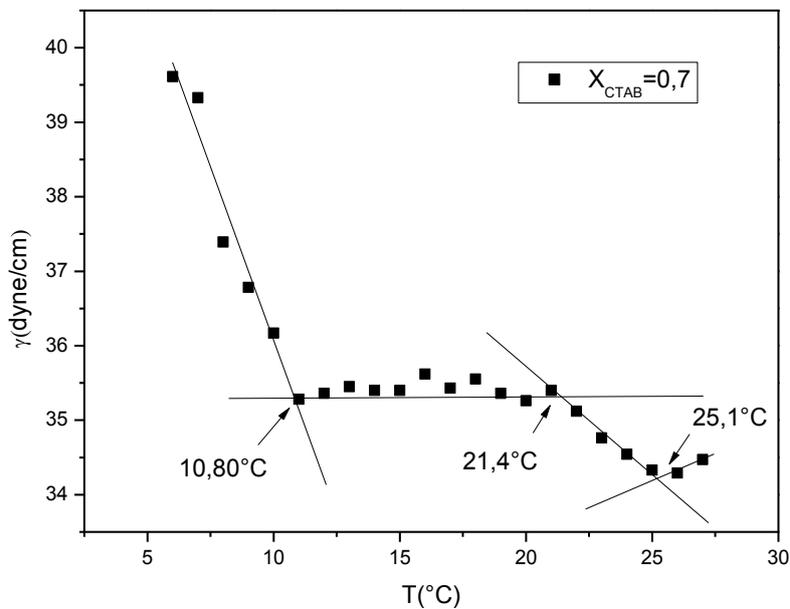


Figure V.4 : Ajustement linéaire de la variation de γ en fonction de C pour $X_{CTAB} = 0.7$.

b-Conductimétrie

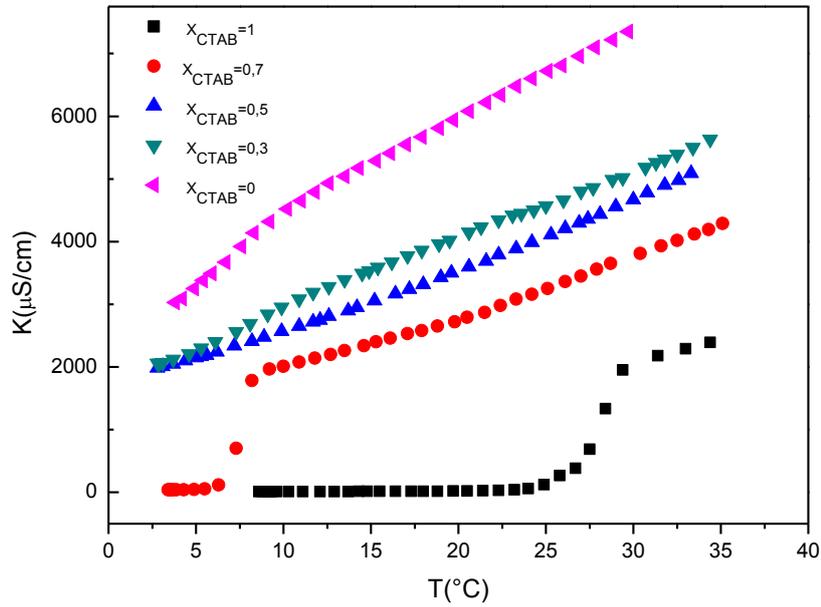


Figure V.5 : Variation de la conductivité en fonction de la température des systèmes purs de tensioactifs et des mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) à 10^{-1} M .

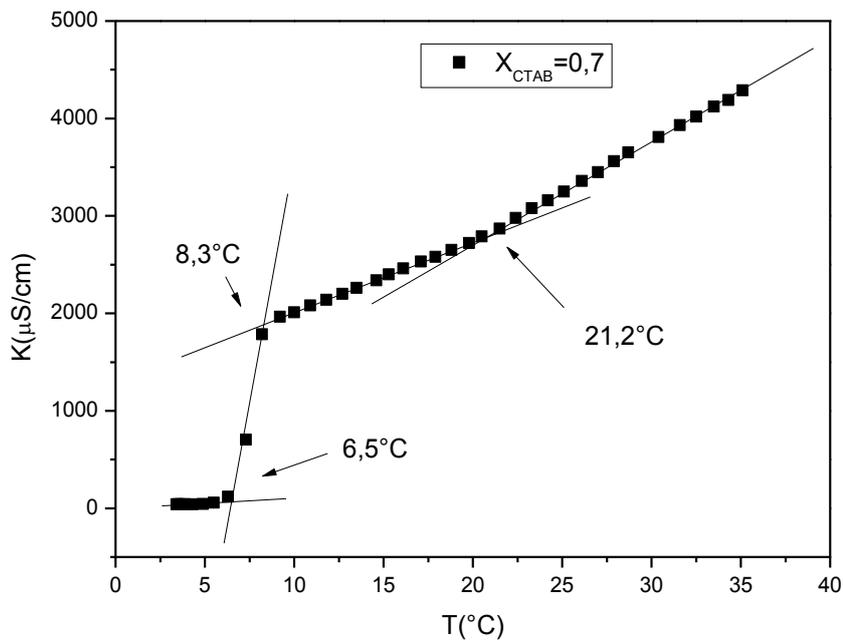


Figure V.6 : Ajustement linéaire de la variation de K en fonction de C pour $X_{CTAB}=0,7$.

c. Discussion

L'allure générale des courbes de tensiométrie et de conductimétrie des différents proportions en CTAB du mélange mixte (TC-HCl-CTAB) en fonction de la température est caractéristique des équilibres de dissolution (voir figure V.3 et V.5), comme discuté auparavant pour les systèmes tensioactif pris individuellement, excepté une différence est qu'il existe quatre domaines au lieu de trois, caractérisés par trois températures T_1 , T_2 et T_3 .

T_1 et T_3 sont des points de ruptures significatifs, il s'agit de la température de krafft et de fusion (T_K , T_f) respectivement, tandis que T_2 correspond à un léger chevauchement qu'on pourrait assimiler à une transition de phase T_t (changement de structures des micelles mixtes). Les valeurs de T_K , T_f et T_t ont été déterminées pour les trois mélanges mixtes de tensioactives grâce aux régressions linéaires comme le montre la figure V.4 et la figure V.6, les résultats sont représentés sur le tableau V.3.

Tableau V.3 : T_K , T_f et T_t pour les systèmes purs et mixtes (CTAB / TC-HCl) déterminées par tensiométrie et conductimétrie à $C= 10^{-1}M$.

X_{CTAB}	Tensiométrie			Conductimétrie		
	T_K	T_t	T_f (°C)	T_K	T_t	T_f (°C)
1	25	/	30	24	/	30
0.7	10.8	21.4	25.1	6.4	8.4	21.2
0.5	6.8	19	25	4.5	10.7	23.3
0.3	7	17	25	6.6	10.3	20
0	7	/	20	7.8	/	17.2

Ce qu'on peut remarquer à partir des résultats du tableau V.3 est qu'il y'a diminution de la valeur de T_K des systèmes de mélange mixtes par rapport aux systèmes purs, ainsi que pour les températures de fusion. L'abaissement est plus significatif pour le mélange $X_{CTAB} = 0.5$ ou le T_K déterminé par tensiométrie est de 6.8°C et est de 4.5°C par conductimétrie. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs de T_K des deux tensioactifs purs (25°C pour le CTAB et 7°C pour le TC-HCl), tout comme pour la cmc, ce qui confirme qu'il y'a amélioration des propriétés physico-chimiques (l'abaissement de la cmc et de la température de Krafft T_K) qui donne lieu à une synergie dans la formation des micelles mixtes.

En comparant les résultats de l'effet de température sur la tensiométrie et sur la conductivité (voir figure V.7) des mélanges mixtes (TC-HCl/CTAB), on peut remarquer que les courbes montrent les mêmes déviations pour les mêmes fractions molaires en CTAB. Les deux techniques sont capables de mettre en évidence le comportement du mélange mixte en fonction de la température (effet thermique) même si l'une scrute les phénomènes aux interfaces eau-air et l'autre en solution.

Les résultats de ce travail montrent qu'on peut étudier le comportement thermique des tensioactifs purs ou mixtes par tensiométrie, car généralement c'est la conductimétrie qui est la plus utilisée.

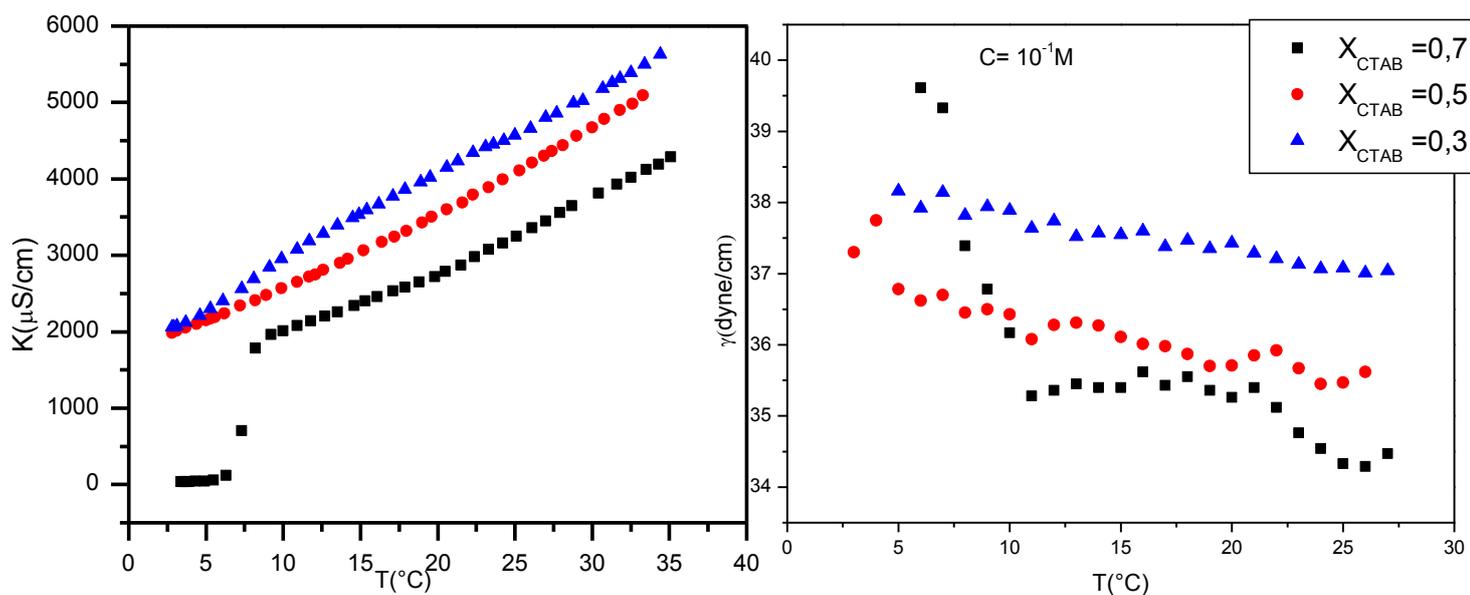


Figure V.7 : Variation de la conductivité et de la tension superficielle en fonction de la température des systèmes mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) à $10^{-1}M$.

L'existence d'une synergie dans des mélanges contenant deux surfactants sont le fruit des interactions attractives et répulsives entre les produits purs et les composants tensioactifs du mélange³. Dans le cas des mélanges de tensioactifs ioniques avec des tensioactifs non ioniques, Maeda⁴ a proposé qu'en plus des interactions coulombiennes, les interactions chaîne-chaîne jouent un rôle majeur dans la formation de la micelle mixte notamment pour les chaînes de longueurs différentes. Bien que L'approche de Maeda ne peut pas être adaptée à notre systèmes qui est cationique/cationique, il est raisonnable de supposer que les contributions chaîne-chaîne jouent un rôle important dans la stabilité des micelles mixtes dans la présente étude. Ceci est encore démontré par les valeurs plus élevées de β (étude théorique subséquente). Les interactions entre les têtes polaires dans ces systèmes peuvent être à la fois synergiques et antagonistes.

³ M.J. Rosen. 1998. Prog. Colloid. Polym. Sci. 109,35.

⁴ H. Maeda. 1995. J. Colloid Interface Sci. 172, 98.

V.3. Etude de l'Hystérésis dans le mélange mixte CTAB /TC-HCl

Le même protocole adapté aux systèmes purs a été appliqué pour les systèmes mixtes : mesures sur des solutions fraîchement préparées et recristallisées (voir section III.4).

La figure V.8 montre les courbes de la variation de la conductivité en fonction de la température en phases de chauffage et de refroidissement, pour les systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) pour les trois mélanges à $X_{\text{CTAB}} = 0.7, 0.5$ et 0.3 pris à une concentration de 10^{-1}M .

On distingue pour nos systèmes mixtes trois types d'hystérésis pour la conductivité thermique, qu'on pourrait classer selon les caractéristiques de la structure de micelles mixtes formées en analogie à la classification des isothermes d'adsorption des gaz sur les solides. En effet, l'« IUPAC » the International Union of Pure and Applied Chemistry and international standards organizations^{5,6} a classé les hystérésis des isothermes de la physisorption des matériaux micro/méso poreux en six types dotés chacun de caractéristiques particulières en structure des pores et du mécanisme de l'adsorption (section II.1.2.3.).

⁵ K. S. W. Sing. 1985. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity* (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, 57(4), 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.

⁶ M.Thommes. and al. 2015. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution* (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 87 (9–10), 1051–1069.

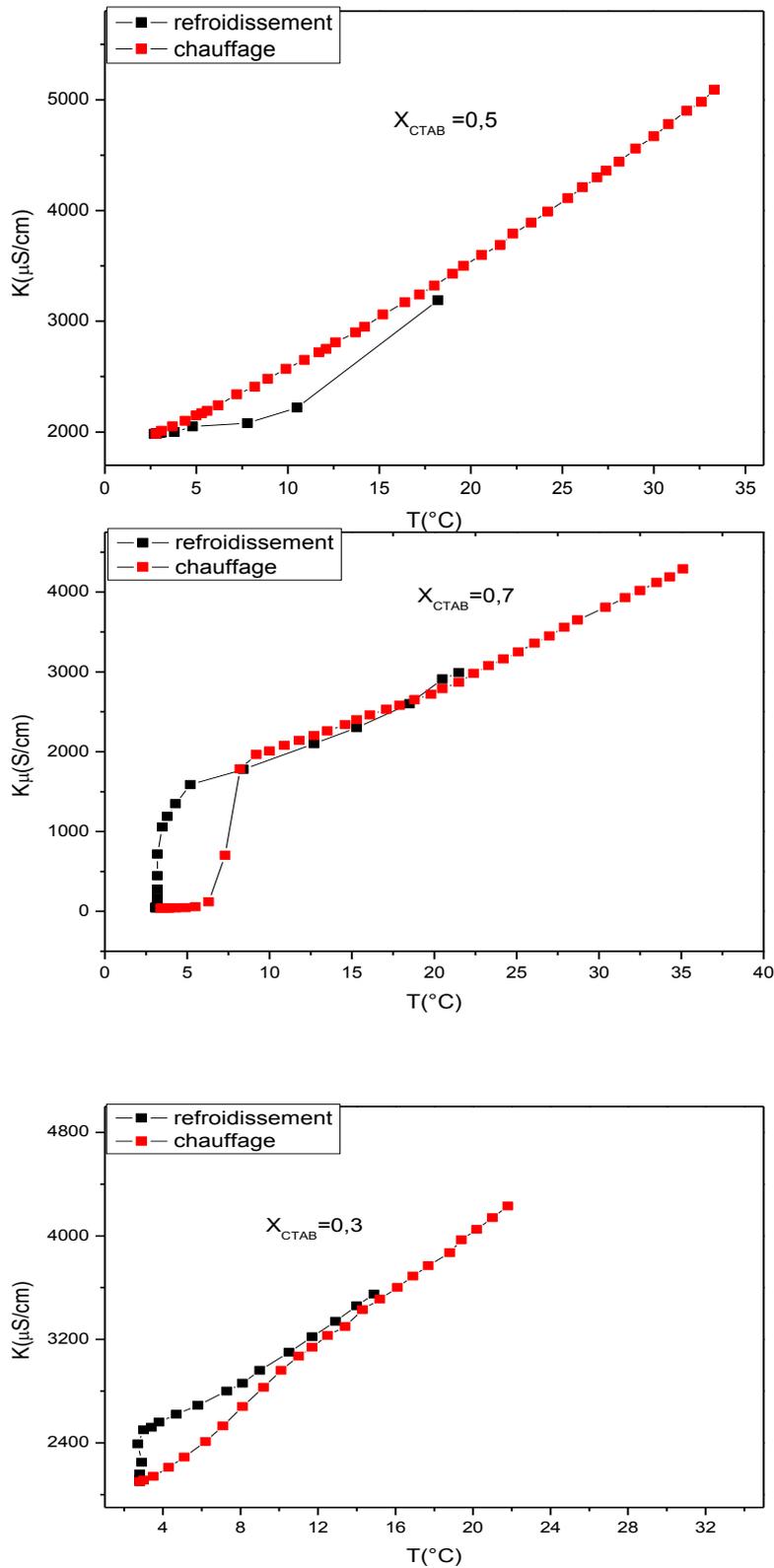


Figure V.8 : Variation de la conductivité en fonction de la température (chauffage et refroidissement) pour les systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) à $X_{\text{CTAB}} = 0,7, 0,5$ et $0,3$ et à une concentration de 10^{-1}M .

Pour la courbe $X_{CTAB} = 0.5$, les deux branches (refroidissement et chauffage) sont presque parallèles sur une gamme de conductivité (hystérésis de Type 1), par contre les deux branches de la courbe $X_{CTAB} = 0.7$ sont quasi parallèles sur une gamme, puis conduisent à un point où les deux courbes se croisent et s'éloignent l'une de l'autre en formant une ellipse marquée jusqu'au palier (hystérésis de Type 2). La courbe de $X_{CTAB} = 0.3$ peut être considéré comme intermédiaire entre les deux autres (hystérésis de Type 3).

On peut rapprocher les trois hystérésis qu'on a obtenues aux hystérésis classé par « IUPAC » (H_2 , H_3 et H_4) pour la physisorption.

Le type 1 ressemble au type H_4 qui est souvent associée à des matériaux microporeux et des porosités de type lamellaire uniformes.

Le type 2 ressemble au type H_2 qui correspond à des solides poreux dont la distribution de taille de pores et la forme ne sont pas uniformes. C'est le cas d'agrégats où de particules qui sont peu liées entre eux.

Le type 3 ressemble à la boucle de type H_3 , qui est observée avec des agrégats de particules en forme de plaquettes ou de feuillets.

En comparaison nous proposons que:

Type 1 : formation de micelles mixtes ordonnées et uniformes

Type 2 : formation de micelles mixtes désordonnées

Type 3 : formation de micelles mixtes intermédiaires

Ces résultats doivent être confirmés par d'autres méthodes comme la Diffusion de Lumière.

Chapitre VI :
Traitement théorique
des systèmes mixtes

VI. Traitement théorique de la micellisation du système mixte CTAB/ TC-HCl

V.1. Traitement théorique d'après les résultats de la tensiométrie

• Clint

Dans cette étude les valeurs des cmc obtenues pour le système mixte CTAB/ TC-HCl à différentes fractions molaire en CTAB à partir des mesures de la tensiométrie, sont prises en compte pour le calcul des paramètres thermodynamiques.

Les valeurs des cmc calculées théoriquement selon le modèle de Clint¹ (mélange idéal) (éq. II.39) sont comparées aux cmc expérimentales obtenues à partir des mesures de tensiométrie pour différentes valeurs de X_{CTAB} sur la figure VI.1.

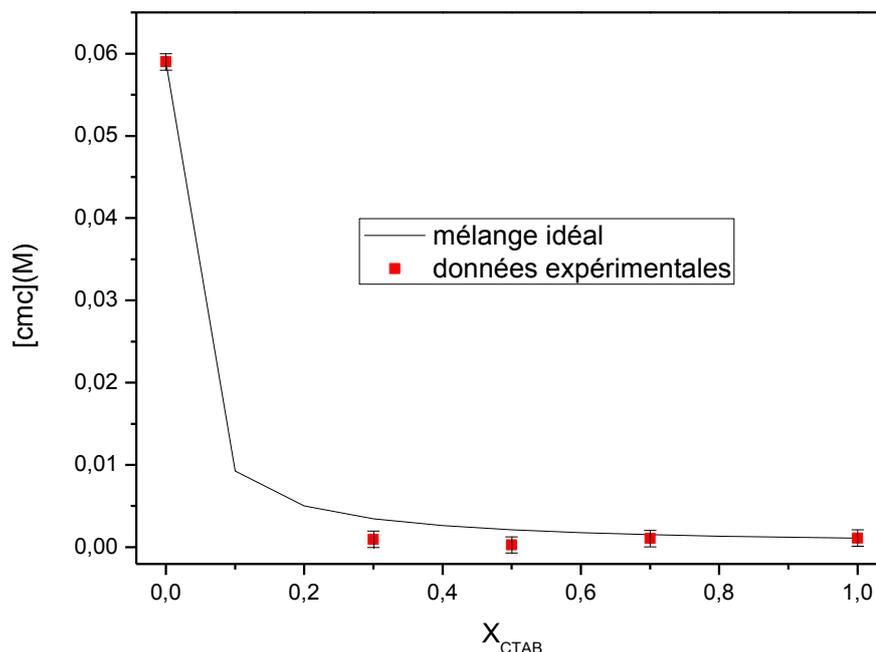


Figure VI.1 : cmc des mélanges CTAB/ TC-HCl en fonction X_{CTAB} (Clint) (tensiométrie).

¹ Clint J.H., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 71 (1975) 1327.

Les écarts entre les cmc_{exp} et $cmc_{idéal}$ prouvent que le système présente des interactions attractives entre les deux de tensioactif le CTAB et le TC-HCl dans la micelle mixte lorsqu'il se rapproche de l'équimolarité ($X_{CTAB} = 0,5$) étant donné que les cmc expérimentales dans ce domaine sont inférieures aux prévisions théoriques. Les interactions entre CTAB et le TC-HCl autour de l'équimolarité sont augmenté en raison de l'hydrophobicité. La stabilisation électrostatique de la micelle mixte augmente avec l'interaction répulsive entre les têtes polaires qui ont conduit à la réduction de l'hydrophilie. Cela suggère en outre que le système présente une synergie. Pour la fraction $X_{CTAB} = 0,7$ la $cmc_{exp} \approx cmc_{idéal}$ suggérant un comportement idéal.

- **Rubingh et Rodenas**

Le modèle de Clint ne prend pas en compte l'interaction entre les constituants de la micelle mixte en solution et suppose que les solutions n'interagissent pas les unes avec les autres, Rubingh et Holland ont proposé un modèle qui tient compte de la non-idéalité des mélanges, qui est obtenu à partir de la théorie des solutions régulières (RST) (Rubingh, 1979²). La fraction molaire micellaire du CTAB dans le mélange (X_1^{rub}) peut être évaluée en résolvant l'équation II.46. de manière itérative.

Le traitement de Rubingh a la limitation d'utiliser les coefficients d'activité de la solution réelle et l'inconvénient de prendre en compte le paramètre d'interaction (β), Il a été démontré que l'erreur pour la détermination de ces deux paramètres augmente lorsqu'un des composants est en excès ou lorsque les valeurs des cmc des tensioactifs purs sont très différentes³. Par conséquent, nous ramenons en appui au modèle de Rubingh un autre modèle développé par Rodenas et al.⁴, qui utilise l'équation de Gibbs Duhem pour relier les activités f_1 et f_2 et se base sur le modèle de Lange⁵, on appliquera dans ce cas l'équation suivante :

² D. N. Rubingh. 1979. in: K.L. Mittal (Ed.), *Solution chemistry of surfactants*, New York, Plenum.

³ H. Hoffmann., G. Poßsnecker. 1994. *Langmuir*. 10, 381.

⁴ E. Rodenas, M. Valiente, M.S. Villafruela. 1999. *Different Theoretical Approaches for the Study of the Mixed Tetraethylene Glycol Mono-n-dodecyl Ether/Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles*. *J. Phys. Chem. B* 103. 4549.

⁵ Lange, H. 1953. *Kolloid Z.*, 131, 96. And . Lange, H., K. H.Beck 1973. *Kolloid Z. Z. Polym.* 251, 424.

$$X_{CTAB}^{rod} = -X_{CTAB}(1-X_{CTAB}) \frac{dlncmc}{dX_{CTAB}} + X_{CTAB} \quad (VI.1)$$

Pour pouvoir résoudre cette équation il faudra connaître la relation entre la cmc et X_{CTAB} afin de déterminer la dérivé $\frac{dlncmc}{dX_{CTAB}}$

Dans notre cas, en traçant la variation de Ln (cmc) en fonction de X_{CTAB} , on obtient par un ajustement exponentiel l'équation:

$$Ln(cmc) = 4.43e^{\left(\frac{X_{CTAB}}{0.088}\right)} - 7.26 \quad (VI.2)$$

De la sorte en remplaçant dans l'équation VI.1 on obtient les valeurs de X_{CTAB}^{rod} .

Les valeurs de X_{CTAB}^{Rub} sont déterminées à partir de l'équation II.51.

La fraction molaire en CTAB dans la micelle mixte à partir des modèles de Rubingh et Rodenas sont ensuite utilisées pour calculer les valeurs des paramètres d'interactions (β), et des coefficients d'activités à l'aide des équations (II. 48, 49, 50), le tableau VI.1. regroupe ces différents paramètres.

Tableau VI.1 : Paramètres thermodynamiques obtenus à partir du modèle de Rubingh et Rodenas pour différentes valeurs de X_{CTAB} .

X_{CTAB}	X_{CTAB}^{Rub}	X_{CTAB}^{Rod}	β^{Rub}	β^{Rod}	f_{CTAB}^{Rub}	f_{CTAB}^{Rod}	f_{TC-HCL}^{Rub}	f_{TC-HCL}^{Rod}
0,7	0,4673	0,703	1,53	0,28	1.54	≈ 1	0.026	0.032
0,5	0,4625	0,542	-4,33	-6,72	0,28	0,244	0.005	0.005
0,3	0,4501	0,6485	-1,57	-6,78	0,62	0,431	0.025	0.042

Selon le tableau VI.1. les valeurs du paramètre d'interaction β sont négatives pour les deux fractions molaires 0.3 et 0.5 en CTAB déterminés par les deux modèles Rubingh et Rodenas, ce comportement traduit implicitement la prédominance d'interactions attractives intramicellaires entre les molécules de CTAB et de TC-HCl, donc il y'a formation de micelles mixtes avec des interactions attractives entre le CTAB et la TC-HCl plus forte que celles des interactions des micelles purs. Pour $X_{\text{CTAB}}=0.7$ le β^{Rod} déterminé à partir du modèle de Rodenas est presque nul, donc le mélange se comporte comme un surfactant unique du fait que les interactions sont négligeables entre les molécules des deux surfactants. Pour le modèle de Rubingh, β^{Rub} à $X_{\text{CTAB}} = 0.7$ est égale à 1.53 traduisant des interactions répulsives intramicellaires entre les molécules de CTAB et de TC-HCl, mais on peut supposer que cette valeur est presque nul car les résultats des autres paramètres vont le prouvés.

Pour mieux évaluer la composition micellaire du système mixte on trace la figure VI.2. qui représente la variation de la composition micellaire X_{CTAB} déterminée selon les modèles de Rubingh et Rodenas comparativement au cas idéal (Clint) en fonction de X_{CTAB} . Les compositions des micelles mixtes $X_{\text{CTAB}}^{\text{m}}$ déterminées par les deux modèles sont inférieures aux prédictions idéales et sont un peu différentes les unes des autres, mais se rejoignent à l'équimolarité où il y'a répartition régulière des deux surfactants dans la micelle mixte.

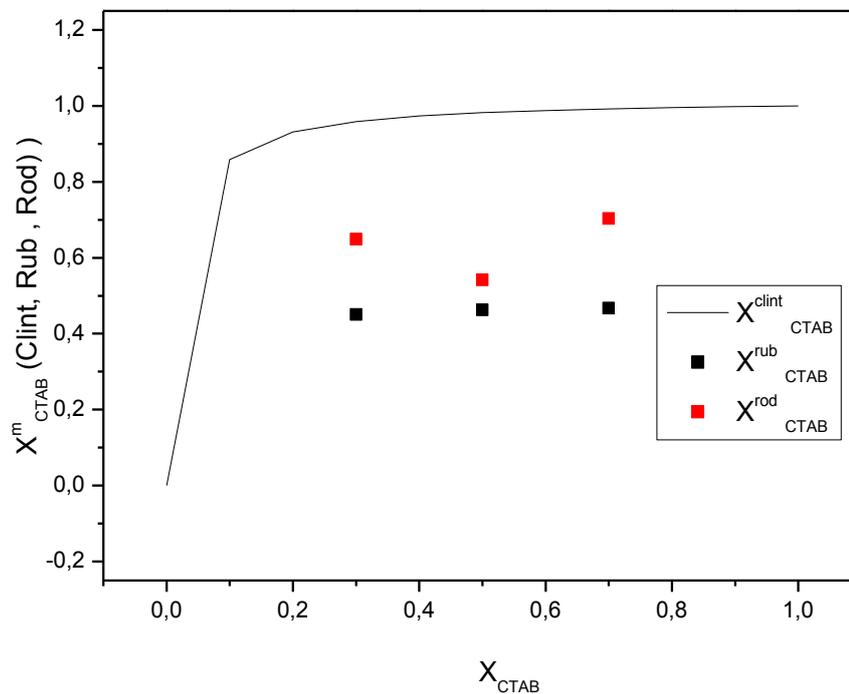


Figure VI.2. : Composition micellaire en fonction de X_{CTAB} d'après les modèles de Rubingh, Rodenas comparativement à celui de Clint.

La figure VI.3. représente la variation des coefficients d'activités des solutions mixtes CTAB/TC-HCl en fonction de X_{CTAB} déterminés selon les modèles de Rubingh et Rodenas. On remarque que les deux approches (Rubingh et Rodenas) donnent presque les mêmes résultats.

f_{CTAB} pour $X_{CTAB} = 0,7$ est presque égale à 1, on sait par définition que le coefficient d'activité des solutions idéales est égal à 1. Pour $X_{CTAB} = 0,3$ et $0,5$ f_{CTAB} est inférieure à 1 prouve de l'efficacité avec laquelle l'espèce ionique qui est le CTAB influence sur l'équilibre de la micellisation.

Toutefois, plus la force ionique augmente plus l'ion perd de son efficacité et plus son coefficient d'activité diminue, à $X_{CTAB} = 0,5$ le f_{CTAB} est inférieure à f_{CTAB} à $X_{CTAB} = 0,3$, les forces d'attractions sont plus fortes à l'équimolarité. Ces résultats rejoignent les résultats des valeurs des cmc et des β des systèmes mixtes.

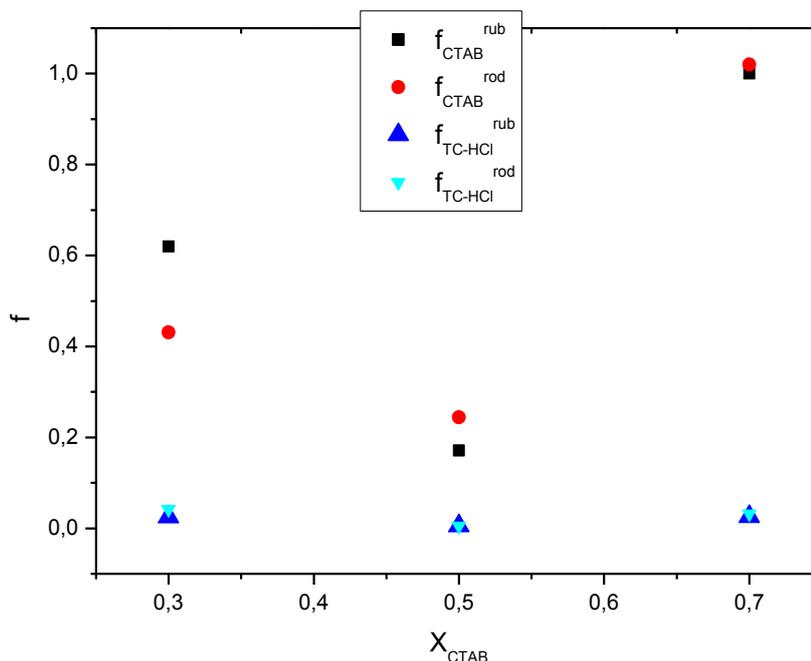


Figure VI.3. : Variation des coefficients d'activités des solution mixtes CTAB/TC-HCl en fonction de X_{CTAB} déterminé selon les modèles de Rubingh et Rodenas.

Puisque les résultats obtenus par Rodenas se rapprochent de celles de Rubingh, donc c'est une indication que notre système se comporte comme une solution régulière, par conséquent l'enthalpie et l'excès de l'enthalpie libre peuvent être écrits de la manière suivante :

$$\Delta H_{mic}^{\circ} = RT \sum_{i=1}^2 X_i \ln f_i = G^E \quad (VI.3)$$

$$\Delta G_{mic}^{\circ} = RT \sum_{i=1}^2 X_i \ln X_i f_i \quad (VI.4)$$

L'excès d'enthalpie libre de micellisation du mélange (G_{mic}^E) CTAB/TC-HCl peut être déterminé pour les deux modèles grâce à l'équation VI.3. les résultats sont sur le tableau VI.2. G_{mic}^E représente la différence entre l'enthalpie libre de la solution réelle et l'enthalpie libre de la même solution supposée idéale. Les valeurs négatives de G_{mic}^E obtenues reflètent la présence d'interactions intramicellaires de type attractif avec une indication plus nette de l'existence de micelles mixtes les plus stables à

l'équimolarité. Pour $X_{CTAB}=0.7$, les micelles mixtes présentent une stabilité peu différente que celles des systèmes purs ($G_{mic}^E \sim 0$). Enfin, la variation de l'entropie peut être déterminée de l'équation suivante:

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

Le tableau VI.2. regroupe les résultats des ΔH_{mic}° et ΔG_{mic}° des systèmes mixtes CTAB/TC-HCl en fonction de X_{CTAB} , ainsi que la figure VI.4. Les valeurs de ΔH_{mic}° et ΔG_{mic}° négatives indiquent que le processus de micéllisation des mélanges mixtes CTAB/TC-HCl est un processus exothermique et spontané. Les valeurs de ΔS_{mic}° sont toutes positives ce qui implique que les systèmes CTAB /TC-HCl à différentes fraction molaires en CTAB sont dominés par l'entropie.

Tableau VI.2 : Paramètres thermodynamiques ΔH_{mic}° , ΔG_{mic}° (kJ/mol) et ΔS_{mic}° (j/molK) obtenus à partir des deux modèles Rubingh et Rodenas pour différentes valeurs de X_{CTAB} .

X_{CTAB}	ΔG_{mic}° (rub)	ΔG_{mic}° (rod)	ΔH_{mic}° (Rub)	ΔH_{mic}° (rod)	ΔS_{mic}° (Rub)	ΔS_{mic}° (rod)
0,7	-3.96	-4.04	-2.18	-2.53	5.9	5.06
0,5	-8.18	-7.51	-6.38	-5.80	6.04	5.73
0,3	-7.26	-5.72	-5.56	-4.11	5.7	5.4

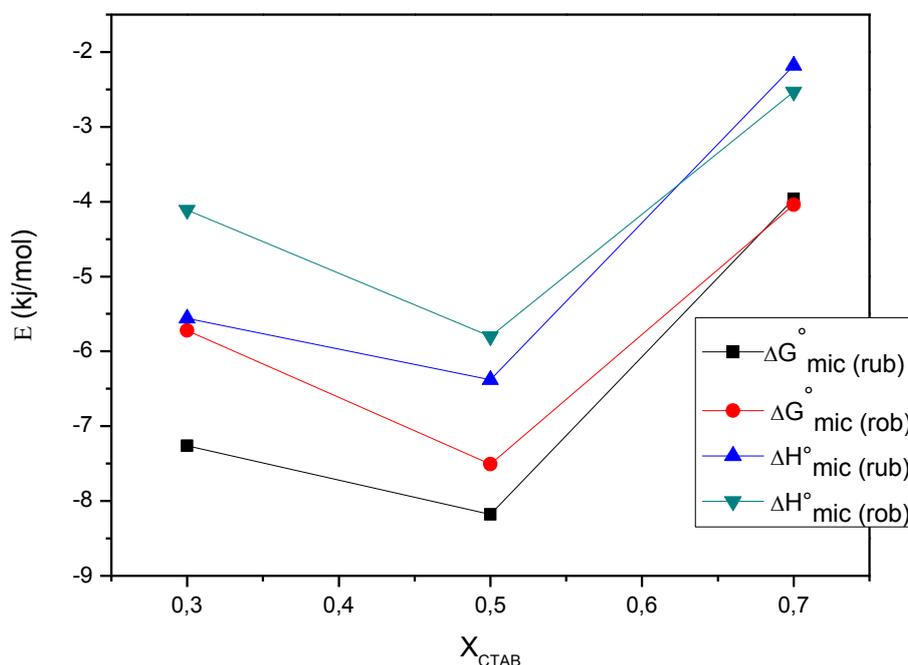


Figure VI.4 : Paramètres thermodynamiques ΔH_{mic} et ΔG_{mic} obtenus à partir des deux modèles Rubingh et Rodenas en fonction de X_{CTAB} .

Ces résultats, rejoignent ceux de Rodenas⁶ qui a étudié le système mixte $C_{12}E_4$ (tetraethylene glycol mono-*n*-dodecyl ether)/CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide), et ceux de Md. Masud Alam⁷, qui tous les deux concluent que le traitement basé directement sur l'équation de Gibbs-Duhem, qui n'introduit aucune restriction au comportement des mélanges de tensioactifs, donne presque les mêmes résultats que le traitement de Rubingh. Donc la micelle mixte se comporte comme une solution régulière comme nous l'avons déjà supposé.

⁶ E. Rodenas, M. Valiente, M.S. Villafruela. 1999. *Different Theoretical Approaches for the Study of the Mixed Tetraethylene Glycol Mono-*n*-dodecyl Ether/Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles*. J. Phys. Chem. B 103. 4549.

⁷ M. M Alam. et al. 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 (2019) 766–777

VI.2. Traitement théorique d'après les résultats expérimentaux de la conductimétrie comparés à ceux de la tensiométrie

Dans cette étude les valeurs des cmc obtenues pour le système mixte CTAB/TC-HCl à différentes fractions molaire en CTAB à partir des mesures de la conductivité sont prises en compte pour le calcul des paramètres thermodynamiques.

- **Clint**

Comparativement aux résultats de tensiométrie des cmc des mélanges mixtes, la conductivité présente trois déviations, la première correspond aux cmc pour les trois fractions molaires en CTAB qui sont très proches des cmc déterminées par tensiométrie (voir figure V.1). La deuxième déviation correspond aux cmt_1 les valeurs sont supérieures à la cmc du CTAB seul et s'approche de l'idéalité et la troisième correspond aux cmt_2 , des valeurs qui sont supérieures aux valeurs idéales et très proches de celle du TC-HCl pur (figure VI.5).

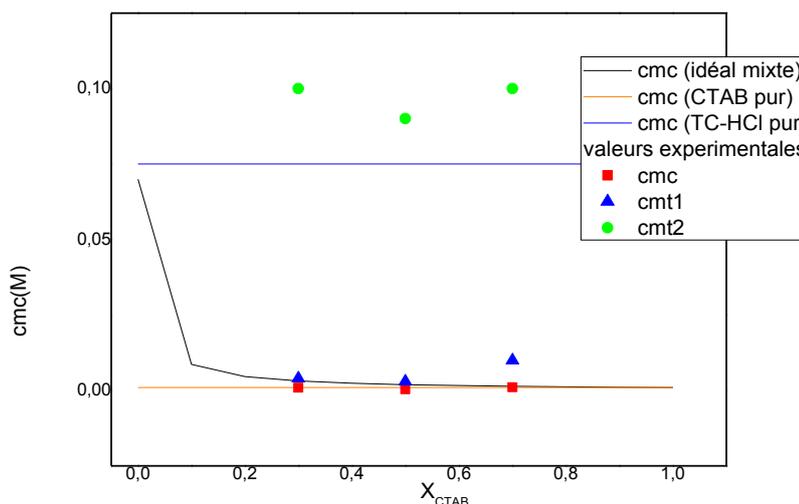


Figure VI.5. : cmc et cmt des mélanges CTAB/ TC-HCl en fonction X_{CTAB} (Clint) (conductivité).

- Rubingh

Le tableau VI.3 regroupe les différents paramètres calculés à partir du modèle de Rubingh : la fraction molaire en CTAB dans la micelle mixte ($X_{CTAB, condu}^{rub}$), le paramètre d'interaction intramicellaire β et les coefficients d'activités. La fraction molaire micellaire du CTAB dans le mélange ($X_{CTAB, condu}^{rub}$) en fonction de X_{CTAB} et par rapport au $X_{CTAB, tensio}^{rub}$ et $X_{idéal}$ est représenté sur la figure VI.6.

Tableau VI.3 : Paramètres thermodynamiques obtenus à partir du modèle de Rubingh pour différentes valeurs de X_{CTAB} .(conductivité).

X_{CTAB}	0,7	0,5	0,3
cmc	1E-3	4E-4	9E-4
cmt ₁	0,01	0,003	0,004
cmt ₂	0,1	0,09	0,1
$X_1^{rub} (cmc)$	0,4606	0,4548	0,4432
$X_1^{rub} (cmt1)$	0,4512	0,4463	0,435
$X_1^{rub} (cmt2)$	0,4359	0,4211	0,4055
$\beta_{(cmc)}$	1,69	-2,66	-1,5
$\beta_{(cmt1)}$	9,2	4,05	3,27
$\beta_{(cmt2)}$	16,05	14,03	12,26
$f_{CTAB(cmc)}$	1,63	0,45	0,62
$f_{CTAB(cmt1)}$	15,97	/	/
$f_{CTAB(cmt3)}$	165,21	/	/

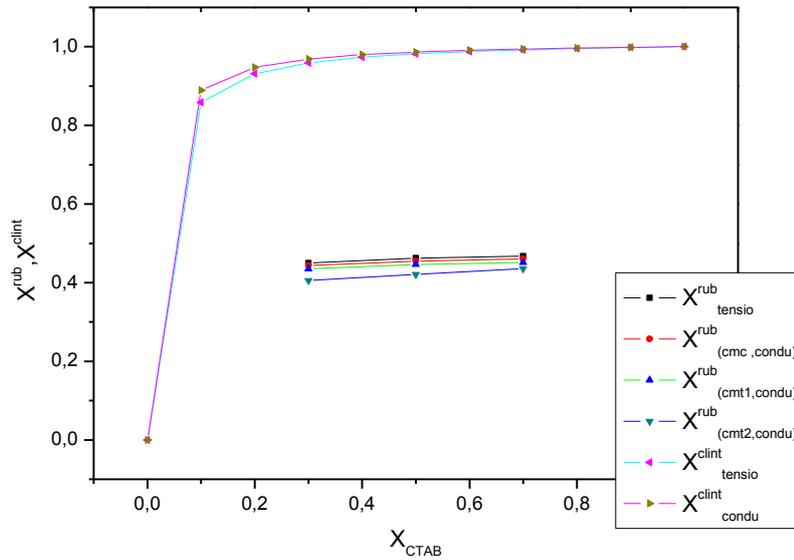


Figure VI.6. : Composition micellaire $X_{CTAB, condu}^{rub}$ et $X_{CTAB, tensio}^{rub}$ en fonction de X_{CTAB} d'après les modèles de Rubingh, comparativement à celui de Clint.

Les valeurs de la composition micellaire $X_{CTAB, condu}^{rub}$ pour toutes les valeurs de cmc et cmt sont inférieures aux valeurs idéales, et diminuent de la cmc aux cmt ($X_{cmc, condu}^{rub} \approx X_{cmc, tensio}^{rub} > X_{cmt1}^{rub} > X_{cmt2}^{rub}$) : plus la concentration augmente plus la contribution du CTAB dans la micelle mixte diminue.

Les paramètres d'interactions β sont déterminés pour les trois déviations, la figure VI.7. représente leurs variations ainsi que les variations des β déterminés par tensiométrie, en fonction de X_{CTAB}

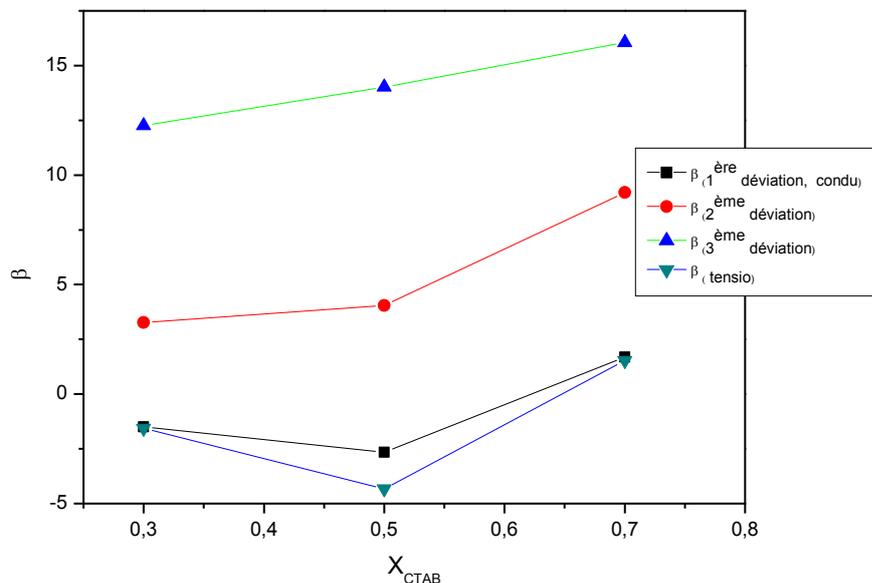


Figure VI.7. : Variation des paramètres d'interactions des solution mixtes CTAB/TC-HCl en fonction de X_{CTAB} déterminé selon les modèles de Rubingh (tensiométrie, conductivité).

On sait que selon la théorie des solutions régulières si $\beta < 0$ il y'a existence d'interactions attractives entre les tensioactifs qui composent la micelle, $\beta = 0$ comportement idéal et si $\beta > 0$ les interactions sont répulsives.

Les β des systèmes mixtes CTAB/TCH-Cl déterminés par conductimétrie pour la première déviation à $X_{CTAB} = 0,3$ ou à $0,7$ en CTAB sont les mêmes que ceux déterminés par tensiométrie, mais à $X_{CTAB} = 0,5$ le β est légèrement supérieure. On remarque aussi sur le tableau VI.3 que les coefficients d'activités pour les systèmes mixtes CTAB/TCH-Cl à différentes fractions molaires en CTAB pour la première déviation sont presque les mêmes que ceux déterminés par tensiométrie. Donc l'interprétation pour la première déviation est la même que celle donnée dans la section concernant la tensiométrie.

Toutefois une autre interprétation vient s'appuyer à la première est que les **cmc** de la première déviation présentent les points auxquels le tensioactif pur de cmc la plus faible (CTAB) commence à micelliser.

Pour les deux autres déviations :

Aux **cmt₁** les β sont positifs et pas très loin de l'idéalité, preuve de l'existence d'interactions répulsives, suggérant fortement que ces solutions de tensioactifs binaires contiennent deux types de micelles mixtes.

Aux **cmt₂** les β sont positifs et très loin de l'idéalité, preuve aussi de l'existence d'interactions répulsives (deux types de micelles). Mais ici les **cmt₂** sont presque égale à la cmc du TC-HCl pur. Les **cmt₂** représentent la concentration à laquelle le second tensioactif TC-HCL commence à se micelliser

Concernant les valeurs des coefficients d'activités pour les deux déviations **cmt₁** et **cmt₂**, les valeurs sont supérieures à 1 ce qui implique automatiquement des interactions répulsives (effet antagoniste)^{8,9}.

- **Discussion**

Trois domaines sont observés qui donnent une relation entre les concentrations micellaires et la composition micellaire :

1^{er} domaine qui est équivalent à la 1^{ère} déviation (cmc), on a formation de micelles mixtes de CTAB qui encapsule le TC-HCL puisque ce dernier n'a pas encore atteint sa cmc (complexe). Ou bien on a seulement des micelles purs de CTAB avec des interactions attractives plus forte pour $X_{CTAB} = 0.5$.

2^{ème} domaine équivalent à la 2^{ème} déviation, les **cmt₁** sont proches de la cmc du CTAB pur et loin de la cmc du TC-HCl pur donc on a formation de micelles mixte ou

⁸ H. Akisada., J. Kuwahara., K. Noyori., R. Kuba., T. Shimooka., A. Yamada . 2005. *Critical micelle concentrations and interaction parameters of aqueousbinary surfactant:ionic surfactant mixtures*. Journal of Colloid and Interface Science 288, 238–246

⁹ H. Akisada ., J. Kuwahara., A. Koga., H. Motoyama, H. Kaneda . 2007. *Unusual behavior of CMC for binary mixtures of alkytrimethylammonium bromides: Dependence on chain length difference*. Journal of Colloid and Interface Science 315, 678–684

la TC-HCl est dissoute à l'intérieure de la micelle de CTAB, et de micelles purs de CTAB (formation de deux types de micelles, une mixte et l'autre pure).

3^{ème} domaine équivalent à la 3^{ème} déviation, formation de micelles mixtes CTAB /TC-HCl puisque les deux cmc des deux tensioactifs purs sont atteintes, là aussi il y'a existence de deux types de micelles une qui est riche en CTAB et l'autre riche en TC-HCl.

Exemples

- Des solutions mixtes d'hydrocarbure et de fluorocarbone (non polaires typiques substances hydrophobes) sont loin de l'idéalité¹⁰, suggérant fortement que ces solutions de tensioactifs binaires contiennent deux types de micelles mixtes: l'une riche en hydrocarbure et l'autre riche en fluorocarbone.

- Sachin KM et al.¹¹ ont étudiés les propriétés micellaires des systèmes tensioactifs mixtes, cationiques (bromure de dodécyltriméthylammonium, DTAB) et anionique (dodécylsulfate de sodium, SDS) à différentes fractions molaires en solution aqueuse en utilisant deux techniques, la tensiométrie et la conductivité à différentes températures. Les propriétés thermodynamiques, ont été déterminées et l'étude des effets synergiques du système a été montrée à l'aide de modèles thermodynamique.

Tableau VI.4. : Valeurs des β^m et des cmc d'après le modèle de Rubingh des mélanges riches en SDS à 293.15, 298.15 et 303.15 K.

T (K)	β^m	cmc du mélange (mM)	cmc du SDS (mM)	cmc du DTAB (mM)
293.15	-1.727	4.61	8.03	15.38
298.15	-2.45	5.07	8.38	14.5
303.15	-2.436	5.16	8.5	15.1

¹⁰ J. H. Hildebrand, J. M. Prausnit, and R. L. Scott .1970. *Regula and Related Solutions*, Chapter 10, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N.J..

¹¹K.M. Sachin., S.A. Karpe., M. Singh., A. Bhattarai. 2019. *Self-assembly of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide mixed surfactants with dyes in aqueous mixtures*. R. Soc. open sci. 6: 181979. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.181979>

Les systèmes riches en DTAB montrent l'interaction antagoniste, tandis que les systèmes riches en SDS exhibent des interactions synergiques ($\beta^m < 0$). Par conséquent, la synergie dans la formation de micelles mixtes est présente lorsque les cmc des mélanges sont inférieures à celle des tensioactifs purs. Le tableau ci-dessus présente les résultats obtenus.

- La forte interaction synergique entre un liquide ionique le (1-dodécyl-3-bromure de méthylimidazolium ou IL) et tensioactif anionique (N-lauryl sarcosine sodium ou NLS) a été étudié par Parnian Jafari-Chashmi et al.¹² pour le système mixte à 25° C. Les valeurs des cmc du mélange étudié à diverses compositions sont inférieures à celle des cmc idéales cmc_{id} (en raison de la forte attraction électrostatique entre les composants) voir figure VI.9. Les valeurs négatives élevées du paramètre d'interaction (β^m) indiquent l'existence de fortes interactions attractives dans les micelles mixtes à différentes fractions molaires (en particulier à l'équimolarité).

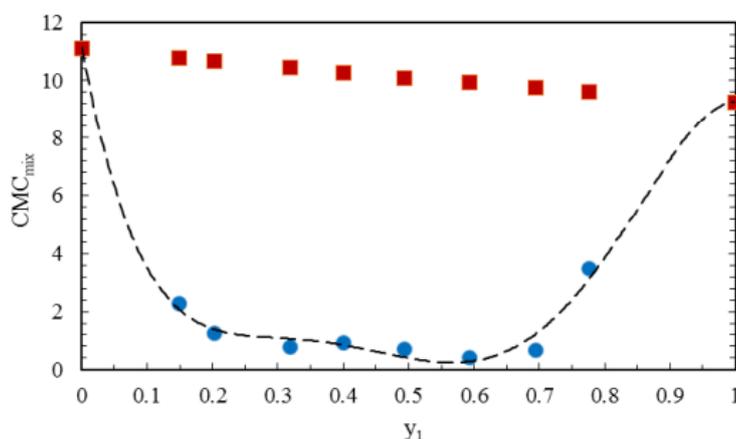


Figure VI.8 : Courbe des variations des cmc_{mix} en fonction de la fraction molaire d'IL (y_1) dans les systèmes mixtes IL / NLS à différents fractions molaires: (●) les valeurs expérimentales de cmc_{mix} et (■) les valeurs idéales de cmc_{id} .

¹²P. Jafari-Chashmi., A. Bagheri. 2018. *The strong synergistic interaction between surface active ionic liquid and anionic surfactant in the mixed micelle using the spectrophotometric method.* Journal of Molecular Liquids. 269, 816-823 Molliq, doi:10.1016/j.molliq.2018.08.094

Conclusion générale

Conclusion générale

Les courbes de solubilité de deux tensioactifs, la tétracaine hydrochloride (TC-HCl) un anesthésique local et le CTAB ont été déterminées en solution aqueuse en tenant compte du processus de micellisation. Ceci nous a permis de construire leurs diagrammes de phase partiels respectivement et de tracer leurs courbes de micellisation respectives. Autres que les concentrations micellaires critiques, d'autres paramètres comme les températures de krafft et de fusion ont été déterminés à partir de mesures de conductivité et de tensiométrie.

Le traitement thermodynamique des deux systèmes purs révèle des valeurs de ΔG_{mic}° négatives indiquant que la formation de micelles est un phénomène spontané. Par ailleurs, étant donné que pour les deux surfactants purs $\Delta H_{mic}^{\circ} < 0$ signifie que les phénomènes d'association sont favorables et traduisent des interactions attractives entre les chaînes alkyles hydrophobes. De plus une variation d'entropie positive est relevée indiquant que les deux termes enthalpie et entropie favorisent la micellisation des tensioactifs TC-HCl et CTAB. Un effet de compensation claire est observé, il est caractérisé par une $T_C = 291 \pm 2,5$ K pour le CTAB valeur proche de la littérature et de 305,5 K pour le TC-HCl.

Un effet hystérésis est observé dans la variation de la conductivité thermique de la molécule de CTAB en solution aqueuse à différentes concentrations, cette hystérésis qui est reliée à la formation de micelles indique que la cinétique/mécanisme de changement de phase n'est pas la même au cours du chauffage et du refroidissement. Ce phénomène d'hystérésis disparaît pour les solutions de concentrations inférieures à la cmc.

Dans cette étude, nous avons également examiné le comportement de la micellisation des systèmes mixtes de (CTAB / TC-HCl), à différentes proportions en CTAB en solution aqueuse par conductimétrie et tensiométrie.

Conclusion générale

Pendant que les courbes de la variation de la tension superficielle des systèmes mixtes (CTAB / TC-HCl) en fonction de la concentration à différentes fractions molaire en CTAB, à 25°C, présentent une seule cassure qui correspond à la cmc, les résultats de conductivité montrent trois cassures (cmc, cmt_1 , cmt_2). Lorsqu'on compare les systèmes purs avec les systèmes mixtes, les deux méthodes expérimentales s'accordent sur la cmc (première cassure) et identifient une réduction importante de la valeur de la cmc, pour $X_{CTAB} = 0.5$. Par exemple pour la tensiométrie, la cmc relevée est de 0.4mM, une valeur plus faible que celle du CTAB pur qui est de 0.97mM ou celle du TC-HCl qui vaut 70mM. Pour les concentrations micellaires de transition (cmt_1 et cmt_2) les valeurs de la première transition sont à peu près intermédiaires entre les cmc du CTAB et TC-HCl purs, tandis que les valeurs de la deuxième transition se rapprochent plus de celle du TC-HCl pur.

L'effet de la température sur la conductivité et la tension superficielle des mélanges mixtes (CTAB / TC-HCl) a été étudié à la même concentration de 10^{-1} M. Cette concentration a été choisie de telle façon qu'elle soit au-dessus des cmc individuelles des deux surfactants CTAB et TC-HCl. Les résultats montrent les mêmes déviations pour les mêmes fractions molaires en CTAB, (T_K , T_f) avec l'apparition d'une nouvelle température de transition T_t dont l'identité n'a pas encore été clarifiée. Il y a diminution de la valeur de T_K des systèmes de mélange mixtes par rapport aux systèmes purs, ainsi que pour les températures de fusion. L'abaissement est plus significatif pour le mélange $X_{CTAB} = 0.5$ où le T_K déterminé par tensiométrie est de 6.8°C et est de 4.5°C par conductimétrie. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs de T_K des deux tensioactifs pris individuellement (25°C pour le CTAB et 7°C pour le TC-HCl), tout comme pour la cmc, ce qui confirme qu'il y a amélioration des propriétés physico-chimiques (l'abaissement de la cmc et du T_K) qui donne lieu à une synergie dans la formation des micelles mixtes à l'équi-molarité.

On distingue pour nos trois systèmes mixtes ($X_{CTAB} = 0.3 ; 0.5 ; 0.7$) trois types d'hystérésis pour la conductivité thermique, que nous avons attribué aux caractéristiques compositionnelles des micelles mixtes formées.

Le traitement théorique de la micellisation du système mixte CTAB/ TC-HCl par des modèles théoriques (Clint, Rubingh et Rodenas) est entrepris pour la

Conclusion générale

détermination des paramètres thermodynamiques d'après les valeurs des cmc déduits de la tensiométrie et de la conductimétrie. A partir des résultats de la tensiométrie ajustés avec le modèle de Clint les écarts entre les cmc_{exp} et $cmc_{idéal}$ prouvent que le système présente des interactions attractives entre les deux tensioactifs le CTAB et le TC-HCl dans la micelle mixte lorsqu'il se rapproche de l'équimolarité ($X_{CTAB} = 0,5$).

Le traitement basé sur le modèle de Rodenas, qui n'introduit aucune restriction au comportement des mélanges de tensioactifs, donne presque les mêmes résultats que le traitement de Rubingh. Donc la micelle mixte se comporte comme une solution régulière. Effectivement pour les deux modèles le paramètre d'interaction β est négative pour la fraction molaire $X_{CTAB} = 0,5$, donc il y'a formation de micelle mixte avec des interactions attractives entre le CTAB et la TC-HCl plus forte que celles des interactions des micelles purs. Pour $X_{CTAB} = 0,7$, et $0,3$ le β est presque nul, donc le mélange se comporte comme un surfactant unique du fait que les interactions sont négligeables entre les molécules des deux surfactants. Les valeurs de ΔH°_{mic} et ΔG°_{mic} négatives pour les trois mélanges, indiquent que le processus de micéllisation des mélanges mixtes CTAB/TC-HCl est un processus exothermique et spontané.

Concernant les résultats de conductimétrie, les β et les coefficients d'activités des systèmes mixtes CTAB/TCH-Cl déterminés selon le modèle de Rubingh pour la première déviation sont presque les mêmes que ceux déterminés par tensiométrie. Il est très probable que nous avons une formation soit de micelles mixtes de CTAB qui encapsule le TC-HCL (complexe) puisque ce dernier n'a pas encore atteint sa cmc, soit seulement des micelles purs de CTAB avec des interactions attractives plus forte pour $X_{CTAB} = 0.5$.

Pour la deuxième déviation les β sont positifs et pas très loin de l'idéalité, preuve de l'existence d'interactions répulsives, les cmt_1 sont proches de la cmc du CTAB pur et loin de la cmc du TC-HCl pur donc on a formation de micelles mixte ou la TC-HCl est dissoute à l'intérieure de la micelle de CTAB, et de micelles purs de CTAB (formation de deux types de micelles, une mixte et l'autre pure).

Pour la troisième déviation les β sont positifs et très loin de l'idéalité. Puisque les deux cmc des deux tensioactifs purs sont atteintes, là aussi y'a l'existence de deux types de micelles, une qui est riche en CTAB et l'autre riche en TC-HCl.

Conclusion générale

Les conclusions établies devraient être explorées par d'autres techniques comme la diffusion de lumière pour estimer la taille des micelles pures et des micelles mixtes dans les conditions menées dans notre travail. D'autres part, la calorimétrie à titration isotherme pourrait nous être aussi très utile pour évaluer les paramètres thermodynamiques avec plus de confidences et de voir de près les différentes transitions dévoilées par la conductivité. Ces perspectives constitueront la suite de notre travail.

Liste des symboles

C₁₆TAB : (CTAB) C₁₉H₄₂BrN Cetyltrimethyl ammonium bromide;
hexadecyltrimethyl ammonium bromide

TC-HCl : C₁₅H₂₄N₂O₂·HCl, Tetracaine Hydrochloride 4 (Butylamino)benzoic Acid 2
(Dimethylamino) ethyl Ester Hydrochloride

C₁₂TAB : (DTAB) Dodecyl trimethyl ammonium bromide

SDS : dodecyl sulfate de sodium

PEG : polyéthylène glycol

C_nPyCl : chlorure d'alkyl pyridinium

Ta ; tensioactif

AL : anesthésique local

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

cmc: concentration micellaire critique

N : nombre d'Avogadro

R : constante des gaz parfait

T : température

T_f : température de fusion du dernier cristal hydraté

T_K : température de Krafft

γ : tension de surface (N/m)

γ_{\min} : tension superficielle minimale à la micellisation

γ_0 : tension superficielle de l'eau

π_{mic} : pression de surface à la cmc

Γ_i : excès de surface de l'espèce i

A : aire interfaciale

U : énergie interne

a_{eau} , **a_{ta}** : coefficients d'activité de l'eau et du tensioactif

a₀ : l'aire moyenne occupée par tête polaire

C : concentration totale

κ : Conductivité

S : conductance (S)
R : résistance de la solution (en Ohm, Ω)
 z_i : valence
 u_i : mobilité
 λ_i° : conductivité ionique à dilution infinie de l'espèce i
 λ_i : conductivité ionique de l'espèce i
 Λ : conductivité molaire
 α : Degré de dissociation (ionisation)
 β : Degré de liaison
 S_1 : pente de la droite représentative du domaine pré- micellaires
 S_2 : pente de la droite représentative du domaine post- micellaires
n : nombre d'agrégation
m : nombre moyen des contre-ions liés à la micelle
 K_m : constante de micellisation
 X_{cmc} : fraction molaire de la cmc
 ΔH° : variation d'enthalpie standard
 ΔS° : variation d'entropie standard
 ΔG° : variation d'enthalpie libre standard
 ΔC_p° : variation de la capacité thermique standard
 X_i : fraction molaire du surfactant i
 X_i^m : composition micellaire du surfactant i dans la micelle mixte formée
 X_i^s : fraction molaire du surfactant i dans le film adsorbé
 C_i^s : concentration totale du mélange du surfactant i dans le film adsorbé
f : coefficient d'activité
 β^m : paramètre d'interaction entre les molécules des deux surfactants dans la micelle mixte
 T_C : température de compensation

Résumé

Dans ce travail, la solubilisation et la formation de micelles du tetracaine-hydrochloride (TC-HCl) et du Cetyltriméthylammonium bromide (CTAB) en solution aqueuse ont été étudiées par conductivité et tensiométrie. Des paramètres comme la concentration micellaire critique (cmc), la température de Krafft (T_k), le nombre moyen d'agrégation des micelles (n) et le changement de solubilité en fonction de la température ont été étudiés. Un effet de compensation claire est observé pour les deux surfactants. Selon le modèle de la loi d'action de masse, les données de la cmc ont été analysées pour extraire les énergies libres de formation et d'adsorption de micelle. Un diagramme de phase partielle des deux molécules purs dans l'eau a également été exploré et le processus de micellisation discuté à la lumière des contributions d'enthalpie et d'entropie.

Dans cette étude, nous avons également examiné le comportement de la micellisation des systèmes mixtes de (CTAB / TC-HCl), à différentes proportions en CTAB en solution aqueuse par conductimétrie et tensiométrie. On a observé qu'il y'a amélioration des propriétés physico-chimiques (l'abaissement de la cmc et du T_K) qui donne lieu à une synergie dans la formation des micelles mixtes à l'équimolarité.

Le traitement théorique de la micellisation du système mixte CTAB/ TC-HCl par des modèles théoriques (Clint, rubingh et Rodenas) d'après les valeurs des cmc de la tensiométrie et de la conductimétrie, est entrepris pour la détermination des paramètres thermodynamiques et à l'étude des relations structure-propriétés. Trois domaines sont observés le premier on a formation de micelles mixtes de CTAB qui encapsule le TC-HCL, ou bien on suppose qu'on a seulement des micelles purs de CTAB avec des interactions attractives plus forte pour $X_{CTAB} = 0.5$ puisque le paramètre d'interaction β est négatif. Pour le deuxième domaine les β sont positifs, il y'a existence d'interactions répulsives, et formation de micelles mixte ou la TC-HCl est dissoute à l'intérieure de la micelle de CTAB, et des micelles purs de CTAB (formation de deux types de micelles, une mixte et l'autre pure). Pour le troisième domaine les β sont positifs, formation de micelles mixtes CTAB /TC-HCl (cmc des

deux tensioactifs purs sont atteintes), là aussi y'a l'existence de deux types de micelles une qui est riche en CTAB et l'autre riche en TC-HCl.

Un effet hystérésis est observé dans la variation de la conductivité thermique de la molécule de CTAB en solution aqueuse à différentes concentrations. On distingue aussi pour nos trois systèmes mixtes ($X_{\text{CTAB}} = 0.3 ; 0.5 ; 0.7$) trois types d'hystérésis pour la conductivité thermique, qu'on pourrait classer selon les caractéristiques de la structure de micelles mixtes formées.

Mots clefs : CTAB , TC-HCl, cmc, Tk, diagramme de phase, effet de compensation, micelle mixte, modèles thermodynamiques, hystérésis.

Abstract

In this work, the solubilization and micelle formation of tetracaine hydrochloride (TC- HCl) and Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in aqueous solution were studied by conductivity and tensiometry. Parameters such as critical micellar concentration (cmc), Krafft temperature (Tk), average micelle aggregation number (n) and change in solubility as a function of temperature were investigated. A clear compensating effect is observed for both surfactants. According to the law of mass model, the cmc data was analyzed to extract the free energies of micelle formation and adsorption. A partial phase diagram of the two pure molecules in water was also explored and the process of micellization discussed in light of the contributions of enthalpy and entropy.

In this study, we also examined the micellization behavior of mixed systems of (CTAB / TC-HCl), at different proportions of CTAB in aqueous solution by conductimetry and tensiometry. It has been observed that there is an improvement in the physicochemical properties (decreasing of cmc and TK) which gives rise to a synergy in the formation of mixed micelles at equimolarity.

The theoretical treatment of the micellization of the mixed CTAB / TC-HCl system by theoretical models (Clint, Rubingh and Rodenas) according to the values of the cmc of the tensiometry and the conductimetry, is undertaken for the determination of the thermodynamic parameters and at the study of structure-property relationships. Three

domains are observed: the first one has formation of mixed micelles of CTAB which encapsulates the TC-HCL, or we suppose that we have only pure micelles of CTAB with stronger attractive interactions for $X_{CTAB} = 0.5$ since the parameter of β interaction is negative. For the second domain the β are positive, there is existence of repulsive interactions, and formation of mixed micelles where TC-HCl is dissolved inside the micelle of CTAB, and pure micelles of CTAB (formation of two types of micelles, one mixed and the other pure). For the third domain the β are positive, formation of mixed CTAB / TC-HCl micelles (cmc of the two pure surfactants are reached), there also there is the existence of two types of micelles one which is rich in CTAB and the other rich in TC-HCl.

A hysterized effect is observed in the variation of the thermal conductivity of the CTAB molecule in aqueous solution at different concentrations. We also distinguish for our three mixed systems ($X_{CTAB} = 0.3; 0.5; 0.7$) three types of hysteresis for thermal conductivity, which could be classified according to the characteristics of the structure of mixed micelles formed.

Keywords: CTAB, TC-HCl, cmc, T_k , phase diagram, compensation effect, mixed micelle, thermodynamic models, hysteresis.

ملخص

في هذا العمل ، تمت دراسة الذوبان وتكوين ميسل هيدروكلوريد تتراكائين (TC-HCl) و ستيل تريميتيل امونيوم بروميد (CTAB) في محلول مائي عن طريق الناقلية النوعية وقياس التوتر السطحي. تم فحص معاملات مثل التركيز (cmc) ودرجة حرارة Krafft T_k ومتوسط عدد تجمعات الميسيلي n والتغيير في الذوبان بدلالة درجة الحرارة. لوحظ تأثير تعويضي واضح لكل من المواد. وفقاً لقانون النموذج الكتلي ، تم تحليل بيانات cmc لاستخراج الطاقات الحرة لتكوين الميسيلي والامتصاصي. كما تم استكشاف مخطط طور جزئي للجزيئين النقيين في الماء ، وناقشت عملية تكوين ميسل في ضوء مساهمات الاونتالبي الحراري والانتروبي. في هذه الدراسة ، قمنا أيضاً بفحص سلوك الميسيلي للأنظمة المختلطة من (CTAB / TC-HCl) ، بنسب مختلفة من CTAB في محلول مائي عن طريق قياس الناقلية النوعية وقياس التوتر السطحي. لقد لوحظ أن هناك تحسناً في الخواص الفيزيائية والكيميائية (خفض cmc و T_k) مما يؤدي إلى التآزر في تكوين الميسيلات المختلطة عند تساوي نسب الجزيئين.

يتم إجراء المعالجة النظرية للمسيلات لنظام CTAB / TC-HCl المختلط بواسطة النماذج النظرية (Clint و Rubingh و Rodenas) وفقاً لقيم cmc لقياس التوتر السطحي وقياس الناقلية النوعية ، لتحديد الخواص الديناميكية الحرارية و دراسة العلاقات بين الشكل والخواص. تمت ملاحظة ثلاثة مجالات: الأول يحتوي على تكوين لمسيلات مختلطة من CTAB والتي تحصر TC-HCl ، أو نفترض أن لدينا فقط لمسيلات نقية من CTAB مع تفاعلات الجذب أقوى لـ $X_{CTAB} = 0.5$ لأن خاصية التفاعل سالبة. بالنسبة للمجال الثاني ، تكون موجبة ، وتوجد تفاعلات تنافر ، وتشكيل لمسيلات مختلطة حيث يتم إذابة TC-HCl داخل لمسيلات CTAB ، ومسيلات نقية من CTAB (تكوين نوعين من لمسيلات ، أحدهما مختلطة و أخرى نقية). بالنسبة للمجال الثالث ، تكون β موجبة ، وتشكيل لمسيلات CTAB / TC-HCl مختلطة ، وهناك أيضاً نوعان من لمسيلات أحدهما غني بـ CTAB والآخر غني بـ TC-HCl.

لوحظ تأثير هستيريزس في بيان الناقلية الحرارية لجزيء CTAB في محلول مائي بتركيزات مختلفة. نميز أيضاً لأنظمتنا المختلطة الثلاثة ($X_{CTAB} = 0.3$ ؛ 0.5 ؛ 0.7) ثلاثة أنواع من هستيريزس لناقلية الحرارية ، والتي يمكن تصنيفها وفقاً لخصائص بنية لمسيلات المختلطة المتكونة.

الكلمات المفتاحية: CTAB ، TC-HCl ، cmc ، Tk ، مخطط الطور ، تأثير التعويض ، الميسيل المختلط ، النماذج الديناميكية الحرارية ، هستيريزس.