



HAL
open science

ETUDE DE LA SOLUBILISATION DES PRODUITS ORGANIQUES A FAIBLE MASSE MOLECULAIRE DANS UN SYSTEME MICELLAIRE

Radhouane Chaghi

► **To cite this version:**

Radhouane Chaghi. ETUDE DE LA SOLUBILISATION DES PRODUITS ORGANIQUES A FAIBLE MASSE MOLECULAIRE DANS UN SYSTEME MICELLAIRE. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00196348

HAL Id: tel-00196348

<https://theses.hal.science/tel-00196348>

Submitted on 12 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : *Chimie théorique, physique et analytique.*

Ecole Doctorale : *Sciences Chimiques et Physiques.*

présentée et soutenue publiquement
par

Radhouane CHAGHI

Le 25 Juin 2007

**ETUDE DE LA SOLUBILISATION DES PRODUITS ORGANIQUES
A FAIBLE MASSE MOLECULAIRE DANS UN SYSTEME
MICELLAIRE**

**INTERACTION SOLUTE-MICELLE PAR RESONANCE MAGNETIQUE
NUCLEAIRE DU PROTON ET MICROCALORIMETRIE DE DILUTION**

JURY

M.	Mireille Privat, Professeur des Universités, Brest	, Rapporteur
M.	Renaud Denoyel, Directeur de recherche, Marseille	, Rapporteur
M.	Marc Lindheimer, Professeur des Universités, Montpellier	, Examineur
M.	Ange Polidori, Maître de conférences, Avignon	, Examineur
M.	Louis-Charles de Menorval, Chargé de recherche, Montpellier	, Directeur de Thèse
M.	Jerzy Zajac, Professeur des Universités, Montpellier	, Directeur de Thèse

A ma mère

A mon père

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au Laboratoire des Agrégats moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI), dirigé par M. J. ROZIERE au sein de l'équipe « physico-chimie aux interfaces » dirigée par M. M. LINDHEIMER. Je les remercie tous deux de m'avoir accueilli. Ces travaux n'auraient pu aboutir sans la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je tiens tout particulièrement à remercier ici.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenu tout au long de ces années et pour leur confiance.

Je remercie mon directeur de thèse M. L-C de MENORVAL et particulièrement pour son aide capitale en RMN.

J'exprime également ma plus profonde gratitude au M. J. ZAJAC, directeur de ma thèse, qui a guidé mes pas dans le monde des colloïdes dont j'ignorais tout, y compris l'existence. Il m'a laissé la liberté de prendre des initiatives et a soutenu celles-ci pour, au final, me communiquer la confiance nécessaire à la réalisation de tout projet.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury et à leur disponibilité, ô combien sollicitée. Merci à Madame M. PRIVAT et M. R. DENOYEL d'avoir accepté de faire un rapport sur mon travail. Merci également à M. A. POLIDORI qui a examiné ce travail.

Je tiens aussi à remercier ceux qui ont participé à certaines périodes de ma thèse mais qui ne sont plus au laboratoire aujourd'hui. Merci à M. Stanislas PARTYKA (Ex. responsable de notre équipe) pour ses conseils et l'aide précieuse qu'il m'a offerte en début de ma thèse. Merci pour tes discussions dynamiques, toujours enrichissantes.

Un grand remerciement à Claire FOURNIER pour ses conseils, son soutien, son aide et surtout sa patience et sa disponibilité pendant les moments les plus difficiles de ma thèse. Merci sincèrement.

Je remercie chaleureusement Clarence CHARNAY pour sa disponibilité, ses conseils et son soutien, qui ont été particulièrement précieux dans l'accomplissement de mon travail. Je remercie également Gaëlle qui a fait de la vie au bureau un endroit chaleureux, familial pour ne pas dire familial.

J'ai également eu la chance de connaître Laurence qui a des qualités humaines exceptionnelles, merci beaucoup pour ton aide et également Michelle. Ces deux personnes qui m'ont accordé de leur temps, fait bénéficier de leur expérience et aidé par leur écoute à surmonter les moments difficiles.

Durant ces trois années de thèse je pense en avoir passé plus de la moitié aux expériences de la RMN. Je remercie à cette occasion Madame Maryse BEJAUD, pour son aide précieuse et sa faculté à parler aux machines. Je remercie également Yannig NEDELLEC, pour le temps précieux qu'il m'a accordé pour faire marcher le micro-calorimètre, UV etc. ... avec une très bonne humeur.

Merci à Brigitte, Bénédicte, Serge, Anne-marie, Annie, Z. David, Monique, David,...

Je n'oublie pas mes amis doctorants, qui m'ont accompagné, soutenu et avec qui nous avons dû faire face à de nombreuses questions de chimie, Karol, Djamel, Jeremy, François Eric (FEM), Elodie, yannick, Nicola, Abdelmaoula, Manu, Jaoued, Abdel, momo1, momo2, Cristel, Anissa, Aurélien...

Enfin, je n'oublie pas de remercier les deux stagiaires Julie Person et Nicolas Gammella de l'Ecole Supérieure de Chimie de Montpellier que j'ai eu le plaisir d'encadrer et pour leur travail effectué durant leur stage.

TABLE DES MATIERES

<u>Introduction générale.....</u>	<u>1</u>
--	-----------------

Chapitre I

I. Micellisation et solubilisation micellaire : Etude bibliographique.....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 La micellisation dans un système ionique et la thermodynamique de micellisation....	7
I.3 Facteurs influençant la CMC.....	17
I.3.1 Effet de la structure du tensioactif	17
I.3.2 Effet de l'ajout d'électrolyte.....	17
I.3.3 Effet d'un additif organique.....	18
I.3.4 Effet de la température.....	18
I.4 Les diagrammes de phases	19
I.4.1 Systèmes ternaires	19
I.4.2 Mélange H ₂ O/CTAB/Phénol	20
I.4.3 Mélange H ₂ O/CTAB/butanol.....	20
I.4.4 Mélange H ₂ O/CTAB/heptanol.....	21
I.5 Solubilisation micellaire.....	23
I.5.1 Facteurs influençant la solubilisation micellaire	25
I.5.2 Effets de la solubilisation.....	26
I.6 Références bibliographiques.....	27

Chapitre II

II	Méthodes expérimentales	29
II.1	Mesures par Conductivité	29
II.2	Mesures par Calorimétrie	31
II.2.1	Principe du calorimètre	31
II.2.2	Déroulement de l'expérience	32
II.2.3	Principe et mesure	33
II.2.4	Calcul de l'enthalpie molaire de dilution	35
II.3	Mesures par Spectroscopie UV	40
II.4	Mesures par la technique de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	42
II.4.1	Equation de Larmor	43
II.4.2	Appareillage et préparation des échantillons	44
II.4.3	Conditions Expérimentales	44
II.5	Produits utilisés	45
II.5.1	Tensioactif : CTAB	45
II.5.2	Phénol	46
II.5.2.1	Les propriétés physicochimiques	46
II.5.2.2	Les propriétés toxicologiques	46
II.5.3	butanol, heptanol et acide heptanoïque	46
II.5.4	Décane	47
II.6	Tailles de micelles et molécules	47
II.7	Références bibliographiques	48

Chapitre III

III. Caractérisation des systèmes D₂O/CTAB et D₂O/CTAB/PhOH.....	49
III.1 Introduction.....	49
III.2 Caractérisation du tensioactif CTAB dans le D₂O.	52
III.3 Erreurs expérimentales	57
III.3.1 Erreur sur la molalité	57
III.3.2 Erreur sur le déplacement chimique	59
III.4 Choix des standards de comparaison.....	62
III.5 Effet de la molalité en CTAB dans D₂O.....	64
III.5.1 Détermination de la CMC et de N _{agg} par RMN ¹ H	67
III.5.1.1 Détermination de La CMC	67
III.5.1.2 Détermination du nombre d'agrégation.....	70
III.5.2 Nombre de micelles.....	72
III.6 Caractérisation du système D₂O/CTAB/PhOH	76
III.7 Caractérisation du système D₂O/CTAB/PhOH/NaBr.....	85
III.8 Résumé des résultats.....	90
III.9 Références bibliographiques.....	94

Chapitre IV

IV Solubilisation du PhOH dans le système D₂O/CTAB et effet du Butanol, Heptanol et acide heptanoïque.....	96
IV.1 Caractérisation du système D₂O/CTAB /Butanol/PhOH	98
IV.1.1 Effet du BuOH sur l'état monomère du CTAB.....	98
IV.1.2 Effet du BuOH et PhOH sur l'état monomère du CTAB	100
IV.1.3 Effet du BuOH à l'état micellaire du CTAB	102
IV.1.4 Caractérisation du système D ₂ O/CTAB/BuOH/PhOH	105
IV.1.5 Analyse de l'environnement de PhOH.....	108
IV.1.6 Analyse des résonances des protons du HDO	111
IV.2 Caractérisation des systèmes D₂O/CTAB/Heptanol/PhOH	116
IV.2.1 Effet de l'Heptan-1ol sur le CTAB à l'état monomère.....	116
IV.2.2 Effet de l'HepOH sur le CTAB à l'état micellaire	119
IV.2.3 Caractérisation du système D ₂ O/CTAB/HepOH/PhOH.....	122
IV.2.4 Analyse des résonances des protons du PhOH et de HDO.....	124
IV.3 Caractérisation des systèmes D₂O/CTAB/Acide heptanoïque/PhOH.....	126
IV.3.1 Caractérisation des systèmes D ₂ O/CTAB/HepOIC	127
IV.3.1.1 Identification des protons de l'HepOIC dans D ₂ O	127
IV.3.1.2 Effet de l'HepOIC sur le CTAB à l'état micellaire	128
IV.3.2 Caractérisation du système D ₂ O/CTAB/HepOIC/PhOH.....	131
IV.4 Résumé de la solubilisation du PhOH dans les micelles du CTAB en présence de l'HepOH ou l'HepOIC.....	136
IV.5 Références bibliographiques.....	138

Chapitre V

V Solubilisation du Phénol dans des systèmes H₂O/CTAB/ Sel, Alcools, Acide carboxylique	141
V.1 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/PhOH (effet du NaBr).....	141
V.1.1 Analyse par conductivité	142
V.1.1.1 Etude du système H ₂ O/CTAB/PhOH	142
V.1.1.2 Etude du système H ₂ O/CTAB/PhOH/NaBr	145
V.1.2 Analyse par calorimétrie : Système H ₂ O/CTAB/PhOH.....	148
V.1.3 Analyse par UV : Système H ₂ O/CTAB/PhOH.....	151
V.2 Caractérisation du système H₂O/CTAB/PhOH (avec ou sans BuOH).....	154
V.2.1 Analyse par conductivité	154
V.2.1.1 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/BuOH.....	154
V.2.1.2 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/BuOH/PhOH	156
V.2.2 Analyse par calorimétrie.....	158
V.2.2.1 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/BuOH.....	159
V.2.2.2 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/BuOH/PhOH	161
V.3 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/PhOH (Avec ou sans HepOH)	164
V.3.1 Analyse par conductivité	164
V.3.1.1 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/HepOH.....	164
V.3.1.2 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/HepOH/PhOH.....	166
V.3.2 Analyse par calorimétrie.....	167
V.3.2.1 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/HepOH.....	167
V.3.2.2 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/HepOH/PhOH.....	169
V.4 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/ HepOIC ET (Avec ou sans PhOH)	171
V.4.1 Analyse par conductivité	171
V.4.1.1 Caractérisation des systèmes H ₂ O/CTAB/HepOIC	171
V.4.1.2 Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/HepOIC/PhOH.....	172

V.4.2	Analyse par calorimétrie.....	174
V.4.2.1	Caractérisation des systèmes H ₂ O/CTAB/HepOIC	174
V.4.2.2	Caractérisation du système H ₂ O/CTAB/HepOIC/PhOH	175
V.5	Références bibliographiques.....	178
	<u>Conclusion générale.....</u>	<u>180</u>

Annexes

Annexe 1.....	183
Annexe 2.....	184
Annexe 3.....	185
Annexe 4.....	186
Annexe 5.....	187
Annexe 6.....	188
Annexe 7.....	189
Annexe 8.....	190

Introduction générale

Introduction générale

Les tensioactifs sont des molécules utilisées dans de nombreuses industries (textiles, cuir, métallurgie, etc.) et sont également présents dans les formulations de produits de consommation courante tels que les détergents, les cosmétiques, les produits agro-alimentaires, les spécialités pharmacologiques... En 2001, le volume mondial de production de tensioactifs est de 11 millions de tonnes. Les émulsions formées présentent une très grande surface de contact notamment s'il s'agit de microémulsions. Leurs pouvoirs de solubilisation et de dispersion permettent d'améliorer l'encapsulation de principes actifs hydrophobes pour lesquels la dissolution est l'étape limitante.

L'intérêt d'utiliser les systèmes colloïdaux pour la formulation dans ces différents domaines est l'adaptabilité des techniques de caractérisation expérimentales avec ces systèmes, ainsi que la très grande diversité de tensioactifs (biodégradables, biocompatibles, bactéricides, etc.) pouvant être utilisée. Les différentes conformations internes et externes, qu'ils peuvent adopter (en fonction de leurs propriétés physicochimiques et de leur concentration), leur donnent un grand pouvoir de solubilisation.

L'objectif de cette thèse est la compréhension des différentes interactions qui peuvent se produire aux interfaces de diverses phases liquides. A cet effet, nous avons choisi d'étudier différents systèmes micellaires au voisinage de la concentration micellaire critique et à faibles concentrations en solutés. La localisation et l'orientation des différents solutés dans la micelle seront déterminées.

Pour une bonne caractérisation de ces systèmes, il est important d'utiliser des techniques expérimentales rigoureuses qui peuvent nous aider à comprendre ce phénomène. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), la conductivité, la calorimétrie et la spectrophotométrie UV ont été adaptées et utilisées pour la caractérisation de nos systèmes micellaires.

La RMN ^1H est une technique qui est devenue ces dernières années une technique passionnante et efficace dans l'étude de l'agrégation des systèmes micellaires et de plusieurs autres phénomènes dans le domaine des colloïdes comme la solubilisation micellaire. Cette technique a été choisie pour l'étude de nos systèmes dans lesquels de petites quantités de molécules sont solubilisées. En effet, les interactions tensioactif-

soluté, qui sont très faibles et difficiles à détecter, nécessitent pour être étudiées une technique expérimentale sensible et précise afin de caractériser les phénomènes physicochimiques mis en œuvre dans la solubilisation micellaire.

Dans cette optique nous nous sommes intéressés au développement d'un protocole expérimental pour étudier un des processus de solubilisation des molécules de faible masse moléculaire dans un système micellaire.

Ce protocole est basé sur l'utilisation de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB). Grâce à ses propriétés physicochimiques avantageuses, ce tensioactif est largement utilisé dans de nombreux travaux scientifiques décrits dans la littérature. Une molécule aromatique type peu soluble dans l'eau, comme le Phénol, a été choisie pour être solubilisée dans le système micellaire. La solubilisation de cette molécule dans un système micellaire varie selon la composition du mélange. L'étude de ces systèmes est très connue dans la littérature pour des concentrations élevées en solutés (tensioactifs, aromatiques, alcools, etc.) mais pas de travaux rapportent des résultats obtenus à faibles concentration.

Ensuite, nous déterminerons l'effet de sel et des alcools sur la solubilisation du Phénol dans la micelle, ainsi que la réversibilité du processus de solubilisation.

L'utilisation des alcools comme co-tensioactifs dans diverses formulations impliquant des émulsions est largement rependue dans le domaine de la solubilisation micellaire. Nous avons utilisé des alcools dans le but de former des microémulsions, l'objectif étant d'occuper la région de la couche de palissade de la micelle, afin de pousser le Phénol à se solubiliser à l'intérieur dans le cœur hydrophobe de la micelle. Nous avons choisi de travailler à faible concentration en alcools pour éviter le passage vers les systèmes microémulsions et émulsions. Ces systèmes sont difficiles à étudier du point de vue des interactions entre les différents solutés.

L'aspect compétitif entre une molécule peu polaire (Phénol) et le NaBr sera aussi discuté par différentes techniques expérimentales.

La solubilité du butanol dans l'eau est proche de la solubilité du Phénol, cela peut créer une compétition entre les deux solutés au niveau de la couronne micellaire. Cette compétition sera discutée aussi par les différentes techniques expérimentales.

Enfin, nous établirons des conclusions qui peuvent par la suite aider pour la caractérisation de systèmes similaires ou développer de nouvelles formulations dans l'industrie (détergence, cosmétique, pharmacologie,...).

Dans le premier chapitre de ce travail, nous proposons de résumer les différentes interactions en solution ou à proximité d'une surface chargée décrites dans la littérature. Nous donnerons aussi les définitions du phénomène de micellisation d'un point de vue physicochimique et selon les trois modèles connus, ainsi que les différents paramètres qui peuvent l'influencer. Les sites de solubilisation ainsi que la définition de ce dernier phénomène seront discutés.

Le deuxième chapitre donnera les détails des calculs et produits utilisés, ainsi que l'adaptation des différentes techniques expérimentales pour l'étude des systèmes micellaires dans ce manuscrit.

La troisième partie de ce travail concerne la caractérisation du phénomène d'agrégation du CTAB dans D₂O par RMN ¹H. Cela a été réalisé après avoir déterminé les erreurs expérimentales relatives et absolues. Les sites de solubilisation et l'orientation du Phénol dans la micelle de CTAB seront aussi discutés par RMN ¹H. L'effet de sel sur la solubilisation du Phénol dans la micelle sera caractérisé.

Dans la quatrième partie de ce travail, nous avons choisi deux alcools, à courte et à longue chaîne alkyle (butanol et heptanol), dans le but de contraindre le Phénol à se solubiliser à l'intérieur de la micelle (dans le cœur hydrophobe). Nous avons, par la suite, changé la fonction hydroxyle (-OH) d'un des deux alcools par une fonction carboxylique (Acide heptanoïque) et comparé son effet sur la solubilisation du Phénol dans la micelle. Les sites de solubilisation des différentes molécules utilisées ainsi que leurs orientations dans la micelle seront aussi discutés. Dans ce chapitre, les différents systèmes ont été étudiés par RMN ¹H.

Enfin, nous avons étudié les différents systèmes, déjà caractérisés par RMN ¹H dans les deux chapitres précédents, par les trois techniques : conductivité, calorimétrie et spectroscopie UV. Dans cette partie, les différents résultats obtenus seront comparés aux résultats déjà obtenus par RMN ¹H.

Chapitre I

I. Micellisation et solubilisation micellaire : Etude bibliographique

I.1 Introduction

L'étude réalisée par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a montré qu'une trentaine de polluants chimiques, physiques et microbiologiques ont été détectés dans les 567 résidences étudiées dans 74 communes réparties sur tout le territoire Français.

Parmi ces polluants classés en quatre catégories, la plus nocive est celle des polluants chimiques. Certains de ces polluants font partie des sept substances particulièrement toxiques, dont l'éradication doit être considérée comme hautement prioritaire. Il s'agit du benzène (carburants, bricolage) et de ses dérivés. Ces produits sont suspectés de provoquer des maladies respiratoires ou neurologiques. Le toluène (peintures, colles, vernis, tapis), qui peut créer des troubles neurologiques, a été détecté dans 37 garages attenants à une résidence. Le Phénol et ses dérivés, détectés dans les plantes, peuvent provoquer la précipitation des protéines.

La présence d'un polluant dans le sol n'est pas en soi un danger. Le risque peut apparaître dès lors que ce polluant peut être mobilisé et agir sur l'environnement ou sur l'homme. Autrement dit, si le polluant est absorbé par les racines d'une plante destinée à la consommation des êtres vivants, ou si ce polluant s'infiltré dans une nappe phréatique qui alimente un réseau d'eau potable, il devient potentiellement dangereux. Trois éléments sont nécessaires pour qu'il y ait un danger : une source (un polluant), un vecteur (la plante ou l'eau qui transporte le polluant) et une cible (l'homme ou l'environnement). Les pollutions accidentelles peuvent parfois générer des risques immédiats.

Les molécules hydrophiles sont caractérisées par leur affinité élevée pour des solvants polaires. Ces molécules vont créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau sans trop perturber la structure locale de celles-ci, cette dernière étant également régie par des liaisons hydrogène.

Les molécules hydrophobes comme les hydrocarbures, en revanche, perturbent fortement cette structure. Leur interaction avec l'eau est défavorable d'un point de vue énergétique. Ces molécules vont donc s'agréger lorsqu'elles sont en solution afin de limiter la surface de contact avec le solvant.

Le mot « amphiphile » est utilisé pour désigner une molécule qui possède des affinités pour deux milieux incompatibles (Evans et Wennerstrom, 1999)^[1]. Une molécule amphiphile est ainsi formée de plusieurs groupes chimiques, dont certains se mélangent spontanément avec les molécules d'un des milieux, mais pas avec celles de l'autre, tandis que les autres groupes de la même molécule ont le comportement inverse. Dans la plupart des cas, l'un des milieux est l'eau ou une solution aqueuse, et l'autre est un liquide non polaire comme une huile hydrocarbonée. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles.

La partie hydrophobe des tensioactifs est généralement une chaîne alkyle dont la longueur peut varier entre C₈ et C₁₈ selon le type de tensioactif. Elle peut être ramifiée, contenir des noyaux aromatiques, des polyoxypropylènes, des perfluorates, des polysiloxanes...

Une molécule tensioactive peut également contenir deux ou plusieurs chaînes hydrophobes.

Suivant la nature et la longueur de la chaîne, les propriétés des tensioactifs vont changer. La partie hydrophile peut être de différentes natures, ainsi suivant la nature de cette partie on peut classer les tensioactifs en quatre catégories :

- ✓ Tensioactifs anioniques
- ✓ Tensioactifs cationiques
- ✓ Tensioactifs zwitterioniques
- ✓ Tensioactifs non ioniques

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules tensioactives à l'origine d'une diminution de la tension superficielle. Cette diminution facilite de nombreux phénomènes tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc. Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité de deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre.

La propriété essentielle des tensioactifs qui détermine leurs domaines d'application est le processus de micellisation ou d'auto-association qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.

Dans ce premier chapitre nous allons décrire, d'après la littérature, la micellisation et ces propriétés. La micellisation tout comme l'adsorption à l'interface air-eau est un moyen d'abaisser l'énergie libre du système ^[2]. Les molécules amphiphiles en solution aqueuse vont s'orienter de façon à limiter le contact des chaînes hydrophobes avec le solvant, en formant des micelles (le cœur hydrophobe de la micelle forme une phase organique). La surface de la micelle est constituée uniquement des têtes polaires hydrophiles et des contre ions.

Les micelles peuvent avoir différentes formes en fonction de la concentration du tensioactif en solution et les additifs qui vont déterminer les propriétés des solutions. A une faible concentration, les micelles sont plus ou moins sous forme sphérique (globulaire) et à des concentrations plus importantes on observe des micelles cylindriques, lamellaires, vésicules... etc, les micelles sont alors plus compactes. On peut différencier ces micelles selon leur taille, cette dernière peut être déterminée par la surface occupée par tête polaire (a_0) à l'interface de la micelle. Si (a_0) est plus grand que l'encombrement par chaîne alkyle, l'interface de la micelle sera courbée vers le cœur hydrophobe. Au contraire si (a_0) est égale à l'encombrement par chaîne alkyle, la courbure de l'interface sera inversée.

L'importance de cette interface pour les structures des micelles a été reconnue par Tanford^[3]. Pour une géométrie simple, la taille de la micelle peut être exprimée par le paramètre d'empilement^[4] ($P = ar/V$), r étant la longueur de la chaîne alkyle et V son volume. Le paramètre d'empilement varie de 3 pour les micelles globulaires à 1 pour les micelles lamellaires.

Nous développerons quelques notions sur la solubilisation micellaire. Les effets qui peuvent influencer la micellisation et la solubilisation micellaire seront également développés.

I.2 La micellisation dans un système ionique et la thermodynamique de micellisation

Les forces de Van der Waals assurent des interactions momentanées comme les interactions réversibles. L'ordre de grandeur typique d'une liaison covalente, de forte énergie, est de 400 à 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; une liaison de faible énergie type Van der Waals sera plutôt de 1 à 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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^[3] et à la longueur de sa chaîne hydrophobe.

Un autre effet thermique qui contribue à la diminution de l'énergie libre du système est l'augmentation d'entropie associée aux molécules d'eau libérées. 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 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 contraire 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 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La majeure partie des applications des tensioactifs repose sur leur capacité à former des micelles. La Concentration Micellaire Critique (CMC) est la concentration à laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse. Cette formation est régie, généralement, par la loi d'action de masse ^[5] dans le cas de tensioactifs ioniques, et met en jeu des forces antagonistes d'origines diverses.

Aux alentours de la CMC, on observe alors un changement brutal de certaines propriétés physiques des solutions aqueuses de tensioactifs (conductivité, tension superficielle, énergie libre,...).

Différents modèles ont été utilisés pour définir le phénomène de micellisation :

Dans un premier temps, le phénomène peut être défini comme une addition successive de monomères, S, à un agrégat S_{N-1} comme suit^[6] :



Équation I. 1

N est le nombre d'agrégation ou le nombre de monomères dans l'agrégat.

Dans le cas où les interactions entre les monomères peuvent être négligées, il sera possible d'écrire l'équilibre selon l'équation suivante :

$$K_N = \frac{[S_N]}{[S][S_{N-1}]}$$

Équation I. 2

Avec [S], la concentration en monomère.

L'Équation I. 2 fournit une description générale de tous les procédés d'association par étapes en solution diluée. Alors dans des cas impliquant un nombre d'agrégation (N) de l'ordre de 100, on sera confronté à un nombre important de constantes d'équilibre, K_N , qui peut rendre le calcul très long. Pour cela, différents modèles simplifiés sont proposés dans la littérature ^[6,7].

- ☞ Le modèle d'équilibre multiple suppose l'indépendance de la constante K_N en fonction du nombre d'agrégation (N). L'agrégation dans ce modèle est décrite comme un procédé continu, cependant, aucun changement brutal n'est observé dans l'intervalle limite qui caractérise la formation des micelles. Cela implique la difficulté de prévoir la CMC.

☞ Dans le modèle Pseudo-phase, la formation de micelles en solution est assimilée à une séparation de phase, où l'assemblage des chaînes alkyles sous forme de micelles dans une phase aqueuse peut être comparé à une gouttelette d'huile dans l'eau. Ce modèle implique un processus coopératif, c'est-à-dire que dès que l'agrégation débute, l'addition d'un nouveau monomère est de plus en plus favorable jusqu'à ce que le nombre d'agrégation atteigne son maximum. Dans ce modèle, les monomères et les agrégats coexistent en équilibre et $[S]$ correspond à la CMC.

La CMC est simplement une mesure de l'énergie libre standard de micellisation, ΔG_{mic}^0 , (ou énergie libre de dissolution des micelles dans la solution de monomères) :

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln(\text{CMC})$$

Équation I. 3

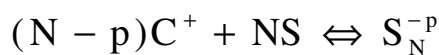
L'enthalpie de formation d'une micelle peut être obtenue en combinant l'équation de Gibbs Helmholtz (ΔH_{mic}^0) et l'équation (Équation I. 3)^[7] :

$$\Delta H_{mic}^0 = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{mic}^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_P$$

Équation I. 4

Les équations précédentes (3 et 4) se limitent à l'association de tensioactifs non ioniques. Pour les tensioactifs ioniques, les équilibres de micellisation impliquent également les contre ions des têtes polaires.

☞ Le modèle d'action de masse prend en compte le taux d'association des contre ions à la micelle^[8]. 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 :



Équation I. 5

Et :

$$K_N = \frac{[S_N^{-p}]}{[S^-]^N [C^+]^{N-p}}$$

Équation I. 6

Où S^- et C^+ sont respectivement les monomères et les contre ions, $-p$ est la charge nette.

Avec :

$$\Delta G_{mic}^0 = \frac{\Delta G^0}{N} = -\frac{RT}{N} \text{Ln} [S_N^{-p}] + RT \text{Ln} [S^-] + RT \left(1 - \frac{p}{N}\right) \text{Ln} [C^+]$$

Équation I. 7

Si le nombre d'agrégation est de l'ordre de 50 à 100, alors le terme $\text{Ln}[S_N^{-p}]/N$ devient très petit et il peut être négligé. A la micellisation et en absence de sel, les deux termes $[S^-]$ et $[C^+]$ peuvent être remplacés par la CMC. La relation fait intervenir le taux d'ionisation $\alpha = p/N$ de la micelle (Mukerjee)^[9] :

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha)RT \ln(\text{CMC})$$

Équation I. 8

De l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs, on déduit l'entropie (ΔS_{mic}^0) par la relation :

$$T \Delta S_{mic}^0 = (\Delta H_{mic}^0 - \Delta G_{mic}^0)$$

Équation I. 9

ΔH_{mic}^0 est l'enthalpie standard de micellisation.

En ce qui concerne la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, un cas important dans notre étude doit être mentionné :

Point de Krafft

Pour les tensioactifs ioniques, la solubilité croît rapidement et de manière quasi-exponentielle au dessus d'une certaine température appelée « Température de Krafft ». C'est seulement à partir de cette valeur, désormais appelée point de Krafft que le phénomène de micellisation est initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection entre la courbe de solubilité et la courbe de la CMC.

En dessous de cette dernière, les tensioactifs sous forme de monomères ont une faible solubilité et le système est turbide. Lorsque la température augmente, la solubilité croît légèrement jusqu'à ce que le point de Krafft, ou, la CMC soit atteint et le système devient limpide.

Aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme de cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas formation de micelles. Au-dessus du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevée, il y aura formation de micelles, comme le montre la Figure I. 1.

Le point de Krafft est un point triple où le cristal hydraté (précipitation des monomères de tensioactifs), les monomères et les micelles sont en équilibre.

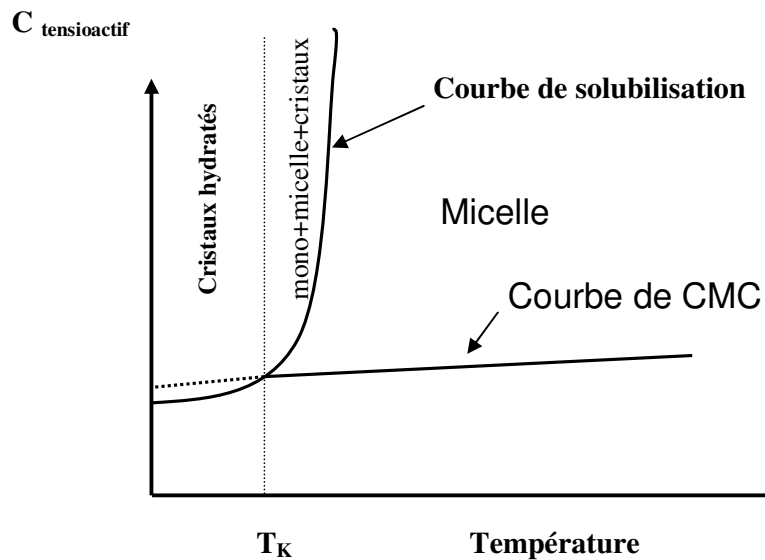


Figure I. 1 : Point de Krafft

Beaucoup de modèles ont été développés dans le domaine d'interaction et de distribution des ions dans un électrolyte, tel que le modèle Onsager et Samaras (OS)^[10], ce dernier est plus général en comparant avec le modèle de Debye et Hückel. Le modèle OS peut être appliqué dans les systèmes concentrés et le calcul de la distance entre les deux ions, de mêmes natures, tient compte d'un deuxième paramètre (ξ) qui est la distance entre la surface (air - liquide) et l'ion dans le bulk. Nous avons choisi d'utiliser le modèle de Debye et Hückel pour simplifier le calcul de la longueur de Debye (*Équation I. 10*) utilisée par la suite dans le chapitre III. Plus de détails dans l'Annexe 8.

Par simplification, selon le modèle continuum diélectrique macroscopique, on suppose que les ions positifs peuvent être ramenés à une distribution uniforme de charge.

Selon Debye et Hückel^[11], l'électrolyte contient initialement des ions de même charge (+q), et des ions négatifs de même valence, donc de charge (-q). Au départ l'électrolyte est neutre (condition d'électroneutralité), avec une concentration n_∞ d'ions (nombre par unité de volume). Les charges ponctuelles sont en équilibre stationnaire dans un fluide. Cet ensemble d'hypothèses est connu comme étant l'écrantage électrostatique.

$1/\kappa$ est la longueur de Debye et qui représente l'épaisseur de la couche diffuse donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2F^2 I_c}}$$

Équation I. 10

F est la constante de Faraday et I_c est la force ionique donnée par la relation suivante :

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_I c_I z_I^2$$

Équation I. 11

Il existe deux types de micelles : les micelles directes et les micelles inverses.

- ☞ Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires sont au contact de l'eau et que les chaînes hydrocarbonées restent isolées dans l'agrégat pour échapper à un environnement polaire défavorable.

- ☞ Dans le cas des micelles inverses, leurs parties hydrocarbonées sont dirigées vers l'huile et les groupes polaires sont en contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

Dans le cas de micelles directes, et au voisinage de la CMC, on a généralement des micelles globulaires où nous observons trois régions distinctes^[12] :

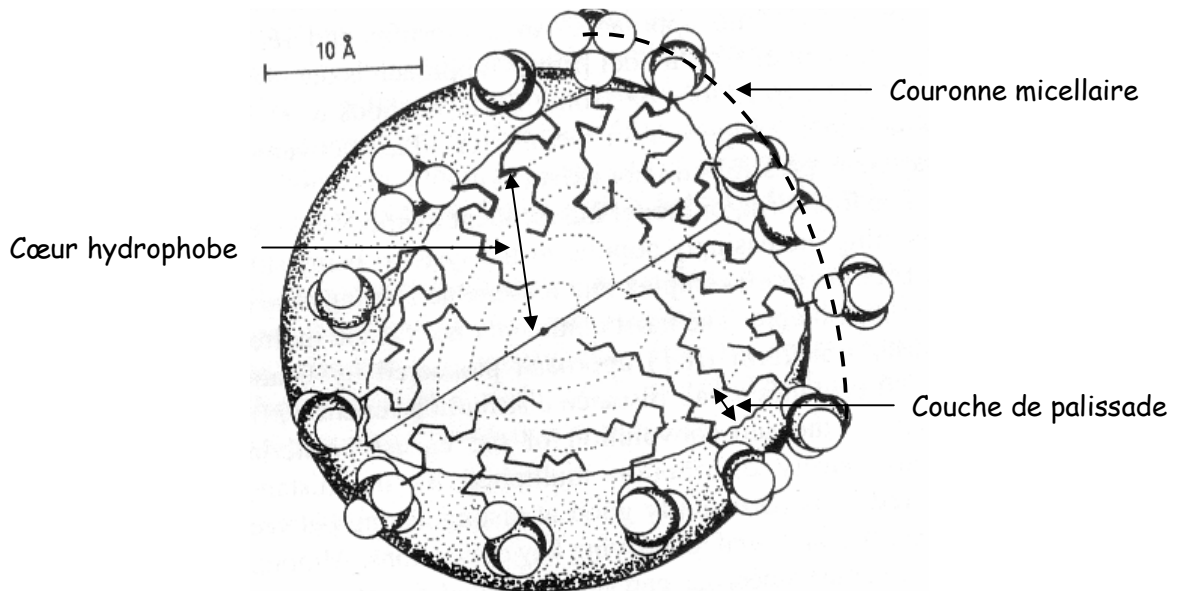


Figure I. 2 : Structure sphérique de la micelle du Dodecyle sulfate^[12].

- ✓ Le cœur de la micelle, constitué par les parties aliphatiques du tensioactif, est une gouttelette d'huile. Selon C. Chachaty^[13], dans le centre de la micelle les chaînes alkyles peuvent légèrement se plier pour diminuer l'entassement dans cette région.
- ✓ La couronne micellaire, qui contient les têtes polaires et les contre ions (Schéma III.1), est la partie chargée et relativement hydratée de la micelle. Cette partie de la micelle constitue l'interface entre la phase micellaire (partie hydrophobe) et la phase aqueuse (phase continue). Ce système est entouré d'une couche diffuse de contre ions, c'est-à-dire l'atmosphère ionique présentant une charge spatiale égale et de signe contraire à celle qui, n'a pas été totalement neutralisée pas les contre ions adsorbés spécifiquement.

- ✓ La couche de palissade est une région de la micelle située entre la couronne micellaire et le cœur hydrophobe. Cette partie de la micelle peut avoir les propriétés des deux parties précédentes.

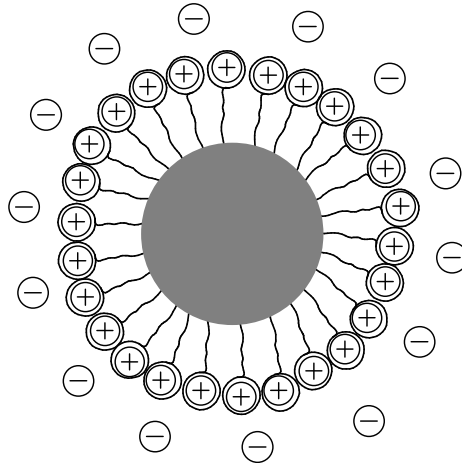


Schéma III. 1 : *L'apparition de charges de surface*

Entre la surface chargée de la micelle et la solution dans la phase aqueuse, il existe une couche de solution, appelée la double couche ionique. Cette dernière possède des propriétés électrochimiques différentes de celles du reste de la solution électrolytique. Dans cette partie, on note des interactions électrostatiques effectives et l'épaisseur de la couche diffuse est de l'ordre de la longueur de Debye. Plusieurs modèles ont été développés^[14], pour décrire cette double couche. Parmi ces modèles :

- ☞ Modèle Gouy-Chapman, leur théorie repose sur l'existence d'une couche (couche diffuse) à côté d'une surface chargée. Dans cette couche, la distribution des contre ions et des co ions est gérée par deux facteurs :
 - ✓ Le premier se rapporte aux interactions électrostatiques avec la surface (interactions effectives).
 - ✓ L'agitation thermique peut être un deuxième facteur à prendre en compte, tend à établir l'équilibre avec le bulk.

A proximité de la surface chargée, les hypothèses de ce modèle ne sont pas satisfaisantes. Pour cela, il est indispensable de faire intervenir un nouveau modèle. Ce dernier tient compte de la taille des ions (Figure I. 3).

- ☞ Le modèle de Stern-Gouy-Chapman, se décompose en deux parties. La première est une couche compacte (couche de Stern) qui contient des ions déshydratés, immobiles. La

deuxième partie de l'interface est la couche diffuse et ses caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent.

On note x la distance à la plaque, et on prend la référence de potentiel dans le bulk de la phase liquide, la répartition du potentiel électrique (ϕ) et celle d'ions en présence d'un plan infini uniformément chargé sont selon le modèle de Stern-Gouy-Chapman données sur la figure suivante :

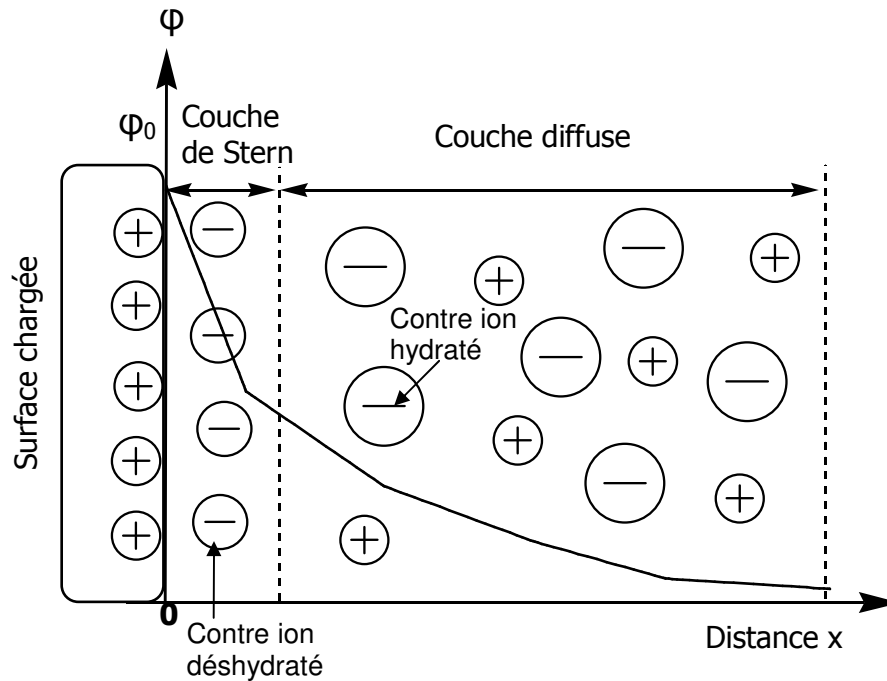


Figure I. 3 : Répartition du potentiel électrique et d'ions à côté d'une surface chargée selon Stern-Gouy-Chapman

La distribution du potentiel électrique montrée sur la Figure I. 3 est décrite par l'équation réduite de Poisson^[15]. En appliquant les conditions limites sur la relation qui donne la variation du potentiel électrique en fonction de la distance x :

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0$$

Équation I. 12

et :

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=0} = \frac{-\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Équation I. 13

Où, σ est la densité de la charge sur la surface chargée, (ϵ_0) la permittivité du vide et (ϵ_r) la constante diélectrique.

Nous voulons à présent préciser la relation qui existe entre la constante diélectrique d'un solvant polaire et son moment de dipôle.

Selon Cabane et Hénon^[16], la constante diélectrique (ϵ_r) à fréquence nulle est extrêmement élevée. Pour les solvants polaires, dans lesquels les molécules sont associées par des liaisons hydrogènes, l'Équation I. 14 peut être appliquée.

$$\epsilon_r = 1 + \frac{\eta\alpha}{\epsilon_0} \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1}$$

Équation I. 14

Où, η est le nombre de molécules par unité de volume (densité).

Nous avons un rapport direct entre ϵ_r et la polarisabilité α . Selon cette équation, l'augmentation de la valeur de ϵ_r revient à une importante polarisabilité (α augmente).

La polarisabilité d'une molécule polaire contient deux termes, le premier terme est le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau (ζ), et le deuxième est l'orientation du dipôle avec la polarisabilité α_d . En tenant compte de ces deux termes, la relation de la constante diélectrique est donnée par Cabane et Hénon^[17] :

$$\epsilon_r = n^2 + \frac{\eta p_0^2}{\epsilon_0 kT} \frac{\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1}$$

Équation I. 15

P_0 est le moment dipolaire permanent de module, n est l'indice optique du milieu. Après avoir porté des corrections à cette formule, on arrive à la relation d'Onsager :

$$\epsilon_r = n^2 + \frac{\epsilon_r}{2\epsilon_r + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\eta p^2}{\epsilon_0 kT}$$

Équation I. 16

P est le moment dipolaire mesuré. La présence des effets de liaisons H sur la constante diélectrique peut faire intervenir dans la relation d'Onsager un autre facteur extérieur. En remplaçant P^2 par gp^2 , où g est un facteur supérieur à 1^[17].

I.3 Facteurs influençant la CMC

On a plusieurs facteurs qui peuvent avoir un effet sur la valeur de la concentration micellaire critique des différents tensioactifs : la structure du tensioactif, l'ajout d'électrolyte, d'additif organique et la température,

I.3.1 Effet de la structure du tensioactif

La CMC diminue en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkyle (la longueur de la chaîne alkyle)^[18], et elle peut se stabiliser entre les longueurs de chaînes C₁₆ et C₁₈.

La CMC peut augmenter en présence d'un groupement polaire lié au dernier atome (C) de la chaîne alkyle. Pour une même longueur de la partie hydrophobe, la CMC pour un tensioactif ionique est supérieure à la CMC d'un tensioactif non ionique et zwitterionique.

Pour les tensioactifs ioniques, la CMC est liée aux interactions entre les micelles et les contre ions. Plus ces derniers sont liés ou proches (cela dépend de la polarisabilité de la partie polaire) de la couronne micellaire, plus la CMC diminue (influence du taux d'association).

I.3.2 Effet de l'ajout d'électrolyte

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système à tensioactifs ioniques. Selon Mukerjee^[22], le changement de la CMC du tensioactif en présence de sel peut être attribué aux effets « salting out » ou « salting in » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif. Cette influence sur les différents groupements est due aux interactions entre l'eau et les ions. Ces derniers peuvent avoir un effet sur le coefficient d'activité du sel. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité augmente et l'effet provoqué est « salting out », dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet « salting in ». L'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, cela favorise l'agrégation des tensioactifs. Il en résulte une diminution de la CMC. L'ajout de sel favorise l'agrégation des tensioactifs et augmente la taille des micelles selon Anacker^[19]. L'effet de la concentration d'un électrolyte sur la CMC a été donné par (Corrin, 1947)^[20] selon l'équation suivante :

$$\log \text{CMC} = - m \log C_i + p$$

Équation I. 17

Où, m et p sont des constantes liées à la tête ionique, à une température donnée, et C_i est la concentration totale en contre ions dans la solution.

La nature du contre ion peut intervenir dans le changement de la CMC^[21], où par exemple, cette dernière diminue en fonction de l'électronégativité des éléments ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$) selon Mukerjee^[22].

I.3.3 Effet d'un additif organique

C'est un paramètre important pour notre système, car on solubilise des substances organiques dans des micelles de tensioactif cationique. Une petite quantité de ces substances a une influence remarquable sur la CMC.

Suivant la nature de la substance solubilisée^[23], celle-ci va être plus ou moins soluble dans l'eau et elle va modifier la structure quasi-cristalline de l'eau. Il peut y avoir deux effets :

- ☞ Une molécule organique stabilisant la structure de l'eau aura tendance à diminuer la CMC.
- ☞ Tandis qu'une molécule démolissant la structure de l'eau tendra à augmenter la CMC. Ainsi, plus la substance active à solubiliser est hydrophobe, plus les tensioactifs s'agrègent vite donc plus la CMC est faible.

Le bilan de toutes les interactions mises en jeu déterminera l'influence de la substance sur la micellisation.

I.3.4 Effet de la température

On observe deux effets contraires dans le cas des tensioactifs ioniques. Selon la relation entre l'énergie libre standard de Gibbs (*Équation I. 8*) et le phénomène de micellisation, il existe une dépendance de la CMC à la température d'après Tokuhiro et Ionescu^[24]. A des températures plus élevées il peut y avoir une légère augmentation de la CMC car une élévation de la température augmente l'agitation thermique. Un effet contraire induit une diminution de la couche d'hydratation, donc, une diminution de la CMC. Le bilan des deux effets mis en jeu déterminera l'effet de la température sur la micellisation.

Selon Prasad et al.^[25], dans le cas des tensioactifs cationiques, l'augmentation de la température peut avoir une influence remarquable et ils ont distingué un minimum pour les valeurs de CMC obtenues.

I.4 Les diagrammes de phases

Les diagrammes de phases, ou les diagrammes d'équilibre entre phases, délimitent par des courbes « courbes de démixtions », les régions monophasique et polyphasique d'un système donné. Les diagrammes de phases peuvent nous aider à avoir des informations sur l'état du mélange en traitement. Le choix de présenter ces diagrammes, à titre d'exemple, est dans le but de montrer que nous travaillons dans un domaine monophasique (L : Figure I.5 et Figure I.6) de plusieurs constituants.

I.4.1 Systèmes ternaires

Si un système est formé des constituants A, B, et C, la somme des fractions molaires doit être égale à un : $X_A + X_B + X_C = 1$. Si les trois composants sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide. Dans le cas contraire, le système étudié présente deux phases liquides. Il en résulte sur leur diagramme triangulaire un domaine de démixtion (zone de non-miscibilité) limité par une courbe appelée courbe binodale (Figure I. 4).

La phase K est ici plus riche en A que la phase L. Dans le cas de la Figure I. 4, le domaine situé entre le sommet A et la courbe binodale est celui des solutions homogènes, car seuls les corps purs B et C ne sont pas totalement miscibles.

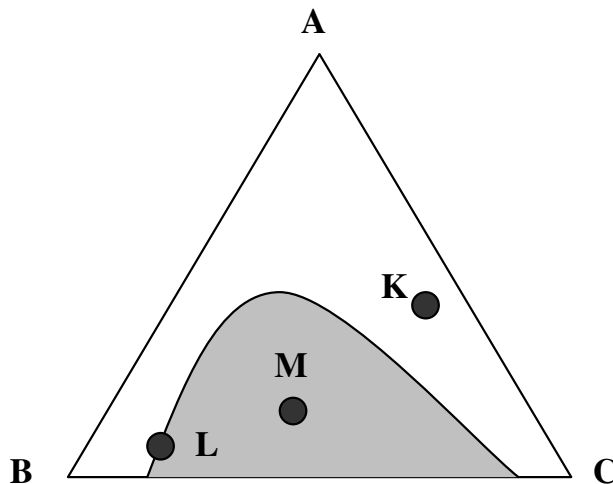


Figure I. 4 : *Diagramme d'équilibre liquide-liquide*

I.4.2 Mélange H₂O/CTAB/Phénol

Au cours de cette étude, nous avons choisi la molécule de Phénol à solubiliser dans un système micellaire. Le solvant avec lequel nous avons travaillé est l'eau. Ainsi, le Phénol est dissous dans ce solvant en présence du CTAB à une concentration fixe. Pour cela nous avons cherché dans la littérature, un système semblable au notre pour voir le diagramme de miscibilité du mélange. Nous avons présenté un diagramme de phase ternaire d'un mélange de H₂O/CTAB/alcool benzylique (Figure I. 5^[26]).

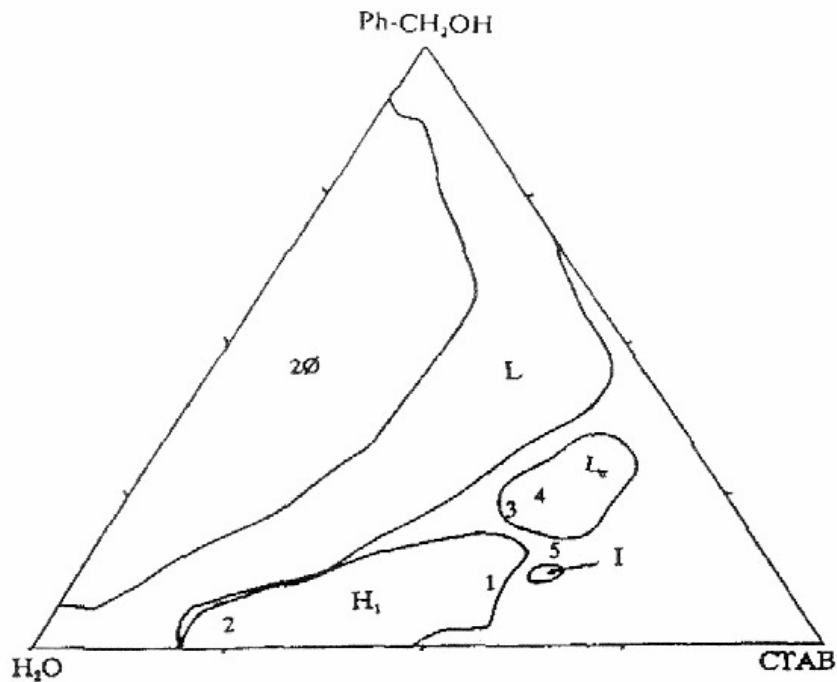


Figure I. 5 : Diagramme de phase du mélange de H₂O/CTAB/alcool benzylique à 298 K. (2Φ : Deux phases séparées)^[26]

Sur la Figure I. 5, nous avons le domaine du mélange homogène (L) qui nous intéresse dans cette étude. Nous avons une miscibilité totale dans le cas des différentes solutions préparées au cours de ce travail.

I.4.3 Mélange H₂O/CTAB/butanol

Le butanol fait partie des alcools aliphatiques à courte chaîne hydrophobe, nous l'avons choisi comme solubilisateur. Ce mélange a été étudié par Fontell et al.^[27]. On a pris un diagramme de phases

correspondant à notre système (Figure I. 6 ^[27]), afin de choisir les fractions molaires qui nous permettrons de travailler dans un système homogène (une seule phase L).

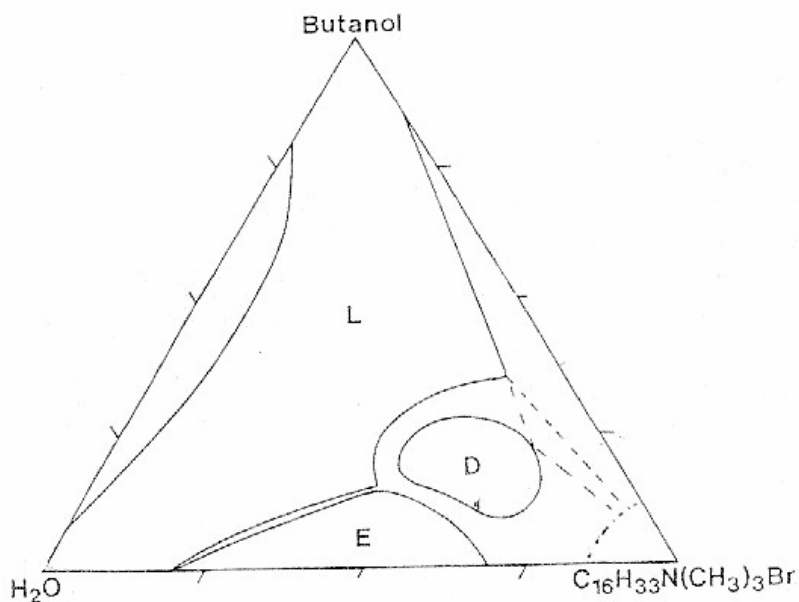


Figure I. 6 : Diagramme de phase ternaire à 298 K du mélange de hexadécyl-triméthyl ammonium de bromure/butan 1-ol dans l'eau^[27]

I.4.4 Mélange H₂O/CTAB/heptanol

Au cours de cette étude, nous avons aussi choisi la molécule d'heptanol à solubiliser dans le système micellaire et toujours dans le même solvant (eau). Comme nous allons le préciser dans le chapitre II, l'heptanol est moins soluble dans l'eau que le Phénol et le butanol. Nous avons réalisé ces travaux en présence du CTAB à une concentration fixe et dans les mêmes conditions de température et de pression. Pour cela nous avons cherché dans la littérature un système semblable au notre, malheureusement, nous n'en avons pas trouvé. Nous avons tout de même trouvé deux diagrammes de phase ternaire d'un mélange de H₂O/CTAB/Hexanol et H₂O/CTAB/Octanol. (Figure I. 7^[27]).

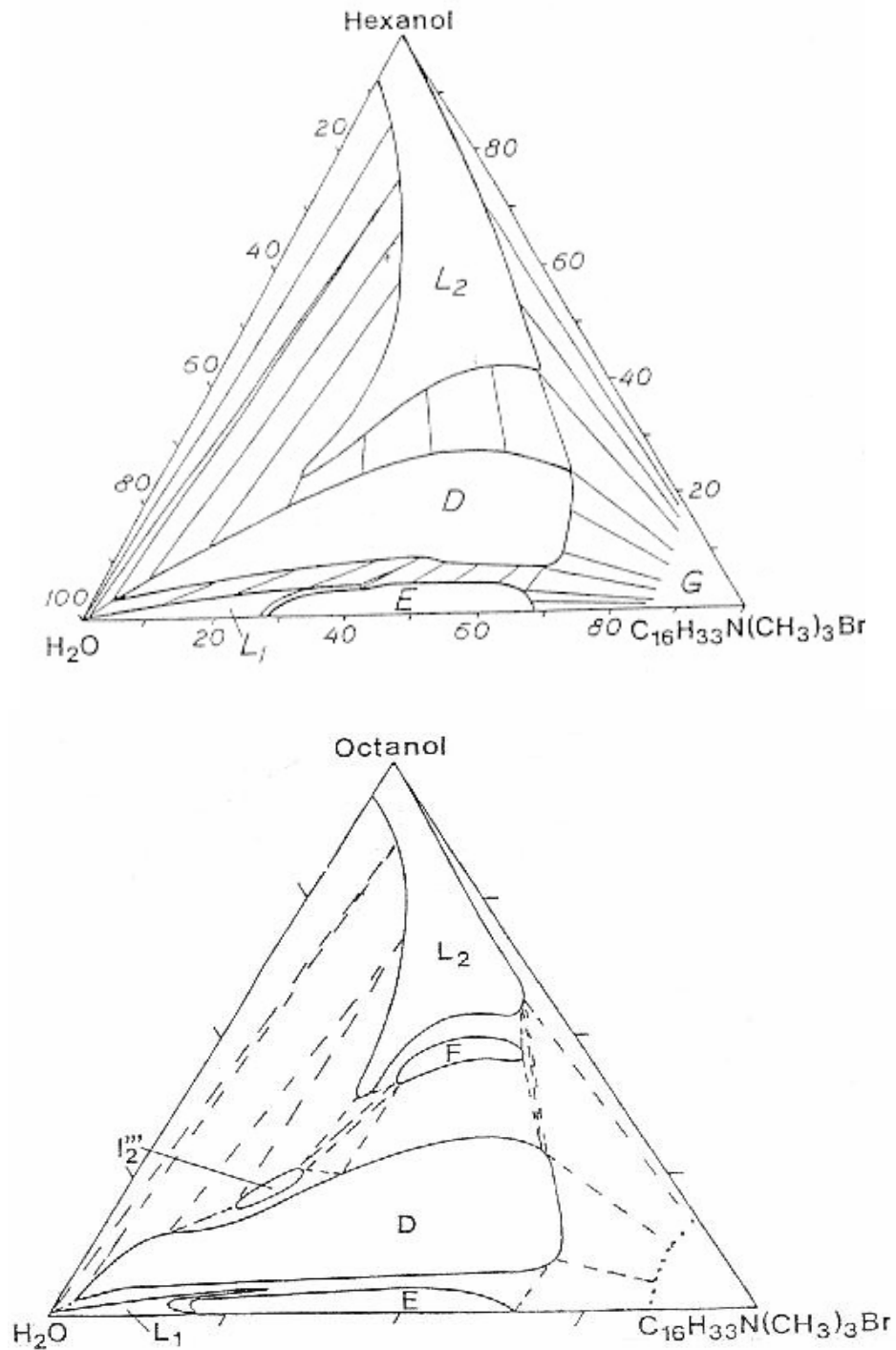


Figure I. 7 : Diagramme de phase ternaire à 298 K du mélange de hexadecyltrimethylammonium de bromure/ (a) Octanol ou (b) Hexanol dans l'eau ^[27]

I.5 Solubilisation micellaire

De nombreuses substances organiques peuvent être solubilisées en solution aqueuse par la présence de micelles de tensioactifs, elles se dispersent dans les micelles. Du fait de l'importance de la solubilisation dans de nombreux domaines : nettoyage de graisses par des détergents, préparation de formulation dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, synthèse chimique, plusieurs travaux ont été développés dans ce domaine.

Un travail important doit être fait pour distinguer les différents facteurs déterminant la quantité de substance solubilisée dans les micelles de tensioactifs^[28,29].

Les effets solubilisants des tensioactifs ont suscité une vive attention en raison de leur action potentielle sur des composés relativement peu hydrosolubles comme le Phénol et le Benzène (Kandori et al.)^[30], les molécules aliphatiques et aromatiques telles que le Chlorure de N-Laurylpyridinium (Inoue)^[31], la solubilisation des aromatiques polycycliques^[32] et les molécules hydrocarbonées à faibles masses moléculaires (McBain)^[33]. Ce phénomène est à la base de l'usage proposé des tensioactifs comme agents solubilisants en vue de renforcer les technologies de correction biologique, les opérations de pompage et de traitement et les opérations de lessivage du sol^[34-36].

Généralement, les cristaux solides montrent une faible solubilité dans les micelles. Pour les hydrocarbures aliphatiques et les alkylaryles, la solubilisation diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et avec l'augmentation de l'insaturation des composées cycliques^[33]. Par ailleurs, les substances polaires sont localisées à l'interface eau-micelle, et les substances non polaires, en revanche, se solubilisent dans le cœur hydrophobe de la micelle^[33,37].

La solubilisation dans les micelles varie avec la nature du tensioactif^[33], du soluté et des interactions solvant/soluté, par conséquent, du lieu de solubilisation^[38].

La solubilisation micellaire est donc influencée par l'ensemble des interactions spécifiques occasionnées par des molécules polaires ou polarisables, par des molécules donneuses d'électrons...etc.

La solubilisation intervient sur différents sites de la micelle:

- ✓ A la surface de la micelle : la couche de Stern.
- ✓ Entre les têtes hydrophiles : la couronne micellaire.
- ✓ Entre les premiers atomes de carbone de la partie hydrophobe : la palissade.
- ✓ Plus profondément dans le cœur de la micelle (Figure I. 8).

Selon le type de substance active, on aura des interactions différentes. Par exemple, les molécules d'hydrocarbure se solubilisent dans le cœur de la micelle, elles forment avec les chaînes alkyles des tensioactifs, une phase liquide.

Les molécules polaires telles que les alcools à courte chaîne alkyle vont s'immiscer entre les molécules de tensioactifs, les groupements OH dirigés vers les têtes polaires du tensioactif et les groupements alkyles vers le cœur hydrophobe. C'est la co-micellisation.

La profondeur de pénétration du soluté dépend donc du taux de polarité du soluté. Plus les chaînes alkyles sont longues et peu polaires plus elles s'enfoncent dans la micelle. La solubilité dépend donc, du volume de soluté ou du lieu de solubilisation et par conséquent de la forme de la micelle et du nombre d'agrégation. Plus le diamètre de la micelle est important donc plus on peut dissoudre de substance dans la micelle. C'est donc l'intérêt d'utilisation des alcools à courte et à longue chaîne alkyle dans la recherche académique.

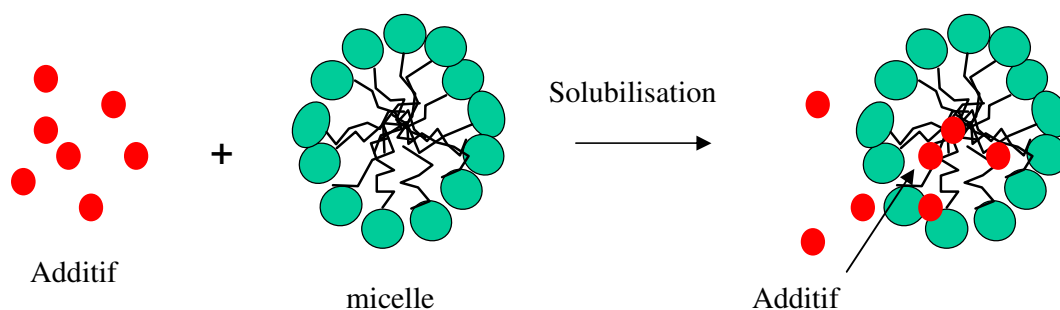


Figure I. 8 : *Différents lieux de solubilisation micellaire*

I.5.1 Facteurs influençant la solubilisation micellaire

Les facteurs influençant la solubilisation micellaire sont nombreux. Nous allons citer dans cette partie les différents éléments qui peuvent avoir une influence sur la solubilisation dans les systèmes micellaire tensioactifs ioniques.

I.5.1.1 Ajout d'électrolyte

L'ajout d'une petite quantité d'électrolyte dans un système micellaire à tensioactifs ioniques, augmente la solubilité des substances organiques (les hydrocarbures) dans le cœur hydrophobe. En revanche, il diminue la solubilisation des molécules polaires dans le cœur hydrophobe de la micelle, ces substances vont se placer dans la partie extérieure de la couche de palissade (Klevens)^[39]. La diminution des interactions entre les têtes polaires augmente la compacité de la surface de la micelle, il y a donc moins de place pour que les composés polaires s'insèrent dans la couronne micellaire.

I.5.1.2 Ajout de monomères organiques

Leur présence favorise la solubilisation des substances polaires dans la micelle. L'ajout de monomères dans le système provoque un gonflement des micelles, à l'origine de nouveaux sites pour les molécules polaires dans la couche de palissade. Ainsi la solubilisation de molécules telles que, les alcools aliphatiques, les amines et les acide gras, peut augmenter la solubilisation des hydrocarbures dans la micelle^[40,41]. En revanche, l'augmentation de la concentration en alcool à longue chaîne alkyle diminue la solubilisation de l'acide oléique dans des micelles de SDS selon Matsuura et al.^[42].

I.5.1.3 Ajout de polymères organiques

L'addition de macromolécules, de polymères synthétiques, de protéines ..., peut avoir un effet sur les systèmes micellaires. Les polymères organiques entrent en interaction avec les tensioactifs et forment des complexes où les tensioactifs sont absorbés dans les macromolécules. Lorsque la concentration en tensioactif dans le complexe polymère-tensioactif est suffisamment élevée, le pouvoir de solubilisation est très grand dans le cas de tensioactif seul^[43-46].

I.5.1.4 La température

Lorsque la solubilisation a lieu, la formation de micelles permet de rendre plus favorable la dissolution dans l'eau de molécules amphiphiles. La solubilisation de solutés dans les micelles, dans certains cas, peut être influencée par la température^[47].

I.5.2 Effets de la solubilisation

L'introduction d'un soluté dans la micelle peut changer la conformation et la forme de celle-ci^[30]. Lorsqu'un soluté non polaire est solubilisé dans le cœur de la micelle, il provoque un changement dans la structure de la micelle à partir d'une concentration donnée^[48], la micelle devient de plus en plus asymétrique. La morphologie de la micelle passe d'une forme sphérique à une forme cylindrique ou lamellaire, ...

I.6 Références bibliographiques

- (1) Evans, D. F. ; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain*, 2^{ème} edition, Wiley-VCH, New York **1999**, 1, 5
- (2) Cabane, B. ; Hénon, S. *Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels*, 1^{ère} Edition, Belin, Paris **2003**, 15, 247
- (3) Tanford, C. *The Hydrophobic effect : Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2^{ème} edition, A Wiley-Interscience Publication, New York **1980**
- (4) Hofmann, H. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 116
- (5) Ikeda, S. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88(10), 2144
- (6) Evans, D. F. ; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain*, 2^{ème} edition, Wiley-VCH, New York **1999**, 4, 157
- (7) Rodríguez, J. R. ; González-Pérez, A. ; Del Castillo, J. L. ; Czapkiewicz, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2002**, 250(2), 438
- (8) Stodghill, S. P. ; Smith, A. E. ; O'Haver, J. H. *Langmuir* **2004**, 20(26), 11387
- (9) Mukerjee, P. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66(7), 1375-1376
- (10) Onsager, L. ; Samaras, N. N. T. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 528
- (11) Simeon, N. *Interfacial Dynamics : Equilibria in Electrolyte Solutions*, Nikola Kallay Edition, Marcel Dekker-Ins, New York **2000**, 1, 6
- (12) Olivieri, M. P. ; Loomis, R. E. ; Meyer, A. ; Baier, R. E. *J. Adhes. Sci Technol.* **1990**, 4(3), 197-204
- (13) Chachaty, C. *Prog. NMR Spectrosc.* **1987**, 19, 183-222
- (14) Kosmulski, M. ; Sprycha, R. ; Szczypa, J. *Interfacial Dynamics : Surface complexation model for solid-liquid interfaces*, Nikola Kallay Edition, Marcel Dekker-Ins, New York **2000**, 4, 163
- (15) Evans, D. F. ; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain*, 2^{ème} edition, Wiley-VCH, New York **1999**, 3, 131
- (16) Cabane, B. ; Hénon, S. *Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels*, 1^{ère} Edition, Belin, Paris **2003**, 2, 41
- (17) Cabane, B. ; Hénon, S. *Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels*, 1^{ère} Edition, Belin, Paris **2003**, 2, 104-106
- (18) Packter, A. ; Dombrow, M. *J. Pharm. Pharmacol.* **1963**, 15, 317
- (19) Anacker, E. W. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62(1), 41
- (20) Corrin, M. L. ; Harkins, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69(3), 683
- (21) Bijma, K. ; Engberts, J. B. F. N. *Langmuir* **1997**, 13(18), 4843
- (22) Mukerjee, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1967**, 1(3), 241-275

- (23) Tomlinson, E. ; Duveli, D. E. ; Davis, S. S. ; Kayes, J. B. *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal, K. L edition, Plenum Press, New York **1979**, *1*, 355
- (24) Tokuhiko, T. ; Ionescu, G. L. *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal, K. L edition, Plenum Press, New York **1979**, *1*, 497
- (25) Prasad, M. ; Moulik, S. P. ; MacDonald, A. ; Palepu, R. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*(1), 355
- (26) Montalvo, G. ; Valiente, M. ; Rodenas, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *172*, 494-501
- (27) Fontell, K. ; Khan, A. ; Lindstrom, B. ; Maciejewska, D. ; Puang-Ngern, S. *J. Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 727-742
- (28) Hoiland, H. ; Ljosland, E. ; Backlund, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *101*, 467-471
- (29) Treiner, C. ; Chattopadhyay, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 101-108
- (30) Kandori, K. ; McGreevy, R. J. ; Schechter, R. S. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1506-1510
- (31) Inoue, H. *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1964**, *196*, 1
- (32) Yeom, I. T. ; Ghosh, M. M. ; Cox, C. D. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*(5), 1589-1595
- (33) McBain, J. W. ; Richards, P. H. *Ind. Eng. Chem.* **1946**, *38*(6), 642-646
- (34) Roy, D. ; Kommalapati, R. R. ; Mandava, S. S. ; Valsaraj, K. T. ; Constant, W. D. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*(3), 670-675
- (35) Mueller, J. G. ; Chapman, P. J. ; Pritchard, P. H. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*(10), 1197-1201
- (36) Rubingh, D. N. ; Jones, T. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, *21*(2); 176-182
- (37) Nakagawa, T. ; Tori, K. *Kolloid-Z.* **1960**, *168*, 132
- (38) Saito, S. ; Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *24*, 10
- (39) Klevens, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*(8), 3780-3785
- (40) Klevens, H. B. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1004
- (41) Shinoda, K. ; Akamatu, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1958**, *31*, 497
- (42) Matsuura, R. ; Furudate, K. ; Tsutsumi, H. ; Miida, S. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1961**, *34*, 395
- (43) Saito, S. *Kolloid-Z.* **1957**, *154*, 49
- (44) Saito, S. ; Hirata, H. *Kolloid-Z.* **1957**, *165*, 162
- (45) Blei, I. *J. Colloid Sci.* **1959**, *14*, 358
- (46) Blei, I. *J. Colloid Sci.* **1960**, *15*, 370
- (47) Kunieda, H. ; Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *70*, 577-583
- (48) Singh, M. ; Ford, C. ; Agarwal, V. ; Fritz, G. ; Bose, A. ; John, V. T. ; McPherson, G. L. *Langmuir* **2004**, *20*(23), 9931-9937

Chapitre II

II Méthodes expérimentales

II.1 Mesures par Conductivité

La conductivité ionique des milieux est due à un transport d'ions, de masse environ 10^5 fois celle de l'électron, qui se déplacent par diffusion dans les gaz, liquides et solides ioniques. L'air, les plasmas, des solides tels que les halogénures alcalins et halogénures d'argent, les solutions ioniques conduisent l'électricité par ce mécanisme de diffusion de porteurs de charge.

La conductivité molaire ionique est notée « χ » ; elle s'exprime, en unité du système international, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (ou $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Une unité courante est le $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. La conductivité molaire ionique dépend de la nature de l'ion et du solvant, de la température et de la concentration.

Elle est souvent donnée, dans les tables, à concentration nulle (conductivité molaire limite) : elle est alors notée λ° . Il convient alors de préciser la température et le solvant.

Si la charge de l'ion considéré est égale à ze (en coulomb), z étant un nombre algébrique et e la charge (en valeur absolue) de l'électron, l'IUPAC préconise de tabuler λ° ($1/|z| M^z$), selon un texte datant de 1982. Cela revient à ramener la grandeur conductivité ionique à une mole de charge, sans toutefois évoquer une grandeur "équivalente" ionique.

L'avantage est que la comparaison des mobilités des ions est immédiate puisqu'il y a proportionnalité simple entre la mobilité de l'ion à dilution infinie et sa conductivité ionique molaire tabulée $\lambda^\circ(1/|z| M^z)$. Cela facilite l'interprétation des courbes de dosage conductométrique.

La conductivité électrique d'une solution est le résultat du déplacement des espèces chargées sous l'action d'un champ électrique. Dans le cas d'une solution, on parle de conduction ionique car les

espèces qui se déplacent, sont des ions. La conductivité est l'inverse de la résistivité : $\chi = \frac{1}{\rho}$

- ✓ χ : Conductivité en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
- ✓ ρ : Résistivité en $\Omega \cdot \text{m}$

La conductivité d'une solution peut aussi être exprimée en fonction de la mobilité ionique qui dépend elle-même de plusieurs facteurs. Plus la mobilité sera grande plus la conductivité le sera. Mais la mobilité n'est pas le seul facteur qui intervient ; la concentration en espèces chargées et la charge influencent également la valeur de la conductivité de la solution.

La relation liant tous ces paramètres peut s'exprimer sous la forme :

$$\chi = \sum_1^n |Z_i| \cdot F \cdot C_i \cdot \mu_i$$

Équation II. 1

- ✓ Z_i : charge de l'espèce i ,
- ✓ C_i : concentration molaire de l'espèce i ,
- ✓ μ_i : mobilité de l'espèce i .

Dans les systèmes micellaires, la conductivité varie également avec la température de la solution ^[1]. La conductivité d'un tensioactif ionique avant la CMC est celle d'un électrolyte fort, elle a une variation linéaire. Après la CMC on a un brusque changement de plusieurs propriétés physiques dont la conductivité. En effet la formation de micelles affecte la conductivité des tensioactifs car les contre ions deviennent une partie de la micelle, ce qui réduit le nombre de contre ions libres participant au transport du courant.

Toutes nos mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre électronique de type Multilab 540. La cellule de mesure est constituée de deux électrodes de platine platiné et d'une sonde de température. Ainsi on connaît la température de la solution (303 K). Lors d'une mesure, on applique une tension entre les deux électrodes situées à une distance "l" l'une de l'autre. La tension qui apparaît entre les deux électrodes est proportionnelle à la résistance de l'électrolyte. Le conductimètre étant pourvu d'un étalonnage interne, il nous donne directement la conductivité. A partir de la courbe de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif, nous pouvons obtenir la CMC et le degré d'association des contres ions à la micelle. Le point d'intersection des deux droites, avant et après la cassure (Figure II. 1), nous donne la CMC. Le rapport entre les deux pentes (après et avant la CMC) nous donne le degré de dissociation du tensioactif ionique dans la micelle qui est égal à $1-\beta$, (β est le degré d'association des contres ions à la micelle).

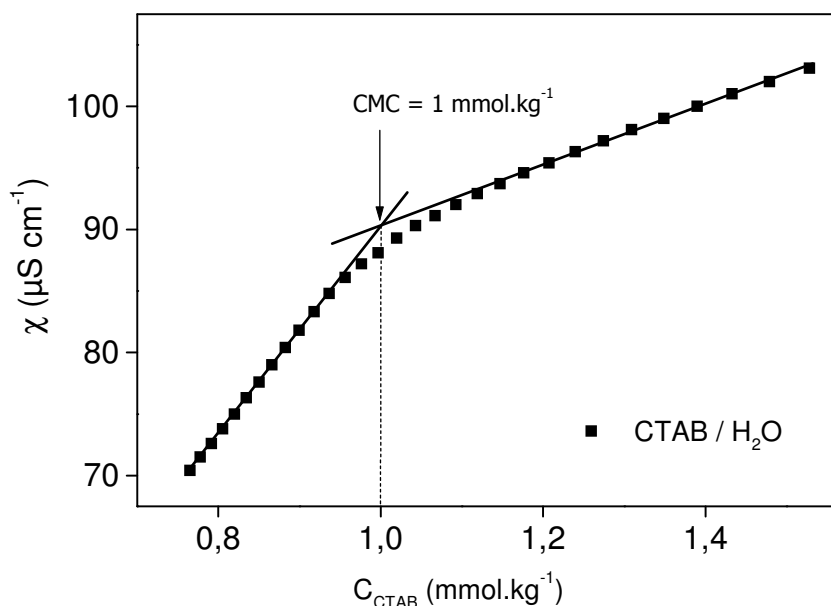


Figure II. 1 : *Changement de conductivité en fonction de la molalité du CTAB dans H₂O à 303 K*

II.2 Mesures par Calorimétrie ^[2]

II.2.1 Principe du calorimètre

Toute transformation d'un système est accompagnée d'une modification de son état énergétique, l'échange d'énergie avec l'extérieur est proportionnel à l'énergie de la réaction et au nombre d'éléments qui se transforment. Le calorimètre va nous permettre de mesurer à l'aide de thermistances les variations de température générées par un phénomène calorimétrique.

Le calorimètre est constitué principalement par une cellule calorimétrique dans laquelle se produisent les phénomènes thermiques à analyser. Cette cellule est placée dans un bloc calorimétrique dont les parois sont maintenues à température constante.

L'appareil utilisé est un microcalorimètre « MONTCAL », mis au point au laboratoire ^[3,4]. Le signal est amplifié par un "nanovoltmètre" KEITHLEY et tracé sur un enregistreur SEFRAM. Les aires des pics enregistrés sont mesurées à l'aide d'un logiciel adapté "Calomont". Le Schéma est présenté sur la Figure II. 2.

Les perturbations thermiques provenant des phénomènes physiques ou chimiques sont détectées par des thermistances. A l'aide d'un ordinateur, on peut contrôler l'injection de la solution, la vitesse d'agitation, la régulation de température et le processus de calibration.

La cellule est placée dans le bloc calorimétrique en métal. Les thermistances, la résistance d'étalonnage et le tube d'injection sont immergés dans la solution. Une seringue d'injection précise, injecte la solution de réactif dans la cellule pendant des durées déterminées. Le débit d'injection de la solution est de $0.1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$.

On peut grâce aux étalonnages faire correspondre les effets thermiques de chaque pic. Le contact direct entre la cellule calorimétrique et le bloc permet un transfert rapide de la chaleur du contenant de la cellule vers le bloc. De ce fait, le retour du signal thermique à la ligne de base doit être rapide.

II.2.2 Déroulement de l'expérience

On introduit environ 8 g d'eau ou une solution (Eau + soluté) dans la cellule calorimétrique. La seringue d'injection est remplie de la solution mère de tensioactifs de molalité C_0 (préparer avec le même type du solvant qui est dans la cellule. Une agitation constante est maintenue dans la cellule. Il est nécessaire d'attendre au moins 12 heures afin d'obtenir l'équilibre thermique. Une fois l'équilibre atteint, on procède à l'expérimentation. On injecte une certaine quantité de solution mère pendant une durée déterminée selon un débit de $100 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$. A chaque injection correspond un effet thermique dû à la dilution de la solution mère (dilution et destruction des micelles, dilution des monomères). On procède à environ 20 injections, de façon à observer la CMC après une dizaine d'injections. Toutes les 5 injections on programme un étalonnage (Soit une puissance de $1 \text{ Watt} \times 15 \text{ s}$).

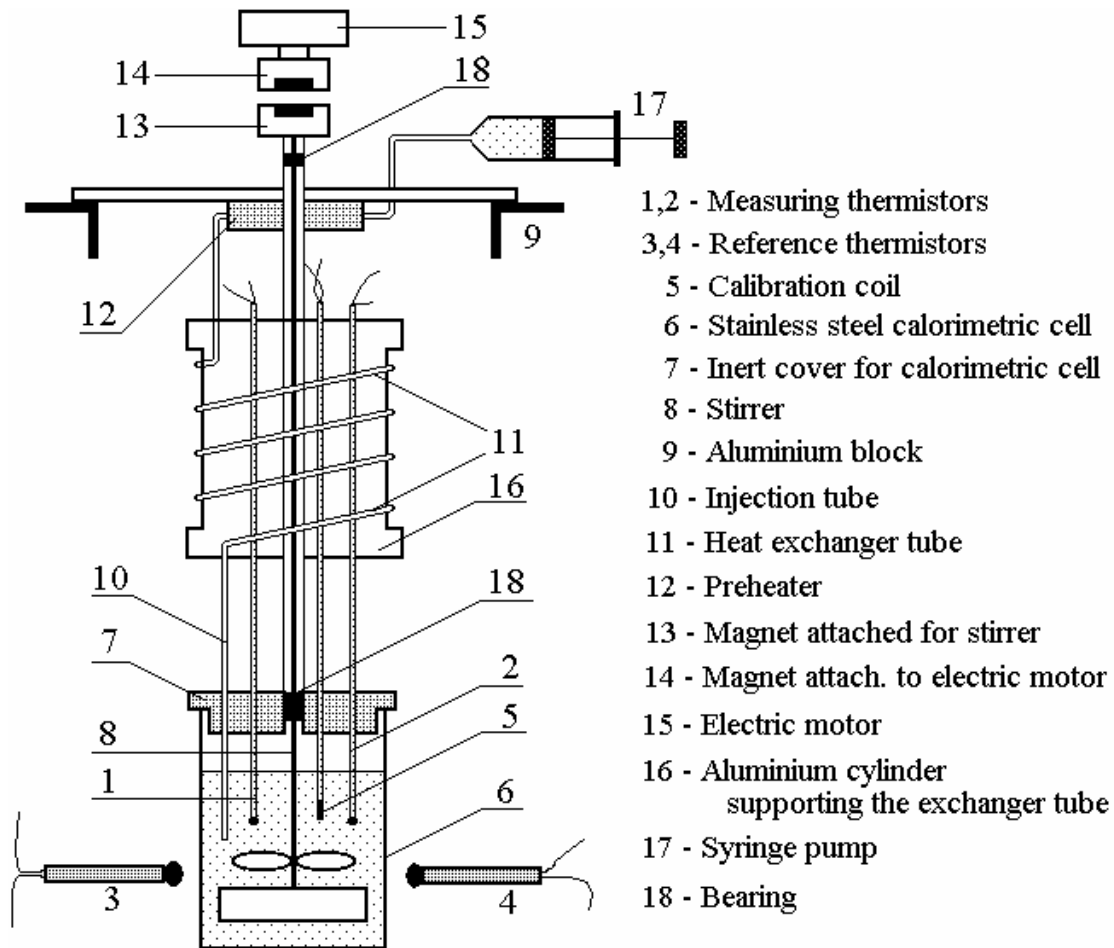


Figure II. 2 : *Dispositif expérimental de calorimétrie* ^[4]

II.2.3 Principe et mesure

Le principe de mesure du calorimètre "Montcal" est basé sur l'équation de Tian.

La chaleur dégagée à l'intérieur du récipient calorimétrique due à une réaction chimique, tend à faire varier la température de la cellule, ce qui entraîne des échanges de chaleur entre la cellule et le bloc calorimétrique. Le flux de chaleur qui s'établit est d'autant plus important que la différence de température entre les deux enceintes est plus grande et que la conductivité thermique du milieu qui les relie est plus élevée.

La puissance calorifique P développée dans la cellule à l'instant t est en partie perdue sous forme de flux de chaleur Φ qui sort de la cellule.

Ce flux de chaleur Φ est proportionnel à $\Delta T = T_i - T_e$ (différence de température entre la cellule T_i et le bloc T_e), soit $\Phi = \lambda \cdot \Delta T$. L'autre partie de P sert à faire varier la température de la cellule de

dT_i pendant le temps dt . La puissance ainsi dissipée est égale à $C \cdot dT_i/dt$; le bilan énergétique dans la cellule à un instant donné se traduit par :

$$P = \lambda \cdot \Delta T + C \frac{dT_i}{dt}$$

Équation II. 2

C et λ sont respectivement la capacité calorifique de la cellule et la conductivité thermique de l'interface séparant la cellule et le bloc.

Si on considère que la température du bloc T_e ne varie pas, on a : $d\Delta T = dT_i$; l'équation précédente devient l'équation de Tian :

$$P = \lambda \Delta T + C \frac{dT}{dt}$$

Équation II. 3

Les thermistances, qui mesurent la différence de température, délivrent un signal électrique amplifié puis transmis à un enregistreur qui traduit cette différence de température en terme de déplacement Δl . Cette proportionnalité est décrite par $\Delta l = k\Delta T$.

L'équation de Tian devient :

$$P = \frac{\lambda}{k} \Delta l + \frac{C}{k} \frac{d\Delta l}{dt}$$

Équation II. 4

La quantité de chaleur fournie dans la cellule entre deux instants t_1 et t_2 s'exprime par :

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} P \cdot dt = \frac{\lambda}{k} \int_{t_1}^{t_2} \Delta l \cdot dt + \frac{C}{k} \int_{t_1}^{t_2} d\Delta l$$

Équation II. 5

L'enregistreur trace la courbe Δl en fonction du temps t : cette courbe est appelée thermogramme. Le terme $\Delta l \cdot dt$ représente l'aire du pic mesuré, appelée A . Le second terme représente la chaleur retenue par la cellule, ce terme devient nul lorsque la cellule reprend sa température initiale. Ainsi, au retour au zéro expérimental (ligne de base) de l'enregistreur, qui se traduit par l'égalité des températures T_i et T_e , l'équation se simplifie en:

$$\Delta Q = \frac{\lambda}{k} A$$

Équation II. 6

La constante (λ/k) est déterminée expérimentalement en procédant à des étalonnages électriques. Ces opérations consistent à envoyer, à l'aide d'une résistance étalon, une quantité de chaleur connue dans la cellule calorimétrique. L'énergie fournie au système correspond au passage d'un courant électrique de puissance P pendant le temps t. Cette énergie est dissipée par effet Joule dans la cellule. Les pics exothermiques d'étalonnage servent de référence énergétique pour les pics de l'expérience. Par intégration de leur aire, on peut directement connaître le coefficient de proportionnalité entre la surface mesurée et l'énergie correspondante.

Le calorimètre "Montcal" détecte des variations de température correspondant à 1 mJ, mais les mesures de l'enthalpie ne sont correctes que si l'effet thermique enregistré est supérieur à 5 mJ.

II.2.4 Calcul de l'enthalpie molaire de dilution

La procédure expérimentale consiste à injecter successivement de petites quantités d'une solution mère concentrée dans la cellule calorimétrique qui ne contient que le solvant pur. On détermine alors l'évolution de l'enthalpie molaire de dilution en fonction de la molalité d'équilibre. Au fur et à mesure des injections, la solution dans la cellule devient de plus en plus concentrée. Ainsi qu'une étape d'injection correspond à une dilution de la solution mère dans une solution de tensioactif dont la concentration augmente progressivement.

M_1 : la masse de solvant en g dans la cellule.

C_0 : la molalité de la solution mère en mol.kg⁻¹ dans la seringue d'injection.

d : le débit massique en g.min⁻¹.

t_i : le temps d'injection en min à la i^{ème} injection.

M : la masse molaire du soluté en g.mol⁻¹.

Le nombre de moles de soluté injecté lors de l'ième injection est :

$$n_i = \left[\frac{C_0 \cdot d}{C_0 \cdot M + 1000} \right] \cdot t_i$$

Équation II. 7.a

A la fin de cette injection :

$$\sum_i n_i = \left[\frac{C_0 \cdot d}{C_0 \cdot M + 1000} \right] \cdot \sum_i t_i$$

Équation II. 7. b

La molalité à l'équilibre $C_{e,i}$ et l'enthalpie différentielle molaire de dilution $\Delta_{dil}h_i$ correspondant à la $i^{\text{ème}}$ injection (i) sont :

$$C_{e,i} = \frac{\sum_i n_i}{M_1 + (1000 \cdot \sum_i n_i / C_0)}$$

Équation II. 8

et

$$\Delta_{dil}h_i = \frac{\Delta Q}{n_i} = \frac{A_i \cdot K_i}{n_i} \quad \text{en } J \cdot mol^{-1}$$

Équation II. 9

K_i est la constante d'étalonnage en Joules par unité d'aire et A_i est l'aire du pic enregistré correspondant à la $i^{\text{ème}}$ injection. En effet la constante K_i varie entre deux étalonnages.

Il est ainsi possible de tracer la courbe $\Delta_{dil}h=f(C_e)$.

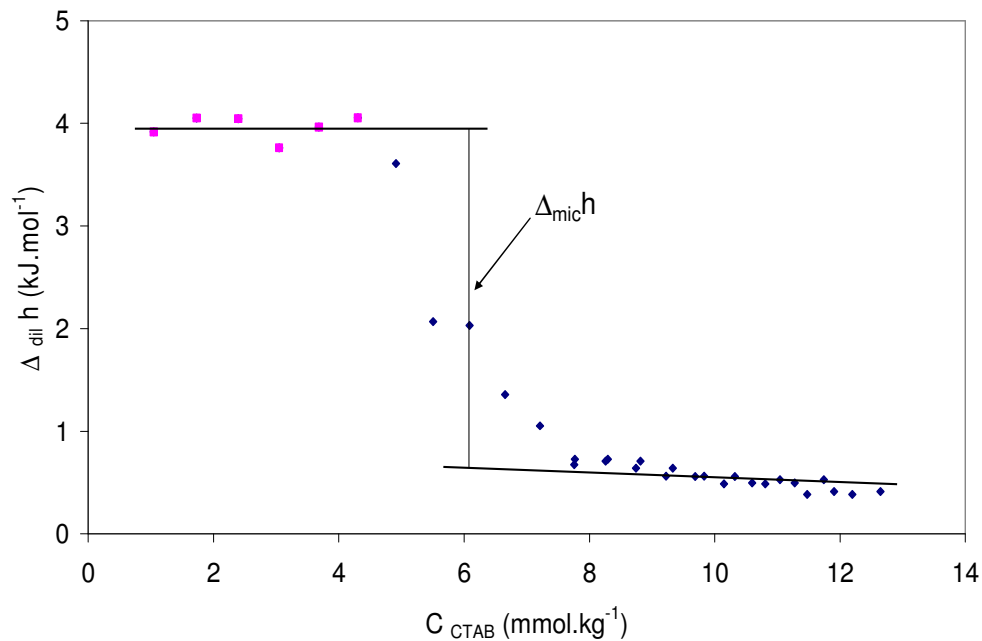


Figure II. 3 : Courbe de dilution de CTAB en présence du PhOH à 303 K

Cette courbe (Figure II.3) représente trois étapes différentes de dilutions :

Le premier palier (avant la CMC) correspond à l'enthalpie de micellisation et à l'hydratation des monomères formés.

Le deuxième palier (après la CMC) correspond à la dilution des micelles.

Le palier intermédiaire entre les deux paliers nous décrit une succession d'équilibre entre les monomères et les micelles des tailles variées.

Il est possible de déterminer la CMC et l'enthalpie standard de micellisation ($\Delta_{mic}h^\circ$) à partir de cette représentation, mais le traitement des données n'est pas simple.

Plus une nouvelle analyse de ces données calorimétriques, récemment proposée par Zajac et al.^[5] permet de calculer plus facilement les deux paramètres thermodynamiques de la micellisation.

Les enthalpies de dilution cumulatives : $\Delta_{dil}h_{cum}$ peuvent être directement obtenues à partir de l'équation qui donne l'effet enthalpique mesuré au cours de la $i^{ème}$ injection proposée selon l'équation suivante^[6] :

$$\Delta_{dil}h_{cum} = \sum_{k=1}^i \frac{\Delta_{dil}h_k}{n_k} = i[\Phi_H(C_{e,i}) - \Phi_H(C_0)]$$

Équation II. 10

i est le numéro d'injection. Avec : $\Phi_H(C)$ est l'enthalpie molaire apparente du tensioactif correspondant à la concentration C .

Dans cette formulation l'enthalpie de dilution cumulative est exprimée par les enthalpies molaires apparentes.

Selon la littérature, l'enthalpie standard de micellisation ($\Delta_{mic}h^\circ$) est définie par la variation de l'enthalpie molaire partielle (\bar{h}) du tensioactif lors de son changement de l'état monomère à l'état micellaire. En accord avec le modèle de pseudo transition de phase et en considérant les micelles comme des objets électriquement neutres, la valeur de $\Delta_{mic}h^\circ$ est calculée à partir de la différence entre les enthalpies molaires partielles du tensioactif dans la phase micellaire et celle dans la phase monomère à la CMC.

$$\Delta_{dil}h^\circ = \bar{h}_2^{micelle}(CMC) - \bar{h}_2^{mono}(CMC)$$

Équation II. 11

Or, la variation de $\Delta_{dil}h_{cum}$ tracée en fonction du numéro d'injection i présente deux droites correspondant au domaine pré- et postmicellaire d'après la Figure II.4 :

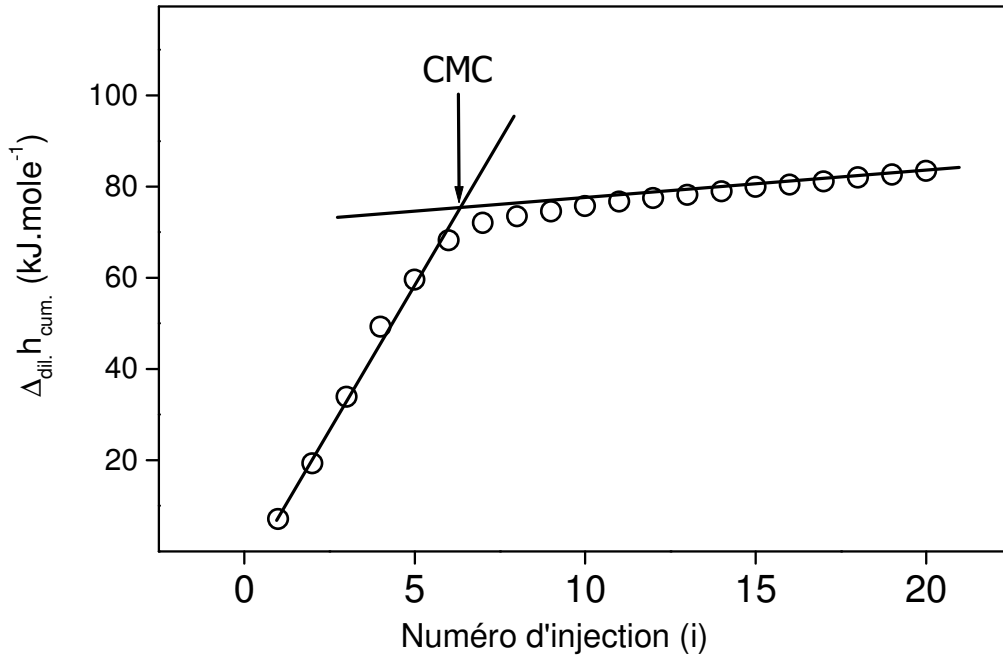


Figure II. 4 : Enthalpie molaire de dilution cumulative de CTAB en fonction de numéro d'injection à 303K

Alors dans ces domaines l'enthalpie apparente Φ_H est une fonction constante de la concentration. D'après la relation thermodynamique entre les enthalpies molaire apparente (Φ_H) et molaire partielle (\bar{h}) :

$$\bar{h}(C_e) = \Phi_H + C_e \frac{d(\Phi_H)}{dC_e}$$

Équation II. 12

Si Φ_H est une fonction linéaire dans les deux domaines considérés, \bar{h} sera égale à Φ_H à la constante $\Phi_H(C_0)$ près ($\frac{d(\Phi_H)}{dC_e} = 0$).

Finalement l'enthalpie de dilution molaire standard de micellisation peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta_{mic} h^0 = P_{ap.CMC} - P_{av.CMC}$$

Équation II. 13

$P_{ap. CMC}$ est la pente de la droite après la CMC.

$P_{av. CMC}$ est la pente de la droite avant la CMC.

L'intersection des droites permet le calcul de la CMC selon l'équation suivante ^[5] :

$$CMC = \frac{1000.n_i.i_{CMC}}{M_1 + i_{CMC}n_i / C_0}$$

Équation II. 14

i_{CMC} est le nombre nécessaire d'injection pour atteindre la CMC (correspondant à l'intersection des deux droites).

II.3 Mesures par Spectroscopie UV

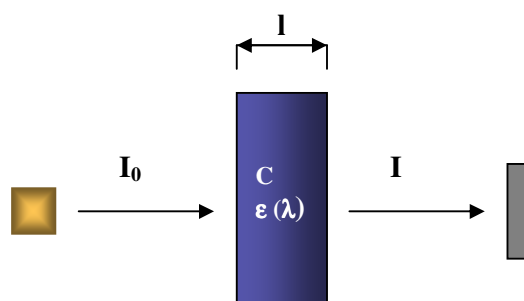


Figure II. 5 : *Présentation du principe de l'analyse spectrophotométrique simplifié*

- ✓ Rayonnement incident d'intensité I_0
- ✓ Rayonnement transmis d'intensité I
- ✓ Longueur de la cuve l (cm)
- ✓ Concentration de la solution C (mol. kg^{-1})

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant, ou en fonction de la polarité du solvant. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et elle est non destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

Pour avoir des informations sur le lieu de solubilisation du phénol dans notre système micellaire, nous utiliserons la spectroscopie UV. La spectroscopie UV permet de détecter principalement la présence de systèmes conjugués : diénique, énonique, aromatique...qui présentent une forte absorption au-delà de 200 nm.

Le spectre du composé présente des bandes d'absorption caractérisées par :

- ✓ ϵ : coefficient d'extinction molaire
- ✓ λ_{max} : longueur d'onde maximum

Le spectre UV nous donne la densité optique (DO) ou absorbance en fonction de la longueur d'onde.

La densité optique obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$DO = \epsilon l C$$

Équation II. 15

Nous avons utilisé tout au long de notre travail avec UV-visible un spectrophotomètre Cary 1E disponible dans notre laboratoire.

Deux cuves, une contient l'échantillon et la deuxième la référence. La longueur du trajet optique des cuves est définie (0,1 cm et 0,5 cm (en quartz)).

Un système de chauffage de la chambre de mesure a été mis au point au laboratoire, pour garder l'échantillon à sa température de travail (303 K).

II.4 Mesures par la technique de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire haute résolution est un outil exceptionnel pour déterminer la structure d'une molécule naturelle ou synthétique. Grâce à la diversité des paramètres mesurables, elle permet d'aborder l'ensemble des problèmes posés par l'examen d'une molécule en solution. L'originalité de la RMN par rapport aux autres techniques spectroscopiques réside dans le fait d'apporter une information précise et individuelle sur la très grande majorité des atomes constitutifs de la molécule, de fournir la possibilité d'identifier les connexions entre atomes des diverses entités, squelette, groupes fonctionnels et finalement de permettre de les situer dans l'espace les uns par rapport aux autres.

Pour plus de précision nous avons choisi d'utiliser deux références externes C_6D_5H (7,157 ppm) avec un aliquot de TMS (0,000 ppm) dans un tube interne coaxial de type Wilmad, afin d'obtenir des spectres de bonne qualité. La température de travail est de 303 K pour toutes les mesures.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) peut être définie comme l'absorption d'une radiation électromagnétique par les noyaux de certains atomes quand ils sont placés dans un champ magnétique constant. C'est une méthode utile pour résoudre les problèmes de détermination de structure des composés organiques.

Les échantillons sont placés dans un champ magnétique B_0 avant que l'absorption de la radiation électromagnétique ne se produise. Sous l'effet de ce champ, le moment magnétique des noyaux étudiés peut s'orienter de $2I+1$ façons différentes. A chacune de ces orientations correspond un niveau d'énergie déterminé. On cherche alors à exposer le noyau à l'onde radiofréquence ν_0 qui provoque une absorption résonnante d'énergie entre deux niveaux adjacents.

En effet, ν_0 dépend non seulement des caractéristiques du noyau mais aussi de son environnement électronique qui va modifier la position des niveaux d'énergie considérés. La fréquence à appliquer pour observer une absorption résonnante se trouve donc « déplacée » suivant la coordinence du noyau, la nature de ses seconds voisins et la symétrie du site étudié.

Cet écart de fréquence, noté δ , est appelé déplacement chimique et se définit par rapport à un composé de référence ^[7] :

$$\delta = \frac{\nu_0 - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \cdot 10^6$$

Équation II. 16

Le spectre RMN est présenté comme un graphique représentant l'intensité d'absorption en fonction de la fréquence de la radiation absorbée par le noyau dans l'échantillon. Les fréquences des radiations absorbées par le noyau sont dans la région des radiofréquences sur un spectre électromagnétique et dépendent de plusieurs paramètres dont les interactions intermoléculaires et intramoléculaires entre les noyaux magnétiques (notion de couplage dipolaire).

Ainsi, on peut avoir une idée précise de l'environnement chimique des protons d'un échantillon à travers cette technique.

II.4.1 Equation de Larmor

Les noyaux caractérisés par un nombre quantique de spin non nul, possèdent un moment magnétique nucléaire du fait de la rotation du noyau autour d'un axe. Ils se comportent comme des aimants. Ce sont des dipôles magnétiques.

La fréquence (ν_0) de la radiation électromagnétique absorbée par le noyau dépend de la constante gyromagnétique relative au noyau étudié (γ) et de la puissance du champ magnétique (B_0) dans lequel il est placé. L'équation de Larmor donne ^[8] :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

Équation II. 17

Par exemple, des champs magnétiques de 2,3488 Tesla (T) correspondent à des radiations de 100 MHz dans le cas de la RMN du proton. En ce qui nous concerne, l'appareil de RMN que nous utilisons est équipé d'un aimant pouvant générer des champs magnétiques de 9,3952 T, soit des radiations de 400 MHz.

Cette notion est importante puisqu'un champ magnétique de fréquence élevée permet de tracer des spectres de plus haute résolution. Les spectres sont plus étalés, et les moindres variations de déplacement chimique sont détectables.

II.4.2 Appareillage et préparation des échantillons

La RMN liquide du proton a été effectuée à l'aide d'un spectromètre pour liquides, Bruker Avance DRX 400 à la fréquence de 400 MHz. Le proton (^1H) est le noyau le plus étudié en RMN de par sa facilité d'observation, son abondance naturelle, et le fait qu'il est invariablement présent dans la majorité des échantillons.

II.4.3 Conditions Expérimentales

Les échantillons de CTAB sont dissous dans de l'eau deutérée D_2O . Ceci permet d'avoir le lock deutérium. Les propriétés physico-chimiques du D_2O étant proches de celles de l'eau, nous avons choisi ce solvant pour les expériences de RMN. Nous avons assuré un temps de répétition D1 suffisamment long (6s) pour que les spins des protons des groupements étudiés relaxent intégralement entre chaque accumulation. Le temps d'excitation $\pi/2$ est fixé à $10\mu\text{s}$ et le nombre d'accumulations est égal à 128, afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisamment élevé. Un délai fixe de 15 minutes est imposé à chaque échantillon avant le début des accumulations pour qu'il soit à l'équilibre thermique.

L'étude de notre système exige beaucoup de précision, raison qui nous a poussé à choisir la RMN 400 MHz, pour bien localiser les molécules solubilisées (Phénol, butanol, heptanol et acide heptaïque) dans des micelles de tensioactifs cationiques (CTAB).

Dans le traitement des résultats RMN nous considérons que le déplacement chimique des résonances vers les champs faibles correspond au déblindage des protons et leur déplacement chimique vers les champs forts correspond au blindage des protons selon le schéma suivant :

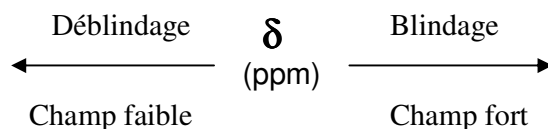


Schéma : Schéma montre le sens de blindage et de déblindage des protons.

II.5 Produits utilisés

II.5.1 Tensioactif : CTAB

Le CTAB est un tensioactif cationique possédant une tête d'ammonium quaternaire, et un contre ion bromure. Ce tensioactif a été largement étudié, et sa CMC plusieurs fois déterminée, dans la littérature. Ce tensioactif a été acheté chez Aldrich, il a été utilisé directement sans aucun traitement.

Le CTAB est soluble dans l'eau à température ambiante et il est compatible à tout pH ^[9]. La Température de Krafft (T_k) donnée dans la littérature, est de 297,88 K dans l'eau, elle est influencée par la présence de sel ^[10].

Solutions	C_{CTAB}	C_{NaBr}	T_k
/	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	°C
1	0,027	0	24,88
2	0,027	0,005	25,27
3	0,069	0	25,59
4	0,069	0,007	25,97
5	0,069	0,022	26,72
6	0,111	0,012	26,70
7	0,163	0	26,67
8	0,137	0	26,46
9	0,192	0	26,98

Tableau II. 1 : *Températures de Krafft du CTAB. C_{CTAB} est la concentration en tensioactif, C_{NaBr} est la concentration en sel*

Bien que la T_k corresponde au rapport tensioactif/eau, nous avons continué à utiliser la même application pour la température correspondante en présence de sel.

II.5.2 Phénol

Le Phénol, est un solide incolore à température ambiante qui sert à la fabrication de nombreux produits de l'industrie chimique (pharmacie, agrochimie, résines, nylon, explosifs...) [11].

Il a été isolé en 1834, à partir de résidus de houille [11]. Par la suite, la production de phénol se développa, d'abord principalement pour ses applications militaires (acide picrique), puis en tant qu'intermédiaire de synthèse pour les fabrications de résines (formophénoliques, bisphénol) et de nylon.

II.5.2.1 Les propriétés physicochimiques

La formule chimique du Phénol est C_6H_6O , il a une masse moléculaire égale à $94,11 \text{ g.mol}^{-1}$, le Phénol se présente sous forme de cristaux transparents à la température ambiante, mais il devient liquide à $40,80 \text{ }^\circ\text{C}$, sa solubilité dans l'eau est limitée à 82 g.L^{-1} à température ambiante [12]. Le rapport de pression $P_{H_2O}/P_{\text{phénol}} = 81$, et sa pression de vapeur saturante est égale à $28,7 \text{ Pa}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui implique que le Phénol est très peu volatil par rapport à l'eau. En revanche ses vapeurs à l'état gaz sont très toxiques [11]. Le Phénol a été acheté chez Aldrich, il a été utilisé directement sans aucun traitement.

II.5.2.2 Les propriétés toxicologiques

Le phénol peut provoquer de graves brûlures ; il existe des cas d'intoxications mortelles (passage du produit à travers la peau). Le Phénol exige des conditions de travail spécifiques (des gants, manipulations sous la hotte,...).

II.5.3 butanol, heptanol et acide heptanoïque

Les trois produits ont été achetés chez Fluka et Sigma Aldrich, nous avons traité le butanol (un alcool soluble dans l'eau, 7 g dans 100 g d'eau [13]) et l'heptanol (peu soluble dans l'eau $0,15 \text{ g}$ dans 100 g d'eau [14]) par un tamis moléculaire pour enlever l'eau. La Zéolithe utilisée (3A) pour le tamis a subi un traitement thermique à 523 K sous ultra vide (le système sous vide a été mis en place par l'équipe). L'acide heptanoïque est plus soluble dans l'eau que l'heptanol ($0,26 \text{ g}$ dans 100 g d'eau [15]).

II.5.4 Décane

Le décane a été obtenu chez Sigma Aldrich (plus de 99 % de pureté), il a été utilisé directement sans aucun traitement.

II.6 Tailles de micelles et molécules

Charles Tanford ^[16] a donné un modèle de la taille de la partie hydrophobe des micelles. Il a exprimé la longueur maximale de la chaîne hydrophobe ($l_{\max.}$) selon la formule suivante :

$$l_{\max.} = 1,5 + 1,26 n_c$$

Équation III. 1

n_c est le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe. Le volume de la chaîne hydrophobe (v) a été aussi donné par l'équation suivante :

$$v = 27,4 + 26,9 n_c$$

Équation III. 2

Le volume du cœur hydrophobe a été calculé à partir de l'équation suivante :

$$V = N_{\text{agg.}} (27,4 + 26,9 n_c)$$

Équation III. 3

Les tailles des différentes parties du tensioactif ainsi que la taille des micelles (la taille du Phénol a été obtenue à partir de sa densité) sont données sur le tableau suivant ^[17,18] :

Eléments	Longueurs	Volumes
/	nm	nm ³
Br ⁻ (Non-hydraté)	0,195 ^[17]	0,031
Br ⁻ (Hydraté)	0,330 ^[18]	0,151
Phénol (pur)	0,327	0,146
Chaîne C ₁₆ (-(CH ₂) ₁₆ -)	2,170	0,458
Cœur hydrophobe (micelle)	2,345	29,450

Tableau II. 2 : Les valeurs de volumes et longueurs, des différents éléments de la micelle

II.7 Références bibliographiques

- (1) Zana, R. ; Levy, H. ; Danino, D. ; Talmon, Y. ; Kwetkat, K. *Langmuir* **1997**, 13(3), 402
- (2) Benalla, H. « *Agrégation inter faciale de tensioactifs cationiques et adsolubilisation de substances organiques* », 182 pages, thèse doctorat, Chimie théorique, physique et analytique, Montpellier II, **2001**, 23
- (3) Partyka, S. ; Lindheimer, M. ; *In Proceedings of the Symposium AFCAT*, May **1990**, Clermont-Ferrand, 121
- (4) Partyka, S. ; Keh, E. ; Lindheimer, M. ; Groszek, A. *Colloids Surf.* **1989**, 37, 309
- (5) Benalla, H. ; Zajac, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2004**, 272, 253
- (6) Zajac, J. *Colloids Surf. A* **2000**, 167, 3
- (7) Field, L. D. “*Fundamental aspects of NMR spectroscopy*” in “*Analytical NMR*”, John Wiley and sons, S. Sternhell, **1989**
- (8) Jackman, L. M. “*Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry*” in “*International series of monographs on organic chemistry*”, W. Doerino, **1959**, 5
- (9) Larpent, C. “*Tensioactifs*” Techniques de l’Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques, **1995**, K 342
- (10) Vautier-Giongo, C. ; Bales, B. L. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107(23), 5398
- (11) Mathieu, J-M. “*Phénol. Acétone. α -Méthylstyrène*” Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés, **2002**, J 6490
- (12) Achard, C. ; Jaoui, M. ; Schwing, M. ; Rogalski, M. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41(3), 504-507
- (13) Petritis, V. E. ; Geankoplis, C. J. *J. Chem. Eng. Data* **1959**, 4(3), 197-198
- (14) Stephenson, R. ; Stuart, J. ; Tabak, M. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, 29(3), 287-290
- (15) Srivastava, P. ; Hahr, O. ; Buchholz, R. ; Worden, R. M. *John Wiley Sons, Inc.* **2000**, 70(50), 525 - 532
- (16) Tanford C. *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 3020
- (17) Gerschel, A. *Liaisons intermoléculaires*, CNRS éditions, InterEditions, Paris **1995**, 2, 25
- (18) Benalla, H. « *Agrégation inter faciale de tensioactifs cationiques et adsolubilisation de substances organiques* », 182 pages, thèse doctorat, Chimie théorique, physique et analytique, Montpellier II, **2001**, 66

Chapitre III

III. Caractérisation des systèmes D₂O/CTAB et D₂O/CTAB/PhOH

III.1 Introduction

Le site de solubilisation de molécules organiques dans des micelles directes varie avec la nature du soluté et de la micelle. Il est important de connaître ce site puisqu'il traduit les différentes interactions qui s'opèrent entre le tensioactif et la molécule solubilisée.

La RMN est une technique utilisée depuis peu dans la localisation des molécules au sein d'agrégats. Lorsqu'une molécule se solubilise dans une micelle, le nuage électronique de certains groupements du soluté interagit avec celui des groupements de la micelle. Les spectres RMN de la molécule solubilisée et du tensioactif permettent, dans certains cas de caractériser ces interactions. On peut alors en déduire la localisation d'un site de solubilisation du soluté dans l'agrégat.

Plusieurs techniques de RMN sont utilisées pour caractériser la solubilisation de molécules organiques. Hedin et al. ont utilisé la relaxation de spin pour caractériser les changements de forme des micelles et la localisation du benzène dans des agrégats de CTAB ^[1]. Luechinger et al. ont utilisé la RMN ¹H pour localiser des molécules aromatiques solubilisées dans des micelles adsorbées dans des mésopores ^[2]. Alonso et al. ont étudié les changements structuraux et conformationnels de micelles de CTAB lors de la solubilisation de composés amphiphiles (amines, alcools) ^[3]. Pour cela, ils ont utilisé la technique d'auto-diffusion du proton combinée à la mesure de déplacements chimiques du Carbone 13.

La quasi-totalité des travaux menés dans le domaine de la RMN ¹H, pour l'étude de la solubilisation micellaire, a été réalisée pour des quantités de soluté relativement fortes et à des concentrations en tensioactifs cationiques élevées (10 à 100 mmol.kg⁻¹) ^[1-6].

L'étude des tensioactifs par RMN ^1H , à faibles concentrations (avant la CMC) et pour de petites quantités de molécules à solubiliser, nécessite une grande précision car les interactions tensioactif-soluté sont très faibles et difficile à détecter. Ce type d'interaction nous oblige à un choix rigoureux des références car l'effet à détecter est faible.

Contrairement à ce qui a été proposé par Okano et al. ^[7], la référence doit être externe, sans contact physique avec le système étudié. Gillit et al. ont réalisé une étude du Chlorure de Diméthyle Di-n-DodécylAmmonium (DDDACl) dans le D_2O à de faibles concentrations avant et après la CMC. Ils ont étudié l'effet de la concentration sur les résonances des différents protons du tensioactif ^[8].

La plupart des travaux publiés font état d'expériences menées essentiellement avec du Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) comme tensioactif. Surathar et al. ont déterminé la localisation de différentes molécules hydrophobes dans des micelles de SDS en analysant les différentes fréquences de résonance de leurs systèmes ^[9].

Il apparaît que les dérivés phénoliques se solubilisent à proximité des têtes polaires du SDS avec le groupement hydroxyle intercalé entre ces dernières. Les dérivés de l'anisole, caractérisés par un groupement polaire moins hydrophile que le groupement hydroxyle du Phénol, se solubilisent dans une zone intermédiaire au cœur et à la palissade micellaire. Les composés totalement hydrophobes comme le limonène se solubilisent exclusivement dans le cœur hydrophobe de la micelle. Kim et al. ont étudié la solubilisation des ions anilinium dans des micelles de SDS par l'analyse des déplacements chimiques des résonances des différents protons du tensioactif ^[10]. Ils ont localisé le site de solubilisation entre les têtes polaires du SDS.

La structure de la micelle est gérée par la structure moléculaire du tensioactif et sa concentration en phase aqueuse. La conformation interne des micelles a été également largement étudiée par différentes techniques. C. Chachaty a analysé la relaxation du ^{13}C pour définir les différentes conformations internes possibles des micelles, en présence de sondes (Co^{2+} et Mn^{2+}) ^[11]. Dans la limite de l'entassement des chaînes alkyles dans le cœur hydrophobe de la micelle, il a proposé deux conformations différentes. La deuxième présentation proposée (qui nous intéresse dans notre travail) montre que la chaîne est bien droite dans la couronne micellaire jusqu'aux groupements terminaux de la chaîne, où, elle commence à se courber (se plier).

Dans l'étude des systèmes micellaires, la RMN du ^1H est plus utilisée que la RMN du ^{13}C , car elle permet d'obtenir une meilleure sensibilité. Le rapport isotopique de l'hydrogène par rapport au deutérium est presque de 100 %, tandis que le rapport, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est près de 1,1 % (abondance naturelle). Ainsi la RMN ^1H permet de mieux étudier les interactions entre tensioactif et soluté même à de très faibles concentrations.

Dans nos études de solubilisation micellaire, nous proposons d'appliquer la méthode de RMN ^1H pour détecter le lieu de solubilisation des espèces moléculaires. Les spectres RMN ont été collectés dans l'eau deutérée. Nous avons choisi de travailler au voisinage de la CMC en raison de la grande capacité de solubilisation des micelles globulaires envers les différentes espèces moléculaires. En effet, les agrégats non sphériques formés à des concentrations bien supérieures à la CMC sont caractérisés par une grande compacité des unités monomères dans l'agrégat. Ils sont beaucoup plus rigides et donc capables d'accueillir moins de substances étrangères à caractère hydrophobe. Le phénomène de solubilisation micellaire serait donc essentiellement limité aux espèces situées dans la couronne micellaire. Les micelles globulaires présentes dans la solution au voisinage de la CMC semblent moins compactes, et il est probablement possible d'incorporer les molécules solubilisées dans leur cœur hydrophobe.

Dans un premier temps, nous commencerons par l'étude du comportement du tensioactif dans l'eau deutérée, car, le solvant utilisé dans l'étude des systèmes tensioactif/soluté par d'autres techniques expérimentales (UV, Conductivité, Calorimétrie, ...) est l'eau. Puis nous analyserons l'effet du changement de molalité sur le déplacement chimique des protons du CTAB. L'objectif de cette étude est d'analyser les variations des interactions tensioactif-tensioactif et tensioactif-solvant lors de passage de l'état monomère à l'état micellaire. La molalité en CTAB sera maintenue constante dans toutes les études. Par la suite, nous nous intéresserons aux propriétés solubilisantes des micelles, pour différentes molalités de molécules à solubiliser, au voisinage de la CMC. Les interactions molécules solubilisées-micelles mises en jeu diffèrent tout comme le lieu de la solubilisation. Les variations de ces deux paramètres seront discutées en présence ou en absence de sel (NaBr).

III.2 Caractérisation du tensioactif CTAB dans le D₂O.

Les micelles de CTAB ont été très souvent étudiées, par différentes techniques expérimentales, mais contrairement au SDS moins par RMN, et encore moins à de faibles concentrations (au voisinage de la CMC). Nous avons étudié par RMN ¹H l'influence du changement de molalité en CTAB (avant et après la CMC), sur le déplacement chimique des différentes fonctions méthyle et méthylène de cette molécule.

La première étape de caractérisation des solutions de CTAB consiste à identifier les déplacements chimiques des différentes fonctions constituant la structure chimique du tensioactif seul. Le CTAB est une molécule composée de deux parties, une tête constituée d'un ammonium quaternaire et un bloc hydrophobe, dont la structure est présentée sur la Figure III. 1. Pour attribuer les résonances de chaque partie, nous avons préparé une solution de CTAB dans D₂O à la molalité de 0,25 mmol.kg⁻¹. Le spectre RMN de cette solution a été obtenu à 303 K, au dessus de la température de Krafft ^[12].

Le CTAB est un sel qui se dissocie complètement dans l'eau à de faibles molalités. Sa dissociation donne un cation (CTA⁺) et un anion (Br⁻). Dans la structure du CTAB, les différentes fonctions, méthyle et méthylène, n'ont pas le même environnement chimique. En effet, les groupements -CH₃ T et -CH₂-α de la tête polaire, sont proches de l'atome N chargé positivement. Le multiplet du groupement -CH₂-α implique un couplage dû à plusieurs protons voisins. En effet, le groupement -CH₂-α est couplé aux 2 protons du groupement -CH₂-β, premier voisin de la partie hydrophobe et au ¹⁴N, le voisin de la tête polaire.

Le même raisonnement a été suivi pour les protons du groupement -CH₂-β, avec un voisin de la tête polaire -CH₂-α et un autre de la chaîne hydrophobe -CH₂-γ. Le groupement -CH₃ ω est le dernier de la chaîne hydrophobe. Son signal, un triplet, implique qu'il est couplé avec le -CH₂- qui le précède. Le reste des groupements -CH₂-N de la chaîne alkyle a le même déplacement chimique.

On a constaté, d'après le schéma du CTAB sur la Figure III. 1, que la densité électronique autour du noyau dépend de l'effet inductif des atomes voisins. Ceci se traduit par des déplacements chimiques plus élevés (3,151 et 3,371 ppm) (voir aussi le Tableau III. 5).

La présence du groupement ammonium, élément électroattracteur diminue la densité électronique autour des noyaux voisins, et donc la constante d'écran. Ceci conduit à une augmentation du déplacement chimique des protons des groupements $-CH_3$ T, $-CH_2-\alpha$ vers les champs les plus faibles.

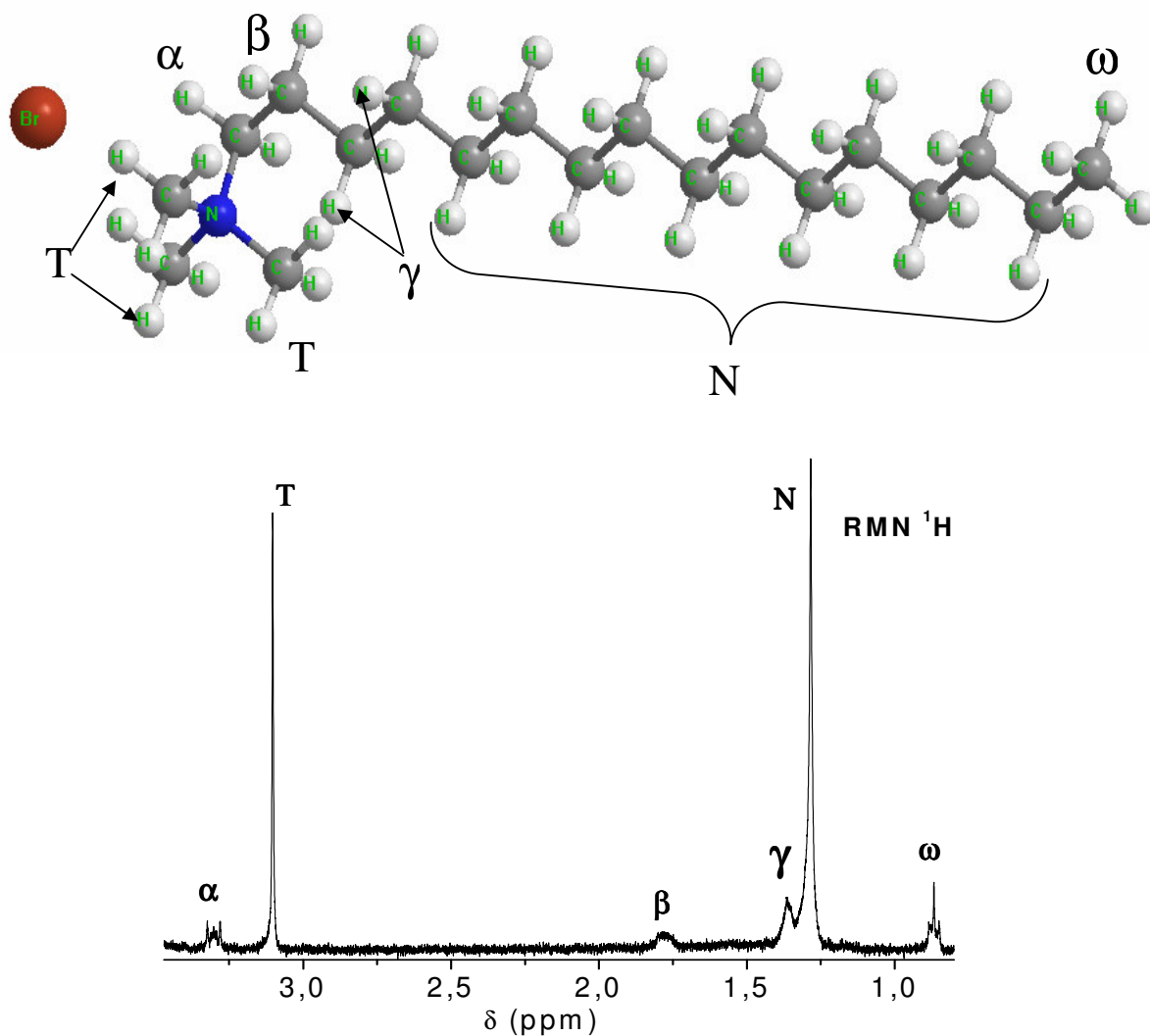


Figure III. 1 : Spectre RMN 1H du CTAB à $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O à 303 K

La position des déplacements chimiques caractéristiques du noyau des atomes d'hydrogène dépend beaucoup des conditions d'étude (solvant, concentration, température). Le facteur le plus important est l'effet du solvant, car les différents protons peuvent interagir avec les molécules dipolaires de l'eau deutérée. La solubilisation du CTAB dans le D₂O influe directement sur le nuage électronique des protons de la tête polaire et du reste des groupements méthyle et méthylène, de la chaîne hydrophobe. Pour pouvoir analyser l'influence des interactions des différents protons de la chaîne alkyle avec le solvant sur le spectre RMN, nous nous sommes référés au spectre RMN du décane pur liquide. Une analyse comparative plus profonde a été impossible en raison d'une faible solubilité des hydrocarbures à longue chaîne alkyle dans l'eau. Le CTAB, à son tour, est peu soluble dans des solvants non polaires.

Le spectre RMN ¹H du décane pur sur la Figure III. 2, montre les deux résonances correspondant respectivement aux protons $-(CH_2)_n-$ ($\delta = 1,682$ ppm) et $-CH_{3\text{term.}}$ ($\delta = 1,285$ ppm).

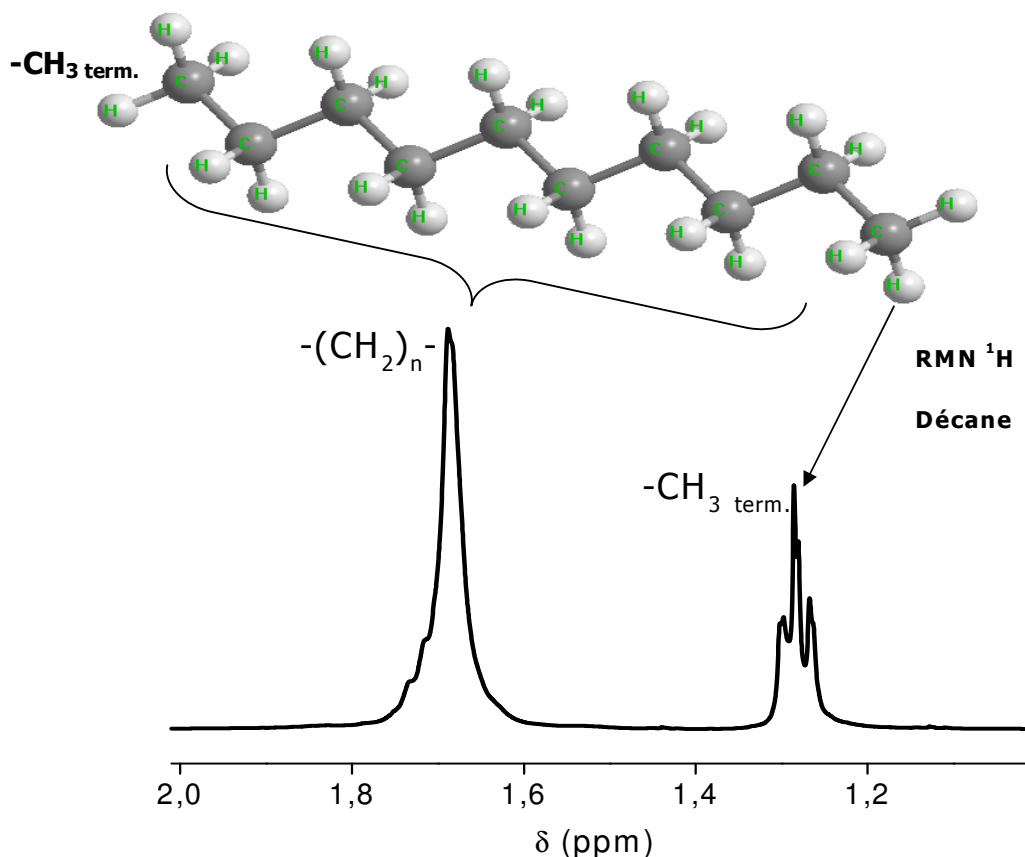


Figure III. 2 : Spectre RMN ¹H du Décane pure à 303 K

L'effet du solvant se manifeste par la différence entre les déplacements chimiques des protons des groupements $-(CH_2)_n-$ ($\delta_{-(CH_2)_n-} = 1,682$ ppm) et $-CH_3$ term. ($\delta_{-CH_3\text{term.}} = 1,285$ ppm) du décane et des groupements $-CH_2-N$ ($\delta_{-CH_2-N} = 1,283$ ppm) et $-CH_3$ ω ($\delta_{-CH_3\omega} = 0,868$ ppm) de la chaîne alkyle du CTAB. Certainement ces différences nous permettront de prévoir le sens de la variation de δ accompagnant le changement de milieu au cours de la micellisation du CTAB. Il apparaît que l'eau blinde les protons des chaînes alkyles isolées du tensioactif. Ces dernières seront donc davantage déblindées lorsqu'elles seront transférées dans un solvant organique. Lors de la naissance d'une micelle au voisinage de la CMC, les chaînes hydrophobes des unités monomères quittent le milieu aqueux et forment, en s'agrégeant, le cœur hydrophobe de l'agrégat. Alors on s'attend à ce que cet auto-assemblage des chaînes alkyles s'accompagne d'un déplacement des δ correspondants vers les champs faibles.

L'attribution des différentes résonances RMN 1H (obtenues expérimentalement), a été donnée par Kreke et al. [13], et confirme notre analyse présentée sur la Figure III. 1, sauf dans le cas des groupements $-CH_2-\gamma$ (au lieu de trois méthylènes on en a 2). Ces résultats sont confirmés par la déconvolution des différents pics réalisée à l'aide d'un logiciel (WinNMR) de la société Bruker.

Nous avons réalisé une déconvolution des résonances des protons des groupements $-CH_2-\beta$, $-CH_2-\gamma$ et $-(CH_2)-N$, présentée sur le spectre RMN 1H sur la Figure III. 1. Les résultats obtenus montrent le nombre des groupements affectés pour chaque résonance analysée, reportés sur le Tableau III. 1, avec une erreur de ± 1 groupement (Figure III. 3).

Solution à $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en CTAB		
Groupements	Intégrales ($\times 10^7$)	n (2H)
$-CH_2-\beta$	0,78	1
$-CH_2-\gamma$	1,83	2
$-CH_2-N' *$	3,32	4
$-CH_2-N'' *$	5,1	7

Tableau III. 1 : Rapport entre les intégrales calculées et le nombre de protons dans les groupements (CTAB à $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$), $-CH_2-\beta$, $-CH_2-\gamma$ et $-CH_2-N$ de la chaîne alkyle. $*N' + N'' = N$

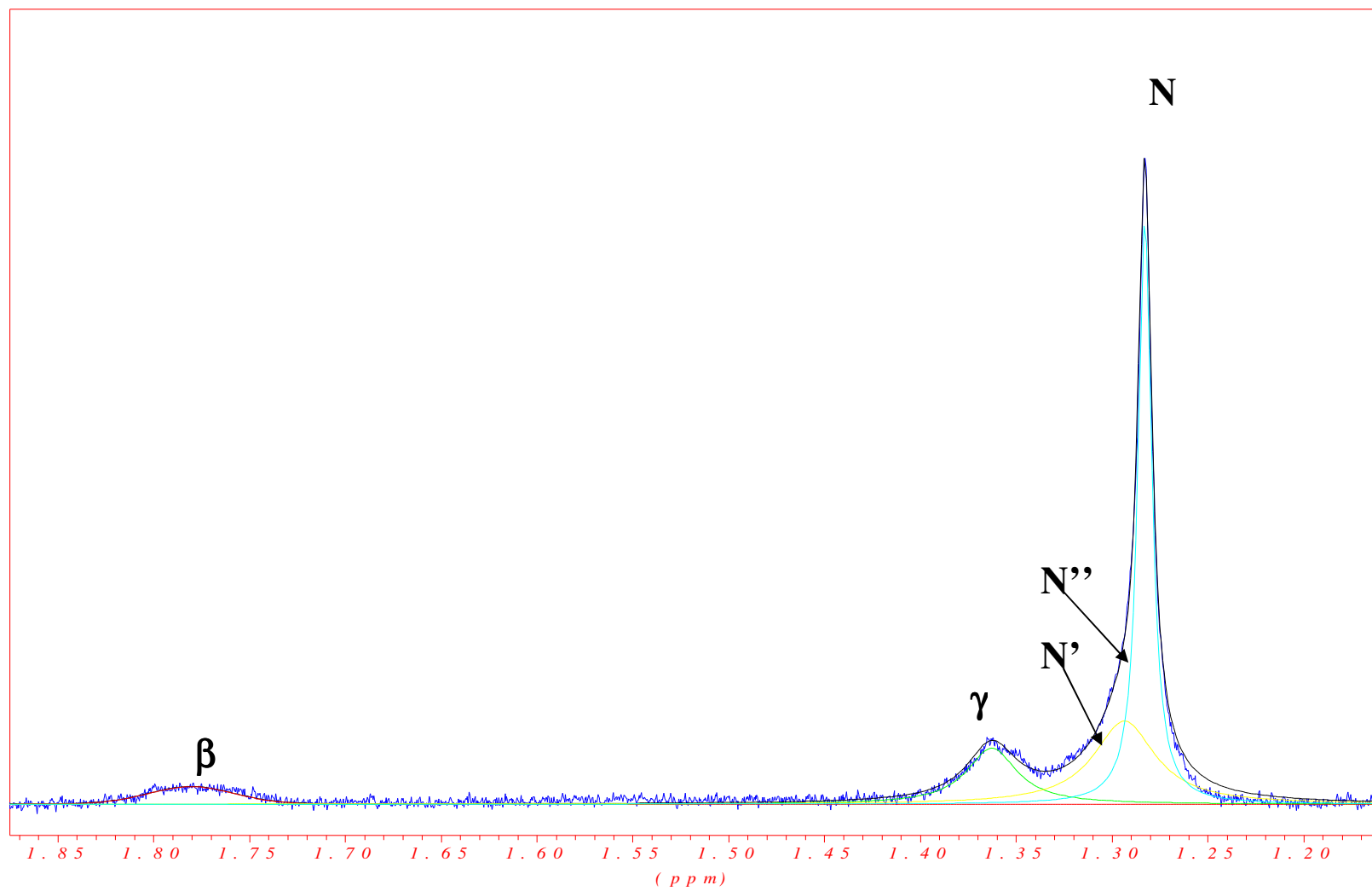


Figure III. 3 : Déconvolution des pics RMN du CTAB à 0,25 mmol.kg⁻¹

III.3 Erreurs expérimentales

Dans cette partie nous allons donner les différentes valeurs et intervalles d'erreur, ainsi que, les méthode et technique suivies pour obtenir la meilleure précision possible.

III.3.1 Erreur sur la molalité

Pour le calcul de l'erreur sur la molalité, nous avons pris en compte plusieurs facteurs. Nous avons nommé dans cette partie les symboles : m, la masse en gramme et C, la molalité en mmol.kg⁻¹.

- Ecart type de la balance égale à 0,0002 g.
- La molalité de la solution mère (C_{CTAB}^*)
- La molalité d'une solution fille (C_{CTAB})
- La masse pesée du CTAB (m_{CTAB}^*)
- La masse pesée du D₂O (m_{D_2O})
- La masse pesée de la solution mère (m_{CTAB})

Selon l'équation suivante nous allons déterminer l'erreur relative sur la molalité de la solution mère :

$$\frac{\Delta C_{CTAB}^*}{C_{CTAB}^*} = \left| \frac{\Delta m_{CTAB}^*}{m_{CTAB}^*} \right| + \left| \frac{\Delta m_{D_2O}}{m_{D_2O}} \right|$$

Équation III. 1

Nous avons considéré que l'écart type de la balance est égal à Δm_{CTAB}^* et à Δm_{D_2O} (l'erreur sur la masse pesée des différentes solutions), donc $\Delta C_{CTAB} = \pm 8 \cdot 10^{-4}$ mmol.kg⁻¹, et celles sur les molalités des solutions filles :

$$\frac{\Delta C_{\text{CTAB}}}{C_{\text{CTAB}}} = \left| \frac{\Delta C_{\text{CTAB}}^*}{C_{\text{CTAB}}^*} \right| + \left| \frac{\Delta m_{\text{CTAB}}}{m_{\text{CTAB}}} \right| + \left| \frac{\Delta m_{\text{D}_2\text{O}}}{m_{\text{D}_2\text{O}}} \right|$$

Équation III. 2

Le Tableau III. 2 nous donne les valeurs des erreurs relatives et absolues commises au cours des préparations des solutions du CTAB dans le D₂O. Les erreurs relatives changent légèrement, étant les plus élevées pour les solutions les plus diluées.

m_{CTAB}	m_{tot}	$m_{\text{D}_2\text{O}}$	C_{CTAB}	ΔC_{CTAB}	$\Delta C_{\text{CTAB}}/C_{\text{CTAB}}$
g	g	g	mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	%
0,0630	1,0017	0,9387	0,25	0,01	1,4
0,1241	1,0053	0,8812	0,49	0,01	1,3
0,1759	1,0006	0,8247	0,70	0,01	1,2
0,2444	1,0004	0,756	0,98	0,01	1,2
0,2511	1,0006	0,7495	1,00	0,02	1,2
0,2758	1,0014	0,7256	1,10	0,02	1,2
0,3018	1,0011	0,6993	1,21	0,02	1,2
0,3837	1,0001	0,6164	1,53	0,02	1,1
0,4106	1,0115	0,6009	1,62	0,02	1,1
0,4887	1,0121	0,5234	1,93	0,03	1,1

Tableau III. 2 : Erreurs relatives et absolues des solutions filles du CTAB, où m_{CTAB} est la masse de la solution mère prélevée, m_{tot} est la masse totale expérimentale, $m_{\text{D}_2\text{O}}$ est la masse de D₂O ajoutée et C_{CTAB} la molalité expérimentale des solution filles

III.3.2 Erreur sur le déplacement chimique

En ce qui concerne l'erreur sur le déplacement chimique, nous avons pris en compte deux facteurs qui peuvent avoir une influence sur les valeurs obtenues des déplacements chimiques (δ). Le premier facteur est l'erreur de la résolution optimale, elle est relativement faible, environ $5 \cdot 10^{-4}$ ppm. La susceptibilité magnétique étant très faible, nous n'y apporterons pas de correction. La précision globale de la mesure sera alors déterminée par le deuxième facteur qui est l'erreur sur la lecture et le choix du maximum du pic.

La Figure III. 4 illustre, à titre d'exemple, la technique du choix du maximum du pic. La valeur du maximum du déplacement chimique est notée à la demi hauteur (h) de la demi largeur (L). L'erreur totale sur ces démarches peut être évaluée en rajoutant l'erreur de lecture et l'erreur sur l'intensité à l'erreur commise dans le choix du maximum du pic.

Nous avons estimé que la valeur maximale, cette valeur étant constante quelque soit la position du proton, est de 0,002 ppm ($\Delta\delta_{\max} = \pm 0,002$ ppm). Or, l'incertitude absolue porte sur le dernier chiffre significatif, cette règle sera désormais suivie pour afficher les valeurs de δ observées relatives à la référence du TMS (δ_{obs}).

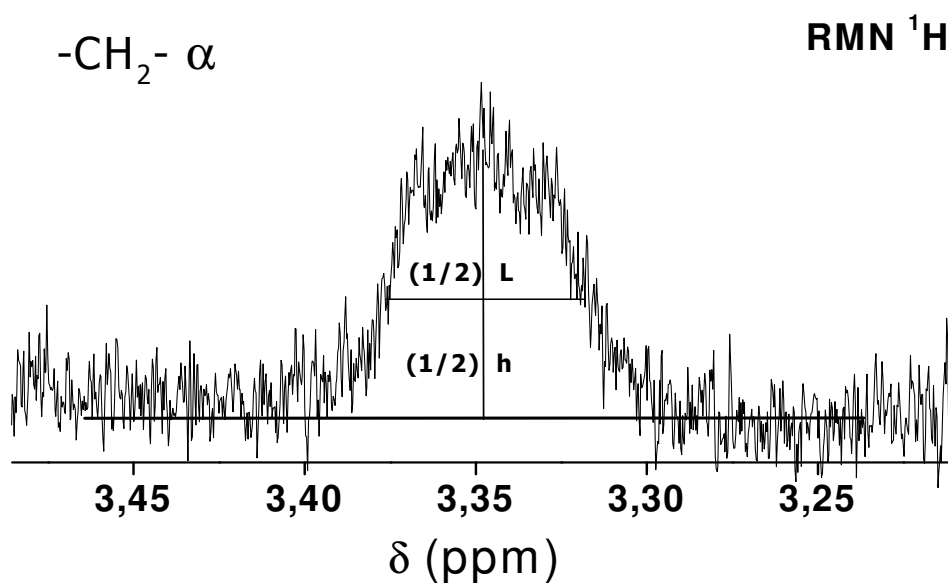


Figure III. 4 : *Choix du maximum du pic du groupement -CH₂-α*

C_{CTAB}	$\Delta C_{CTAB}/C_{CTAB}$	δ -CH ₂ - α	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{obs}/\delta_{obs}$
mmol.kg ⁻¹	%	ppm	ppm	%
0,25	1,4	3,304	0,002	0,06
0,49	1,3	3,304	0,002	0,06
0,70	1,2	3,306	0,002	0,06
0,98	1,2	3,306	0,002	0,06
1,00	1,2	3,335	0,002	0,06
1,10	1,2	3,341	0,002	0,06
1,21	1,2	3,349	0,002	0,06
1,53	1,1	3,370	0,002	0,06
1,62	1,1	3,371	0,002	0,06
1,93	1,1	3,380	0,002	0,06
4,00	1,1	3,411	0,002	0,06

Tableau III. 3 : Erreurs relatives et absolues faites sur les prélèvements des déplacements chimiques dans le cas des protons -CH₂- α

Les différentes valeurs des molalités du CTAB et les grandeurs δ mesurées sont affichées sur le Tableau III. 3 avec leurs erreurs respectives (elles correspondent au groupement -CH₂- α). Les valeurs correspondant aux groupements -CH₃ T, -CH₂- β et -CH₃ ω sont mises en Annexes 1, 2 et 3.

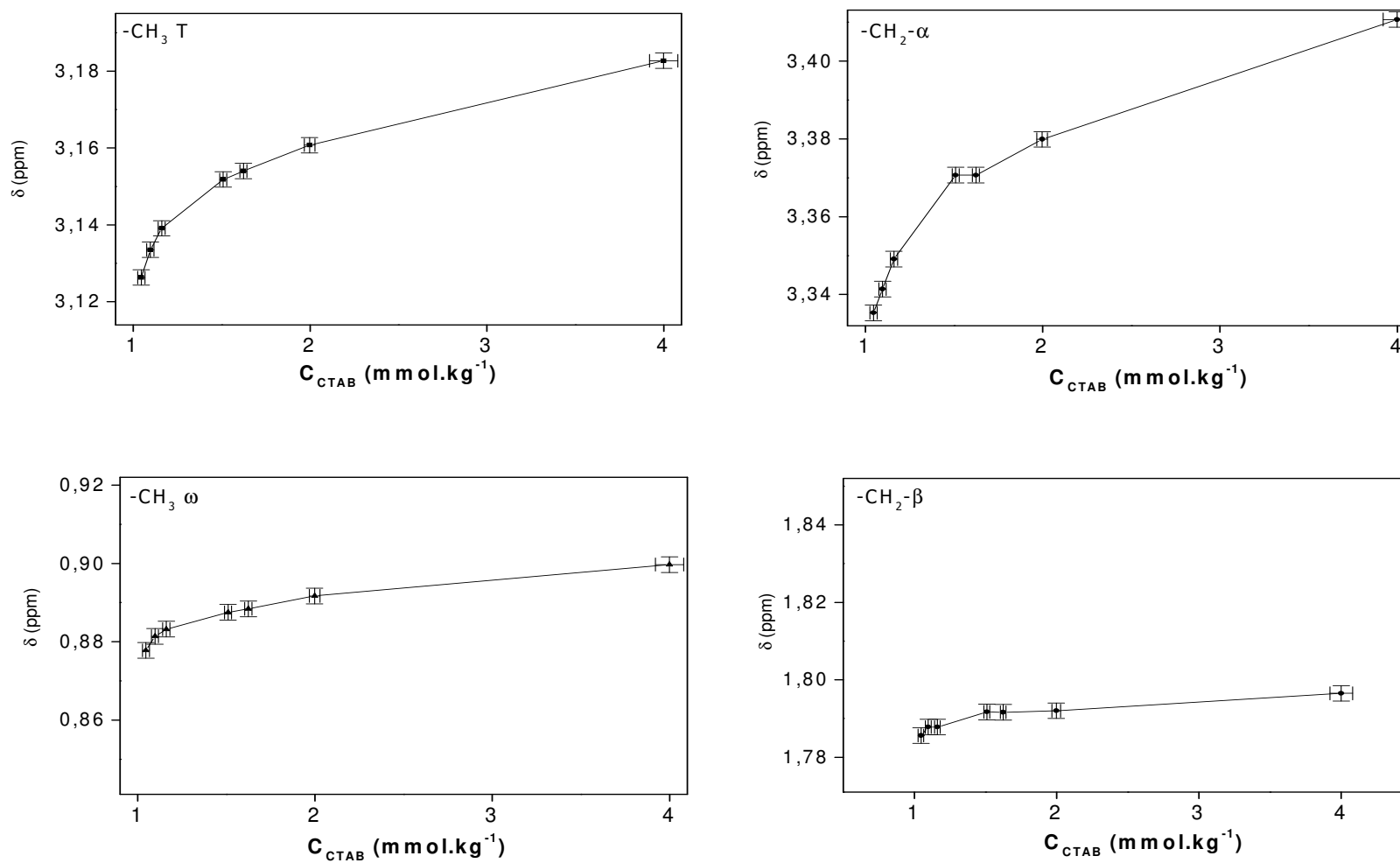


Figure III. 5 : Déplacements chimiques des différents groupements en fonction de la molarité en CTAB avec les barres d'erreur

Finalement, nous avons tracé, sur la Figure III. 5, les différents déplacements chimiques en fonction de la molalité en tensioactif en indiquant, par le biais des barres horizontales et verticales, les erreurs absolues correspondantes. D'après cette représentation les protons des groupements $-\text{CH}_2-\alpha$ et $-\text{CH}_3$ T, seraient les plus sensibles au changement de molalité en tensioactif. Ceci pourrait suggérer que leur environnement varie lors de la formation de micelles. Pourtant les pics RMN attribués aux différents protons ne sont pas localisés dans la même partie du spectre de CTAB. Les différentes échelles de δ rendent difficile une analyse détaillée des variations de ce dernier. Il est donc important d'imposer un standard de comparaison qui faciliterait la comparaison des variations de δ (relatives à la référence TMS) provoquées par le changement des facteurs physico-chimiques étudiés.

III.4 Choix des standards de comparaison

Nous avons fait appel à un standard de comparaison pour comparer les résultats obtenus avec plus de précision ($\delta_{0,25}$: correspond au déplacement chimique des résonances des protons à 0,25 mmol.kg⁻¹ en CTAB relatif à la référence TMS).

Pour pouvoir appliquer ce standard pour tous les systèmes, il est utile d'évaluer l'influence du Phénol et du NaBr sur les résonances des protons des différentes parties du tensioactif.

A cet effet, nous avons réalisé des échantillons contenant 1 mmol.kg⁻¹ en PhOH avec 0,25 mmol.kg⁻¹ en CTAB et 1 mmol.kg⁻¹ en PhOH avec 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr dans une solution de 0,25 mmol.kg⁻¹ en tensioactif. Ces deux mélanges ont été comparés à la solution de CTAB seul dans D₂O à une température fixe. Les doublets électroniques du Phénol lui confèrent un caractère donneur d'électrons. Il aura ainsi des effets sur le nuage électronique des molécules en interaction avec lui. L'ajout de NaBr à son tour fait augmenter la force ionique dans la solution aqueuse, qui augmente de 0,253 mmol.kg⁻¹ à 1,253 mmol.kg⁻¹. Par conséquent, les interactions électrostatiques collectives s'intensifient entre TA⁺ et Br⁻, comme le témoigne la diminution de la longueur de Debye (Équations I.10 et I.11) (de 19,4 nm par 0,25 mmol.kg⁻¹ en CTAB à 8,67 nm par 0,25 mmol.kg⁻¹ en CTAB + 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr).

L'ensemble des pics des deux groupements, $-\text{CH}_3$ T et $-\text{CH}_3$ ω , du tensioactif est présenté sur la Figure III. 6, et les différentes valeurs du déplacement chimique de certains protons sont présentées sur le Tableau III. 4.

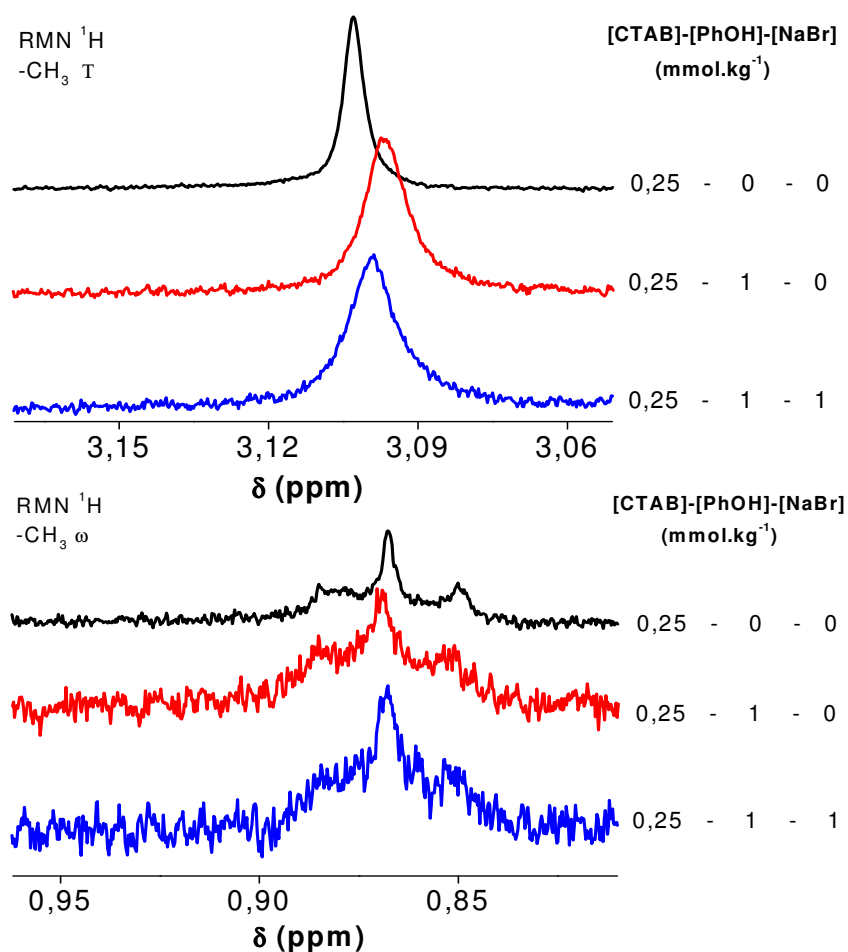


Figure III. 6 : Spectres RMN ^1H du CTAB à $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en solution dans D_2O , avec des molalités constantes en PhOH et NaBr, à 303 K

$C_{\text{CTAB}}/C_{\text{PhOH}}/C_{\text{NaBr}}$ mmol.kg^{-1}	$\delta -\text{CH}_3 \omega$ ppm	$\delta \text{CH}_3 \text{ T}$ ppm
0,25 - 0 - 0	0,867	3,103
0,25 - 1 - 0	0,869	3,097
0,25 - 1 - 1	0,868	3,099

Tableau III. 4 : Déplacements chimiques des signaux du spectre RMN ^1H du CTAB à $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O , et 1 mmol.kg^{-1} en PhOH ou 1 mmol.kg^{-1} en NaBr à 303K

Nous constatons que seule la tête polaire est légèrement influencée par la présence des additifs, l'effet global dans le cas du groupement $-\text{CH}_3 \omega$, étant quasiment égal à l'erreur absolue, donc négligeable. Les effets de blindage du Phénol seul ou en présence de NaBr sur les protons de la tête polaire sont pourtant faibles, la variation maximale correspondant à 2,5 fois l'erreur absolue.

Nous pouvons, dans ces conditions, garder le même standard de comparaison, choisi à $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en CTAB, pour le traitement des résultats des différents systèmes.

III.5 Effet de la molalité en CTAB dans D_2O

L'effet de la concentration en tensioactif a été pris en compte dans l'attribution des résonances RMN. En effet, pour quelques résonances il pourrait y avoir une certaine confusion. Ceci est le cas pour l'attribution des résonances donnée par Mata et al. ^[14].

Nous allons maintenant analyser l'évolution des déplacements chimiques pour des molalités faibles. On constate, sur la Figure III. 7, un très léger déplacement que l'on peut estimer dans la marge d'erreur. Pour des molalités supérieures à $1,004 \text{ mmol.kg}^{-1}$, la variation est beaucoup plus importante par rapport à celle obtenue pour une molalité inférieure. Les valeurs des déplacements chimiques pour les différents groupements à diverses molalités en CTAB, ont été reportées sur le Tableau III. 5. Gillitt et al. ont étudié l'effet de la concentration en tensioactif sur le déplacement chimique. Ils ont montré que le passage de l'état monomère à l'état micellaire provoque un déplacement des résonances vers les champs faibles ^[8]. Okano et al. ont abouti à la même conclusion dans leur étude en tenant compte de l'effet de la température. ^[7].

C_{CTAB} mmol.kg^{-1}	δ - CH_3 ω ppm	δ - CH_2 - β ppm	δ - CH_2 - α ppm	δ - CH_3 T ppm
0,252	0,867	1,781	3,305	3,103
0,494	0,867	1,781	3,305	3,103
0,703	0,868	1,781	3,306	3,105
0,977	0,868	1,781	3,306	3,105
1,004	0,878	1,784	3,335	3,126
1,102	0,881	1,784	3,341	3,133
1,206	0,883	1,785	3,349	3,139
1,535	0,887	1,788	3,370	3,151
1,624	0,888	1,789	3,371	3,153
1,935	0,892	1,789	3,380	3,161
3,999	0,899	1,796	3,410	3,181

Tableau III. 5: Déplacements chimiques δ (ppm) des différents protons du tensioactif du système micellaire $D_2O/CTAB$ à différentes molalités et à 303 K

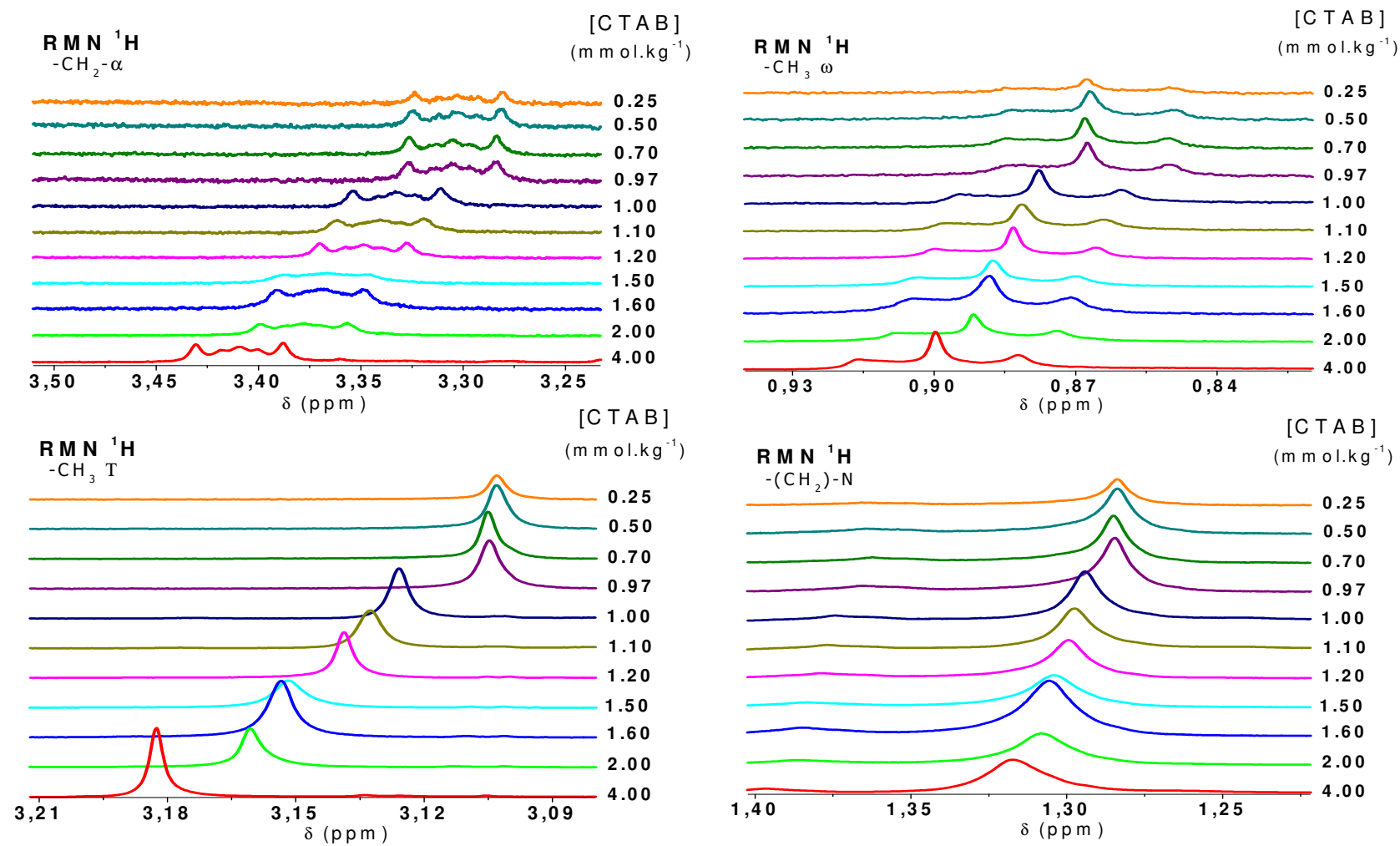


Figure III. 7 : Spectres RMN^1H des différents groupements du CTAB en fonction de la molarité à 303 K

A l'état monomère, les molécules de tensioactif (CTAB) ont été solubilisées dans un solvant polaire (D₂O). Elles étaient donc entourées par les dipôles de l'eau deutérée. Le passage de l'état monomère à l'état micellaire (système organisé) provoque un déblindage des protons du tensioactif. Ce déblindage, caractérisé par un déplacement chimique vers les champs faibles, peut être attribué à la déshydratation des protons. Ceci est en accord avec l'analyse précédente des spectres RMN du décane et du CTAB dans D₂O (Figure III. 1 et Figure III. 2) ^[15].

Drakenberg ^[17], Lang ^[16] et Chachaty ^[11] ont montré que le déplacement chimique observé (δ_{obs}), relatif au TMS, est la somme pondérée de deux déplacements chimiques correspondant à deux états : l'état monomère (δ_{mono}) et l'état micellaire (δ_{mic}) dans un seul système selon l'équation suivante :

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mono}} \frac{C_{\text{mono}}}{C_{\text{CTAB}}} + \delta_{\text{mic}} \frac{C_{\text{CTAB}} - C_{\text{mono}}}{C_{\text{CTAB}}}$$

Équation III. 3

C_{mono} et C_{CTAB} sont respectivement la molalité en monomères et la molalité totale en tensioactif. L'équation III.3 traduit le modèle d'action de masse.

Note hypothèse de travail, qui sera développée dans les paragraphes suivants, prévoit une valeur unique de (δ_{mic}) pour chaque type de proton. Les variations de δ observées dans le Tableau III. 5 pour les molalités élevées, sont interprétées comme étant entièrement dues au changement de la pondération des micelles en fonction de la molalité totale.

Nous avons choisi de déconvoluer les spectres RMN du CTAB à deux molalités différentes en tensioactif afin d'avoir une vision sur la répartition des groupements -CH₂- dans la partie hydrophobe de la micelle (Tableau III. 6).

Solution à 0,25 mmol.kg ⁻¹ en CTAB			Solution à 1,53 mmol.kg ⁻¹ en CTAB	
Groupements	Intégrales (x 10 ⁷)	n (2H)	Intégrales(x 10 ⁸)	n (2H)
-CH ₂ -β	0,78	1	0,71	1
-CH ₂ -γ	1,83	2	1,63	2
-CH ₂ -N' *	3,32	4	0,57	1
-CH ₂ -N'' *	5,1	7	7,11	10

Tableau III. 6 : Rapport entre les intégrales calculées et le nombre de protons dans les groupements -CH₂-β, -CH₂-γ et -CH₂-N de la chaîne alkyle. *N' + N'' = N

On remarque qu'avant ou après la CMC, les résultats des déconvolutions des pics de la chaîne alkyle sont presque les mêmes, sauf pour N' et N'' où l'on note une légère différence, ces deux pics forment un unique pic N. (Figure III. 3 et Annexe 4).

III.5.1 Détermination de la CMC et de N_{agg} par RMN 1H

La résonance magnétique nucléaire est une technique à triple intérêt dans l'étude des systèmes micellaires et de la solubilisation micellaire. On peut mettre en évidence la formation des agrégats selon les variations du déplacement chimique observé (δ_{obs}) relatif au TMS en fonction, d'une part, de la molalité en tensioactif, ainsi que la détermination de la CMC et du nombre d'agrégation N_{agg} , d'autre part. Le deuxième intérêt porté par l'utilisation de cette technique, est la possibilité d'apporter des informations sur la localisation des espèces organiques dans les micelles. Enfin, les différents changements de la conformation interne de la micelle seront caractérisés par cette technique.

Le nombre d'agrégation N_{agg} sera calculé selon la méthode de Drakenberg^[17]. Cette méthode a été également utilisée dans le cas de tensioactifs géminés^[18]. La CMC et N_{agg} peuvent être calculés à partir de données obtenues par différentes techniques expérimentales (2H , ^{13}C ,...) en RMN ^[19]. Nous allons suivre le protocole de détermination de la CMC donné par Davey et al. ^[20].

III.5.1.1 Détermination de La CMC

Dans le modèle pseudophase, la Concentration Micellaire Critique (CMC) est la conséquence d'un point de transition entre l'état monomère et l'état micellaire d'un tensioactif. Dans ce cas, le taux d'échange du tensioactif entre la phase monomère et la phase micellaire est comparable à la différence de déplacement chimique $\delta_{mic} - \delta_{mono}$. De plus après la CMC, la molalité en monomères sera considérée comme constante. La molalité en monomères (C_{mono}) reste égale à la CMC et le déplacement observé donné par l'Équation III. 3 peut être donné par la relation linéaire suivante :

$$\delta_{obs} = \delta_{mic} - \frac{CMC}{C_{CTAB}} (\delta_{mic} - \delta_{mono})$$

Équation III. 4

Nous avons choisi de tracer le déplacement chimique observé (δ_{obs}) en fonction de $1/C_{\text{CTAB}}$. Sur la Figure III. 8, les déplacements chimiques observés des groupements méthylène $-\text{CH}_2-\alpha$ sont présentés à titre d'exemple.

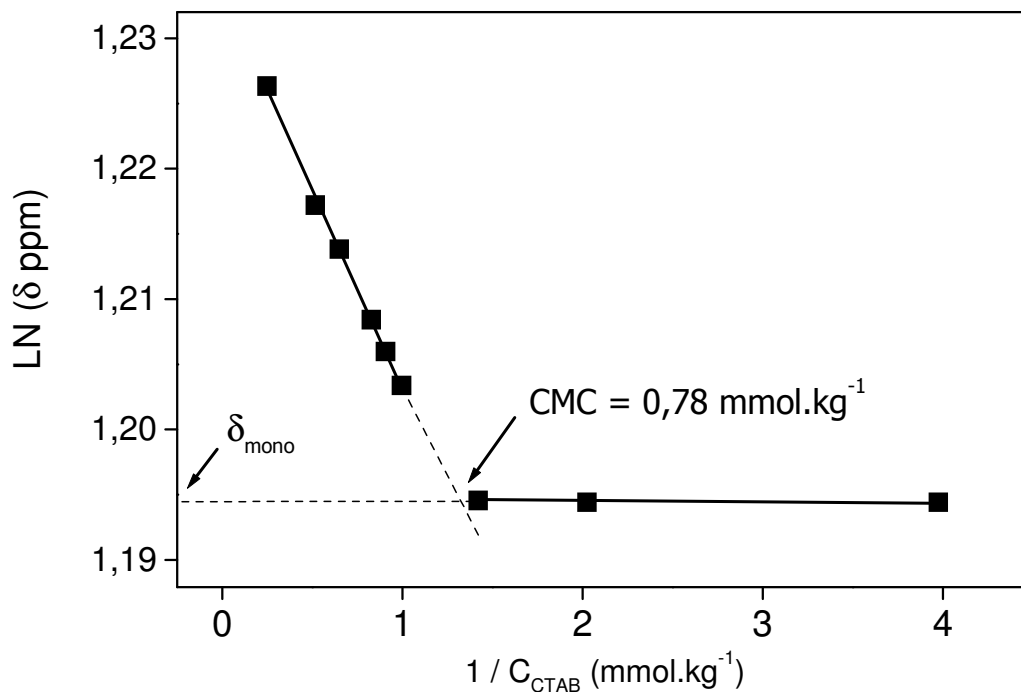


Figure III. 8 : Logarithme du déplacement chimique des protons $-\text{CH}_2-\alpha$ en fonction de $1/C_{\text{CTAB}}$ à 303 K

Nous avons présenté sur le Tableau III. 7 les différentes valeurs des déplacements chimiques des micelles et des monomères pour quelques groupements méthyle et méthylène du tensioactif (CTAB).

Groupements	δ_{mono}	δ_{mic}
(-)- $\text{CH}_3 \omega$	0,870	0,907
(+)- $\text{CH}_3 \text{T}$	3,105	3,200
(x)- $\text{CH}_2-\alpha$	3,305	3,430

Tableau III. 7 : Valeurs expérimentales δ_{mono} et δ_{mic} des différents groupements du tensioactif

L'extrapolation jusqu'à $1/C_{\text{CTAB}} = 0$ nous donne δ_{mic} . Le déplacement chimique relatif aux monomères est δ_{mono} et selon nos résultats nous le considérerons constant. Sa valeur est obtenue par l'extrapolation du segment horizontal (Figure III. 8). Le déplacement chimique des protons du groupement $-\text{CH}_2-\alpha$ (δ_{mono}) est égal à 3,305 ppm. Les valeurs de la CMC sont données sur le Tableau III. 8.

Groupements	CMC mmol.kg ⁻¹	N _{agg}
(-)-CH ₃ ω	0,72	62
(+)-CH ₃ T	0,79	66
(x)-CH ₂ -α	0,77	65

Tableau III. 8 : Valeurs expérimentales de la CMC et du nombre d'agrégation (N_{agg}) obtenues par analyse des spectres RMN ¹H

Afin de confirmer nos résultats RMN, la CMC du CTAB dans D₂O a été obtenue par calorimétrie. Nous avons dilué une solution de CTAB, 10 fois la CMC, dans D₂O et nous avons tracé par la suite l'enthalpie cumulative ($\Delta_{\text{dil.}}H_{\text{cum.}}$) en fonction du nombre d'injection ($N_{\text{inj.}}$) (Le protocole expérimental détaillé dans le Chapitre II).

L'extrapolation des deux droites qui correspondent respectivement aux pentes avant et après la cassure observée sur le graphe, mène à un point d'intersection. Ce dernier représente la CMC comme cela est présenté sur la Figure III. 9.

On a remarqué que les mesures de la CMC obtenues par RMN et calorimétrie et qui ont été effectuées dans le D₂O, sont différentes de celles obtenues dans H₂O (Tableau III. 9). Cette différence vaut environ 20%.

Tensioactif	CMC _{H₂O} mmol.kg ⁻¹	CMC _{D₂O} mmol.kg ⁻¹
CTAB	0,92	0,72

Tableau III. 9 : Valeurs de la CMC de CTAB dans D₂O et H₂O obtenues par Calorimétrie à 303 K

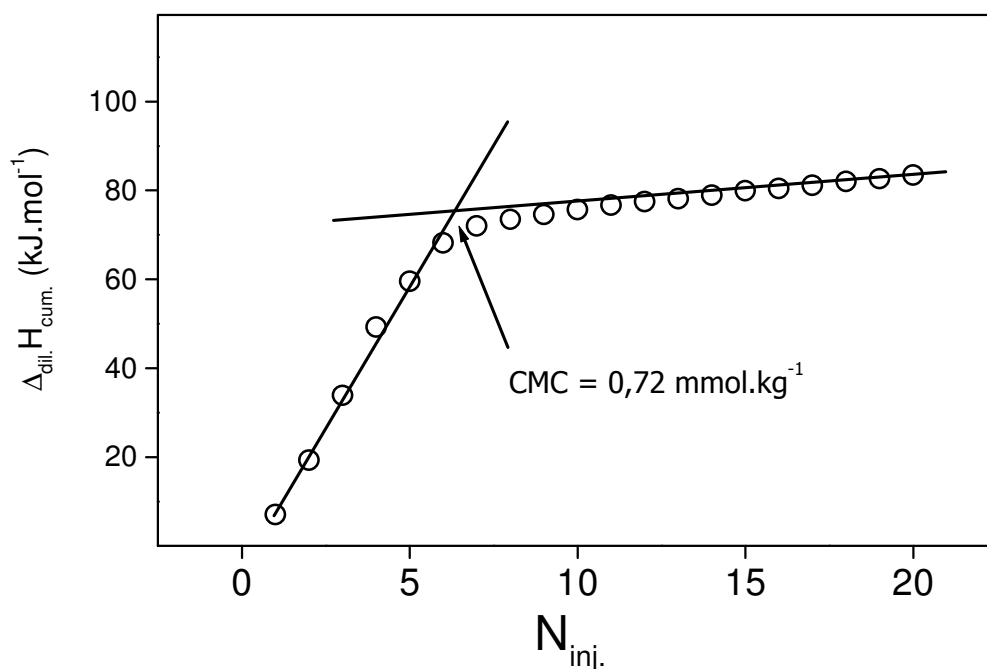


Figure III. 9 : L'enthalpie cumulative de dilution du CTAB dans D_2O en fonction de nombre d'injection $N_{inj.}$ à 303 K

Stuart S. Berr et al. ^[21] ont montré par la diffusion de neutrons, que la CMC d'un tensioactif dans D_2O est plus faible que dans H_2O . Par la suite, ils ont montré que la CMC de CTAB dans D_2O est inférieure d'environ 20% à celle obtenue dans H_2O ^[22]. Les résultats obtenus par RMN et calorimétrie, sont donc cohérents avec ceux de Berr et al ^[21].

III.5.1.2 Détermination du nombre d'agrégation

Nous allons nous focaliser maintenant sur la détermination du nombre d'agrégation. Le modèle utilisé a été développé par Drakenberg^[17]. Afin de déterminer le nombre d'agrégation, nous analysons l'équation finale suivante avec K la constante d'équilibre (Équation III. 5) :

$$\text{LN}(C_{CTAB} \delta_{obs}) = N_{agg} \text{LN}[C_{CTAB} (\delta_{mic} - \delta_{obs})] + \text{LN}K + \text{LN}(N_{agg}) - (N_{agg} - 1) \text{LN} \delta_{mic}$$

Équation III. 5

Le nombre d'agrégation s'obtient à partir de la pente de la droite $\text{LN}(C_{\text{CTAB}} \delta_{\text{obs}}) = f(\text{LN}[C_{\text{CTAB}} (\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}})])$. Il est dès lors avantageux de tracer cette droite pour les différents protons des groupements du tensioactif ((-)-CH₃ ω, (+)-CH₃ T et (X)-CH₂-α). Les graphes sont présentés sur la Figure III. 10.

Les valeurs du nombre d'agrégation et de la CMC sont présentées sur le Tableau III. 8. Nous avons noté que les résultats obtenus, pour chaque groupement du tensioactif, sont cohérents en tenant compte de l'intervalle d'erreur (± 10).

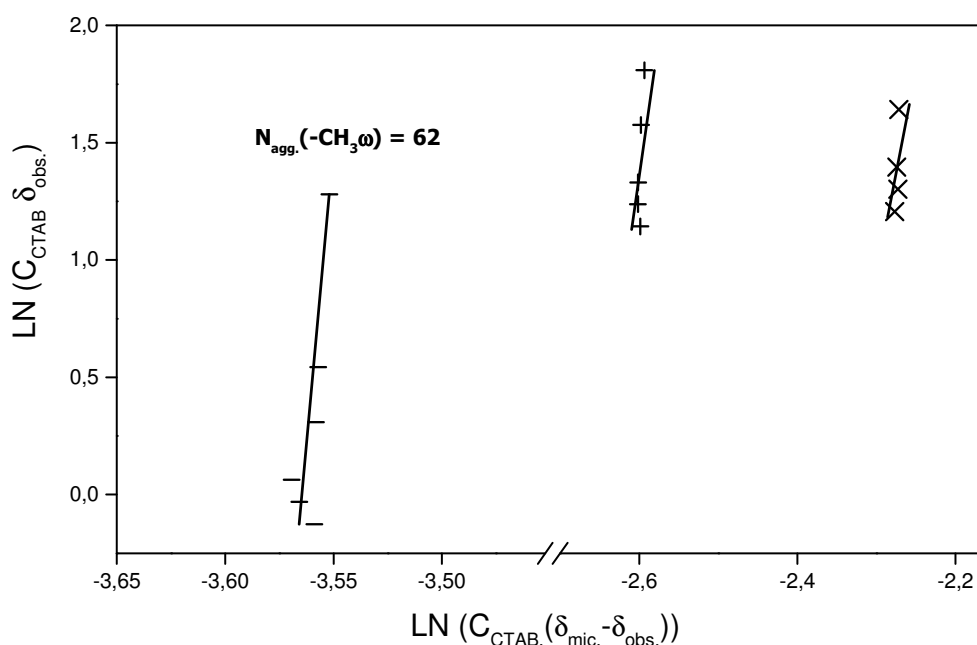


Figure III. 10 : Les variations du $\text{LN}(C_{\text{CTAB}} \delta_{\text{obs}})$ en fonction du $\text{LN}[C_{\text{CTAB}} (\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}})]$ pour les différentes parties du tensioactif ((-)-CH₃ ω (+)-CH₃ T, (X)-CH₂-α) à 303 K

Le nombre d'agrégation diminue en fonction de l'augmentation de la température. Cet effet a été étudié dans le cas des tensioactifs cationiques synthétisés par Haldar et al. [23]. En tenant compte de cet effet, ainsi que de celui de D₂O, on a pu conclure que les nombres d'agrégation obtenus par RMN ¹H à 303 K, sont cohérents avec ceux obtenus par la Fluorescence à 293 K dans H₂O, de Lianos et Zana [24] et avec les résultats de Moulik et al. [25].

III.5.2 Nombre de micelles

Après avoir déterminé le nombre d'agrégation (N_{agg}), nous en avons calculé le nombre de micelles (n_{mic}). Selon Chachaty ^[11], la molalité en micelles peut être calculée par l'équation suivante :

$$C_{mic} = C_{CTAB} (\delta_{obs} - \delta_{mono}) / N_{agg} (\delta_{mic} - \delta_{mono})$$

Équation III. 6

C_{CTAB} est la molalité totale en tensioactif, et la molalité des monomères dans la solution est calculée par l'équation suivante :

$$C_{mono} = C_{CTAB} - N_{agg} C_{mic}$$

Équation III. 7

Enfin, le nombre de micelles par unité de volume a été calculé en divisant la molalité en micelles par le nombre d'Avogadro (N_A). Les résultats des calculs ont été reportés sur le Tableau III. 10 et le Tableau III. 11.

C_{CTAB}	$C_{mic} \times N_{agg}$	C_{mono}	δ_{obs}	$n_{mic} \times 10^{-15}$
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	ppm	micelles.kg ⁻¹
1,00	0,22	0,78	0,878	34,64
1,10	0,32	0,78	0,881	50,69
1,21	0,43	0,77	0,883	67,29
1,53	0,75	0,78	0,887	117,03
1,94	1,15	0,79	0,892	127,27
4,00	3,20	0,79	0,899	178,84

Tableau III. 10 : Calcul du nombre de micelles et de la molalité en monomères des solutions de CTAB après la CMC, dans le cas du groupement -CH₃ ω

C_{CTAB}	$C_{mic} \times N_{agg}$	C_{mono}	δ_{obs}	$n_{mic} \times 10^{-15}$
$mmol.kg^{-1}$	$mmol.kg^{-1}$	$mmol.kg^{-1}$	ppm	micelles.kg ⁻¹
1,00	0,22	0,78	3,126	30,60
1,10	0,32	0,78	3,133	44,52
1,21	0,43	0,78	3,139	58,92
1,53	0,75	0,78	3,151	104,09
1,94	1,15	0,79	3,161	114,39
4,00	3,22	0,78	3,182	158,87

Tableau III. 11 : Calcul du nombre de micelles et de la molalité en monomères des solutions de CTAB après la CMC, dans le cas du groupement $-CH_3 T$

Les molalités en micelle et leurs variations avec la molalité totale du CTAB sont les mêmes pour les deux positions extrêmes, protons $-CH_3 T$ et $-CH_3 \omega$, dans l'ion tensioactif.

Sur le Tableau III. 10 et le Tableau III. 11, nous avons noté plusieurs tendances. La molalité en micelle augmente en fonction de la molalité totale en tensioactif. En revanche, la molalité en monomère dans la solution de CTAB est relativement constante, en tenant compte des erreurs relatives sur les molalités et sur les déplacements chimiques. Sa valeur est identique à la CMC du CTAB dans l'eau deutérée.

Les résultats obtenus illustrent notre hypothèse de départ. En effet, les changements de déplacements chimiques des résonances des protons (δ_{obs}) relatifs au TMS s'expliquent uniquement par un changement proportionnel du nombre des micelles par unité de volume. Il est important de remarquer que toutes nos analyses de déplacements chimiques après la CMC se basent sur la constance du nombre d'agrégation, de la molalité en monomères et du degré d'association des contre ions.

Maintenant, nous allons discuter les variations de déplacements chimiques de différents types de groupements méthyle et méthylène, de l'ion (CTA⁺) accompagnant la formation de micelles. A cet effet, le déplacement relatif (δ_{rel}) a été calculé en comparant les déplacements chimiques correspondant au standard de comparaison ($\delta_{0,25}$) et ceux relatifs au CTAB dans l'état micellaire (δ_{mic}) selon la relation suivante : $\delta_{rel} = (\delta_{0,25} - \delta_{mic}) / \delta_{0,25}$. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau suivant :

Groupements	-CH ₃ ω	-CH ₃ T	-CH ₂ -α
100 x δ_{rel}	-4,61	-3,13	-3,78

Tableau III. 12 : *Déplacements chimiques relatifs de différents groupements du CTAB*

L'analyse du Tableau III. 12 nous permet de formuler plusieurs conclusions.

Dans la partie hydrophile : La présence des groupements -CH₃ T et -CH₂-α à côté de la couronne micellaire peut avoir plusieurs effets sur les protons de ces derniers. Ces effets peuvent être attribués :

- ☞ A la présence de l'ion bromure dans la couche de Stern de la double couche ionique (le contre ion neutralise partiellement la charge effective de la micelle). Cette association des contre ions ressemble à la formation de paires d'ions sous l'action des interactions électrostatiques, car la distance entre les charges de signes opposés diminue largement. Cela peut avoir un effet sur la distribution du nuage électronique autour des groupements -CH₃ T et -CH₂-α.
- ☞ La couronne micellaire est la partie polaire de la micelle qui reste relativement hydratée. Le nombre de molécules d'eau dans la couronne micellaire et leur constante diélectrique ne sont pas les mêmes, en les comparant au tensioactif hydraté à l'état monomère. Cela peut avoir une influence, aussi, sur les résonances des groupements -CH₃ T et -CH₂-α.
- ☞ Un troisième effet qui doit être pris en compte est en relation avec les interactions répulsives accrues entre les têtes polaires chargées qui sont plus rapprochées dans la micelle.

L'ensemble de ces effets nous donne comme résultante un effet déblindant sur les protons de la tête polaire lors de la micellisation. Il est pourtant difficile de prévoir l'effet dominant qui provoque le déblindage des protons de la couronne micellaire dans ce cas là.

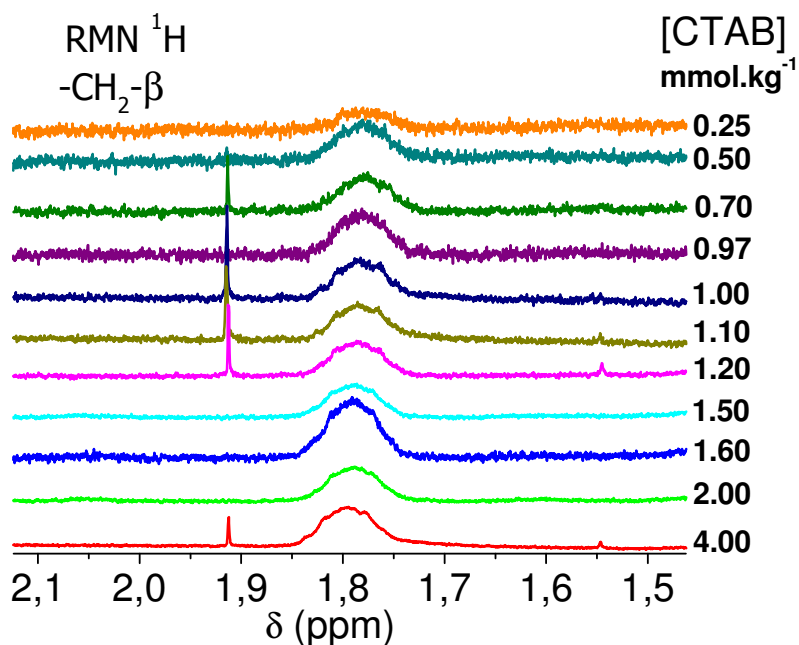


Figure III. 11 : Spectres RMN ^1H du groupement $-\text{CH}_2-\beta$ en fonction de la molalité en CTAB et à 303 K

Dans la partie hydrophobe, nous avons remarqué que le groupement $-\text{CH}_3 \omega$ est le plus déblindé de tous les groupements du CTAB. Nous avons analysé précédemment l'effet de solvant sur le déplacement chimique des différents groupements du CTAB. Les résultats obtenus expliquent le déplacement des résonances des groupements méthyle et méthylène vers les champs faibles par le passage de la chaîne alkyle d'un milieu aqueux à un milieu organique (Figure III. 1 et Figure III. 2). Pour cela, la déshydratation la plus élevée du groupement $-\text{CH}_3 \omega$ mène à une augmentation du degré de liberté de ce dernier. Selon Tanford ^[26], les chaînes alkyles des tensioactifs initialement solubilisées dans l'eau gagnent plus de flexibilité quand elles passent dans le cœur hydrophobe de l'agrégat micellaire.

Il est important de remarquer que les protons des groupements $-\text{CH}_2-\beta$ sont les moins influencés par le passage de l'état monomère à l'état micellaire (Figure III. 11). La position de ce groupement dans la chaîne alkyle, fait que les deux effets déblindants précédemment décrits sont très faibles.

La faible intensité de ces deux effets peut résulter la forte insensibilité du déplacement chimique des résonances au niveau des protons $-CH_2-\beta$ du fait de l'état physique moyen (confirmation, position, environnement ...) dans lequel se trouve les molécules tensioactives.

III.6 Caractérisation du système $D_2O/CTAB/PhOH$

Nous avons identifié les signaux des différentes parties du CTAB, ainsi que l'effet de la micellisation sur les déplacements chimiques (δ_{obs}). La deuxième étape est la caractérisation de mélanges $D_2O/CTAB/PhOH$. Le principe consiste à identifier les différentes interactions entre le CTAB à l'état micellaire ($1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$) et le PhOH à des molalités variables. Cela peut nous aider à localiser ce dernier dans la micelle.

Le PhOH peut avoir une réactivité variable et différente selon son environnement. On constate plusieurs effets de nature différente entre le PhOH et les centres actifs :

Une modification de la densité électronique d'un centre réactif (avec ou sans liaison) résultat d'un effet électronique attracteur ou donneur d'électrons. L'effet stérique ou l'effet du volume de la molécule de PhOH (Chapitre II) peut participer à l'interprétation de quelques phénomènes.

L'effet électronique de la molécule de PhOH est le plus marquant dans notre système, du fait de sa richesse en électrons (électrons π du noyau benzénique). En revanche, l'effet mésomère lui donne une particularité dans la distribution des charges sur sa structure ^[27] (Schéma III. 1). Cette distribution spécifique des charges partielles sur la molécule lui confère deux effets inverses : Un effet inductif sur les positions Ortho et Para, et un effet attracteur d'électrons sur la position Méta. Nous avons trouvé des résultats similaires concernant le benzène qui ont été donnés par Hedin et al.^[1].

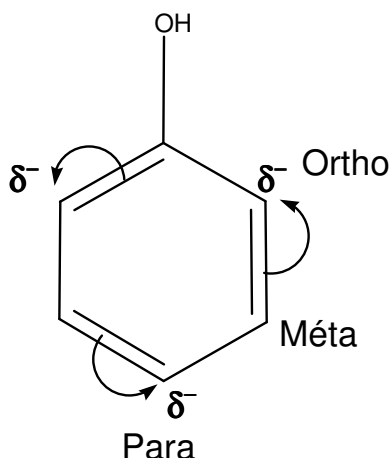


Schéma III. 1 : *Structure de la molécule de Phénol et son effet mésomère*

L'effet de la concentration en PhOH et autres dérivés Phénoliques a été étudié par Olea et Gamboa [28], dans un système CTAB dans H₂O à des molalités très élevées par rapport à celles que nous avons utilisées.

Nous allons nous focaliser maintenant sur les travaux traitant de l'analyse de la solubilisation micellaire. Cette analyse est basée sur la mesure de déplacements chimiques des protons du CTAB (1,53 mmol.kg⁻¹) en présence de Phénol à différentes molalités (faibles molalités en PhOH). Les spectres RMN ¹H pour ces mélanges ont été réalisés à une température fixe (303 K). Nous avons choisi de présenter les résultats de deux manières différentes :

- ☞ Nous avons présenté les déplacements chimiques relatifs au TMS notés δ_{obs} (Figure III. 12) et les différentes valeurs de ces déplacements chimiques sont reportées sur le tableau ci-joint (Tableau III. 13).
- ☞ La deuxième présentation est constituée des déplacements chimiques relatifs au standard de comparaison (δ_{rel}). Les valeurs de ces déplacements sont aussi reportées sur les tableaux ci-joints.

Ces deux types de présentations seront maintenus tout au long de ce chapitre.

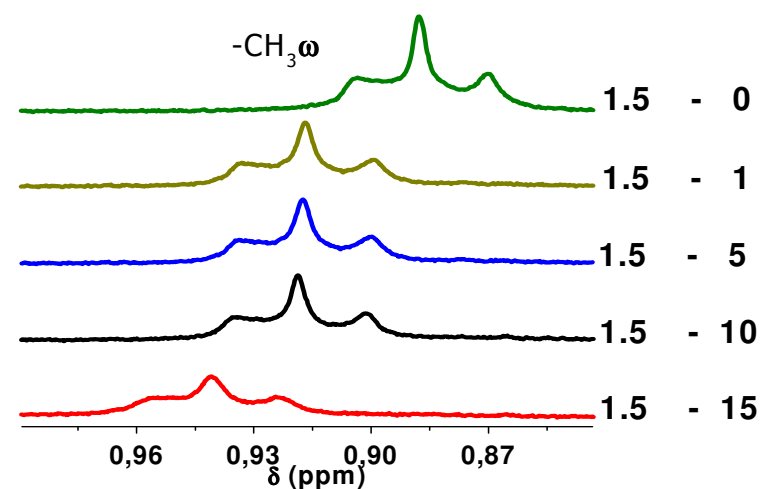
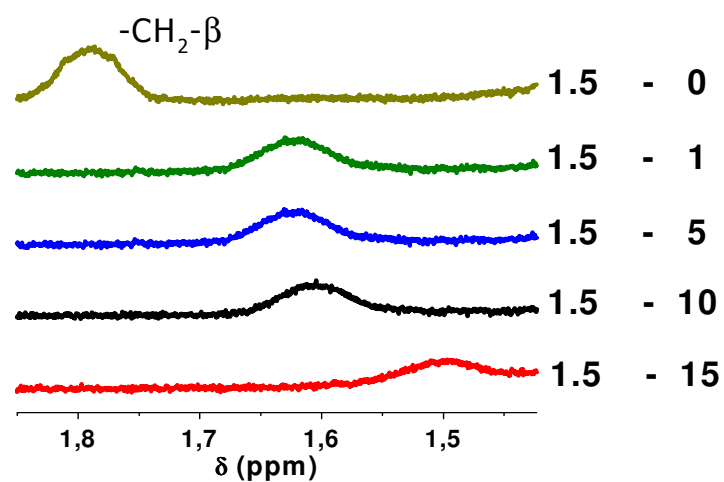
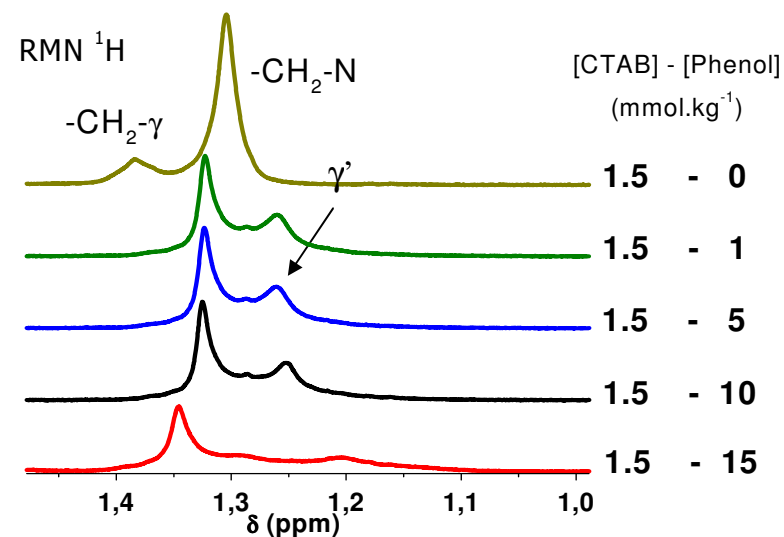
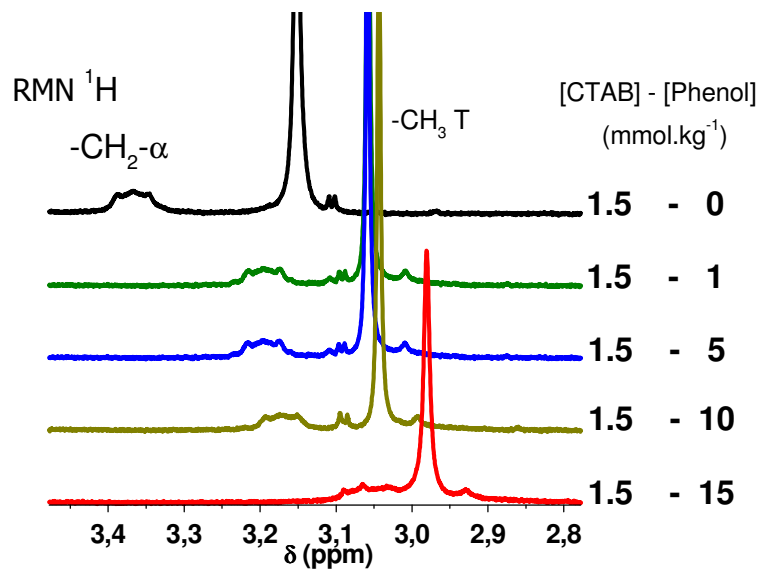


Figure III. 12 : Spectres RMN ^1H du CTAB en solution dans D_2O aux diverses molalités en PhOH à 303 K

C_{PhOH} mmol.kg⁻¹	δ -CH ₃ ω ppm	δ -CH ₂ - β ppm	δ -CH ₂ - α ppm	δ -CH ₃ T ppm
0	0,887	1,791	3,366	3,151
1	0,917	1,624	3,196	3,058
5	0,918	1,624	3,196	3,058
10	0,919	1,606	3,171	3,044
15	0,941	1,496	3,031	2,981

Tableau III. 13 : Déplacements chimiques des signaux du spectre RMN ¹H du CTAB
1,5 mmol.kg⁻¹ dans D₂O et avec des molalités variables en PhOH à 303K

Nous avons tracé les valeurs du déplacement chimique relatif (δ_{rel}) (Tableau III. 14) en fonction de la molalité en PhOH (Figure III. 13).

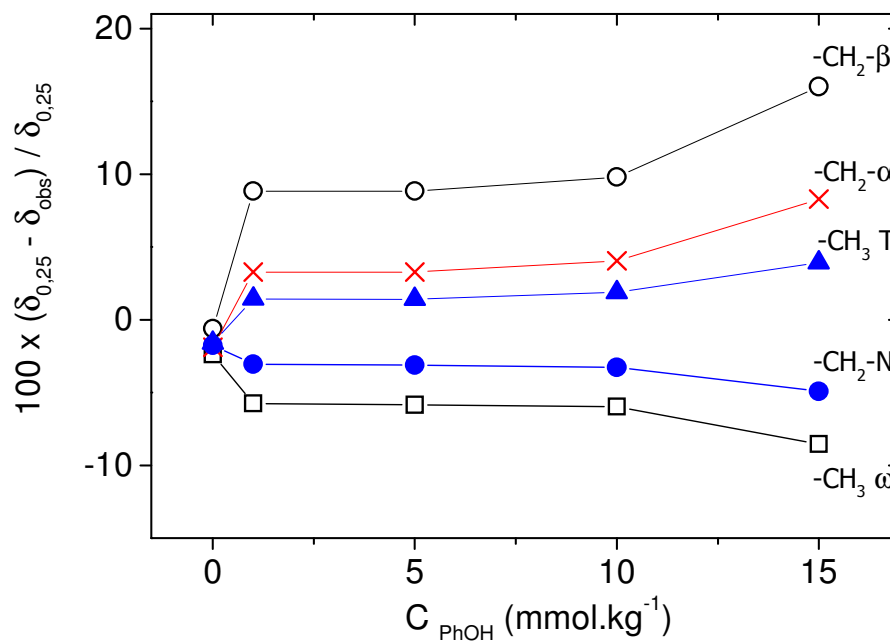


Figure III. 13 : Effet de la molalité en PhOH sur les différents protons
de la tête polaire et de la chaîne alkyle du CTAB à 1,53 mmol.kg⁻¹ à 303 K

C_{PhOH} (mmol.kg ⁻¹)	$100 \times (\delta_{0,25} - \delta_{\text{obs}}) / \delta_{0,25}$				
	-CH ₃ ω	-CH ₂ -N	-CH ₂ -β	-CH ₂ -α	-CH ₃ T
0	-2,36	-1,75	-0,61	-1,87	-1,60
1	-5,74	-3,04	8,83	3,28	1,43
5	-5,84	-3,12	8,83	3,28	1,42
10	-5,96	-3,27	9,80	4,05	1,89
15	-8,52	-4,91	16,01	8,29	3,92

Tableau III. 14 : Résultats du calcul de δ_{rel} pour différents groupements du tensioactif en fonction de la molalité en PhOH

Les résultats présentés sur la Figure III. 12, Tableau III. 13, Figure III. 13 et Tableau III. 14 montrent les déplacements chimiques relatifs au TMS ou au standard de comparaison, des protons des deux régions du tensioactif.

La région de la couronne micellaire est blindée (-CH₂-α, -CH₃ T), ainsi que les premiers groupements de la chaîne alkyle (-CH₂-β et -CH₂-γ). Les groupements -CH₂-α se blindent d'avantage que les groupements -CH₃ T. Cette remarque est d'autant plus notable pour des concentrations élevées en PhOH (Tableau III. 14).

Contrairement à ce que l'on a observé par la micellisation (Figure III. 11), les groupements -CH₂-β sont très influencés par la solubilisation du PhOH. En effet, leur grande sensibilité leur confère un rôle important dans le processus de localisation du Phénol à l'intérieur de la micelle. Nous avons également noté l'augmentation de l'effet de blindage des protons du groupement -CH₂-β ainsi que pour les autres groupements du CTAB en fonction de la molalité en PhOH.

Nous avons remarqué également que la résonance relative aux protons du groupement -CH₂-γ disparaît à l'ajout de 1 mmol.kg⁻¹ de PhOH. On note également l'apparition d'une résonance à droite de la résonance du -CH₂-N (Figure III. 12), accompagnée d'un petit élargissement de ces derniers, qui confirme aussi la présence d'une grande quantité du PhOH à l'intérieur de la palissade. Cela peut être expliqué par les interactions (Van der Waals) de type dipôle-dipôle ou dipôle-ion (Chapitre I), qui peuvent avoir lieu dans notre système micellaire. L'effet inductif de la molécule de PhOH dû à ses positions Ortho (partie supérieure de la molécule), peut être constaté par le blindage des protons des centres actifs en interaction direct avec le PhOH (augmentation du nuage électronique autour des protons).

L'effet blindant du Phénol est par ailleurs très important au niveau de la couronne micellaire et plus précisément, à l'intérieur de la couronne micellaire (Figure III. 12 et Figure III. 13). Cela nous donne une première vision de l'orientation du PhOH à l'intérieur de la micelle.

Nous n'avons pas remarqué de différences entre les déplacements chimiques des différentes résonances des groupements du CTAB dans l'intervalle de molalités en PhOH [1 à 5] mmol.kg⁻¹. Cela signifie que la couronne micellaire est déjà saturée à 1 mmol.kg⁻¹ en Phénol (Le plateau montré sur la Figure III. 13). Nous avons remarqué, également, une influence plus importante du Phénol au-delà de 10 mmol.kg⁻¹.

En revanche, la présence de PhOH dans le milieu influence les groupements -CH₃ ω et -CH₂-N entraînant les déplacements chimiques de résonances vers les champs faibles. L'augmentation de la molalité en PhOH déblindé la deuxième région (-CH₃ ω et -CH₂-N) contrairement aux résultats donnés par Kim et al. ^[10]. Ils ont solubilisé des quantités importantes d'Aniline dans des micelles, à des molalités variables en SDS. Ils ont remarqué que les protons des groupements -CH₂-α, -CH₂-β se blindent davantage en fonction de la molalité en Aniline (conformément à nos résultats). En revanche, pour les protons des groupements -CH₃ ω et -CH₂-N, ils n'ont pas constaté de variation considérable des résonances de ces groupements.

Les résultats obtenus par notre système (au niveau de la couronne micellaire) sont confirmés par les résultats des travaux cités dans la littérature ^[29-44].

Pour savoir si le PhOH se localise à l'intérieur de la micelle, nous allons effectuer une déconvolution de la partie hydrophobe du tensioactif dans la région des déplacements chimiques [1 à 1,8 ppm]. Les résultats sont reportés sur le Tableau III. 15 et l'Annexe 5.

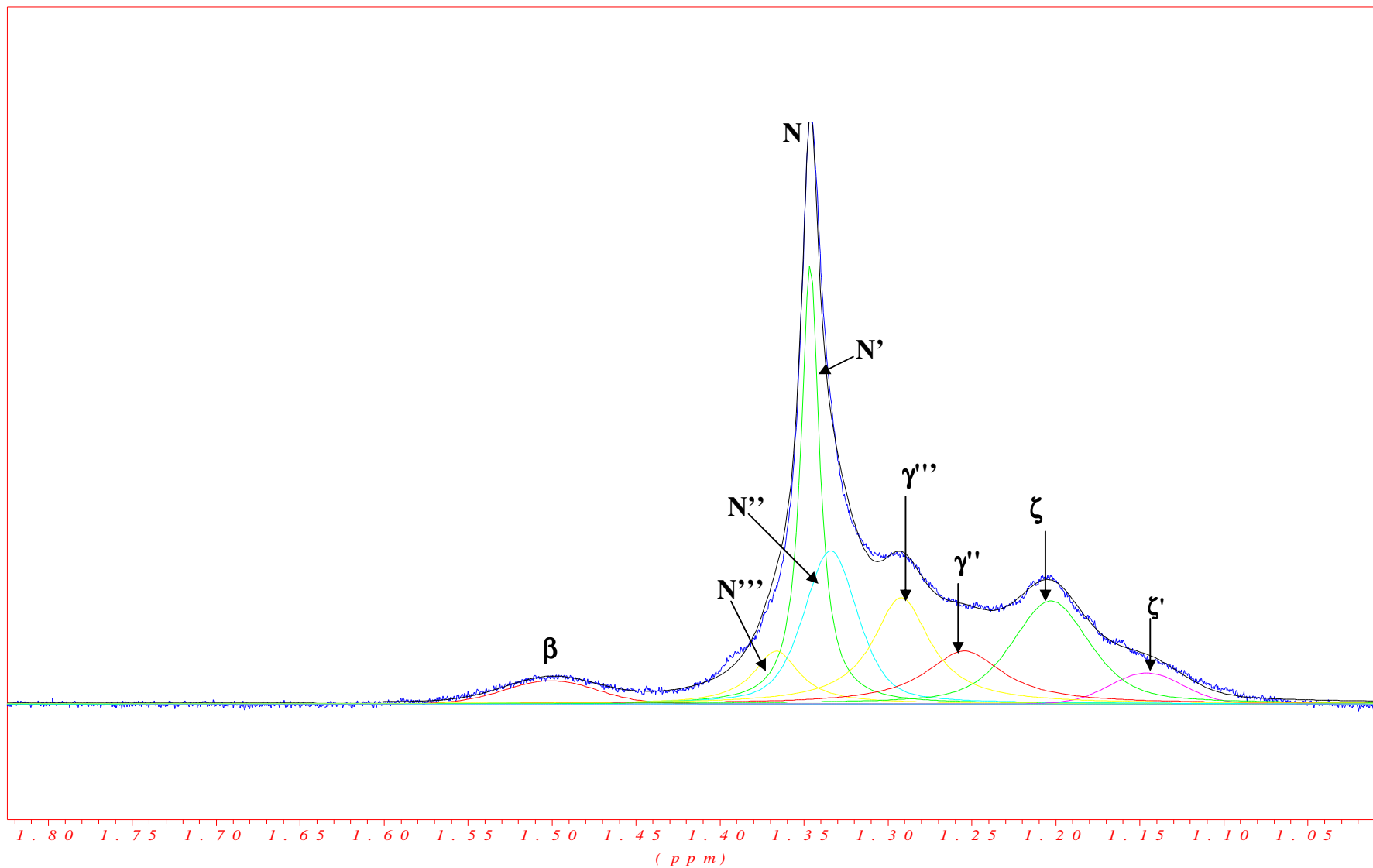


Figure III. 14 : Déconvolution des pics RMN 1H du CTAB à 1,53 et 15 mmol.kg $^{-1}$ en PhOH

Solution de 1 mmol.kg ⁻¹ en PhOH			Solution de 15 mmol.kg ⁻¹ en PhOH	
Groupements	Intégrales (x 10 ⁸)	n (2H)	Intégrales(x 10 ⁸)	n (2H)
-CH ₂ -β	0,25	1	0,31	1
-CH ₂ -γ'	1,79	7	/	/
-CH ₂ -γ''	/	/	0,33	1
-CH ₂ -N' *	1,26	5	1,52	3
-CH ₂ -N''' *	/	/	0,45	1
-CH ₂ -N'' *	0,34	1	1,33	2
-CH ₂ -γ'''	/	/	1,32	3
-CH ₂ -ζ	/	/	0,77	1
-CH ₂ -ζ'	/	/	1,14	2

Tableau III. 15 : Rapport entre les intégrales calculées et le nombre de protons dans les groupements -CH₂-β, -CH₂-γ' et -CH₂-N de la chaîne alkyle (à deux molalités en PhOH).

$$* N' + N'' + N''' = N \text{ et } \gamma' = \gamma'' + \gamma''' + \zeta + \zeta'$$

Le Tableau III. 15, ainsi que la Figure III. 14 et l'Annexe 5 montrent que le Phénol, à une molalité de 1 mmol.kg⁻¹, arrive à pénétrer jusqu'au 8^{ème} ou 9^{ème} carbone de la chaîne alkyle, (en tenant compte de l'erreur de déconvolution des pics ± 1 groupement). A la molalité de 1 mmol.kg⁻¹, le soluté arrive à blinder déjà 8 à 9 groupements -CH₂- (2H). D'après nos déconvolutions, γ' contient 7 groupements -CH₂- [7 (2H)] ou 14 (H) (Annexe 5). Pour des molalités relativement élevées, le Phénol pénètre plus à l'intérieur de la micelle. Les groupements -CH₂-γ' de la chaîne alkyle déjà atteints par le Phénol aux faibles molalités se blindent davantage. On note aussi, pour une molalité de 15 mmol.kg⁻¹ en Phénol, la séparation du spectre des groupements -CH₂-γ' en plusieurs pics correspondant eux groupements -CH₂-γ'', -CH₂-γ''', -CH₂-ζ et -CH₂-ζ'. Cette séparation est caractérisée par un large épaulement au niveau de la résonance des protons -CH₂-N.

Analysons maintenant le changement de comportement des groupements $-\text{CH}_2\text{-N}$ et $-\text{CH}_3 \omega$ en fonction de la molalité en Phénol. Nous avons traité précédemment les effets électroniques (effet donneur d'électrons) du soluté sur la résonance des différents protons, en contact direct ou indirect avec le PhOH. Selon les résultats obtenus, l'analyse de deux effets du PhOH (effet attracteur d'électrons et effet stérique) peut nous informer indirectement sur la conformation interne de la micelle.

Commençons par l'effet du PhOH sur la résonance des protons des groupements $-\text{CH}_2\text{-N}$, où, nous avons remarqué un déplacement chimique vers les champs faibles. Cet effet déblindant est la résultante de deux effets : l'effet attracteur d'électron est l'interaction entre la charge partielle positive localisée au bord de la molécule de PhOH et les groupements les plus proches (les dipôles des couples (C-H) de la chaîne alkyle). Ces interactions provoquent une déformation du nuage électronique autour des protons (dénudation des protons) c'est donc le déblindage qui conduit à un déplacement chimique vers les champs faibles des résonances de ces groupements. L'effet stérique du PhOH peut être additionné à l'effet électronique (effet attracteur) car la solubilisation de ce dernier à l'intérieur de la micelle peut provoquer un écartement des chaînes alkyles du CTAB. Cela diminue la constante d'écran et expose davantage les protons aux champs magnétiques (deviennent plus facile à exciter). Une autre observation importante est la diminution du nombre de groupements $-\text{CH}_2\text{-}$ dans la résonance N' en fonction de la molalité en PhOH, où il passe de 5 (1 mmol.kg^{-1}) à 3 (15 mmol.kg^{-1} en PhOH) (Annexe 5, Figure III. 14).

Les protons des fonctions $-\text{CH}_3 \omega$ ont été fortement influencés par la présence de Phénol. Une valeur élevée du déplacement chimique relatif a été observée en présence de Phénol en comparant avec les résultats précédents (effet de la micellisation). D'après le Tableau III. 15, on obtient (δ_{rel}) égal à -8.52% pour une molalité en Phénol de 15 mmol.kg^{-1} et (δ_{rel}) égal à $-4,61 \%$ dans le cas de l'effet de la micellisation du CTAB (Tableau III. 12). En comparant ces deux résultats, on constate une grande différence entre l'effet du Phénol et l'effet de la micellisation du CTAB. Nous avons constaté, aussi, une différence considérable entre les valeurs du δ_{rel} [$-4,91 \%$ et -8.52%] respectivement pour les groupements $-\text{CH}_2\text{-N}$ et $-\text{CH}_3 \omega$ (Tableau III. 14). Cette différence peut être expliquée par un gain de liberté de mouvement des $-\text{CH}_3$ terminaux ce qui est en accord avec la littérature ^[8].

Nous pouvons conclure que le groupement $-\text{CH}_3 \omega$ peut se trouver près de la position Méta du PhOH.

III.7 Caractérisation du système D₂O/CTAB/PhOH/NaBr

Le système D₂O/CTAB/PhOH en présence de sel a été étudié à plusieurs reprises [35,36,45-47]. Des déplacements chimiques δ ont été observés pour les groupements de la tête polaire ainsi que pour la partie hydrophobe du tensioactif. Ces études ont été réalisées pour des concentrations importantes en solutés comparées à nos systèmes. Nous allons commencer, tout d'abord, par l'effet de sel sur le système micellaire sans PhOH. Cela nous permettra d'analyser par la suite, la solubilisation du PhOH dans le système micellaire en présence de sel.

L'effet de sel a été largement étudié par plusieurs techniques expérimentales. La présence de sel dans une solution micellaire en tensioactif diminue les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif et déshydrate la chaîne alkyle. Ces deux effets, « effet salting out du NaBr » favorisent davantage l'agrégation des tensioactifs (Diminution de la CMC) [40].

Phillies et Yambert ont étudié l'effet de sel sur la déshydratation des micelles du TX-100 [41]. Or, l'ajout de sel dans un système micellaire déshydrate relativement la couronne micellaire. Cela a été montré par Mancini et al. [48]. Ils ont montré que l'augmentation de la molalité en NaBr dans un système micellaire provoque le remplacement des molécules d'eau au niveau du manteau polaire par des contre ions bromures.

Nous avons solubilisé 1 mmol.kg⁻¹ de NaBr dans une solution 1,5 mmol.kg⁻¹ en CTAB et D₂O. Ce mélange a été préparé pour distinguer l'effet de sel dans les mélanges qui suivent.

En revanche, nous avons solubilisé plusieurs quantités de PhOH (1, 5, 10 et 15 mmol.kg⁻¹) dans 1,5 mmol.kg⁻¹ en CTAB dans D₂O. Nous avons rajouté, en suite dans chaque mélange 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr. Les résultats ont été reportés sur la Figure III. 15, la Figure III. 16 et le Tableau III. 16.

$C_{\text{NaBr}}-C_{\text{PhOH}}$ mmol.kg ⁻¹	δ -CH ₃ ω ppm	δ -CH ₂ - β ppm	δ -CH ₂ - α ppm	δ -CH ₃ T ppm
0 - 0	0,887	1,791	3,366	3,151
1 - 0	0,891	1,793	3,400	3,173
1 - 1	0,891	1,779	3,371	3,156
1 - 5	0,905	1,702	3,295	3,117
1 - 10	0,919	1,637	3,230	3,080
1 - 15	0,936	1,542	3,130	3,026

Tableau III. 16 : Déplacements chimiques des signaux du spectre RMN ¹H du CTAB à 1,53 mmol.kg⁻¹ dans D₂O, pour des molalités variables en PhOH et 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr

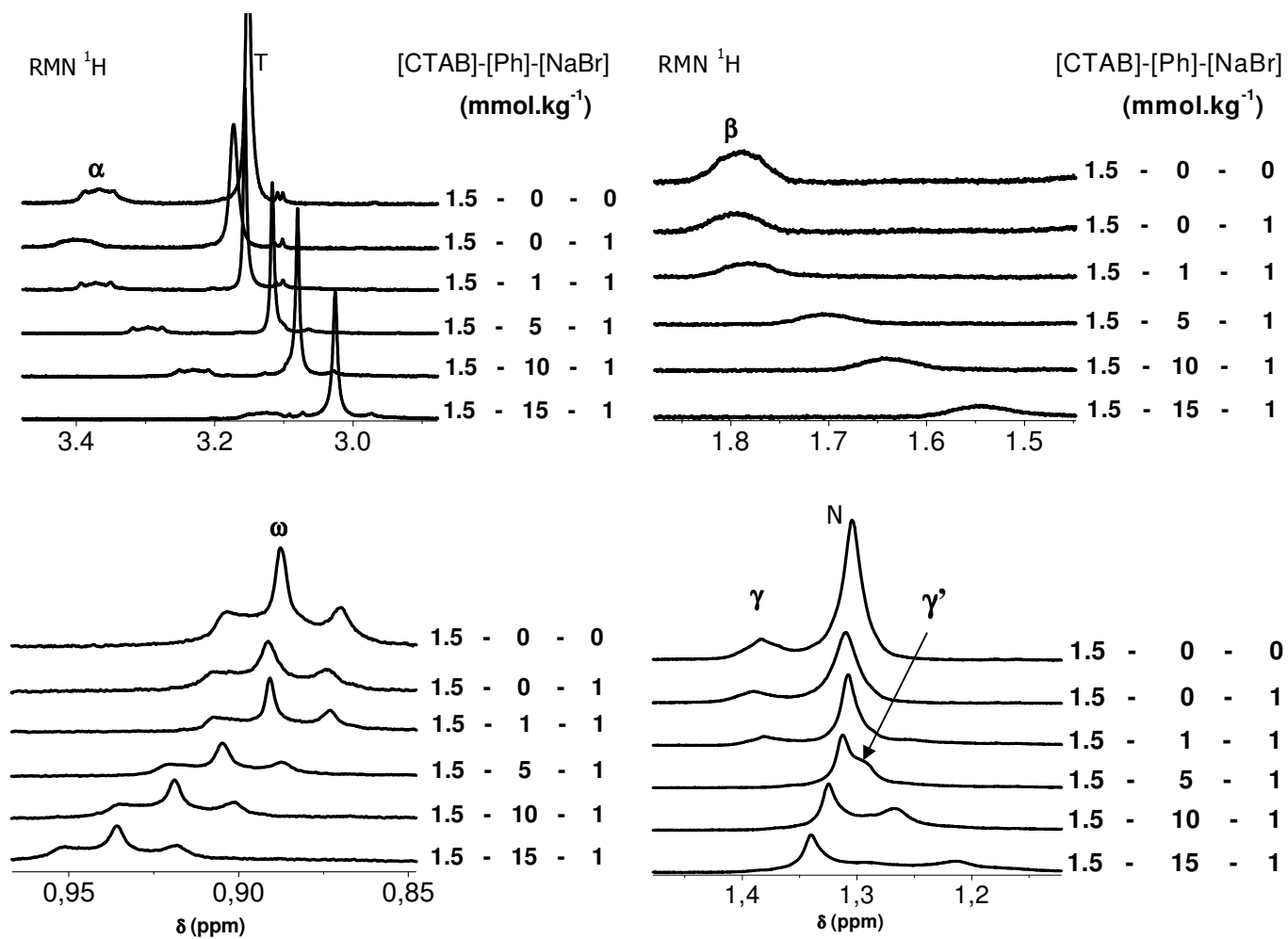


Figure III. 15 : Spectres RMN^1H du CTAB en solution dans D_2O et 1 mmol.kg^{-1} en NaBr à diverses molalités en PhOH à 303 K

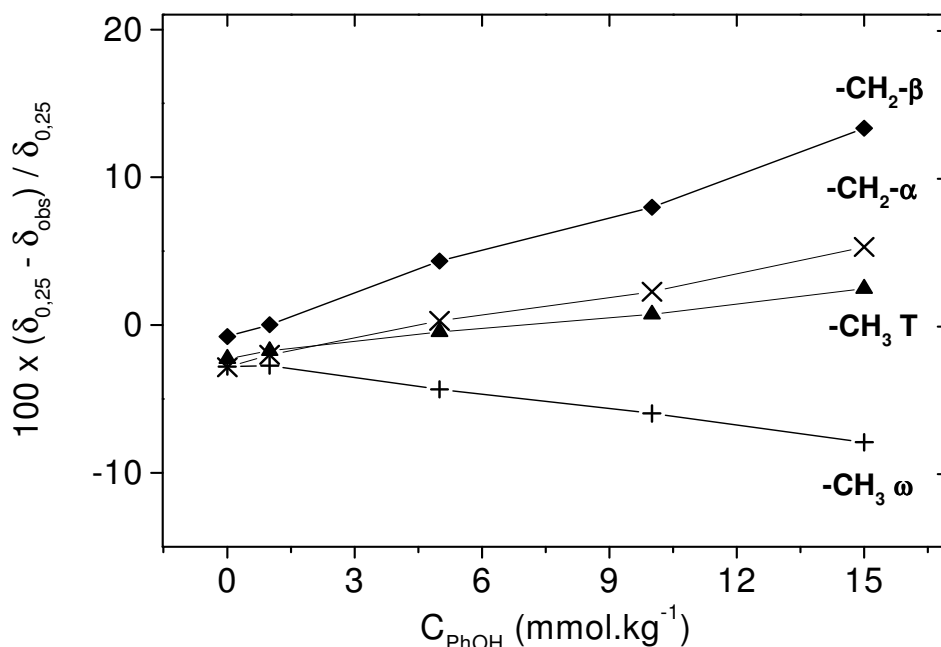


Figure III. 16 : Effet de la molarité en PhOH sur les différents protons de la tête polaire et de la chaîne alkyle du CTAB ($1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$) en présence de 1 mmol.kg^{-1} en NaBr à 303 K

D'après nos résultats, l'effet de NaBr a été remarqué sur les résonances des protons du tensioactif où nous avons noté un faible déplacement chimique relatif au TMS de toutes les résonances du tensioactif vers les champs faibles (Figure III. 15 et Tableau III. 16). Ce déplacement chimique des protons de la couronne micellaire au niveau de la tête polaire ou au niveau de la chaîne alkyle peut être expliqué par l'augmentation du nombre de micelles, d'une part (le sel favorise l'agrégation), ainsi que par l'augmentation de la force ionique qui peut avoir une influence sur le nombre d'agrégation, d'autre part.

$C_{\text{NaBr}}-C_{\text{PhOH}}$ (mmol.kg^{-1})	$100 \times (\delta_{0,25} - \delta_{\text{obs}}) / \delta_{0,25}$			
	$-CH_3 \omega$	$-CH_2-\beta$	$-CH_2-\alpha$	$-CH_3 \text{ T}$
1 - 0	-2,8	-0,67	-2,86	-2,27
1 - 1	-2,73	0,12	-2,01	-1,74
1 - 5	-4,35	4,42	0,29	-0,46
1 - 10	-5,97	8,07	2,25	0,72
1 - 15	-7,92	13,42	5,28	2,47

Tableau III. 17 : Résultats du calcul de (δ_{rel}) en fonction de la molarité en PhOH pour les différents groupements du tensioactif avec $[\text{NaBr}] = 1 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et $[\text{CTAB}] = 1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$

Nous avons choisi de tracer le déplacement chimique relatif (δ_{rel}) en fonction des molalités en PhOH dans D₂O/CTAB 1,53 mmol.kg⁻¹ et en présence de NaBr à 1 mmol.kg⁻¹.

Le graphe présenté sur la Figure III. 16 montre la disparition du plateau obtenu dans le cas de la solubilisation du Phénol sans NaBr (Figure III. 13). La présence de sel dans le mélange micellaire provoque l'augmentation de la force ionique dans le système qui peut diminuer l'épaisseur de la double couche ionique (diminution de la longueur de Debye) (chapitre I). Cela entraîne une diminution des distances entre les têtes polaires au niveau de la couronne micellaire. Ce resserrement entre les têtes chargées est caractérisé par une diminution de l'espace de solubilisation du PhOH dans la couche de palissade. Nous avons aussi remarqué que le déplacement chimique relatif des protons (δ_{rel}) varie linéairement en fonction de la molalité en PhOH (Tableau III. 17).

Pour des molalités plus élevées en Phénol, nous avons remarqué que le sel a moins d'effet sur sa solubilisation au sein de la micelle. (Tableau III. 17, Figure III. 15 et Figure III. 16).

Outre l'analyse des déplacements chimiques des différents groupements de CTAB en présence de sel, nous avons effectué une déconvolution des pics -CH₂-β, -CH₂-γ et -CH₂-N du spectre RMN du CTAB pour une molalité de 1,53 mmol.kg⁻¹ et 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr (Tableau III. 18, Annexe 6). Les résultats obtenus montrent que chaque résonance garde son nombre de protons comme dans le cas du tensioactif seul (Annexe 4).

Solution CTAB 1,53 et 1 mmol.kg ⁻¹ en NaBr		
Groupements	Intégrales (x 10 ⁸)	n (2H)
-CH ₂ -β	0,44	1
-CH ₂ -γ	0,70	2
-CH ₂ -N' *	2,47	5
-CH ₂ -N'' *	2,78	6

Tableau III. 18 : Rapport entre les intégrales calculées et le nombre de groupements dans chaque résonance de la chaîne alkyle (en présence de sel). *N = N' + N''

Les résultats obtenus sur le Tableau III. 14 et le Tableau III. 17 ont été comparés. Pour une comparaison significative, nous avons choisi de tracer le déplacement chimique relatif (δ_{rel}) des différents groupements méthyles et méthylènes du CTAB en fonction de la molalité en PhOH, en absence et en présence de NaBr (1 mmol.kg⁻¹).

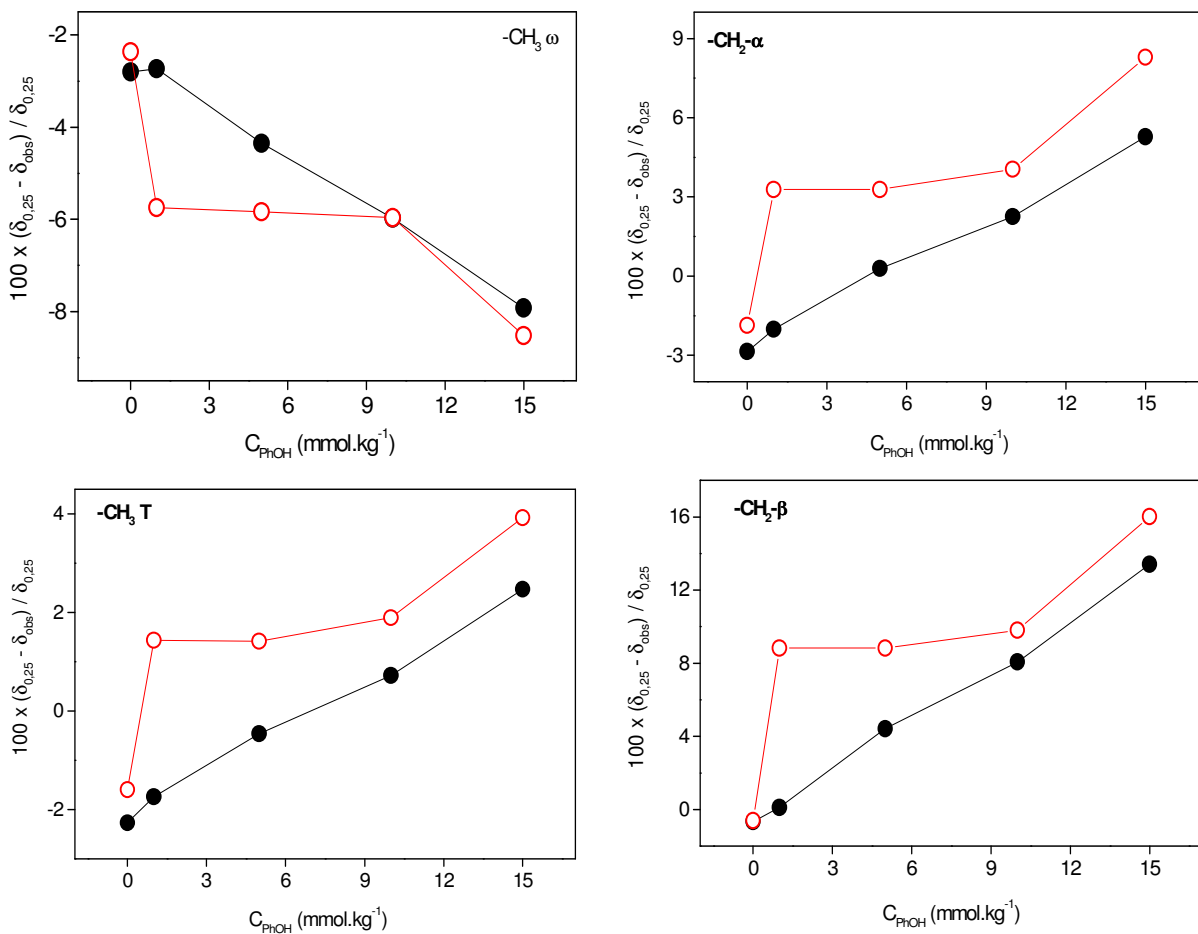


Figure III. 17 : Comparaison des effets de la molalité en PhOH, en absence (o) et en présence (•) de NaBr, sur les résonances des protons de la tête polaire et de la chaîne alkyle du CTAB (1,5 mmol.kg⁻¹) à 303 K

D'après la Figure III. 17, nous avons pu comparer la solubilisation du Phénol seul dans des micelles de CTAB et sa solubilisation en présence de NaBr. On peut émettre une hypothèse selon laquelle, la présence de sel empêche la pénétration du Phénol au sein des micelles pour de faibles molalités en soluté.

On remarque une diminution de la valeur des déplacements chimiques relatifs au standard, dans le cas de 1 mmol.kg⁻¹ en Phénol, de 8,83 % à 0,12 % en présence de sel (à 1 mmol.kg⁻¹). Ces résultats ont été notés pour les déplacements chimiques des groupements -CH₂-β. Sur la Figure III. 15, dans le cas des groupements -CH₂-γ et -CH₂-N, on remarque que le Phénol à 5 mmol.kg⁻¹ blinde moins les protons des groupements -CH₂-γ. Ceci est caractérisé par un léger épaulement de la résonance des protons -CH₂-γ observé sur la résonance du groupement -CH₂-N (Figure III. 15).

III.8 Résumé des résultats

Nos résultats montrent des changements des déplacements chimiques en fonction de la molalité en CTAB, en Phénol et en présence de NaBr. Dans le cas remarquable du mélange, CTAB 1,53 mmol.kg⁻¹, Phénol 1 mmol.kg⁻¹ et 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr, nous avons constaté que le Phénol n'a pas d'effet sur les résonances des groupements du tensioactif.

Autrement dit, selon les différents changements de (δ_{rel}) notés sur le Tableau III. 19, nous avons remarqué que l'effet du Phénol sur la résonance des groupements de la couronne micellaire en présence de sel (solution 5) est relativement faible, (δ_{rel}) est quasiment égal à celui noté dans le cas de la micellisation (solution 2). La faible différence entre les deux (δ_{rel}), peut être considérée dans la marge d'erreur. Les effets sur le reste des groupements de la chaîne alkyle sont très faibles et il est possible de les estimer dans la barre d'erreur expérimentale, la Figure III. 18 résume ces observations.

C _{CTAB} -C _{PhOH} ⁻ C _{NaBr} (mmol.kg ⁻¹)	100 x ($\delta_{0,25}$ - δ_{obs}) / $\delta_{0,25}$			
	-CH ₃ ω	-CH ₂ -β	-CH ₂ -α	-CH ₃ T
(1) 0,25 – 0 – 0	0	0	0	0
(2) 1,53 – 0 – 0	-2,40	-0,40	-2,00	-1,59
(3) 1,53 – 0 – 1	-2,80	-0,67	-2,86	-2,27
(4) 1,53 – 1 – 0	-5,74	8,83	3,28	1,43
(5) 1,53 – 1 – 1	-2,73	0,12	-2,01	-1,74

Tableau III. 19 : Résultats du calcul de (δ_{rel}) des différents groupements du tensioactif en fonction des différentes solutions de (1-5)

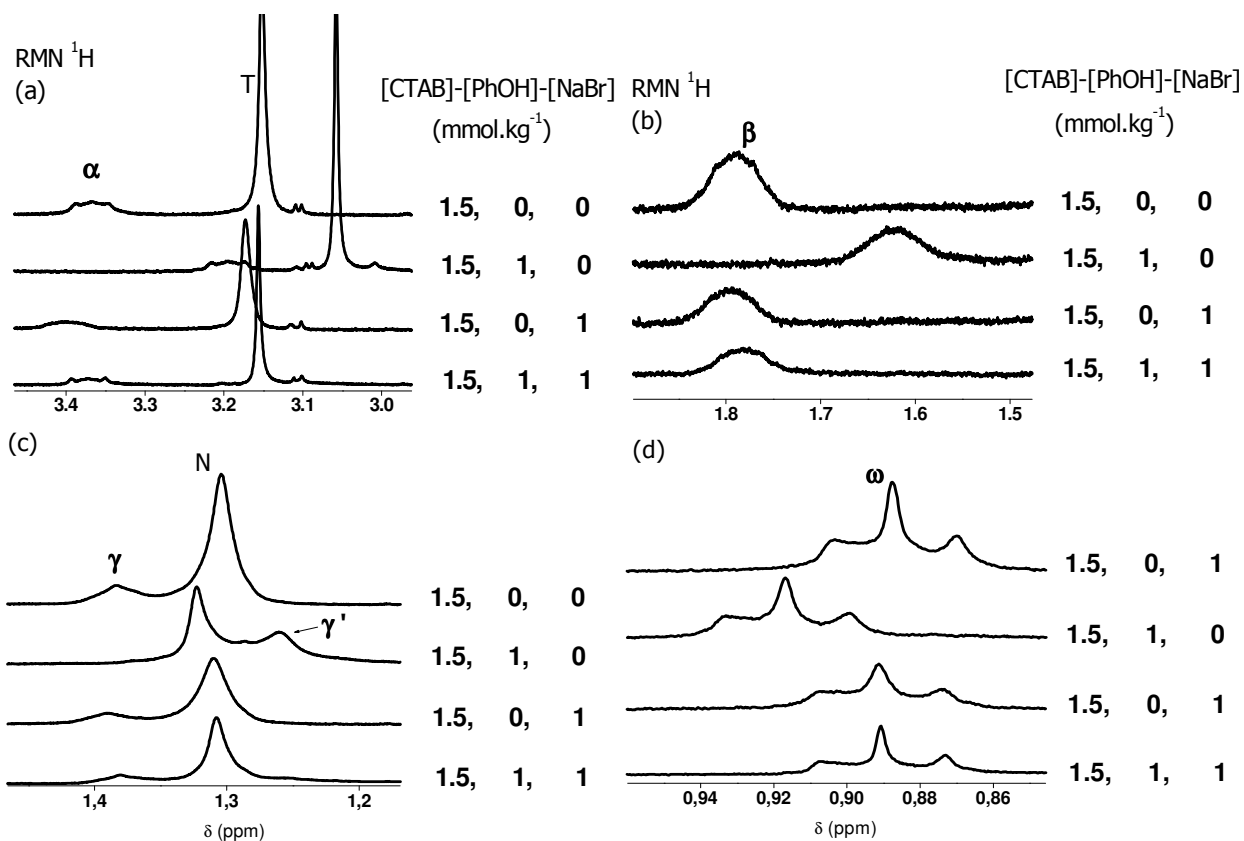


Figure III. 18 : Spectres RMN ^1H du CTAB en solution dans D_2O , 1 mmol.kg^{-1} en NaBr et 1 mmol.kg^{-1} en PhOH à 303 K

Sur la Figure III. 18 nous avons rassemblé les différents résultats pour donner une image des différents effets : du sel, du PhOH, et des deux ensemble sur les déplacements chimiques relatifs au TMS des résonances des groupements du CTAB. Les différentes interprétations données précédemment sur les effets électroniques (donneurs et attracteurs) et stériques du PhOH sur la résonance des différents protons du CTAB sont valables aussi pour interpréter les effets du PhOH en présence de sel.

Sur la Figure III. 19 les 4 effets sont rassemblés : l'effet de la formation des micelles de CTAB entre les solutions (1-2), l'effet de NaBr entre les solutions (2-3), l'effet du Phénol entre les solutions (2-4) et enfin l'effet des deux solutés dans le même mélange avec le CTAB entre les solutions (4-5).

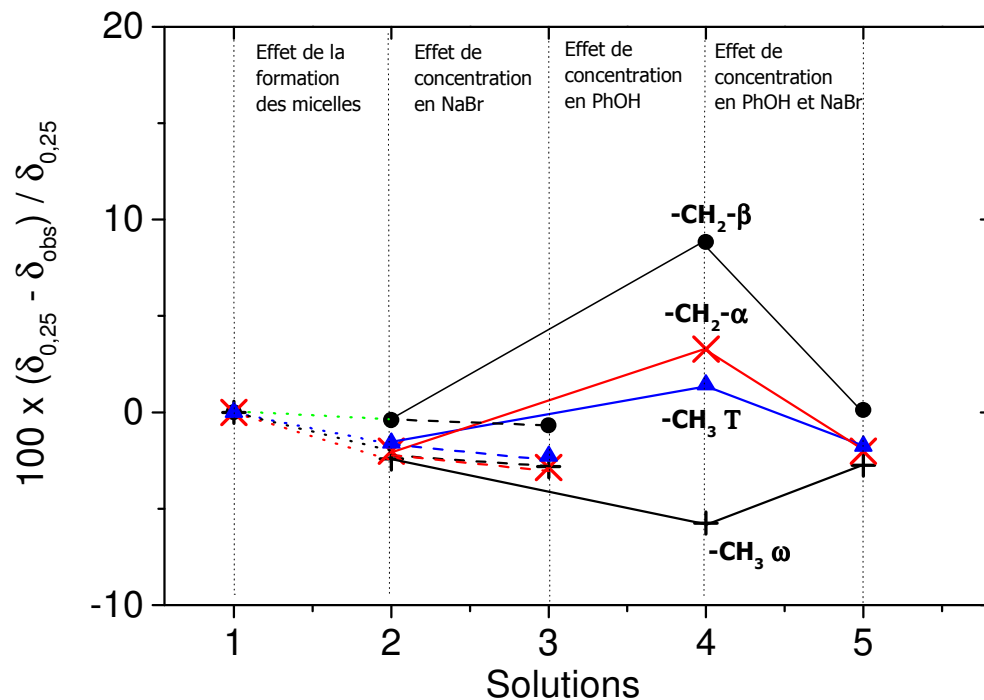


Figure III. 19 : Comparaison des effets du changement des mélanges (1-5) Tableau 12, sur les résonances des protons de la tête polaire et de la chaîne alkyle

Entre les solutions **1** et **2**, nous avons fait varier la molalité en CTAB (0,25 à 1,53 mmol.kg⁻¹). On a remarqué un déplacement chimique des résonances vers les champs faibles (déblindage) pour tous les protons du CTAB (Figure III. 19). Les protons du groupement -CH₂-β sont les moins influencés par la formation des micelles de CTAB.

Sur la même figure, on constate aussi que les protons du groupement -CH₂-β sont les moins influencés par la présence de NaBr, solution **3**. Les différents changements des déplacements chimiques relatifs obtenus peuvent être estimés dans l'intervalle d'erreur (relativement faible). En revanche, dans le cas des autres groupements, on note un déplacement chimique des résonances plus élevé vers les champs faibles.

Dans le cas de la solution **4**, on a remarqué un grand déplacement chimique vers les champs forts, à 1 mmol.kg⁻¹ en Phénol. On a un blindage relativement plus important des protons -CH₂-β par rapport aux protons des groupements -CH₂-α et -CH₃ T. Contrairement aux protons -CH₃ ω où on a remarqué un déblindage considérable en comparaison avec les autres solutions.

On a remarqué enfin que lorsque les deux solutés sont présents dans la même solution (solution **5**), les résonances des protons du CTAB ne changent pas par rapport à la solution de départ (solution **2**).

On peut conclure que le Phénol est à l'extérieur de la micelle. Lors de la préparation des échantillons nous avons solubilisé le CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O puis nous avons modulé la molalité en PhOH de (1 à 15) mmol.kg^{-1} dans les mélanges et enfin nous avons rajouté du NaBr. Pour cela nous pouvons dire que le PhOH est contraint de quitter la micelle en présence de NaBr à 1 mmol.kg^{-1} .

Pour confirmer nos analyses, nous avons fait une déconvolution des pics du CTAB, dans le cas de la solution **5** (Annexe 7).

Solution CTAB 1,5 et 1 mmol.kg^{-1} en NaBr		
Groupements	Intégrales ($\times 10^8$)	n (2H)
$-\text{CH}_2-\beta$	0,30	1
$-\text{CH}_2-\gamma$	0,34	1
$-\text{CH}_2-\gamma$	0,37	1
$-\text{CH}_2-\text{N}'$	0,80	2
$-\text{CH}_2-\text{N}'^*$	2,60	8
$-\text{CH}_2-\text{N}''^*$	0,57	1

Tableau III. 20 : Rapport entre les intégrales calculées et le nombre de groupements de la chaîne alkyle (en présence de sel) $*N = N' + N''$

Sur le Tableau III. 20, nous constatons que les différentes résonances des groupements (N' et N'') dans la chaîne alkyle possèdent le même nombre de groupements méthylènes ou de (2H) comparé à la déconvolution faite précédemment (Annexe 4). Avec ces conditions et eu égard aux résultats obtenus nous pouvons confirmer que le PhOH ne rentre pas dans la micelle (les conditions de la solution **5**).

III.9 Références bibliographiques

- (1) Hedin, N. ; Sitnikov, R. ; Furo, I. ; Henriksson, U. ; Regev, O. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9631-9639
- (2) Luechinger, M. ; Pirngruber, G. D. ; Prins R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10903-10910
- (3) Alonso, B. ; Harris, R. K. ; Kenwright, A. M. *J. Colloid. Interface Sci.* **2002**, *251*, 366-375
- (4) Zhang, W. C. ; Li, G. Z. ; Shen, Q. ; Mu, J. H. *Colloids Surf. A* **2000**, *170*(1), 59-64
- (5) Ulmius, J. ; Lindman, B. ; Lindblom, G. ; Drakenberg , T. *J. Colloid. Interface Sci.* **1978**, *65*(1), 88-97
- (6) Macdonald, P. M. ; Tang, A., Jr. *Langmuir* **1997**, *13*(8), 2259-2265
- (7) Okano, L. T. ; El Seoud, O. A. ; Halstead, T. K. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 138-145
- (8) Gillitt, N. D. ; Savelli, G. ; Bunton, C. A. *Langmuir* **2006**, *22*(13), 5570-5571
- (9) Suratkar, V. ; Mahapatra, S. *J. Colloid. Interface Sci.* **2000**, *225*, 32-38
- (10) Kim, B-J. ; Im, S-S. ; Oh, S-G. *Langmuir* **2001**, *17*, 565-566
- (11) Chachaty, C. *Prog. NMR Spectrosc.* **1987**, *19*, 183-222
- (12) Vautier-Giongo, C. ; Bales, B. L. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(23), 5398-5403
- (13) Kreke, P. J. ; Magid, L. J. ; Gee, J. C. *Langmuir* **1996**, *12*(3), 699-705
- (14) Mata, J.P. ; Aswal, V.K. ; Hassan, P.A. ; Bahadur, P. *J. Colloid. Interface Sci.* **2006**, *299*(2), 910-915
- (15) Shimizu, S. ; Pires, P. A. R. ; El Seoud, O. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 9645
- (16) Long, J. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*(6), 992-998
- (17) Drakenberg, T. ; Lindman, B. *J. Colloid. Interface Sci.* **1973**, *44*, 184-186
- (18) Bendjeriou, A. « *Synthèse, caractérisation physico-chimiques et études du comportement aux interfaces de nouveaux tensioactifs géminés cationiques à espaceur hydrophile* », thèse doctorat, Université Montpellier II, **2006**
- (19) Nagashima, K. ; Blum, F. D. *J. Colloid. Interface Sci.* **1999**, *214*, 8-15
- (20) Davey, T. M. ; Ducker, W. A. ; Hayman, A. R. *Langmuir* **2000**, *16*, 2430
- (21) Berr, S. S. ; Caponetti, E. ; Johnson, J. S. ; Jr. ; Jones, R. R. M. ; Magid, L. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5766
- (22) Berr, S. S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*(18), 4760-4765
- (23) Haldar, J. ; Aswal, V. K. ; Goyal, P. S. ; Bhattacharya, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12803-12808
- (24) Lianos, P. ; Zana R. *J. Colloid. Interface Sci.* **1981**, *84*(1), 100-107
- (25) Moulik, S. P. ; Haque, M. E. ; Jana, P. K. ; Das, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(2), 701-708

- (26) Tanford, C. *The Hydrophobic effect : Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2^{ème} édition, A Wiley-Interscience Publication, New York **1980**, 6, 71
- (27) Brown, E. *Traité de chimie organique*, ellipses Edition, Paris (15eme), **1999**, 12, 178
- (28) Olea, A. F. ; Gamboa, C. *J. Colloid. Interface Sci.* **2003**, 268(1), 63-67
- (29) Kandori, K. ; McGreevy, R. J. ; Schechter, R. S. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1506-1510
- (30) Bhat, M. ; Gaikar, V. G. *Langmuir* **1999**, 15, 4740-4751
- (31) Wang, T. Z. ; Mao, S. Z. ; Miao, X. J. ; Zhao, S. ; Yu, J.Y. ; Du, Y. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241, 465-468
- (32) Singh, M. ; Ford, C. ; Agarwal, V. ; Fritz, G. ; Bose, A. ; John, V. T. ; McPherson, G. L. *Langmuir* **2004**, 20, 9931-9937
- (33) McMahon, C. A. ; Hawrylak, B. ; Gerrard Marangoni, D. ; Palepu, R. *Langmuir* **1999**, 15, 429-436
- (34) Venkataraman, N. V. ; Vasudevan, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5371-5381
- (35) Cerichelli, G. *Langmuir* **2000**, 16, 182-187
- (36) Bachofer, S. J. ; Simonis, U. *Langmuir* **1996**, 12, 1744-1754
- (37) Alauddin, M. ; Varral, R. E. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1647-1655
- (38) Bunton, C. A. ; Cowell, C. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 122, 154-162
- (39) Suratkar, V. ; Mahapatra, S. *J. Colloid interface Sci.* **2000**, 225, 32-38
- (40) Allaudin, M. ; Verrall, R. E. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 1802-1809
- (41) Bachofer, S. J. ; Simonis, U. ; Nowicki, T. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 480
- (42) Vermathen, M. ; Stiles, P. ; Bachofer, S. J. ; Simonis, U. *Langmuir* **2002**, 18, 1030
- (43) Fornasiero, D. ; Grieser, F. ; Sawyer, W. H. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2301
- (44) Gao, Z. ; Wasylishen, R. E. ; Kwak, J. C. T. *Macromolecules* **1989**, 22, 2544
- (45) Gerber, M. J. ; Kline, S. R. ; Walker, L. M. *Langmuir* **2004**, 20, 8510
- (46) Fornasiero, D. ; Grieser, F. ; Sawyer, W. H. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2301
- (47) Almgren, M. ; Rydholm, R. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 360
- (48) Mancini, G. ; Schiavo, C. ; Cerichelli, G. *Langmuir* **1996**, 12, 3567-3573

Chapitre IV

IV Solubilisation du PhOH dans le système D₂O/CTAB et effet du Butanol, Heptanol et acide heptanoïque

La morphologie des agrégats formés dépend des propriétés des solutions et des tensioactifs. Il est clairement établi que le cœur hydrophobe de ces micelles est susceptible de solubiliser des substances organiques plus ou moins solubles dans l'eau^[1]. L'étude de la solubilisation des alcools et d'autres substances organiques dans des micelles de tensioactifs ioniques a été largement étudiée par différentes techniques expérimentales^[2-,15]. La présence de co-tensioactifs peut provoquer des changements significatifs des propriétés physicochimiques des micelles formées avec des tensioactifs ioniques (variation de la CMC, $N_{agg.}$, degré d'association des contre ions).

La solubilisation d'alcools dans les micelles de SDS est la plus étudiée dans la littérature. Rubio et al.^[16] ont étudié l'effet du changement de concentration en butanol (BuOH) sur les propriétés des micelles de SDS. La CMC, le degré de dissociation et le nombre d'agrégation ont été étudiés par tension superficielle et par conductivité. Ils ont conclu qu'à de faibles concentrations en BuOH, la CMC du SDS diminue et le taux d'association des contre ions augmente, en revanche, le comportement inverse est observé pour des concentrations relativement élevées en BuOH.

La longueur de la chaîne alkyle du co-tensioactif (les alcools dans ce chapitre), peut avoir une influence sur leur site de solubilisation. L'incorporation des alcools dans les micelles dépend de leur balance hydrophile-hydrophobe^[17,18]. Les alcools à composante hydrophile dominante (du méthanol au propanol) se solubilisent généralement dans la phase aqueuse et l'effet provoqué sur la micellisation est traité comme l'effet de solvant (changement des propriétés du solvant). En revanche, les alcools les plus hydrophobes (le pentanol et ceux qui possèdent de plus longue chaîne alkyle) participent au processus de micellisation, ils sont considérés comme des co-tensioactifs qui forment une micelle mixte avec le tensioactif^[19,20]. Ces molécules peuvent être partagées entre la partie polaire et le cœur hydrophobe de la micelle, cela dépend du caractère hydrophile de l'alcool et de son affinité à se mettre à côté de la tête polaire du tensioactif.

Gamboa et al.^[21], ont étudié l'association des alcools à différentes longueurs de chaîne alkyle aux tensioactifs cationiques (CTAB). Ils ont fait varier les concentrations en alcools et gardé constante

la concentration en sel. Ils ont conclu que le système micellaire possède un maximum de solubilisation pour les alcools à longue chaîne hydrophobe. Au-delà de cette concentration, on observe une séparation de phase. Des diagrammes ternaires ($H_2O/CTAB/Alcools$) ont été tracés par Fontell et al.^[22]. Ils montrent les domaines de la solubilisation totale et la séparation des phases des différents mélanges $H_2O/CTAB/Alcools$ (chapitre I).

La RMN a été très peu utilisée pour l'étude de ce type de système, et encore moins pour l'étude du déplacement chimique du proton (RMN 1H). Bertoncini et al.^[23] ont étudié l'effet du BuOH sur le taux d'association du Br^- aux micelles des tensioactifs cationiques par la mesure de la largeur de bande avec la RMN du ^{81}Br . Ils ont montré que la CMC diminue jusqu'à une concentration donnée en alcool, au-delà de cette concentration, la CMC augmente.

Nous avons choisi dans ce Chapitre de décrire les effets de deux alcools aliphatiques (butanol et heptanol) et l'acide heptanoïque sur la solubilisation du PhOH dans les micelles de CTAB.

Le BuOH est un alcool à 4 atomes de carbone (C_4) liés à un groupement hydroxyle (OH) au bout de la chaîne alkyle. Ce groupement nucléophile peut avoir des interactions avec la tête polaire du tensioactif, un ammonium quaternaire, chargé positivement (électrophile)^[1]. Il est donc très important de connaître les différentes interactions qui peuvent intervenir dans ce type de système. Ces interactions peuvent nous donner des informations sur la localisation de cette molécule à l'intérieur de la micelle. Nous étudierons donc ce système avant, puis après la CMC.

Nous avons utilisé dans cette partie les déplacements chimiques des protons relatifs au TMS (δ_{obs}) uniquement. Le standard de comparaison sera choisi selon le mélange étudié et le besoin de l'analyse de ce système.

IV.1 Caractérisation du système D₂O/CTAB/Butanol/PhOH

IV.1.1 Effet du BuOH sur l'état monomère du CTAB

Le BuOH est un alcool peu soluble dans l'eau (7 g dans 100 g d'eau [24]). Nous avons réalisé un spectre RMN ¹H du BuOH dans le D₂O afin d'identifier les différents protons de la molécule de butanol en milieu aqueux.

La Figure IV. 1 représente le spectre RMN ¹H du BuOH à 1 mmol.kg⁻¹ dans D₂O. Nous avons remarqué que le triplet H_a a la résonance la plus déplacée vers les champs faibles. Le fort déplacement chimique observé est caractéristique de la résonance des protons H_a.

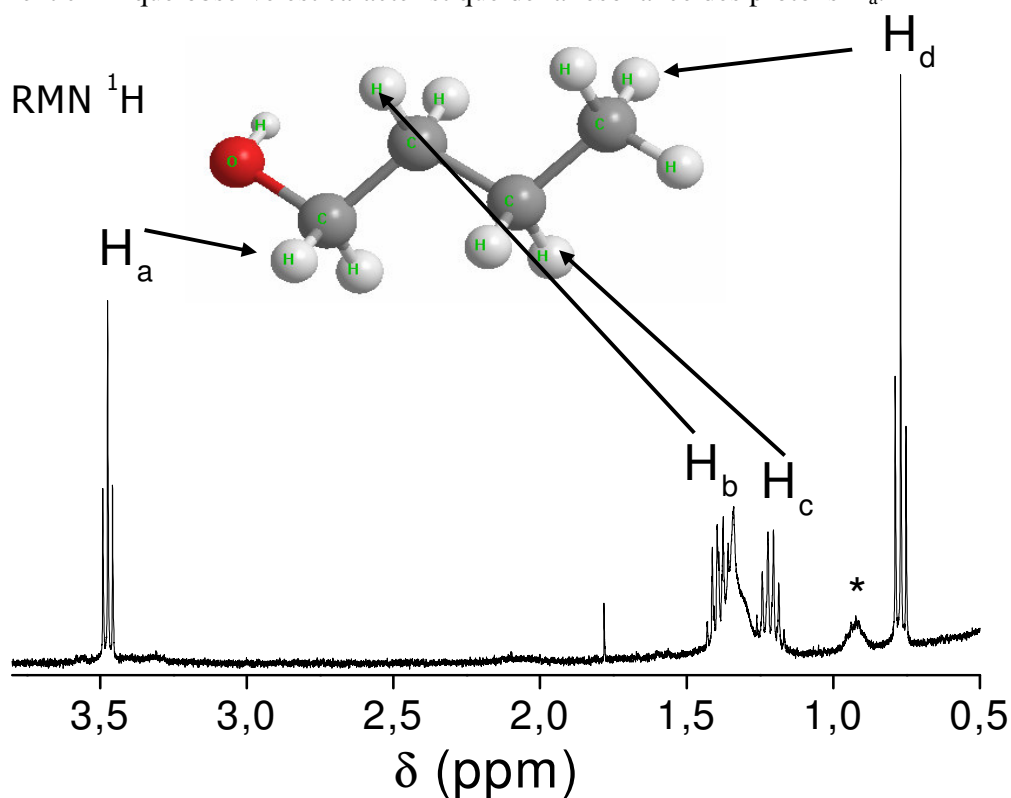


Figure IV. 1 : Spectre RMN ¹H du BuOH à 1 mmol.kg⁻¹ dans D₂O à 303 K

* Impureté

Nous avons analysé les résultats RMN obtenus pour le système CTAB (0,25 mmol.kg⁻¹ dans le D₂O) en présence de 0,5 mmol.kg⁻¹ de BuOH. Nous avons obtenu un spectre RMN ¹H global pour ce mélange. Après avoir traité ce spectre séparément, nous l'avons comparé au spectre obtenu pour le CTAB (0,25 mmol.kg⁻¹ dans le D₂O seul). Ces résultats ont été présentés sur la Figure IV. 2.

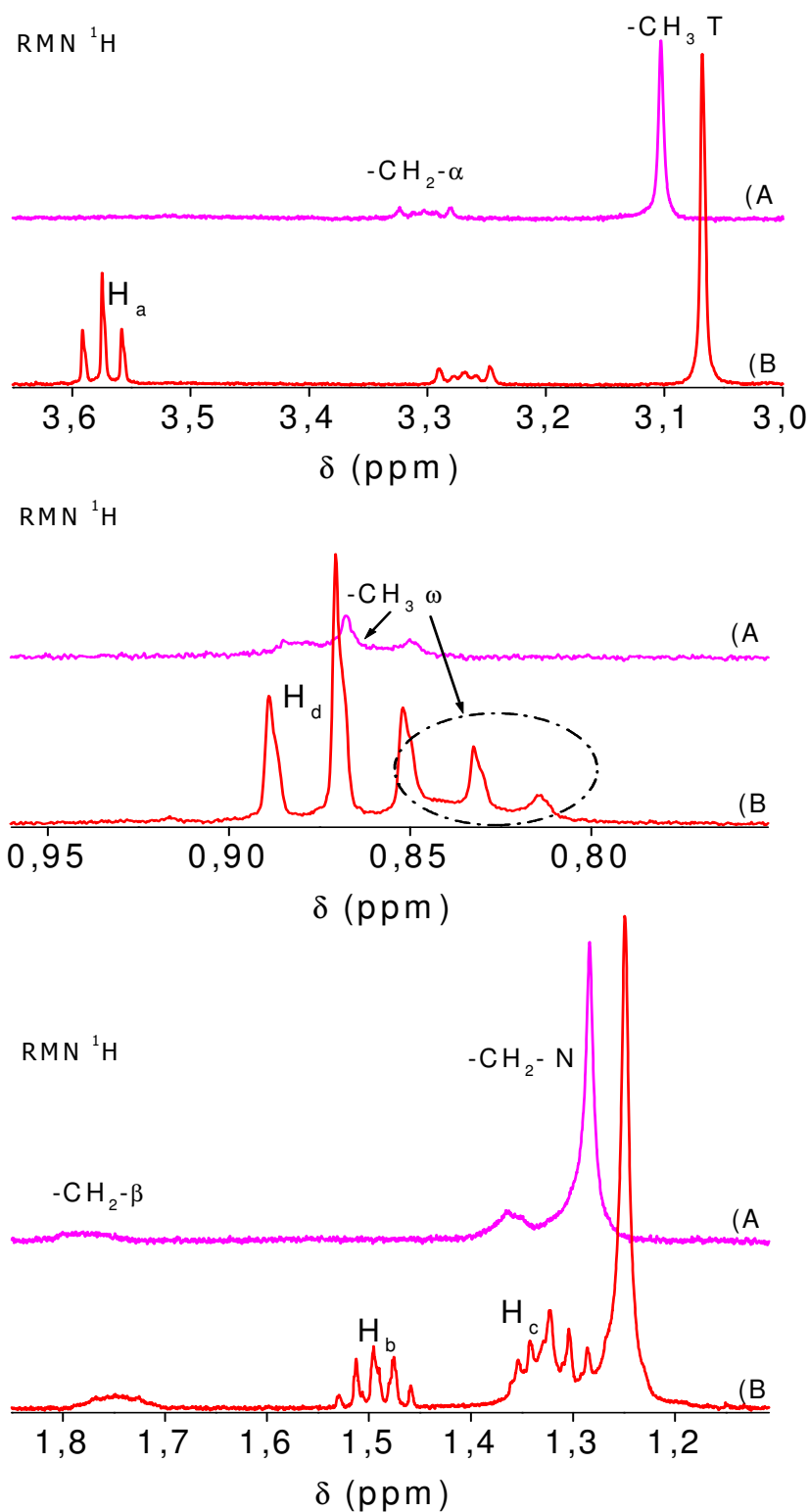


Figure IV. 2 : Comparaison entre : (A) Le spectre RMN ^1H du CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O et (B) Le spectre RMN ^1H du CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en BuOH dans D_2O à 303 K

On remarque sur la Figure IV. 2 que la présence du BuOH dans le système avant la CMC peut avoir des effets importants sur les résonances des protons du CTAB. Nous avons constaté une différence entre les déplacements chimiques (δ_{CTAB} et $\delta_{\text{CTAB/BuOH}}$), pour les protons de la tête polaire, égale à 0,030 ppm (15 fois l'erreur absolue) soit $\delta_{\text{rel T}} = 1,09 \%$. Cette différence entre les déplacements chimiques est observée pour les protons de la tête polaire et pour les protons de la chaîne alkyle également, où $\delta_{\text{rel } \omega} = 4,04 \%$ (standard de comparaison est la solution A).

La différence entre les déplacements chimiques relatifs au standard de comparaison (A), entre les deux parties de la micelle peut être attribué à la charge positive localisée sur la tête polaire.

Le déplacement chimique noté a été observé dans le sens du blindage des protons du tensioactif. La présence du BuOH dans la solution aqueuse diminue la constante diélectrique du système ^[25] ce qui provoque la diminution du moment dipolaire des différentes molécules polaires et de la polarité des liaisons (C-C), (N-C), (H-C) ou (H-O)^[26] (plus de détails sur la relation entre la permittivité et le moment dipolaire dans le chapitre I).

En plus de cela, la diminution de la constante diélectrique du système peut avoir un effet sur les moments dipolaires des différents dipôles de la tête polaire. Cela peut provoquer une baisse de la charge effective de la tête ammonium^[16,27] (des interactions entre la tête polaire et la fonction hydroxyle peuvent aussi avoir lieu). Cette diminution peut avoir à son tour, une influence sur la population électronique autour des protons des groupements (-CH₂- α et -CH₃ T), les protons de ces groupements étant beaucoup plus entourés d'électrons (déplacement chimique vers les champs forts). L'effet de butanol a été, également, constaté sur la résonance des protons de la chaîne alkyle par le déplacement chimique des résonances des différents groupements dans le sens des champs forts (Figure IV. 2). Les effets du BuOH sur les résonances des protons du CTAB (avant la CMC) sont plus importants par rapport à ceux du NaBr et du PhOH (chapitre III).

IV.1.2 Effet du BuOH et PhOH sur l'état monomère du CTAB

Nous avons poursuivi l'analyse du système D₂O/CTAB/BuOH avant la CMC en y ajoutant du PhOH (1 mmol.kg⁻¹). Après traitement des spectres obtenus pour ce système, nous avons présenté sur la Figure IV. 3, les deux spectres des groupements méthyles qui représentent les parties hydrophile et hydrophobe du tensioactif CTAB.

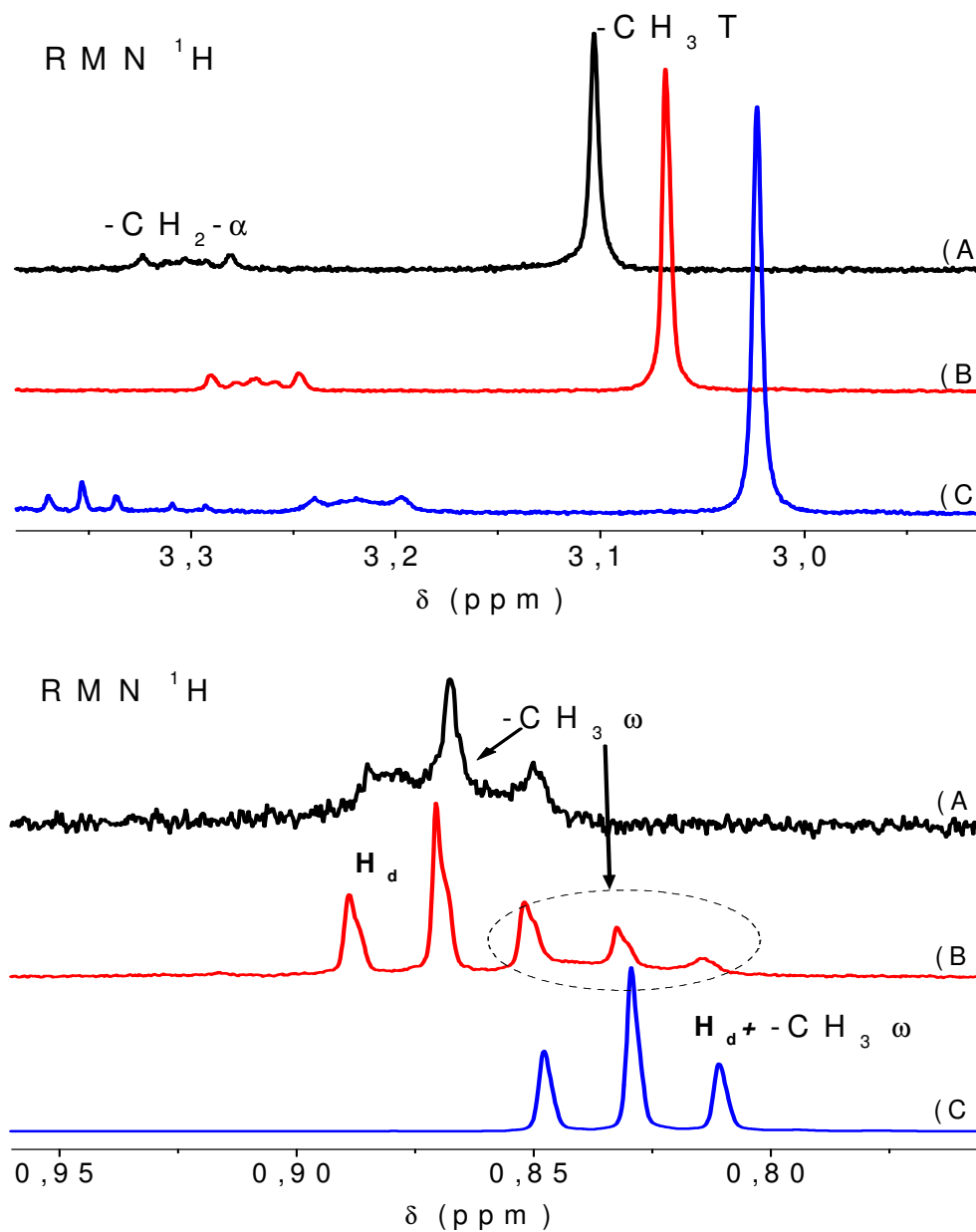


Figure IV. 3 : Spectres RMN ^1H du ($-\text{CH}_2-\alpha$, $-\text{CH}_3 \text{ T}$ et $-\text{CH}_3 \omega$) des solutions: (A) CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O , (B) CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en BuOH dans D_2O et (C) CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en BuOH et 1 mmol.kg^{-1} en PhOH dans D_2O à 303 K

Nous remarquons sur la Figure IV. 3 que le PhOH peut avoir des effets considérables sur les résonances des protons de la tête polaire. Nous avons noté un déplacement chimique des résonances ($-\text{CH}_2-\alpha$, $-\text{CH}_3 \text{ T}$) vers les champs forts égal à $0,08 \text{ ppm}$ ($\delta_{\text{rel T}} = 2,51 \%$) par rapport au même standard de comparaison (solution A). Ce déplacement chimique témoigne des propriétés de

blindage du PhOH (chapitre III), auxquels s'ajoute l'effet du changement de la constante diélectrique du système noté précédemment.

En revanche, sur la même figure, nous avons remarqué un déplacement chimique vers les champs forts pour la résonance du groupement terminal de la chaîne alkyle du BuOH (H_d). Ce déplacement chimique est identique à celui des protons du groupement $-CH_3 \omega$ (dans le même mélange, les deux résonances sont confondues).

On peut conclure que le Phénol peut blinder les protons de la chaîne alkyle du BuOH, donc nous pouvons noter une interaction probable entre le PhOH et les différents groupements du BuOH. En revanche, nous n'avons pas noté d'interactions entre le PhOH et le groupement $-CH_3 \omega$ de la partie hydrophobe du CTAB (avant la CMC).

IV.1.3 Effet du BuOH à l'état micellaire du CTAB

Nous allons voir, dans cette partie, l'effet de BuOH à $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$, sur le système $D_2O/CTAB$ à l'état micellaire. Nous avons préparé différentes solutions pour pouvoir analyser les différents changements sur les résonances des groupements du tensioactif. Après avoir préparé une solution de CTAB ($1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$) dans le D_2O , nous avons ajouté du BuOH à une molalité égale à $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$. Nous avons présenté l'ensemble des résultats sur la Figure IV. 4 ci-dessous.

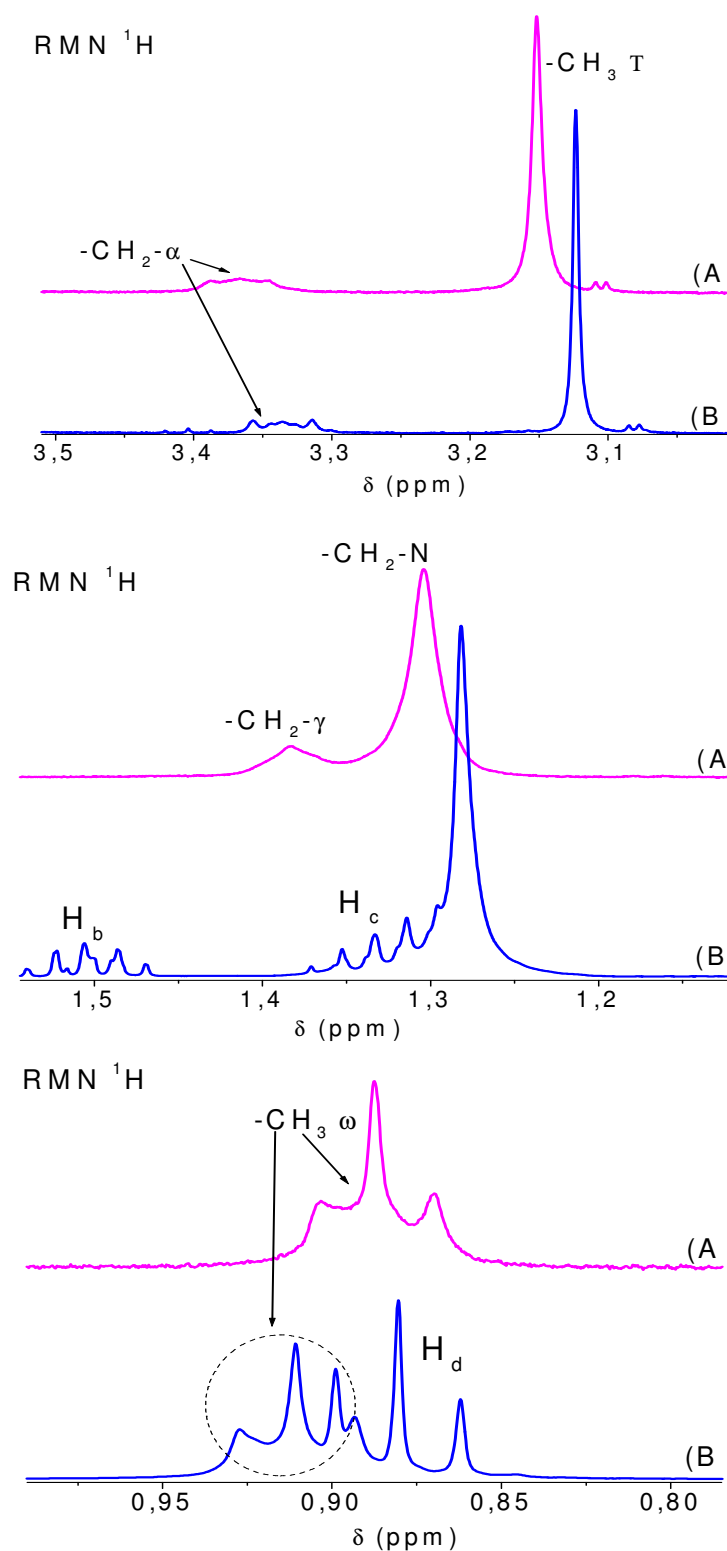


Figure IV. 4 : Spectres RMN ^1H du ($-\text{CH}_2-\alpha$, $-\text{CH}_3 \text{ T}$, $-\text{CH}_2-\text{N}$ et $-\text{CH}_3 \omega$) des solutions : (A) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O et (B) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en BuOH dans D_2O à 303 K

Nous avons constaté sur la Figure IV. 4 un déplacement chimique des résonances des protons de la tête polaire vers les champs forts. La différence entre les déplacements chimiques relatifs aux TMS (δ_{CTAB} et $\delta_{\text{CTAB/BuOH}}$) est égal à 0,029 ppm ($\delta_{\text{rel T}} = 0,89 \%$), avec la solution (A) comme standard de comparaison (présentée sur la même figure). Ces valeurs sont différentes dans le cas des résonances des groupements $-\text{CH}_2\text{-N}$ ($\Delta\delta_{\text{obs}} = 0,022$ ppm) soit $\delta_{\text{rel N}} = 1,69 \%$. Nous avons noté que tous les déplacements chimiques se font dans le même sens (vers les champs forts).

L'affinité du groupement hydroxyle du BuOH pour la charge positive de la tête polaire le contraint à s'orienter vers le groupement $-\text{CH}_3$ T et la queue hydrocarbonée se trouve alors dans la partie hydrophobe de la micelle^[1]. Les molécules d'alcool remplacent une partie des molécules de D_2O dans la couronne micellaire^[28], elles se solubilisent en tant que co-tensioactifs et elles forment avec les monomères du CTAB une micelle mixte^[29].

Plusieurs effets peuvent être la conséquence de déplacements chimiques des différentes résonances :

- Quelques molécules de BuOH, solubilisées à l'intérieur du cœur hydrophobe de la micelle blindent les protons des groupements $-\text{CH}_2\text{-N}$ et $-\text{CH}_2\text{-}\gamma$. C'est une partie des deux effets qui provoque le déplacement des résonances de ces protons vers les champs forts ($\delta_{\text{rel N}} = 1,69 \%$ est plus élevé par rapport à $\delta_{\text{rel T}} = 0,89 \%$) (Figure IV. 4).
- La deuxième contribution est constituée par l'effet de la diminution de la constante diélectrique du système sur le moment dipolaire des différents couples (C-H) de la tête polaire (chapitre I).
- La solubilisation des molécules d'alcool dans les micelles de CTAB provoque l'écartement des chaînes alkyles du tensioactif. Cet éloignement entre les chaînes alkyles du tensioactif crée un espace qui donne à son tour une libre rotation des groupements $-\text{CH}_3$ ω ($\delta_{\text{rel T}} = -2,71 \%$). Ce comportement a une influence directe sur la résonance du groupement méthyle de la chaîne alkyle du CTAB (déplacement vers les champs faibles).

On peut conclure (Dans cette partie d'étude du système $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{BuOH}$) que la solubilisation des alcools dans un système micellaire peut provoquer : la baisse de la charge effective de la tête polaire du tensioactif, cela augmente le blindage des protons de la couronne micellaire. La grande quantité de BuOH solubilisée dans la micelle provoque le blindage des protons qui sont en contact direct avec le BuOH. Enfin, la solubilisation du BuOH dans les micelles donne la possibilité d'un libre mouvement des groupements $-\text{CH}_3$ ω . On peut ajouter à l'effet de déblindage des protons des

groupements $-CH_3$ ω un autre effet (déblindant), dû à l'augmentation du nombre de micelles dans le mélange (diminution de la CMC en fonction de la concentration en BuOH).

IV.1.4 Caractérisation du système $D_2O/CTAB/BuOH/PhOH$

Les systèmes ternaires, tels que Eau/Tensioactif/Alcool ou Eau/Tensioactif/Aromatique, ont été largement étudiés. En revanche, des travaux sur des systèmes quaternaires, comme celui que nous avons choisi d'étudier sont quasiment inexistantes.

Nous avons retenu les systèmes de type $D_2O/CTAB/BuOH/PhOH$ étudiés à une température et molalité en CTAB fixes.

Le système étudié est le CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$, BuOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et PhOH à des molalités variables ($1, 5$ et 10 mmol.kg^{-1}), le solvant est le D_2O . Nous avons évité d'augmenter la molalité en PhOH au dessus 15 mmol.kg^{-1} pour éviter l'éclatement de la micelle.

La présence de PhOH dans le mélange $D_2O/CTAB/BuOH$ augmente la vitesse de solubilisation du CTAB dans le mélange à la température ambiante. Nous avons remarqué ceci au cours de la préparation de l'échantillons contenant : CTAB à $1,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$, BuOH à $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et PhOH à 1 mmol.kg^{-1} dans D_2O qui devient limpide après quelques minutes. La durée prise pour la transformation du mélange diminue avec l'augmentation de la quantité de PhOH ajoutée (quelques secondes dans le cas du 10 mmol.kg^{-1} en PhOH).

Les spectres globaux sont traités et présentés sur la Figure IV. 5.

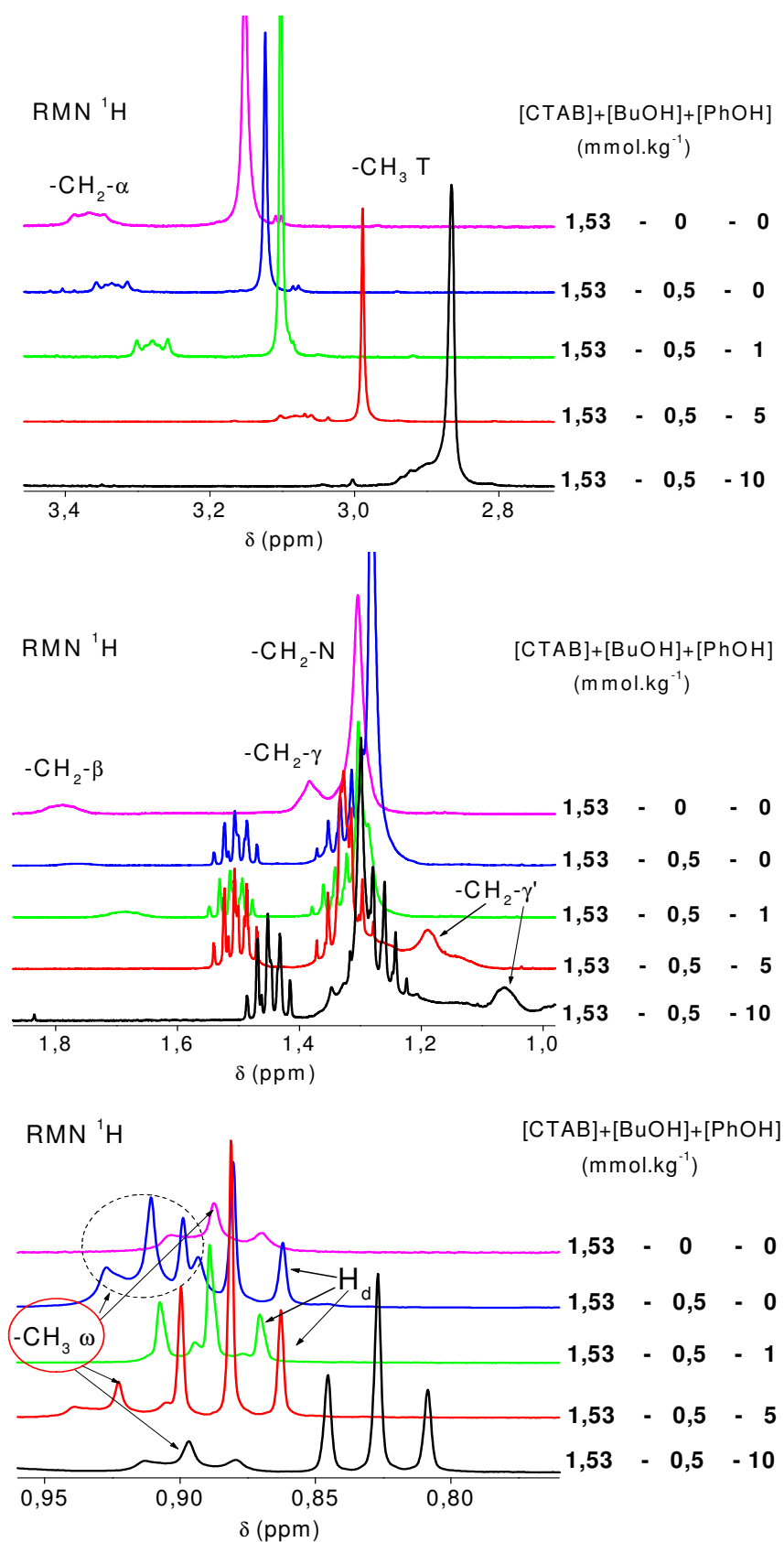


Figure IV. 5 : Spectres RMN ^1H des solutions CTAB 1,53 mmol.kg⁻¹, BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹ et différentes molarités en PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹) dans D₂O à 303 K

Sur la Figure IV. 5, nous avons constaté différents changements pour les résonances des protons des groupements du tensioactif en fonction des molalités en PhOH pour des molalités fixes en CTAB et BuOH. Nous avons remarqué en premier lieu, l'important déplacement chimique des résonances des protons ($-\text{CH}_2-\alpha$ et $-\text{CH}_3 \text{ T}$) vers les champs forts pour 10 mmol.kg^{-1} en PhOH. La deuxième remarque est l'apparition des résonances $-\text{CH}_2-\gamma'$ et leur élargissement à 10 mmol.kg^{-1} en PhOH. Ce phénomène a été observé uniquement dans le cas du CTAB 1,53 mmol.kg^{-1} plus 15 mmol.kg^{-1} en PhOH seul (chapitre III). Les résonances des groupements $-\text{CH}_3 \omega$ se déplacent légèrement vers les champs faibles, pour la molalité en PhOH égale à 5 mmol.kg^{-1} . En augmentant la molalité de ce dernier, les résonances des groupements $-\text{CH}_3 \omega$ se déplacent dans le sens inverse (blindage).

On peut conclure, d'après nos résultats, que l'ajout de 0,5 mmol.kg^{-1} permet au BuOH d'occuper la couronne micellaire et les 2 ou 3 carbones voisins dans le cœur hydrophobe de la micelle. Cette occupation du manteau polaire par le BuOH, peut offrir la possibilité au PhOH de pénétrer d'avantage à l'intérieur de la micelle. A de faibles molalités en PhOH (1 mmol.kg^{-1}), il existe une compétition dans la partie polaire de la micelle, avec 0,5 mmol.kg^{-1} en BuOH. Dans ce cas, nous avons noté un très léger déplacement chimique des résonances des groupements $-\text{CH}_2-\alpha$ et $-\text{CH}_3 \text{ T}$. Dans les mêmes conditions, nous avons aussi l'assimilation des deux résonances qui correspondent aux groupements $-\text{CH}_3 \omega$ et H_d , qui ont le même déplacement chimique que le groupement $-\text{CH}_3 \omega$ à 1,53 mmol.kg^{-1} en CTAB dans le D_2O .

IV.1.5 Analyse de l'environnement de PhOH

Pour plus de précision et de certitude, nous avons choisi d'étudier l'environnement du PhOH dans les mêmes mélanges analysés ci-dessus. Pour commencer, nous avons analysé l'effet de la molalité en PhOH dans l'eau deutérée pure. Pour cela nous avons réalisé quatre solutions à différentes molalités en PhOH ((A) 1, (B) 5, (C) 10 et (D) 15 mmol.kg⁻¹). Les spectres obtenus à 303 K, ont été traités et présentés sur la Figure IV. 6.

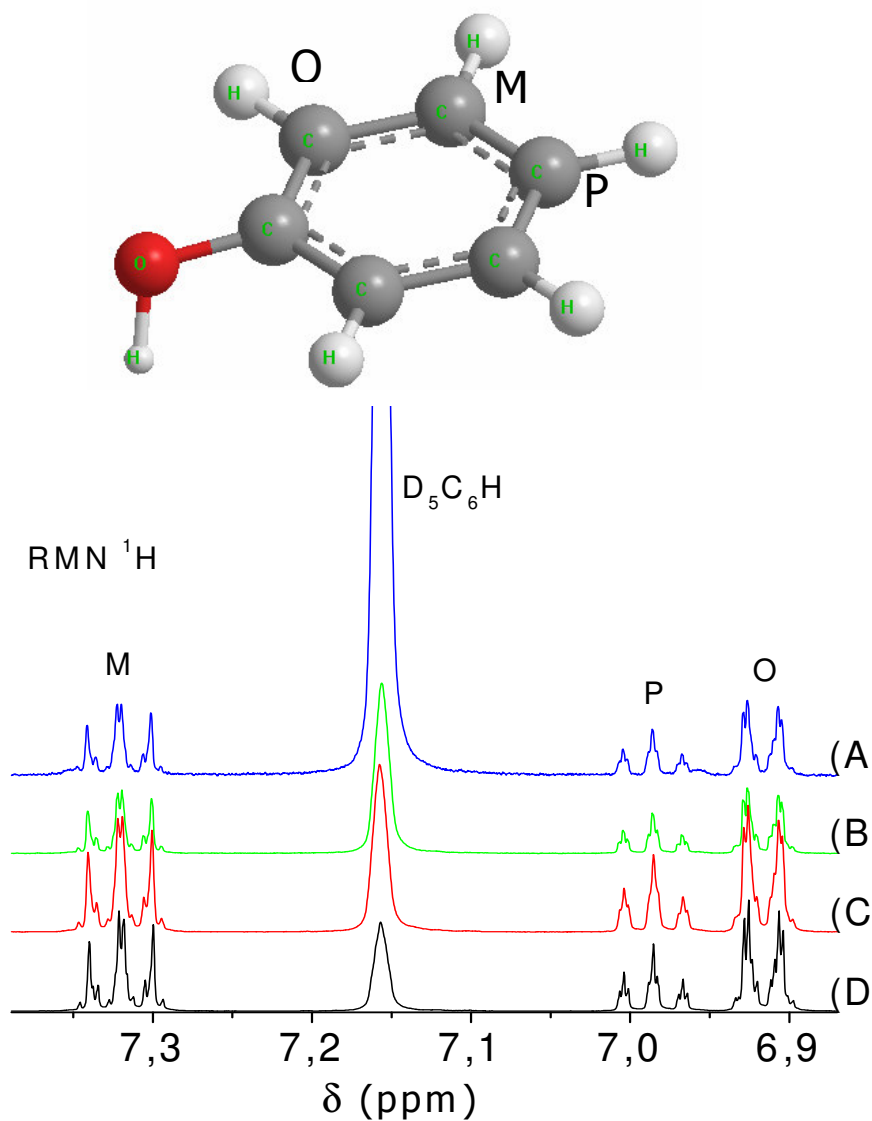


Figure IV. 6 : Spectres RMN ¹H des différentes molalités en PhOH dans D₂O à 303 K. (O) Ortho, (M) Méta, (P) Para. ((A) 1, (B) 5, (C) 10 et (D) 15 mmol.kg⁻¹) en PhOH

Nous avons remarqué sur la Figure IV. 6 que dans ce domaine de molalités en PhOH, le déplacement chimique des résonances des différents groupements ne change quasiment pas. Nous avons donc conclu que le changement de molalité en PhOH dans D₂O ne peut pas avoir beaucoup d'influence sur les résonances des différents protons des groupements Ortho, Méta et Para de la molécule de PhOH. Cette constance des déplacements chimiques des résonances des protons du PhOH revient à sa bonne solubilisation dans l'eau^[30] dans cet intervalle de molalité (nous avons une seule phase dans le mélange).

Après avoir vu l'effet de changement de molalité en PhOH sur son environnement dans le D₂O, nous avons analysé l'influence de la présence du CTAB à l'état micellaire (1,53 mmol.kg⁻¹) sur l'environnement des protons du PhOH. Cela a été réalisé en absence ou en présence de BuOH (0,5 mmol.kg⁻¹).

Nous avons réalisé plusieurs échantillons, (b) BuOH (0,5 mmol.kg⁻¹) et PhOH 1 mmol.kg⁻¹ dans D₂O. Le PhOH a été solubilisé à différentes molalités ((d) 1, (e) 5, (f) 10 mmol.kg⁻¹), dans un système micellaire (CTAB 1,53 mmol.kg⁻¹) en présence de BuOH à 0,5 mmol.kg⁻¹. Nous avons considéré deux standards de comparaison : (a) Phénol dans D₂O et (c) PhOH à 1 mmol.kg⁻¹ et 1,53 mmol.kg⁻¹ en CTAB dans D₂O.

Les spectres RMN ¹H pour ces échantillons ont été obtenus à 303 K et analysés séparément. Les différents résultats sont présentés sur la figure suivante.

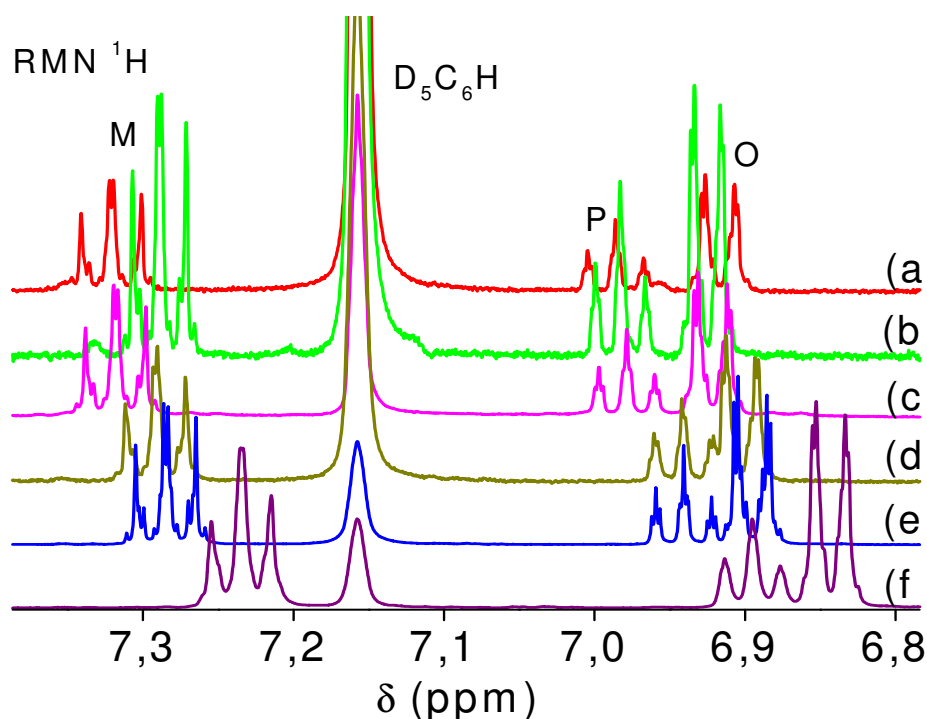


Figure IV. 7 : Spectres RMN ^1H des différentes molalités en PhOH dans différents mélanges à 303 K. (**O**) Ortho, (**M**) Méta, (**P**) Para. (a) PhOH 1 mmol.kg^{-1} , (b) PhOH 1 mmol.kg^{-1} et BuOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$, (c) PhOH à 1 mmol.kg^{-1} et $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en CTAB, (d) PhOH 1 mmol.kg^{-1} plus BuOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en CTAB, (e) PhOH 5 mmol.kg^{-1} plus BuOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en CTAB et (f) PhOH 10 mmol.kg^{-1} plus BuOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en CTAB, tous est préparé dans D_2O

On constate, sur la Figure IV. 7 que les résonances des protons du PhOH changent en fonction de la composition des différentes solutions. Pour le mélange (b), le BuOH peut avoir un léger effet sur l'environnement des protons Ortho et Para, en revanche, nous avons remarqué un effet plus important sur la résonance des protons Méta.

L'interaction entre le PhOH et le BuOH, dans ce cas, est possible, car la charge négative partielle (δ^-) portée par l'Oxygène du BuOH peut avoir une affinité avec la charge partielle positive (δ^+) positionnée en Méta (propriétés particulières du PhOH, Chapitres III). L'oxygène du BuOH peut réduire la charge positive de la position Méta, on a donc une augmentation de la densité du nuage électronique autour des protons Méta. Cela est noté par un déplacement chimique des résonances des protons de ces derniers vers les faibles valeurs de δ .

La solubilisation du PhOH dans un système micellaire en absence de BuOH (mélange (c)) peut avoir des effets très faibles sur le déplacement chimique des protons du PhOH par rapport à celui du

PhOH dans D₂O (a). La différence entre les déplacements chimiques observés des protons du PhOH des deux mélanges (a et c) est égale à 0,002 ppm, cette valeur correspond à l'erreur expérimentale déterminée dans le Chapitre III. Nous avons remarqué dans le Chapitre III, que le PhOH se localise, en grande partie, à côté de la couronne micellaire et plus précisément à côté des groupements -CH₂- α , -CH₂- β et -CH₂- γ . Pour cela, nous pouvons dire que cette localisation à côté de la partie polaire relativement hydratée de la micelle peut expliquer le faible changement en déplacement chimique des protons du PhOH.

En revanche, nous avons constaté, à 1 mmol.kg⁻¹ en PhOH et en présence du BuOH (mélange (d)), un déplacement chimique plus élevé en comparaison avec celui noté pour le mélange (c). Cela s'explique par le changement d'environnement des protons du PhOH.

Nous avons remarqué par la suite que les déplacements chimiques des résonances des protons du PhOH sont déplacés vers les champs forts en fonction de sa molalité (mélanges (e) et (f)). Selon Hansen et al.^[31], le déplacement chimique des résonances des protons des molécules aromatiques vers les champs forts, correspond au passage de ces dernières du milieu aqueux au milieu organique. Cela confirme les résultats obtenus vis à vis du sens de déplacement des résonances (Figure IV. 7).

L'ajout de BuOH, dans le système micellaire D₂O/CTAB/PhOH, augmente la « solubilisation » du PhOH à l'intérieur de la micelle.

IV.1.6 Analyse des résonances des protons du HDO

La résonance HDO est le signal résiduel des ¹H dans l'eau deutérée. Nous avons analysé le changement du déplacement chimique des résonances des protons de HDO. Dans la littérature^[1,3,26,32,33], le solvant peut être influencé par deux facteurs : les changements de molalités en soluté et la nature du mélange, soit, CTAB, PhOH ou BuOH. Wang et al.^[26] ont étudié différents mélanges d'alcools avec le D₂O et leurs influences sur leurs propriétés diélectriques. Luechinger et al.^[34] ont remarqué des changements sur les résonances des protons du HDO en fonction des différents mélanges. Selon Reekmans et al.^[9], la solubilisation des alcools à courte chaîne alkyle dans l'eau peut avoir de l'influence sur la constante diélectrique, donc sur les propriétés de solvant.

Nous avons solubilisé différentes quantités de PhOH ((A) 1, (B) 5, (C) 10 et (D) 15 mmol.kg⁻¹) dans D₂O. Des spectres RMN ont été obtenus à 303 K pour ces échantillons et traités séparément. Les résultats finaux obtenus ont été présentés sur la figure ci-dessous.

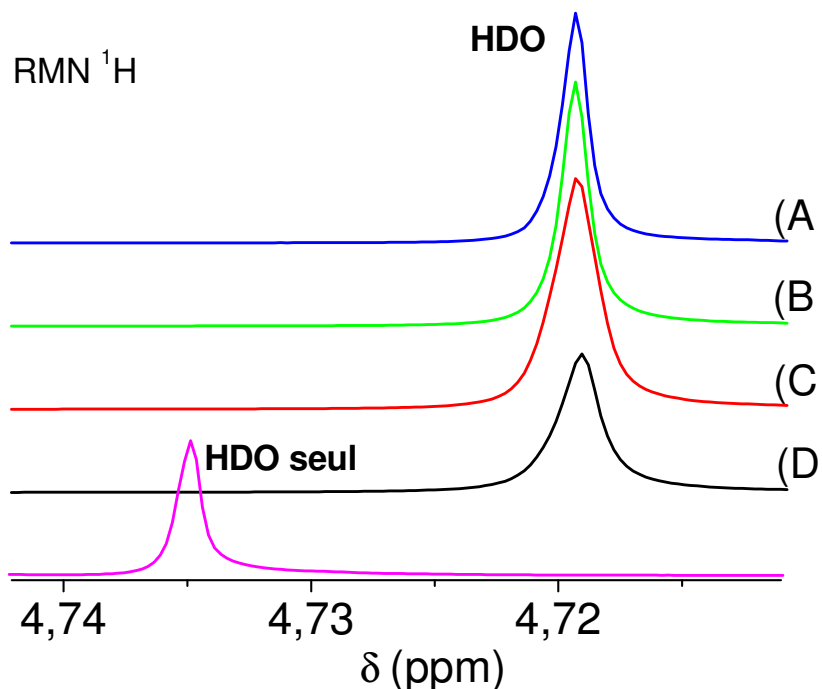


Figure IV. 8 : Spectres RMN ¹H du HDO des différents mélanges D₂O/PhOH à 303 K et différentes quantités en PhOH ((A) 1, (B) 5, (C) 10 et (D) 15 mmol.kg⁻¹) dans D₂O

Sur la Figure IV. 8 nous avons présenté les différentes résonances des protons de HDO pour les mélanges de PhOH avec D₂O. L'effet du PhOH sur la résonance des protons de HDO seul a été constaté par le déplacement chimique des résonances de HDO vers les champs forts. La différence entre les déplacements chimiques observés de δ_{HDO} et $\delta_{\text{HDO/PhOH}}$ est égale à 0,016 ppm. Le PhOH est un alcool, il peut provoquer un faible changement de la constante diélectrique dans le système, l'effet est moins important en comparaison avec l'effet des alcools aliphatiques à courte chaîne alkyle. En revanche, nous avons remarqué que le changement de molalité en PhOH (de 1 à 15 mmol.kg⁻¹) n'a pas d'influence sur la résonance des protons du HDO.

Nous avons analysé par la suite l'effet du tensioactif (CTAB après la CMC) sur les résonances du proton de HDO. Le CTAB a été solubilisé dans le D₂O à deux molalités supérieures à la CMC ((A)

1,53 mmol.kg⁻¹ et (B) 1,94 mmol.kg⁻¹) à 303 K. Les spectres obtenus, pour ces échantillons, ont été traités et comparés aux résonances du HDO seul. L'ensemble de ces résultats est présenté sur la figure ci-dessous.

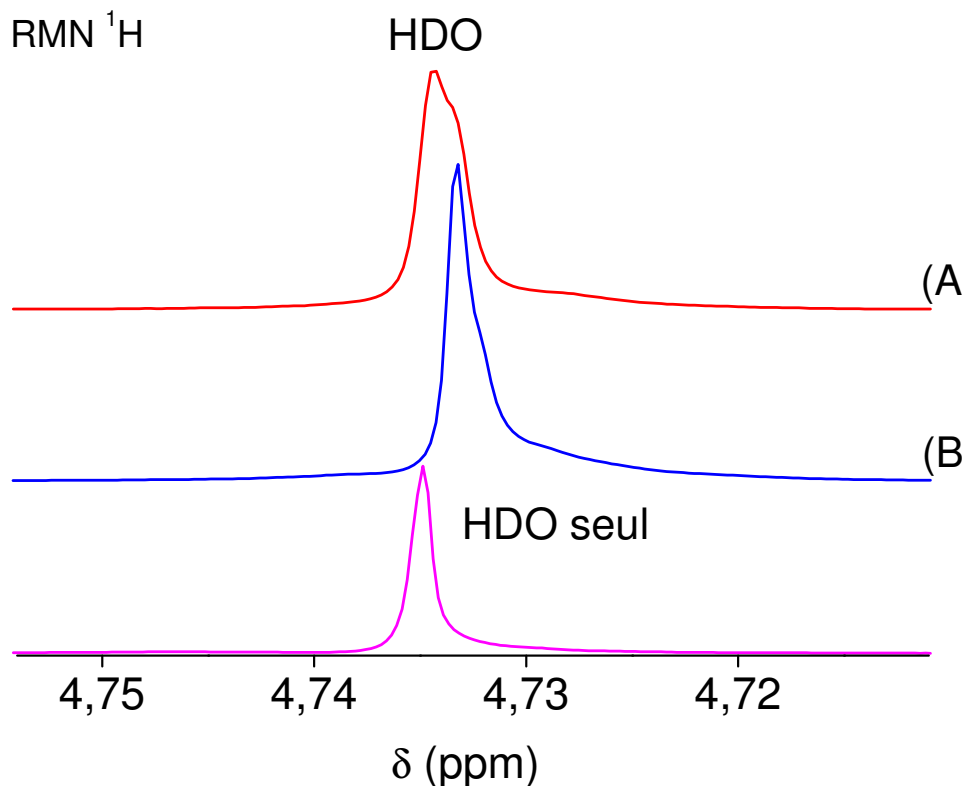


Figure IV. 9 : Spectres RMN ¹H du HDO des différents mélanges D₂O/CTAB à 303 K.
((A) 1,53 mmol.kg⁻¹ et (B) 1,94 mmol.kg⁻¹) dans D₂O.

Sur la Figure IV. 9, nous avons remarqué que le CTAB ne peut pas avoir une influence considérable sur le déplacement chimique des protons de HDO. On a noté une faible différence entre les déplacements chimiques observés de HDO de l'eau deutérée pure et de HDO de D₂O en présence de 1,53 mmol.kg⁻¹ de CTAB égale à 0,001 ppm, cette valeur de déplacement chimique est considérée dans la marge d'erreur expérimentale. L'effet du changement de molalité en CTAB sur le déplacement chimique des protons de HDO a été aussi étudié. Nous avons constaté que l'effet du changement de molalité en CTAB est quasiment nul (Figure IV. 9). En tenant compte de ces différentes remarques, on peut conclure que les effets de la molalité en CTAB sur le déplacement chimique des protons de HDO peuvent être ignorés.

Nous allons voir maintenant l'effet du BuOH sur les déplacements chimiques des résonances des protons de HDO et par la suite, l'effet de l'ensemble des solutés (après la CMC à 303 K) sur le solvant. Pour cela, nous avons préparé 5 échantillons en présence de $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ de BuOH. Le premier est le (c) BuOH seul, le deuxième (d) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$, le troisième (e) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et 1 mmol.kg^{-1} en PhOH, le quatrième (f) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et 5 mmol.kg^{-1} en PhOH, et enfin, le cinquième (g) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et 10 mmol.kg^{-1} en PhOH. Tous ces mélanges sont préparés dans D_2O . Les spectres de ces échantillons ont été traités, analysés et comparés avec les résultats obtenus précédemment ((a) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O , (b) PhOH dans D_2O et D_2O pure). L'ensemble des spectres est présenté sur la figure ci-dessous.

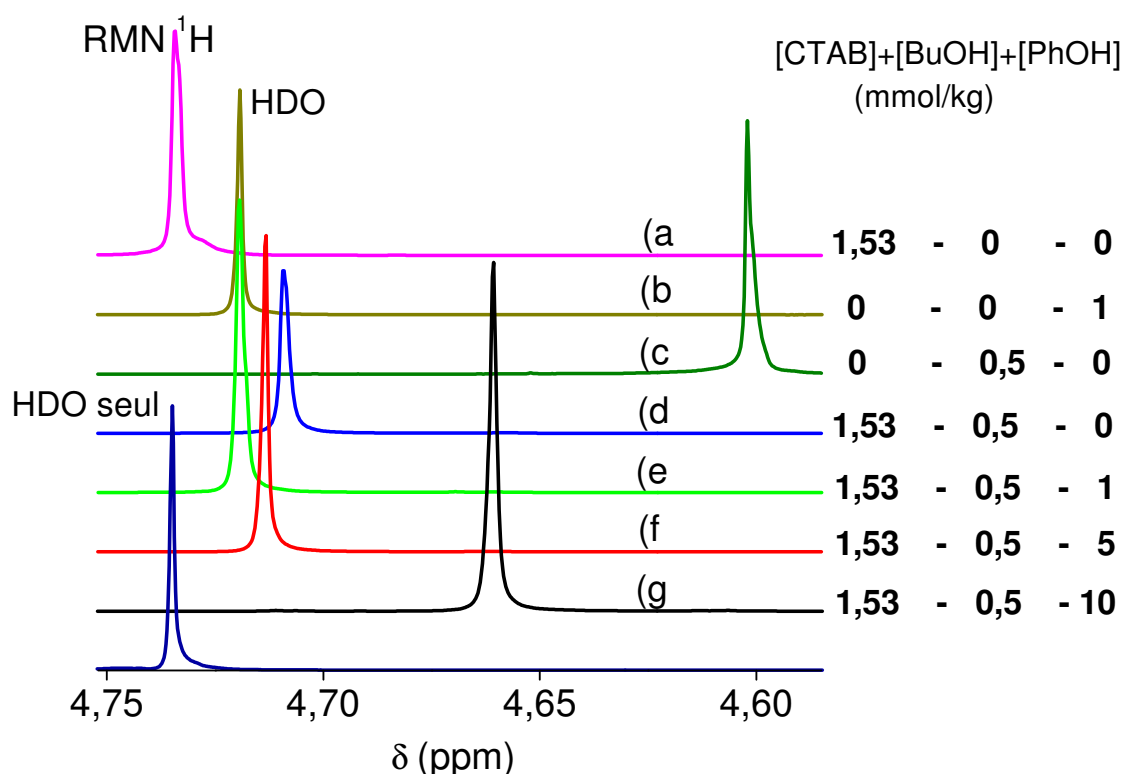


Figure IV. 10 : Spectres RMN^1H du HDO des différents mélanges $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{BuOH}/\text{PhOH}$ à 303 K. (a) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$, (b) PhOH 1 mmol.kg^{-1} , (c) BuOH seul, (d) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$, (e) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et 1 mmol.kg^{-1} en PhOH, (f) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et 5 mmol.kg^{-1} en PhOH, (g) BuOH avec du CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et 10 mmol.kg^{-1} en PhOH. La concentration en BuOH est fixe ($0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$)

Sur la Figure IV. 10, nous avons présenté des spectres RMN ^1H des différents mélanges (a, b, c, d, e, f, et g) à 303 K et les résultats obtenus pour la résonance des protons de HDO sont cohérents avec ceux obtenus et analysés précédemment (les déplacements chimiques observés des résonances des protons du CTAB).

Dans le cas de la solution (d), nous avons remarqué que la présence du CTAB (état micellaire) peut avoir une forte influence sur la résonance des protons de HDO. On a noté une différence entre les déplacements chimiques observés des résonances (δ_{HDO} et $\delta_{\text{HDO/Solution (d)}}$) égale à 0,107 ppm (déplacement des résonances vers les champs faibles). Cette valeur de différence entre les déplacements chimiques représente la répartition des molécules de BuOH entre la micelle et le solvant, cela peut être confirmé par la littérature^[35].

Le spectre RMN obtenu pour la solution (e) (1 mmol.kg^{-1} en PhOH) montre que la résonance des protons de HDO se déplace encore vers les champs faibles par rapport au déplacement chimique noté pour le mélange (d). Cela représente la solubilisation d'une quantité importante de PhOH dans la phase continue, donc des interactions probables entre le PhOH et le BuOH, qui diminuent indirectement l'influence de ce dernier sur les résonances des protons du solvant. L'augmentation de la molalité en PhOH (solution f et g) entraîne la résonance des protons de HDO à se déplacer encore une fois vers les champs forts. Ce déplacement dépend directement de la quantité de PhOH ajoutée (plus on ajoute de PhOH, plus δ diminue). On a constaté que la solubilisation du PhOH dans la micelle augmente en fonction de la quantité du soluté solubilisée dans le système (Figure IV. 5, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux sur la Figure IV. 7).

L'augmentation de la quantité solubilisée de PhOH peut contraindre les molécules de BuOH à quitter la micelle pour le solvant. Par ailleurs, on a noté la diminution du déplacement chimique de la résonance des protons de HDO, due à la présence de BuOH dans le solvant. On peut conclure que les protons de HDO peuvent jouer le rôle d'une « sonde » qui peut suivre les différents mouvements (solubilisation dans la micelle ou l'inverse) des solutés (PhOH et BuOH) dans le système.

IV.2 Caractérisation des systèmes D₂O/CTAB/Heptanol/PhOH

Nous avons étudié, dans la partie précédente, l'effet de la solubilisation des alcools à courte chaîne alkyle (BuOH) sur le comportement des protons du tensioactif CTAB, ainsi que sur le lieu de la solubilisation du PhOH dans la micelle.

La solubilisation des alcools à longue chaîne alkyle a été également étudiée, autant que la solubilisation des alcools à courte chaîne^[1,3,35]. Dans cette partie nous allons analyser l'effet d'un alcool à longue chaîne alkyle (heptanol) sur les déplacements chimiques des différentes résonances des protons des différentes molécules dans plusieurs systèmes.

IV.2.1 Effet de l'Heptan-1ol sur le CTAB à l'état monomère

L'heptanol (HepOH) est un alcool très peu soluble dans l'eau (0,15 g dans 100 g d'eau^[36]). Pour avoir des informations sur le déplacement chimique des différents protons de l'HepOH, nous avons réalisé un spectre RMN de l'HepOH dans le D₂O à 0,1 mmol.kg⁻¹ et nous avons identifié les différents protons de la molécule (Figure IV. 11). Nous avons remarqué que la résonance des protons H_a est la plus déplacée vers les champs faibles. Ce grand déplacement chimique peut être attribué à la présence de l'atome d'Oxygène (élément à électronégativité importante par rapport au Carbone ou à l'Hydrogène).

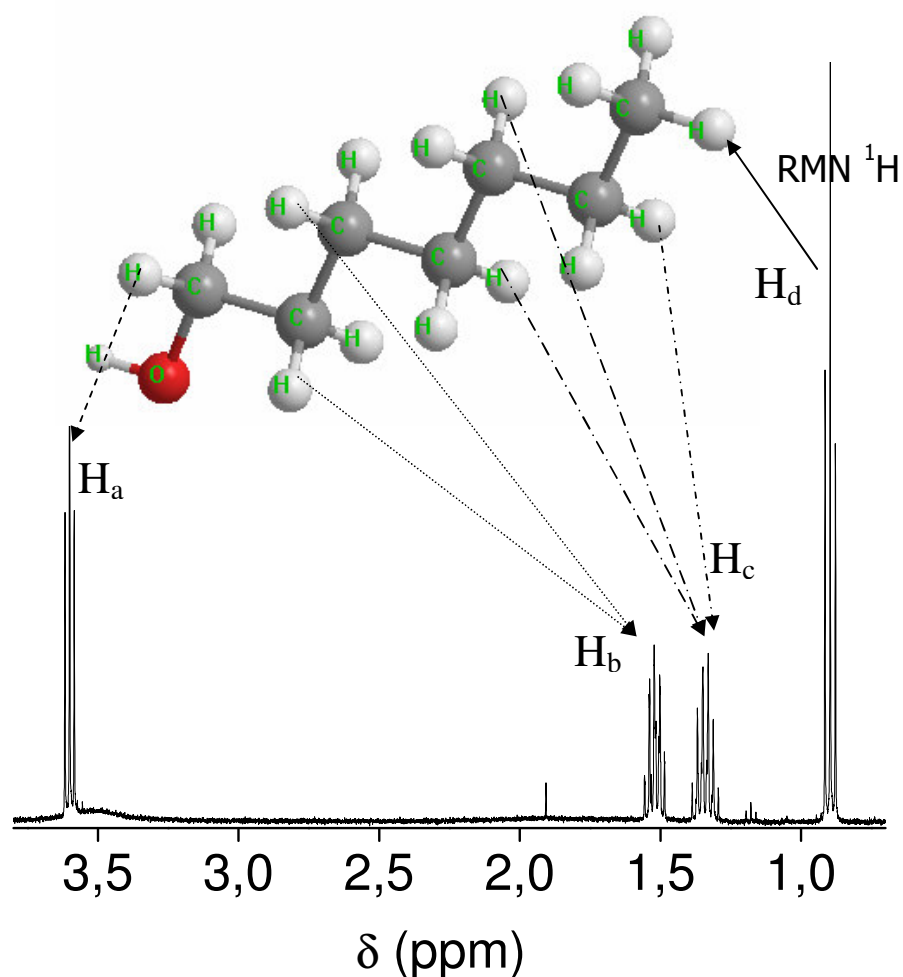


Figure IV. 11 : Spectre RMN ^1H de l'HepOH à $0,1 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O à 303 K

Après avoir obtenu des informations sur les différents déplacements chimiques des protons de l'HepOH, nous allons nous focaliser sur l'étude du système ($\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{HepOH}$) à l'état monomère du tensioactif. Cette étude va nous permettre d'avoir des données sur les comportements et l'environnement des protons du tensioactif dans leur état monomère. Nous avons établi dans un premier temps (chapitre III), que le spectre RMN obtenu d'un système donné à l'état micellaire est la moyenne de deux résonances (état monomère et état micellaire). Pour cela nous avons choisi d'analyser les résultats RMN des systèmes CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O et en présence de $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ d'HepOH à 303 K . Nous avons obtenu un spectre RMN ^1H global, après avoir traité chaque partie séparément nous avons présenté les différents spectres sur la Figure IV. 12.

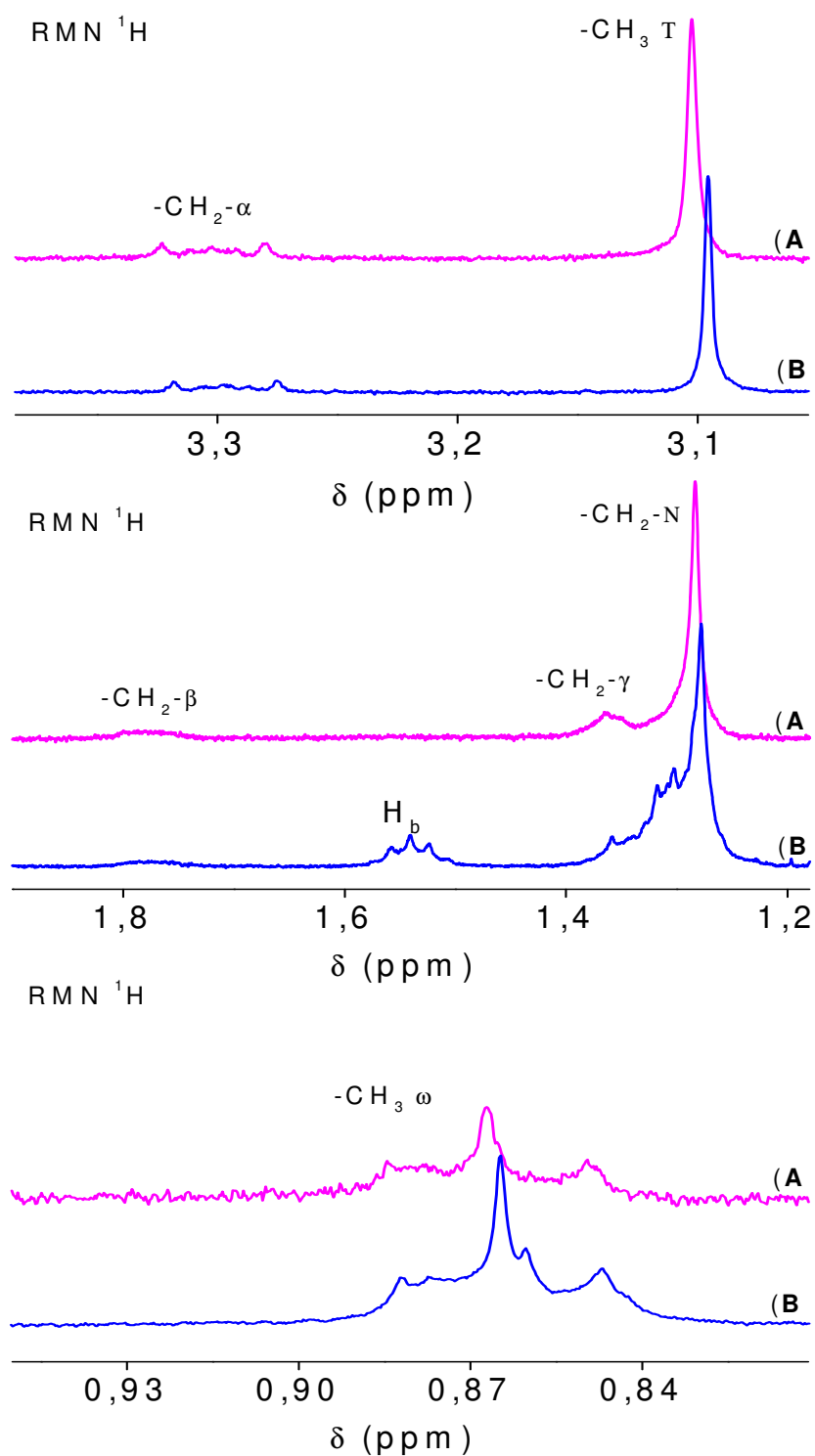


Figure IV. 12 : Spectres RMN ^1H du (A) CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O et (B) CTAB $0,25 \text{ mmol.kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en HepOH dans D_2O à 303 K.

Nous avons remarqué sur la Figure IV. 12, que la solubilisation de l'heptanol dans le système D₂O/CTAB avant la CMC peut avoir des effets faibles et peut être négligeables par rapport aux effets notés du BuOH sur les résonances des protons du CTAB. Cela peut être attribué à l'effet de la constante diélectrique. Nous avons constaté une faible valeur de différence des déplacements chimiques observés, entre δ_{CTAB} et $\delta_{\text{CTAB/HepOH}}$ égale à 0,007 ppm ($\delta_{\text{rel T}} = 0,19 \%$). Cette valeur de différence est égale à 3 fois et demie l'erreur expérimentale calculée dans le chapitre III. Cette valeur de déplacement chimique est notée autant pour les protons de la tête polaire que pour les protons -CH₃ ω ($\delta_{\text{rel } \omega} = 0,23 \%$). Le déplacement chimique noté a été observé dans le sens du blindage des protons du tensioactif. La faible différence entre ($\delta_{\text{rel T}}$ et $\delta_{\text{rel } \omega}$) peut être attribuée à l'effet de la charge positive de la tête polaire.

La présence de l'HepOH dans la solution aqueuse diminue la constante diélectrique du système^[37] qui provoque à son tour la diminution du moment dipolaire des différentes molécules et les liaisons (H-C) ou (H-O) (chapitre I)^[38]. Cet effet a entraîné une très légère diminution des moments dipolaires des couples (C-H) dans le CTAB ou (O-H) de HDO (analysé par la suite). L'augmentation de la densité électronique autour des protons provoque un déplacement chimique des résonances vers les champs forts.

IV.2.2 Effet de l'HepOH sur le CTAB à l'état micellaire

Nous avons préparé, dans cette partie, une solution de CTAB (1,53 mmol.kg⁻¹) dans le D₂O et une seconde en présence de l'hepOH à une molalité égale à 0,5 mmol.kg⁻¹. Les spectres globaux obtenus ont été traités et comparés. Nous avons présenté l'ensemble des résultats des mélanges (A) CTAB 1,53 mmol.kg⁻¹ dans le D₂O et (B) CTAB 1,53 mmol.kg⁻¹, 0,5 mmol.kg⁻¹ en HepOH dans le D₂O (à une température fixe), sur la Figure IV. 13.

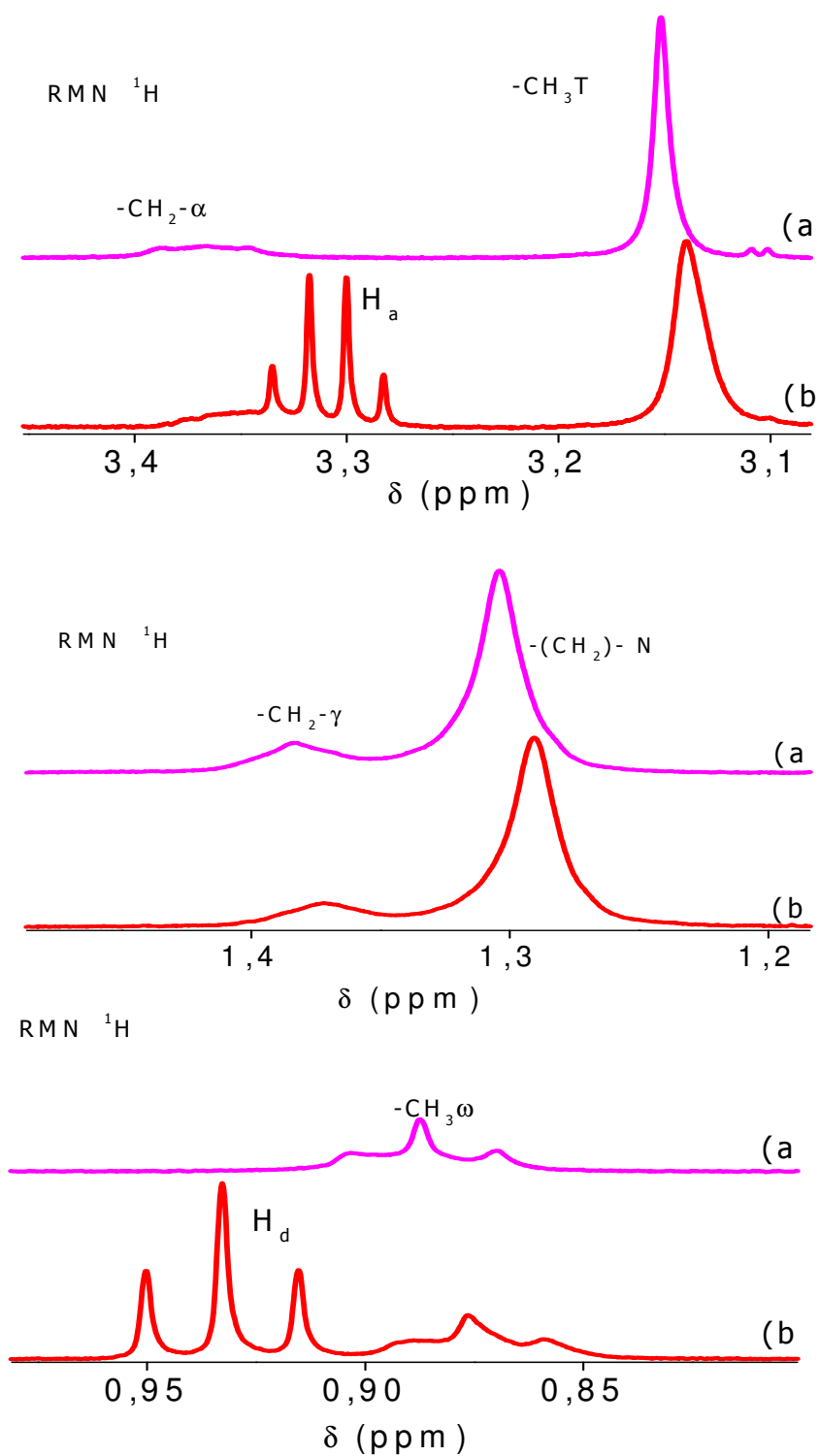


Figure IV. 13 : Spectres RMN ^1H du CTAB à l'état micellaire et de l'HepOH dans D_2O à 303 K (A) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans le D_2O et (B) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en HepOH dans le D_2O

Nous avons remarqué sur la Figure IV. 13 que les résonances des protons du CTAB ont le même sens de leur déplacement chimique (vers les champs forts). Les valeurs des différences des déplacements chimiques observés entre δ_{CTAB} et $\delta_{\text{CTAB/HepOH}}$ est égale à 0,014 ppm ($\delta_{\text{rel T}} = 0,38 \%$ et $\delta_{\text{rel } \omega} = 1,24 \%$, avec solution (a) standard de comparaison). Les valeurs de ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) sont quasiment les mêmes pour tous les groupements du CTAB. Ces valeurs correspondent à 7 fois l'erreur expérimentale absolue. Pour cela nous avons constaté que :

- ☞ L'HepOH peut avoir une tendance à se solubiliser à l'intérieur de la micelle (faible solubilité dans l'eau), cela peut être remarqué à partir des déplacements chimiques de la résonance des protons $-\text{CH}_3$ ω . La résonance de ce dernier se déplace vers les champs faibles dans le cas du BuOH (Figure IV. 4). En revanche, dans le cas de l'HepOH, leur déplacement s'effectue dans le sens inverse (Figure IV. 13).
- ☞ La fonction hydroxyle de l'alcool peut avoir une affinité pour les têtes polaires chargées positivement du CTAB et la chaîne alkyle qui peut avoir une tendance à s'orienter vers l'intérieur de la micelle. Nous pouvons noter que l'HepOH peut jouer le rôle d'un co-tensioactif dans les micelles de CTAB.

La solubilisation des alcools dans le système micellaire $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}$ peut provoquer plusieurs effets. Tout d'abord, une baisse de la charge effective de la couronne micellaire, où nous avons noté un blindage des protons dans cette partie de la micelle. D'autre part, la grande quantité d'HepOH solubilisée dans la micelle peut provoquer un blindage des protons des groupements de la chaîne alkyle. Enfin, la solubilisation de l'heptanol dans le cœur hydrophobe des micelles peut diminuer la possibilité de liberté de mouvement des groupements de la chaîne alkyle ($\delta_{\text{rel } \omega} = 1,24 \%$) et l'élargissement des pics. L'HepOH peut encombrer les protons de la chaîne alkyle, cela peut être ajouté à l'effet blindant de ce type de protons.

Selon Gamboa et al.^[21], la répartition des alcools entre la phase aqueuse et l'intérieur de la micelle est modifiée en fonction de la longueur de leur chaîne alkyle. Cela confirme les résultats obtenus en comparant la solubilisation du BuOH et de l'HepOH.

IV.2.3 Caractérisation du système D₂O/CTAB/HepOH/PhOH

Nous avons choisi dans cette partie d'étudier le système : D₂O/CTAB/HepOH/PhOH, la molalité en CTAB ainsi que la température sont fixes. En revanche, nous allons faire varier la molalité en PhOH.

Le système étudié contient 1,53 mmol.kg⁻¹ de CTAB, 0,5 mmol.kg⁻¹ d'HepOH à des molalités variables en PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹), le mélange est solubilisé dans D₂O. Les différentes remarques notées précédemment, sur la vitesse de la solubilisation des mélanges pour 0,5 mmol.kg⁻¹ en BuOH, ne se sont pas reproduites pour ce système. (au cours de la préparation des échantillons).

Après avoir obtenu les spectres globaux et traités chaque spectre séparément, Nous avons présenté les différents résultats sur la Figure IV. 14.

Sur la Figure IV. 14, (comparaison entre les spectres (b) et (c)), nous avons remarqué un léger déplacement chimique des résonances des protons des groupements -CH₂-α, -CH₂-β, -CH₂-N et -CH₂-γ vers les champs forts pour le mélange (c). Le déplacement chimique noté pour ces groupements est quasiment le même dans le cas du mélange (b) (en tenant compte de l'erreur expérimentale). Cela explique un peu plus la difficulté trouvée par le PhOH à pénétrer à l'intérieur de la micelle. En revanche, nous avons noté un petit déplacement chimique dans la partie de la couronne micellaire pour les groupements -CH₃ T correspondant à l'effet blindant du PhOH qui peut être présent dans la couche de Stern.

La solubilisation de l'heptanol dans la micelle peut gêner la pénétration du PhOH. Par ailleurs, l'augmentation de la molalité en PhOH peut avoir un effet plus important sur les résonances des protons des groupements du CTAB, pour les solutions (d) et (e), par rapport à celui noté pour la solution (c). La résonance des protons H_a (solution (b)) a été déplacée vers les champs faibles, nous ne l'avons pas remarqué dans les autres spectres en présence du PhOH.

Nous pouvons conclure que la présence de l'HepOH à 0,5 mmol.kg⁻¹ dans le système CTAB 1,53 mmol.kg⁻¹ et PhOH 1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹, peut diminuer la solubilisation du PhOH dans la micelle, en comparaison avec le système D₂O/CTAB/BuOH/PhOH.

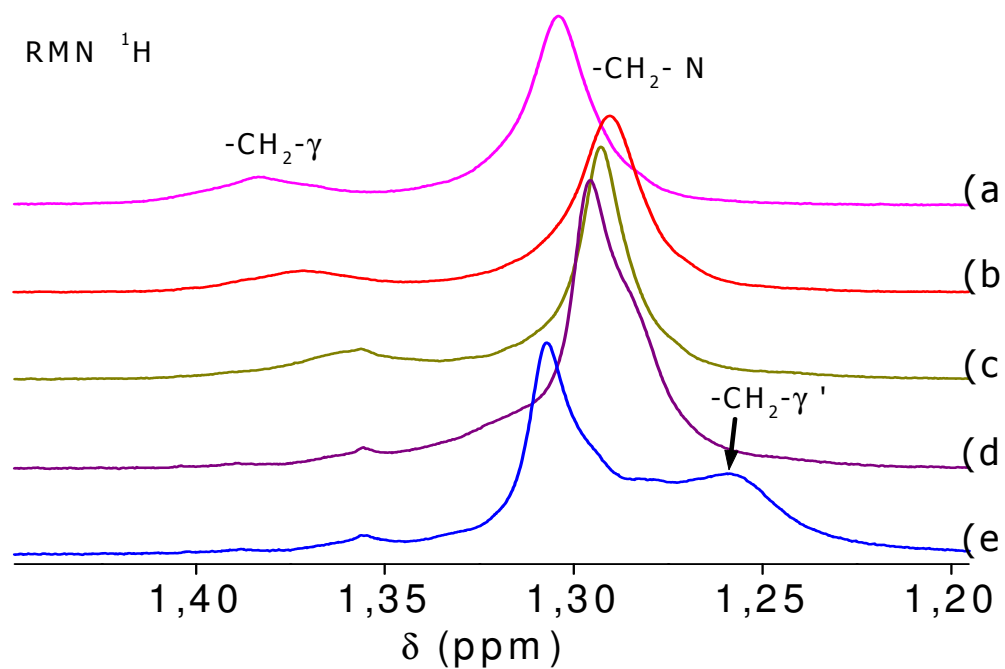
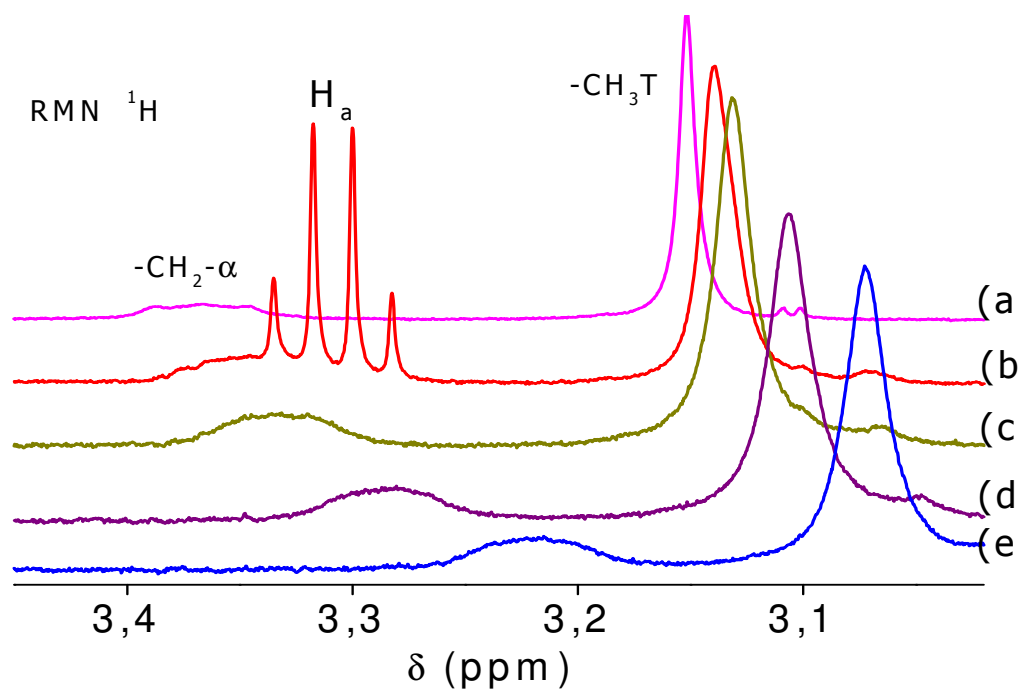


Figure IV. 14 : Spectres RMN ^1H du CTAB des solutions (a) CTAB 1,53 mmol.kg^{-1} , (b) CTAB 1,53 mmol.kg^{-1} , HepOH 0,5 mmol.kg^{-1} et des différentes molalités en PhOH((c) 1, (d) 5 et (e) 10 mmol.kg^{-1}) dans D_2O à 303 K

IV.2.4 Analyse des résonances des protons du PhOH et de HDO

Nous allons poursuivre l'analyse des résultats obtenus pour les différentes solutions du système $D_2O/CTAB/HepOH/PhOH$. Différentes molalités en PhOH ((c) 1, (d) 5 et (e) 10 mmol.kg^{-1}) dans D_2O , CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et HepOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ seront comparés aux résultats obtenus pour les mélanges PhOH dans : (f) HepOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ou (g) D_2O . Cette analyse consiste à déterminer l'environnement du PhOH et l'effet des différents solutés sur le déplacement des résonances des protons de HDO.

Nous avons constaté sur la Figure IV. 15 que les résonances des protons du PhOH sont moins influencées par les changements de molalité des solutés dans le système par rapport aux résultats montrés sur la Figure IV. 7 (effet du BuOH). On a noté un très faible déplacement chimique des résonances des protons du PhOH, cela s'explique par la faible solubilisation du PhOH dans le cœur hydrophobe de la micelle. Ces résultats confirment aussi que le PhOH ne change pas trop son environnement aqueux, ces observations sont cohérentes avec celles obtenues grâce à la Figure IV. 14.

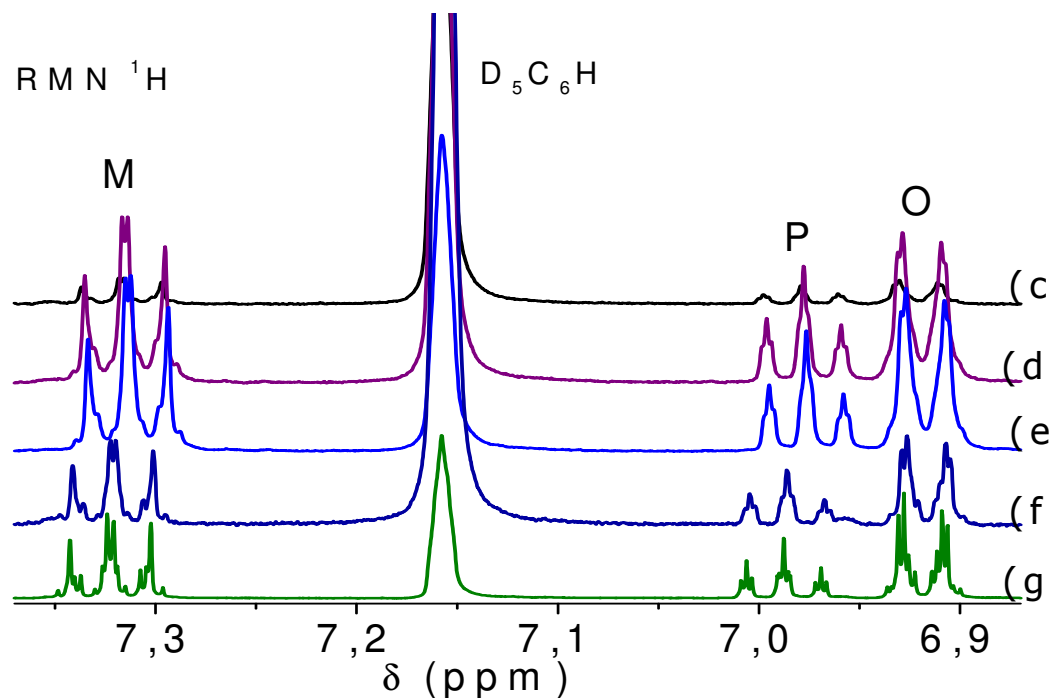


Figure IV. 15 : Spectres RMN^1H des différentes concentrations en PhOH, à $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en HepOH, et à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en CTAB, à 303 K . (O) Ortho, (M) Méta, (P) Para. Différentes molalités en PhOH ((c) 1, (d) 5 et (e) 10 mmol.kg^{-1}) dans D_2O plus CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et HepOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$, (f) HepOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et PhOH 1 mmol.kg^{-1} enfin (g) PhOH 1 mmol.kg^{-1} dans D_2O

L'effet de l'HepOH sur la constante diélectrique du système a été constaté sur la Figure IV. 16. Nous avons remarqué que le proton de HDO a été influencé par la présence de l'HepOH. Une différence des déplacements chimiques observés a été notée entre δ_{HDO} de l'eau deutérée pure et $\delta_{\text{HDO+HepOH}}$ égale à 0,014 ppm. Cette valeur est relativement faible par rapport à celle notée pour l'effet du BuOH ($\Delta\delta = 0,132$ ppm). Pour les autres mélanges (Figure IV. 16 c-e), nous n'avons pas remarqué une influence considérable sur l'environnement des protons du solvant. Les différences entre les déplacements chimiques de HDO sont considérées dans la marge d'erreur expérimentale.

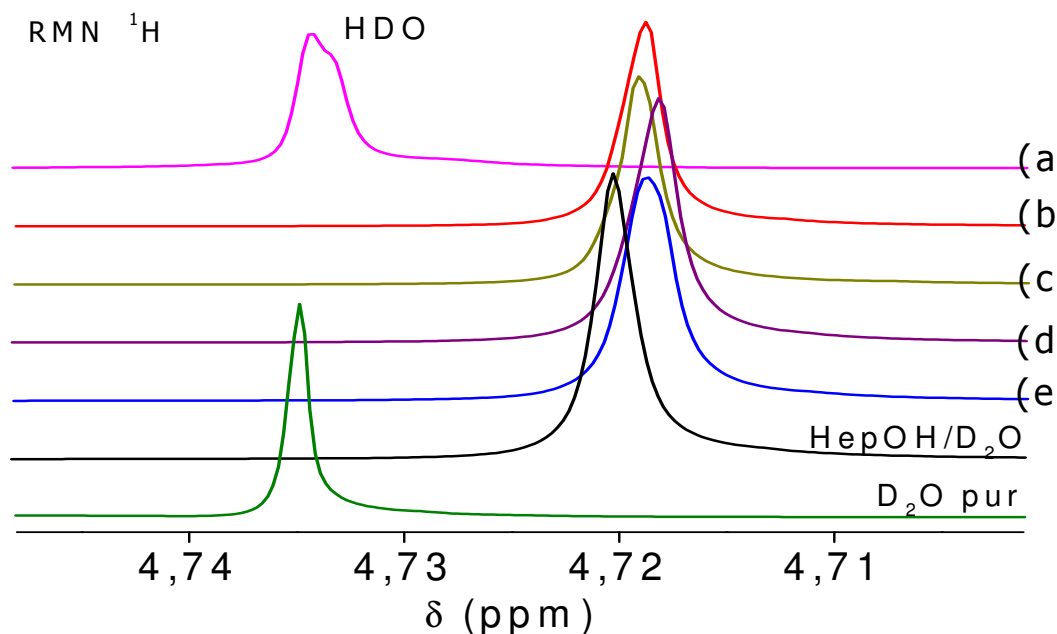


Figure IV. 16 : Spectres RMN ^1H du HDO des différents mélanges CTAB/HepOH/PhOH dans D_2O à 303 K. Différentes molalités en PhOH ((c) 1, (d) 5 et (e) 10 mmol.kg^{-1}) dans D_2O plus CTAB à $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et HepOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$, (a) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O enfin (b) CTAB $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et HepOH $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O

Nous pouvons conclure, selon les différentes analyses, qu'une grande différence est notée lors de l'ajout de l'HepOH aux systèmes $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{PhOH}$ qui peut avoir une influence importante par rapport à l'ajout de BuOH, sur la solubilisation du PhOH dans le cœur hydrophobe de la micelle. La présence de BuOH, à une molalité donnée dans le système, peut favoriser la solubilisation du PhOH dans le cœur de la micelle pour $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ de CTAB. En revanche, nous avons noté un effet inverse dans le cas de l'HepOH.

IV.3 Caractérisation des systèmes D₂O/CTAB/Acide heptanoïque/PhOH

La solubilisation des acides aliphatiques (à de longue et courte chaîne alkyle) a été très peu étudiée dans la littérature. En revanche, la solubilisation des acides gras et des acides aminés, dans des systèmes micellaires, a été analysée^[39-48].

Les données RMN ont été utilisées pour essayer de caractériser la solubilisation des solutés dans les divers domaines micellaires. La technique de la RMN a été très peu utilisée pour l'étude de la solubilisation des acides dans des micelles en tensioactifs cationiques. Blasko et al.^[49] ont examiné l'effet des acides hydroxamiques sur les résonances des protons de différents tensioactifs.

Lima et al.^[50] ont choisi l'acide décanoïque pour étudier par RMN les différentes variations des résonances dans plusieurs mélanges de solutés (tensioactif, acide, ...).

L'étude du CTAB en présence de molécules simples a également permis de mettre en exergue des interactions particulièrement intenses avec l'acide heptanoïque (HepOIC). Cependant, contrairement aux solutions contenant de l'heptanol, les solutions contenant de l'HepOIC forment plus facilement des micelles à de faibles molalités en tensioactif (les CMCs sont données dans la partie conductivité, chapitre IV). Nous avons étudié le système Eau/CTAB/HepOIC/PhOH à des molalités faibles en solutés pour éviter l'éclatement de la micelle.

Dans tous les cas où ces phénomènes ont lieu, différents auteurs ont mis en évidence, par diverses techniques expérimentales, l'existence de complexes relativement forts entre le tensioactif et le soluté^[51,52,53]. Dans ces milieux, le rôle de la température ainsi que celui de la concentration, aussi bien en soluté qu'en tensioactif, s'avère particulièrement marquant.

IV.3.1 Caractérisation des systèmes D₂O/CTAB/HepOIC

Nous avons choisi, dans cette partie, d'étudier le système D₂O/CTAB/HepOIC à différentes molalités en acide (0,1 et 0,5 mmol.kg⁻¹). L'acide heptanoïque est un acide aliphatique qui a une chaîne de 6 atomes de carbone (C₆) liée à un groupement carboxylique (COOH) au bout de cette chaîne alkyle. Son pKa est celui d'un acide faible (pKa = 4,8)^[54].

Ce groupement nucléophile peut avoir des interactions ioniques plus fortes avec la tête polaire du tensioactif (N-CH₃ T)⁺ en comparaison aux interactions de l'HepOH avec les (N-CH₃ T)⁺. La solubilisation plus élevée de l'acide heptanoïque dans l'eau est de 0,26 g dans 100 g d'eau^[55], en comparaison avec la solubilisation de l'HepOH dans H₂O (0,1 g dans 100 g d'eau^[36]). La différence de solubilisation entre les deux solutés dans l'eau peut intervenir dans la localisation des différents solutés dans la micelle de CTAB. Il est donc important de connaître les interactions qui peuvent intervenir dans ce type de système, car elles peuvent nous donner des informations sur la localisation de cette molécule (HepOIC) à l'intérieur de la micelle.

IV.3.1.1 Identification des protons de l'HepOIC dans D₂O

Nous avons préféré identifier les différents protons de l'acide et les déplacements chimiques de ces résonances. Cela pour éviter de les confondre avec ceux du CTAB.

La Figure IV. 17 représente le spectre RMN ¹H de l'HepOIC à 0,5 mmol.kg⁻¹ dans le D₂O. Nous avons remarqué que le triplet H_α a la résonance la plus déplacée vers les champs faibles. Le fort déplacement chimique caractéristique de la résonance des protons H_α est dû à l'effet attracteur d'électrons de son voisin, le groupement carboxylique (élément électronégatif).

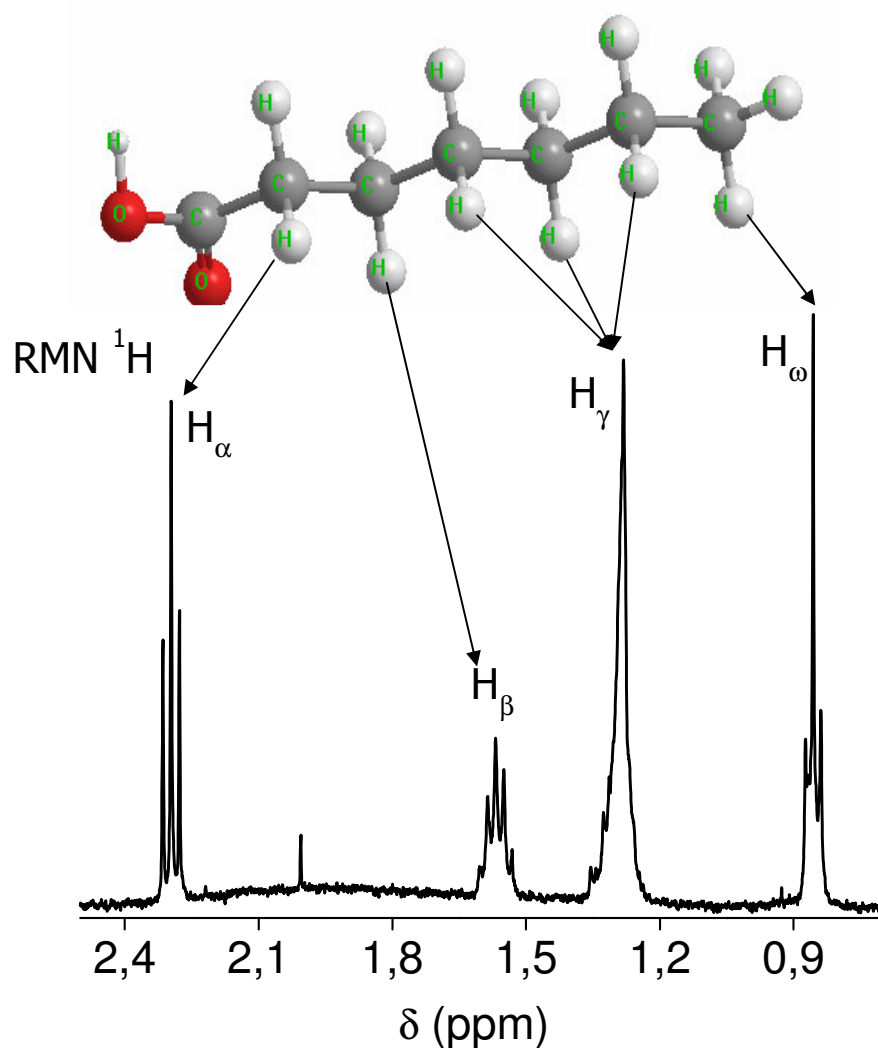


Figure IV. 17 : Spectre RMN ^1H de l'HepOIC à $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ dans D_2O à 303 K

IV.3.1.2 Effet de l'HepOIC sur le CTAB à l'état micellaire

Après avoir obtenu des informations sur les différents déplacements chimiques des protons de l'HepOIC, nous allons nous focaliser sur l'étude du système ($\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{HepOIC}$) à une molalité fixe en tensioactif. Cette étude va nous permettre d'avoir des informations sur le changement d'environnement des protons du tensioactif dans la micelle en fonction de la molalité en HepOIC. Pour cela, nous avons choisi d'analyser les résultats RMN obtenus pour les systèmes : CTAB ((A) $1,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$) en présence de (B) $0,1 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en HepOIC et (C) $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en HepOIC dans le D_2O à 303 K. Nous avons présenté les différents spectres sur la Figure IV. 18.

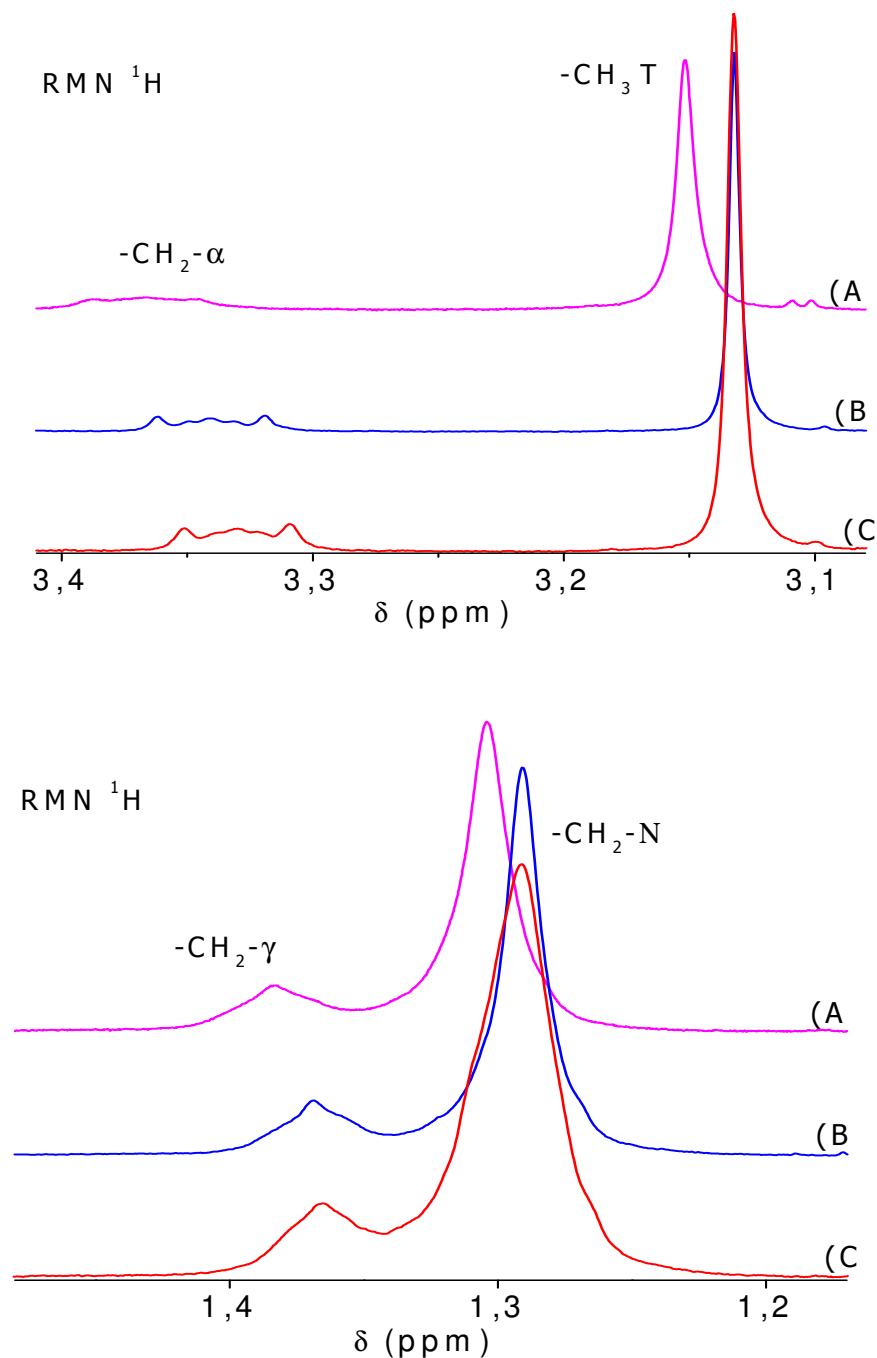


Figure IV. 18 : Différentes parties des spectres RMN^1H du CTAB à l'état micellaire en présence de l'HepOIC dans D_2O à 303 K. (A) $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 1,5 mmol.kg^{-1} , (B) $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 1,5 $\text{mmol.kg}^{-1}/0,1 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en HepOIC et (C) $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 1,5 $\text{mmol.kg}^{-1}/0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en HepOIC

Sur la Figure IV. 18, nous avons pu constater plusieurs observations : l'influence de l'HepOIC est plus importante sur la partie polaire de la micelle que sur le cœur hydrophobe. On a noté une différence entre les déplacements chimiques des protons des groupements $-CH_3$ T (Entre le mélange (A) (standard de comparaison) et les solutions (B) et (C)) égale à 0,020 ppm ($\delta_{rel\ T} = 0,63\ \%$). En revanche, les différences notées entre les déplacements chimiques des résonances des protons $-CH_2-\alpha$, en gardant le même standard de comparaison pour les solutions (B) et (C) sont respectivement 0,027 et 0,039 ppm ($\delta_{rel\ \alpha(B)} = 0,86\ \%$ et $\delta_{rel\ \alpha(C)} = 1,22\ \%$). Nous avons remarqué, dans ce cas, que les résonances des protons $-CH_2-\alpha$ sont influencées par le changement de la molalité en soluté, contrairement aux résonances des protons $-CH_3$ T (comparaison entre les δ_{rel} pour chaque groupement).

En présence de l'HepOIC, l'équilibre hydrophile-hydrophobe ne permet pas d'expliquer entièrement les processus d'interaction existant avec le CTAB : il faut envisager des interactions plus spécifiques pour ce soluté. La base conjuguée de l'HepOIC étant une base faible, elle lui confère une charge d'un signe opposé à celle du cation CTA^+ (le pH de la solution est de 5,9). Les forces d'attractions électrostatiques entre la tête polaire du CTAB et le soluté maintient la partie polaire de l'HepOIC dans un environnement aqueux à l'interface micellaire et la chaîne alkyle dans la micelle, vers le cœur hydrophobe. L'existence d'interactions attractives impliquant l'ionocité de la molécule de l'HepOIC avec le système CTAB + HepOIC est parfaitement confirmée par les très fortes interactions stabilisatrices observées par RMN, dans le cas de l'HepOH.

L'interaction entre la fonction carboxylique de l'acide et la tête ammonium du tensioactif conduit à une baisse dans la charge effective de la couronne micellaire. Cette baisse de charge effective peut diminuer à son tour l'effet attracteur de $(N-CH_3\ T)^+$ sur le premier voisin de la chaîne alkyle ($-CH_2-\alpha$). Ainsi, la présence de la chaîne alkyle de l'HepOIC à côté des protons de la couche de palissade augmente la population électronique autour de ces derniers. Toutes ces données se traduisent par le blindage des protons de $-CH_2-\alpha$, où nous avons noté un déplacement chimique vers les champs forts de ces résonances plus important par rapport à celui des $-CH_3$ T.

Pour les groupements ($-CH_2-N$ et $-CH_2-\gamma$), nous avons noté un déplacement des résonances vers les champs forts. La différence entre les déplacements chimiques du standard de comparaison (Solution A) et les déplacements chimiques des deux solutions (B et C) est faible $\Delta\delta = 0,014$ ppm ($\delta_{rel\ N} = 1,07\ \%$). En comparant cette dernière valeur ($\delta_{rel\ N}$) à celle obtenue pour les protons des

groupements $-\text{CH}_2-\alpha$ ($\delta_{\text{rel T}}$), nous pouvons conclure que l'HepOIC se solubilise davantage à côté de la couronne micellaire. Le déplacement chimique relatif des résonances des protons $-\text{CH}_3$ T ($\delta_{\text{rel T}} = 0,38 \%$) en présence de l'HepOH est plus faible par rapport à celui de l'HepOIC ($\delta_{\text{rel T}} = 0,63 \%$). Cette légère différence, notée entre les deux derniers déplacements relatifs, confirme notre hypothèse que l'HepOIC peut avoir une tendance à se solubiliser à côté de la couronne micellaire plus que l'HepOH.

IV.3.2 Caractérisation du système $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{HepOIC}/\text{PhOH}$

Nous avons choisi, dans cette partie, d'étudier le système : $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{HepOIC}/\text{PhOH}$. La molalité en CTAB, ainsi que la température sont fixes ; en revanche, nous allons faire varier les molalités en HepOIC et en PhOH.

Le premier système étudié contient $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ de CTAB, $0,1 \text{ mmol.kg}^{-1}$ d'HepOIC et a des molalités variables en PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg^{-1}). Le mélange est solubilisé dans D_2O . Le deuxième système étudié contient $1,53 \text{ mmol.kg}^{-1}$ de CTAB, $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ d'HepOIC et a des molalités variables en PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg^{-1}). Le mélange est solubilisé à son tour dans D_2O . Après avoir obtenu les spectres globaux et traité chaque spectre séparément, nous avons présenté les différents résultats sur la Figure IV. 19 et la Figure IV. 20.

Sur les Figure IV. 19 et Figure IV. 20, nous avons remarqué que l'augmentation de la quantité de PhOH dans les mélanges $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{HepOIC}$, provoque différents effets sur les résonances des protons du tensioactif selon la molalité de l'HepOIC.

Sur la Figure IV. 19, nous avons constaté une augmentation des déplacements chimiques des résonances des protons, $-\text{CH}_2-\alpha$ et $-\text{CH}_3$ T, dans le sens du blindage en fonction de la molalité en PhOH.

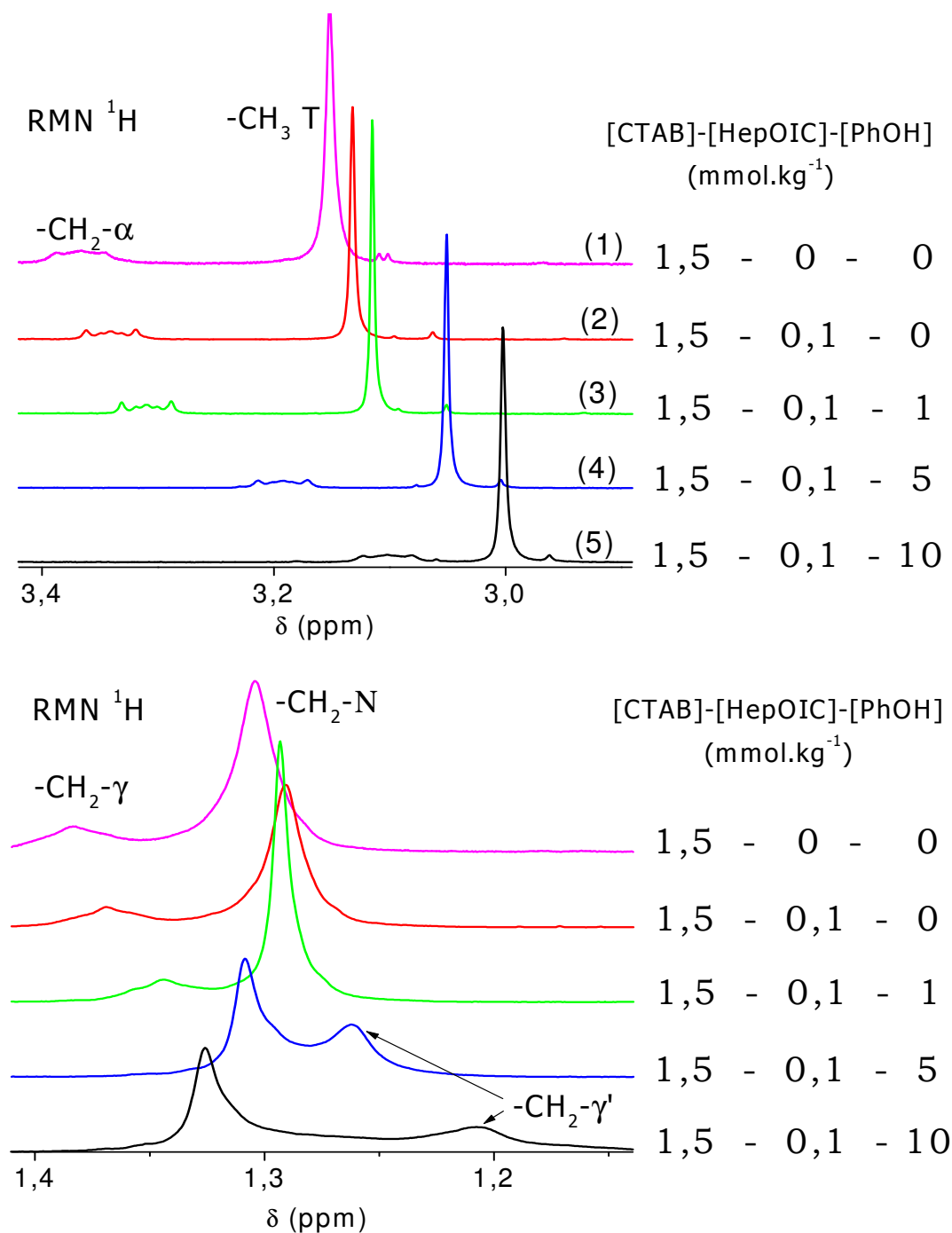


Figure IV. 19 : Spectres RMN ^1H du CTAB, à l'état micellaire, seul et en présence de l'HepOIC à 0,1 mmol.kg⁻¹ et à des molalités différentes en PhOH dans D₂O à 303 K

Selon le déplacement chimique des résonances des protons $-\text{CH}_2-\alpha$ et $-\text{CH}_3$ T, la pénétration du PhOH, à de faibles molalités, dans le cœur hydrophobe de la micelle est handicapée par la présence de l'HepOIC. Cela a été constaté par le calcul de la différence entre les déplacements chimiques des résonances des protons $-\text{CH}_2-\alpha$ de la solution (3), et la de solution (1). Cette dernière solution est considérée comme un standard de comparaison. La différence calculée est égale à 0,060 ppm ($\delta_{\text{rel } \alpha} = 1,78 \%$). En revanche, la différence entre les déplacements chimiques, pour les mêmes protons, dans le cas de la solution (1) (standard de comparaison) et de la solution (CTAB 1,5 mmol.Kg⁻¹ et PhOH 1 mmol.Kg⁻¹ dans D₂O) (chapitre III), est plus élevée (0,177 ppm) ($\delta_{\text{rel } \alpha} = 5,22 \%$). Les différences entre les déplacements chimiques relatifs augmentent en fonction de la molalité en PhOH dans les solutions (4 et 5). Nous avons noté une valeur de déplacement chimique plus élevée ($\delta_{\text{rel } \alpha} = 7,98 \%$) pour les protons du groupement $-\text{CH}_2-\alpha$, dans le cas de la solution (5). Le déplacement chimique relatif des protons $-\text{CH}_2-\alpha$ de la solution (C3) (CTAB 1,5 mmol.Kg⁻¹ et PhOH 10 mmol.Kg⁻¹ dans D₂O, Chapitre III), est plus faible ($\delta_{\text{rel } \alpha} = 5,88 \%$).

Le calcul des déplacements chimiques relatifs des protons $-\text{CH}_2-\text{N}$ pour la solution (5), en gardant le même standard de comparaison (solution 1), donne une valeur égale à $\delta_{\text{rel } \text{N}} = -1,61 \%$. Cette dernière valeur est quasiment égale à la $\delta_{\text{rel } \text{N}}$ obtenue pour les mêmes protons, dans le cas de (C3). Selon les différents résultats obtenus pour les deux parties de la micelle et à une faible molalité en HepOIC, nous pouvons conclure que la présence de l'HepOIC dans le mélange micellaire à 0,1 mmol.kg⁻¹ peut favoriser la solubilisation du PhOH (à des molalités élevées) dans la micelle palissade et à l'intérieur de la micelle. Cela est peut-être la conséquence de l'écartement entre les têtes polaires du CTAB provoqué par l'acide héptanoïque (il peut jouer le rôle de co-tensioactif).

A des molalités plus élevées en HepOIC, nous avons remarqué sur la Figure IV. 20 que l'augmentation de la molalité en HepOIC dans la solution a une influence directe sur les déplacements chimiques des résonances des protons du CTAB. Nous avons noté une diminution des valeurs des déplacements chimiques des protons de la tête polaire et les résonances des protons $-\text{CH}_2-\gamma$ (déplacement chimique vers les champs forts). En revanche la diminution des déplacements chimiques des résonances des protons $-\text{CH}_2-\text{N}$ ($\delta_{\text{rel } \text{N}} = -0,15 \%$), est observée dans le sens du déblindage (vers les champs faibles).

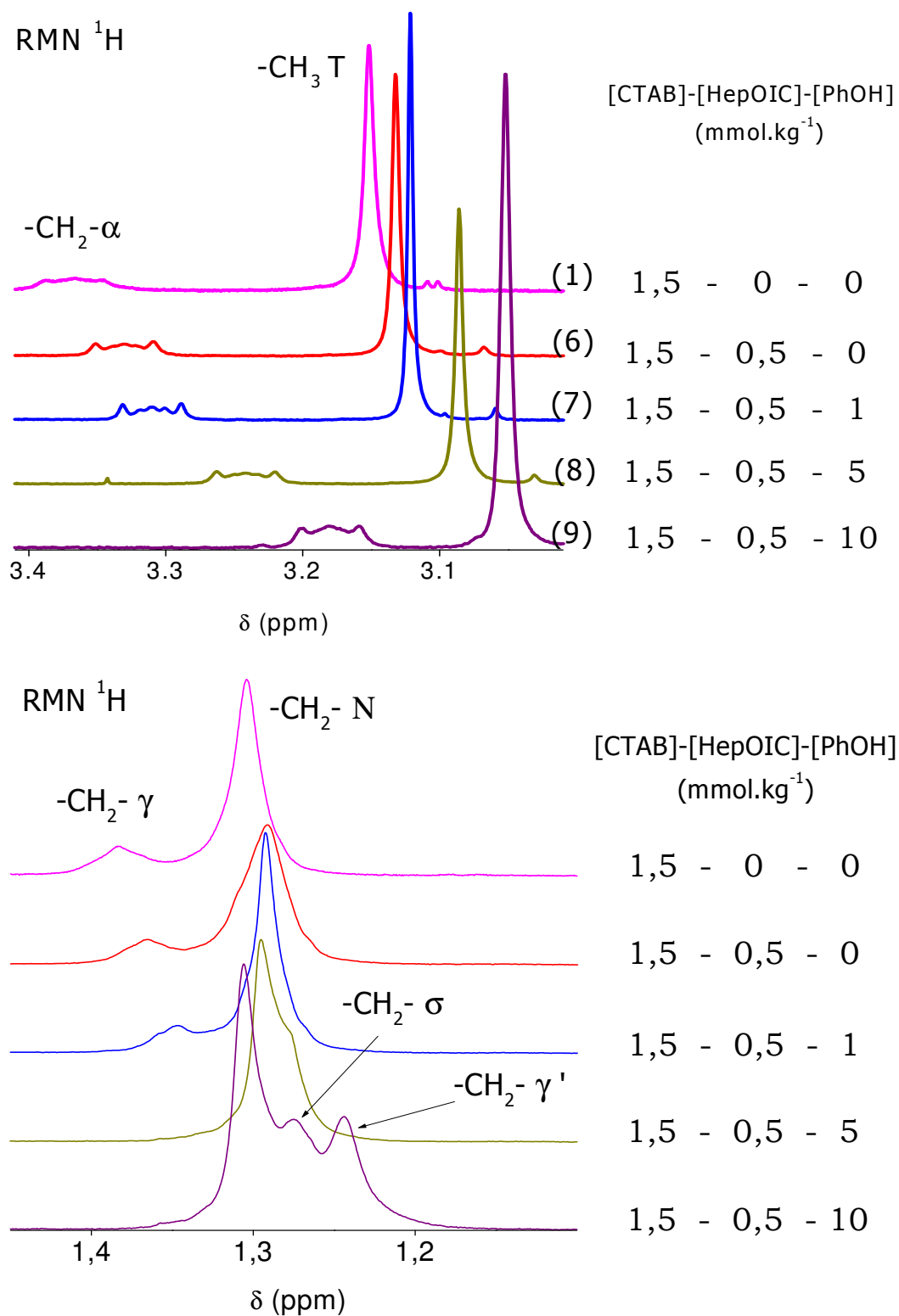


Figure IV. 20 : Spectres RMN ¹H du CTAB, à l'état micellaire, seul et en présence de l'HepOIC à 0,5 mmol.kg⁻¹ et à différentes molalités en PhOH dans D₂O à 303 K

Nous pouvons conclure que l'augmentation de la molalité en HepOIC peut avoir une influence sur la solubilisation du PhOH dans les micelles de CTAB dans le sens où, il peut gêner sa solubilisation dans la partie hydrophile de la micelle. Ceci est confirmé par l'apparition de la résonance des protons $-CH_2-\gamma'$ dans le cas de la solution (4) (Figure IV. 19) et son absence dans le cas de la solution (8) (Figure IV. 20), où apparaît un léger épaulement sur la résonance des protons $-CH_2-N$. En revanche, la pénétration du PhOH dans la partie hydrophobe de la micelle est avantagée. En comparant les deux valeurs de déplacements chimiques relatifs des protons $-CH_2-N$ ($\delta_{rel N}$) pour les deux mélanges (5 et 9), nous constatons rapidement une diminution de la valeur de $\delta_{rel N}$ en fonction de la quantité d'HepOIC solubilisée dans le mélange. Cela explique le blindage relatif de la partie hydrophobe de la micelle et que le PhOH est plus à l'intérieur de la micelle. L'apparition de la résonance ($-CH_2-\sigma$) confirme davantage la pénétration du PhOH dans la partie hydrophobe de la micelle.

Nous arrivons à conclure ainsi, l'HepOIC joue le rôle d'un co-tensioactif dans le système. Il peut gêner la solubilisation du PhOH (à de faibles molalités) dans la micelle. En revanche, à des molalités plus élevées, le PhOH peut se solubiliser davantage dans le cœur hydrophobe de la micelle (Solution 9).

IV.4 Résumé de la solubilisation du PhOH dans les micelles du CTAB en présence de l'HepOH ou l'HepOIC

Nous avons choisi dans cette partie de comparer deux systèmes étudiés précédemment ($D_2O/CTAB/HepOH/PhOH$ et $D_2O/CTAB/HepOIC/PhOH$). Nous avons pu conclure antérieurement que la pénétration du PhOH présent, à faibles molalités, à l'intérieur de la micelle est quasiment nulle. Effet observé en présence des deux solutés (HepOIC et HepOH). En revanche, à des molalités plus élevées en PhOH, sa solubilisation dans la micelle est plus importante. Pour cela nous avons étudié des systèmes micellaires à des molalités plus élevées en PhOH (10 mmol.kg^{-1}) [(a) CTAB $1,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$ et 10 mmol.Kg^{-1} en PhOH, (b) CTAB $1,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$ en HepOH et 10 mmol.Kg^{-1} en PhOH et (c) CTAB $1,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$ en HepOIC et 10 mmol.Kg^{-1} en PhOH] dans D_2O .

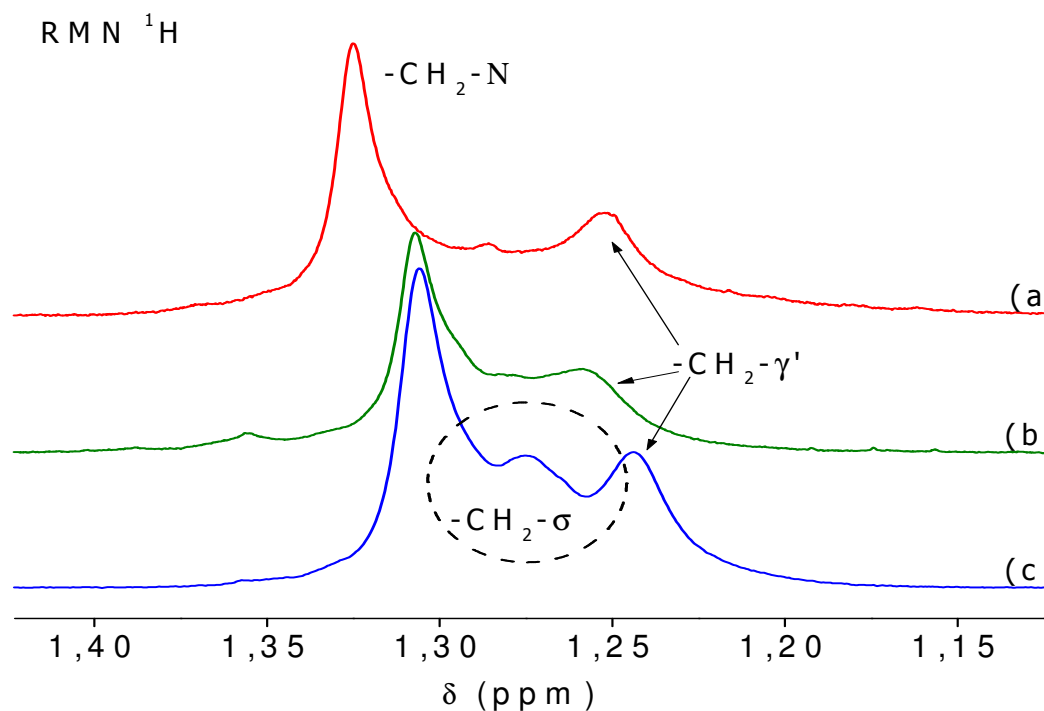


Figure IV. 21 : Spectres RMN^1H du CTAB montrant la comparaison entre les résonances des protons $-CH_2-N$ et $-CH_2-\gamma'$, en présence de l'HepOIC/PhOH ou l'HepOH/PhOH dans D_2O à 303 K. ((a) CTAB $1,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$ et 10 mmol.Kg^{-1} en PhOH, (b) CTAB $1,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$ en HepOH et 10 mmol.Kg^{-1} en PhOH et (c) CTAB $1,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$, $0,5 \text{ mmol.Kg}^{-1}$ en HepOIC et 10 mmol.Kg^{-1} en PhOH) dans le D_2O

Nous avons remarqué sur la Figure IV. 21, pour la solution (c), l'apparition d'un large pic (groupements $-\text{CH}_2-\sigma$) entre les deux résonances des groupements $-\text{CH}_2-\text{N}$ et $-\text{CH}_2-\gamma'$, qui correspond au blindage des protons des groupements voisins au groupement $-\text{CH}_2-\gamma$ dans la chaîne alkyle. L'important blindage des groupements $-\text{CH}_2-$ de la chaîne alkyle est expliqué par la présence marquante du PhOH dans le cœur de la micelle.

La résonance des groupements $-\text{CH}_2-\sigma$ n'a pas été remarquée dans les autres cas. Pour les résonances des groupements $-\text{CH}_2-\gamma'$, nous avons constaté une faible différence entre les résonances des solutions (a) et (b). En revanche, la différence est plus considérable dans le cas de la solution (c).

Nous avons noté une différence entre les déplacements chimiques des résonances des protons $-\text{CH}_2-\gamma'$ de la solution (a) (Standard de comparaison) et ceux de la solution (c) égale à 0,01 ppm. Ce déplacement chimique est expliqué par la présence du PhOH dans la micelle et spécifiquement dans cette région en quantité importante.

Nous avons conclu que la présence d'HepOIC dans le système $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{PhOH}$ peut handicaper la solubilisation du PhOH dans la micelle (couronne micellaire ou cœur hydrophobe) à de faibles molalités.

La présence d'HepOIC à côté de la couronne micellaire est plus importante. Il forme des liaisons plus stables avec la tête polaire de CTAB par rapport à l'HepOH. Ainsi, nous avons pu conclure que le PhOH, à des molalités relativement élevées, est contraint de se solubiliser davantage dans le cœur hydrophobe de la micelle.

IV.5 Références bibliographiques

- (1) Benalla, H. ; Zajac, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2004**, 272, 253–261
- (2) Morgan, M. E. ; Uchiyama, H. ; Christian, S. D. ; Tucker, E. E. ; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1994**, 10(7), 2170-2176
- (3) Wall, J. F. ; Zukoski, C. F. *Langmuir* **1999**, 15(22), 7432-7437
- (4) Jimenez, I. ; Montalvo, G. ; Rodenas, E. *Langmuir* **2000**, 16(23), 8604-8610
- (5) Candau, S. ; Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 80, 208
- (6) Yiv, S.; Zana, R. ; Ulbrich, W. ; Hoffmann, H., *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 8, 224
- (7) Leung, R. ; Shah, D. O. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 113, 484
- (8) Luo, H. ; Van der Auweraer, M. ; Boens, N. ; De Schryver, F. C. ; Malliaris, A. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3244
- (9) Reekmans, S. ; Van der Auweraer, M. ; Luo, H.; De Schryver, F. C. *Langmuir* **1990**, 6, 628
- (10) Huang, H. ; Verrall, R. E. ; Skalski, B. *Langmuir* **1997**, 13, 4821
- (11) Patist, A. ; Axelberd, T. ; Shah, D. O. *J. Colloid Interface Sci.* 1998, 208, 259
- (12) Aramaki, K. ; Olsson, U. ; Yamaguchi, Y. ; Kunieda, H. *Langmuir* **1999**, 15, 6226
- (13) Gharibi, H. ; Razavizadeh, B. M. ; Rafati, A. A. *Colloids Surf. A* **1998**, 136,123
- (14) Forland, G. M. ; Samseth, J. ; Magne, I. G. ; Hoiland, H. ; Jensen, A. O. ; Mortensen, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 203, 328
- (15) Guo, R. ; Tianqing, L. ; Weili, Y. *Langmuir* **1999**, 15, 624
- (16) Rubio, D. A. R. ; Zanette, D. ; Nome, F. ; Bunton, C. A. *Langmuir* **1994**, 10(4), 1151-1154
- (17) Stephany, S.M. ; Kole, T.M. ; FischR, M.R. *J. Phys. Chem.* **1994**, 8, 11126
- (18) Samseth, G.M. ; Samseth, J. ; Hoiland; Mortensen, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 164, 163
- (19) Atwood, D. ; Mosquera, V. ; Perez-Villar, V. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 127, 532
- (20) Reekmans, S. ; Luo, H. ; Van der Auweraer, M. ; De Schryver F. C. *Langmuir* **1990**, 6(3), 628-637
- (21) Gamboa, C. ; Olea, A. ; Rios, H. ; Henriquez, M. *Langmuir*, **1992**, 8(1), 23-26
- (22) Fontell, K. ; Khan, A. ; Lindstrom, B. ; Maciejewska, D. ; Puang-Ngern, S. *J. Colloid Polym. Sci.* **1991**, 269, 727-742
- (23) Bertocini, C. R. A. ; Nome, F. ; Cerichelli, G. ; Bunton, C. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94(15), 5875-5878
- (24) Petritis, V. E. ; Geankopolis, C. J. *J. Chem. Eng. Data* **1959**, 4(3), 197-198
- (25) Das, B. ; Saha, N. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 2-5

- (26) Wang, F. ; Pottel, R. ; Kaatze, U. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*(6), 922-929
- (27) Bravo, C. ; Leis, J. R. ; Pena, M. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(4), 1957-1961
- (28) Romani, A. P. ; Gehlen, M. H. ; Lima, G. A. R. ; Quina, F. H. *J. Colloid Polym. Sci.* **2001**, *240*, 335-339
- (29) Pereira, R. d. R. ; Zanette, D. ; Nome, F. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(1), 356-361
- (30) Achard, C. ; Jaoui, M. ; Schwing, M. ; Rogalski, M. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*(3), 504-507
- (31) Hansen, P. E. ; Skibsted, J. N. ; Rae, C. D. ; Kuchel, P. W. *Eur. Biophys. J.* **2001**, *30*, 69-74
- (32) Nose, A. ; Hamasaki, T. ; Hojo, M. ; Kato, R. ; Uehara, K. ; Ueda, T. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*(18), 7074-7081
- (33) Sinibaldi, R. ; Casieri, C. ; Melchionna, S. ; Onori, G. ; Segre, A. L. ; Viel, S. ; Mannina, L. ; DeLuca, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(17), 8885-8892
- (34) Luechinger, M. ; Pirngruber, G. D. ; Prins R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10903-10910
- (35) Eda, Y. ; Takisawa, N. ; Shirahama, K. *Langmuir* **1996**, *12*(2), 325-329
- (36) Stephenson, R. ; Stuart, J. ; Tabak, M. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*(3), 287-290
- (37) Das, B. ; Saha, N. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 2-5
- (38) Wang, F. ; Pottel, R. ; Kaatze, U. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*(6), 922-929
- (39) Whiddon, C. R. ; Bunton, C. A. ; Soderman, O. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(4), 1001-1005
- (40) Pehk, T. ; Kiirend, E. ; Lippmaa, E. ; Ragnarsson, U. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, *2*, 2351
- (41) El Seoud, O. A. ; Vieira, R. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *93*, 289
- (42) Bunton, C. A. ; Minch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1490
- (43) Fernandez, M. S. ; Fromherz, P. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1755
- (44) Drummond, C. J. ; Grieser, F. ; Healy, T. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 521
- (45) Carey, M. C. *Hepatology* **1984**, *4*, 66S
- (46) Pandit, N. K. ; Strykowski, J. M. *J. Pharm. Sci.* **1989**, *78*, 767
- (47) Koopal, L. K. ; Goloub, T. P. ; Davis, T. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 360-367
- (48) Yu, L. ; Lu, T. ; Luan, Y-X. ; Liu, J. ; Xu, G-Y. *J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *257-258*, 375-379
- (49) Blasko, A. ; Bunton, C. A. ; Gillitt, N. D. *Langmuir* **1997**, *13*(24), 6439-6446
- (50) Lima, S. ; Goodfellow, B. J. ; Teixeira-Dias, J. J. C. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*(51), 14590-14597
- (51) Thalberg, K. ; Lindman, B. ; Karlstroem, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(10), 4289-4295

- (52) Leung, P. S. ; Goddard, E. D. ; Han, C. ; Glinka, C. J. *Colloids Surf.* **1985**, *13*, 47
- (53) Ananthapadmanabhan, K. P. ; Leung, P. S. ; Goddard, E. D. J. *Colloids Surf.* **1985**, *13*, 63
- (54) Bjerrum, J., et al. *Stability Constants*, Chemical Society, London, **1958**
- (55) Srivastava, P. ; Hahr, O. ; Buchholz, R. ; Worden, R. M. *John Wiley Sons, Inc.* **2000**, *70(50)*, 525 - 532

Chapitre V

V Solubilisation du Phénol dans des systèmes H₂O/CTAB/ Sel, Alcools, Acide carboxylique

V.1 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/PhOH (effet du NaBr)

Dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés aux propriétés solubilisantes des micelles en fonction des différentes molalités du soluté (PhOH) dans le système D₂O/CTAB. Les interactions molécules-micelles mises en jeu diffèrent tout comme le lieu de la solubilisation, ces interactions ont été discutées en présence ou en absence de sel (NaBr).

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier ces différents processus. La spectroscopie UV, sensible à l'environnement des molécules sondes, peut donner des informations sur la localisation des molécules dans la micelle. L'étude, par conductivité, de la solubilisation des aromatiques dans un système micellaire (H₂O/tensioactif) a été donnée à plusieurs reprises dans la littérature^[1,2].

L'influence des substances aromatiques sur la CMC des micelles des tensioactifs cationiques a été largement étudiée par plusieurs techniques expérimentales^[2,3], comme les effets de sel, la température et la nature des contre ions^[4-6].

Nous avons, dans un premier temps, utilisé la technique de la conductivité pour l'étude de l'évolution de la CMC et du taux d'association (β) en fonction de la molalité en PhOH et en NaBr. Par la suite, nous avons traité des courbes de calorimétrie obtenues pour les systèmes H₂O/CTAB et H₂O/CTAB/PhOH, pour déterminer la CMC et l'enthalpie de micellisation. Nous avons utilisé l'UV pour observer l'effet de la molalité en CTAB sur l'environnement du PhOH. Enfin, nous avons comparé les différents résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales.

V.1.1 Analyse par conductivité

V.1.1.1 Etude du système H₂O/CTAB/PhOH

Pour de faibles molalités en PhOH (1, 5 et 10) mmol.kg⁻¹ et température fixe, nous avons réalisé des mesures de conductivité pour les différents mélanges (H₂O/CTAB/PhOH) à un pH de 6 (pH libre), en variant la molalité du CTAB et en gardant la molalité en PhOH fixe pour chaque mélange (protocole de manipulation, Chapitre II). Pour chaque mélange, nous avons réalisé deux expériences, donc, nous avons obtenu pour chacune, une CMC correspondante. Cela a été réalisé pour tous les systèmes étudiés par la technique de la conductivité et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V. 1.

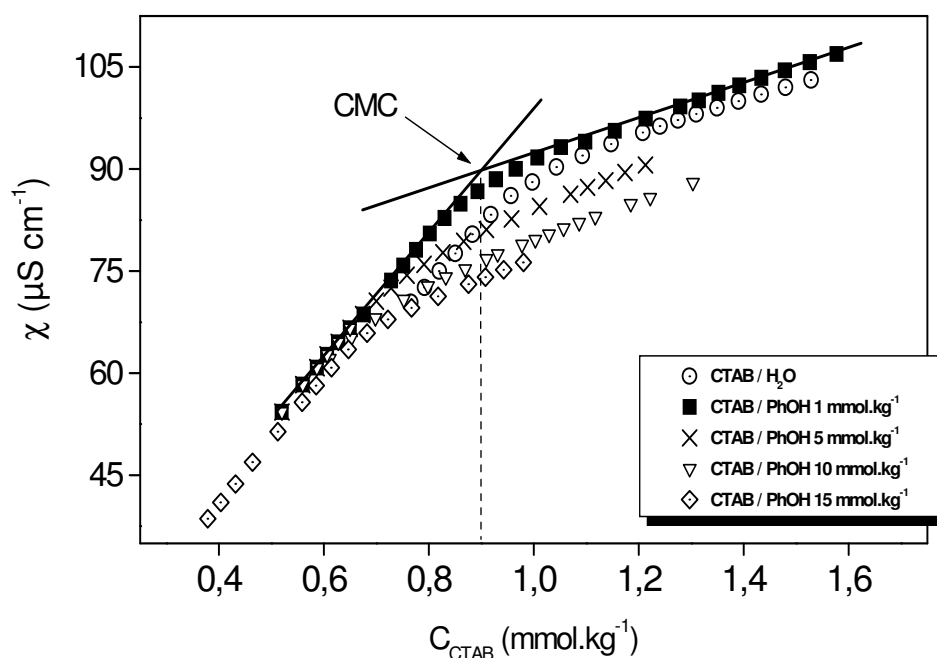


Figure V. 1 : *Changement de la CMC des mélanges CTAB/H₂O/ PhOH en fonction de la molalité du PhOH à 303 K.*

Sur la Figure V. 1, nous avons mesuré la conductivité des différents systèmes (en changeant la molalité en PhOH). L'effet de la molalité en PhOH sur la CMC a été étudié par Benalla^[7] pour le tensioactif bromure décyltriméthylammonium (DTAB), cela a été fait pour des molalités inférieures à 5 mmol.kg⁻¹. Il a constaté une diminution linéaire de la CMC en fonction de la molalité en PhOH.

Nous avons tracé la courbe qui représente le changement de la CMC en fonction de la molalité en PhOH (1, 5, 10 et 15 mmol.kg⁻¹). Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure V. 2.

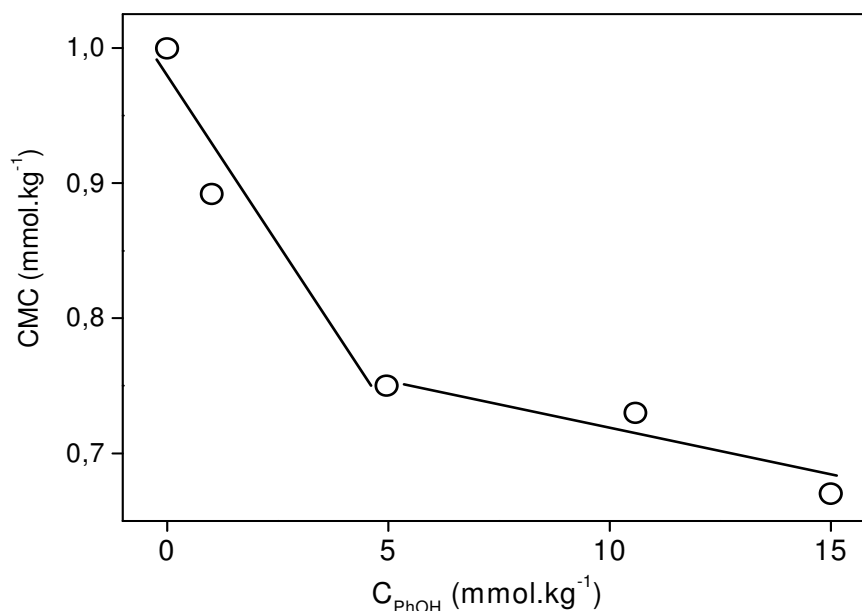


Figure V. 2: Courbe présentant le changement de la CMC en fonction de la molalité en PhOH

Sur la Figure V. 2, nous avons représenté la variation de la CMC du CTAB en fonction de la molalité en PhOH. A partir de cette courbe, nous avons pu constater une diminution presque linéaire de la CMC dans l'intervalle [de 0 à 5] mmol.kg⁻¹ en PhOH, corroborant les résultats obtenus par Benalla^[7]. En revanche, de 5 à 15 mmol.kg⁻¹ en PhOH, nous avons remarqué que la CMC diminue encore mais avec une pente plus faible.

Nous avons noté sur le Tableau V. 1, les différentes erreurs relatives et absolues commises au cours des expériences. Sur le même tableau nous avons remarqué que la CMC moyenne (\overline{CMC}) (nous avons réalisé deux expériences pour chaque mélange) diminue en fonction de la molalité en PhOH. Une très légère baisse de la CMC a été constatée pour 1 mmol.kg⁻¹ en PhOH. Ceci est proportionnel à la valeur du taux d'association (β) des contre ions à la micelle notée sur le Tableau V. 2.

Le PhOH peut se localiser entre les têtes du tensioactif (dans la couronne micellaire), diminuant ainsi les interactions de répulsion entre les têtes polaires, sans avoir une influence importante sur le taux d'association des contre ions dans la couche de Stern (très faible baisse en β).

Les résultats obtenus par RMN (analysés précédemment dans le Chapitre III) montrent que le PhOH se localise en grande quantité à l'intérieur dans la couche de palissade. Cela est peut-être la conséquence de la valeur constante de β et la faible diminution de la CMC.

Nous avons remarqué sur le Tableau V. 2, une diminution du taux d'association des contre ions à la micelle en fonction de l'augmentation de la quantité solubilisée de PhOH dans le mélange. L'affinité des molécules de PhOH (riche en électrons, chapitre III) à la charge effective (positive) localisée sur la couronne micellaire, le contraint à se mettre dans la couche de Stern et entre les têtes polaires du CTAB. Il diminue, ainsi, les interactions répulsives entre les têtes polaires, ceci provoque une diminution de la CMC, d'une part, et une diminution de la valeur de β , d'autre part.

C_{PhOH}	CMC_1	CMC_2	$\overline{\text{CMC}}$	$\frac{\Delta\text{CMC}}{\text{CMC}} \%$	$\overline{\text{CMC}} \pm \Delta\text{CMC}$
mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	/	mmol.kg^{-1}
0,00	0,99	1,00	1,00	0,52	$1,00 \pm 0,06$
1,00	0,89	0,95	0,92	5,97	$0,92 \pm 0,04$
5,00	0,75	0,76	0,76	1,55	$0,76 \pm 0,05$
10,00	0,73	0,73	0,73	0,39	$0,73 \pm 0,05$
15,00	0,67	0,67	0,67	0,10	$0,67 \pm 0,06$

Tableau V. 1: Les erreurs relatives et absolues sur les mesures de la CMC en fonction de $[\text{PhOH}]$ à 303 K

C_{PhOH}	CMC_1	β	$P_{\text{Av.cmc}}$	$P_{\text{Ap.cmc}}$
mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	/	/	/
0,00	0,99	0,72	84,43	24,86
1,00	0,89	0,71	92,56	26,99
5,00	0,75	0,63	89,41	32,97
10,00	0,73	0,55	66,77	30,29
15,00	0,67	0,66	94,96	31,96

Tableau V. 2 : CMC et taux d'association (β) des contre ions à la micelle et les pentes ($P_{\text{Av.}}$) avant et ($P_{\text{Ap.}}$) après la CMC

V.1.1.2 Etude du système H₂O/CTAB/PhOH/NaBr

La présence de sel dans un système micellaire peut avoir un effet direct sur la CMC selon Corrin (Chapitre I). Les études sur l'influence du sel sur la taille et la conformation de la micelle, ainsi que, sur le changement de sa molalité dans le milieu micellaire ont été faites dans la littérature par Imae et Ikida, Quirion et Magid^[8,9]. Cela a été fait à des molalités élevées en CTAB et en sel. Dans notre système, l'effet du NaBr sur la micellisation et la solubilisation micellaire a été suivi pour des molalités faibles en tensioactif et en sel. Dans ces conditions, nous ne discuterons pas des changements de conformations externes de la micelle (le passage de l'état sphérique vers l'état cylindrique).

Nous avons étudié l'effet de sel pour deux molalités différentes (0,5 et 1) mmol.kg⁻¹ en NaBr, sur la CMC et le taux d'association (β) des contre ions à des micelles en CTAB. Les résultats obtenus ont été reportés sur le Tableau V. 3. Pour chaque mélange nous avons fait deux mesures, cela nous a permis de calculer les erreurs relatives et absolues faites au cours de la manipulation, sur les molalités. Les différents résultats des calculs ont été notés sur le Tableau V. 4.

C _{NaBr}	CMC ₁	β	P _{Av.cmc}	P _{Ap.cmc}
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	/	/
0,00	0,99	0,72	84,43	24,86
0,50	0,77	0,64	82,64	30,31
1,00	0,64	0,62	83,28	31,44

Tableau V. 3: Les taux d'association (β) des contre ions aux micelles et les pentes ($P_{Av.}$) avant et ($P_{Ap.}$) après la CMC en présence de sel à 303 K

C _{NaBr}	CMC ₁	CMC ₂	\overline{CMC}	$\frac{\Delta CMC}{CMC}$	$\overline{CMC} \pm \Delta CMC$
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	mmol.kg ⁻¹
0,00	0,99	1,00	1,00	0,52	1,00±0,06
0,50	0,77	0,79	0,78	2,72	0,78±0,05
1,00	0,65	0,64	0,64	1,11	0,64±0,04

Tableau V. 4: Les erreurs relatives et absolues sur les mesures de la CMC en fonction de [NaBr] à 303 K

Nous avons remarqué sur le Tableau V. 3 que la CMC et le taux d'association des contre ions aux micelles diminuent en fonction de la molalité en NaBr. La présence de sel dans le mélange peut avoir une influence directe sur l'augmentation la force ionique du système (effet « salting out » du NaBr). Cette augmentation peut provoquer une diminution de la longueur de Debye (chapitre I). Les interactions effectives entre les contre ions et la surface chargée de la micelle s'intensifient et le potentiel électrique de la surface diminue^[10]. Cela conduit à une diminution de l'épaisseur de la double couche ionique. La micelle devient plus compacte et rigide à la surface et le nombre de contre ions dans la couche de Stern de la double couche ionique est réduit à cause du manque d'espace d'adsorption à côté de la couronne micellaire. Cette analyse peut être l'explication de la diminution du degré d'association des contre ions à la micelle (Tableau V. 3).

La présence de sel provoque, d'autre part, une diminution des forces de répulsion entre les têtes polaires. Cela engendre l'entassement de ces derniers et favorise davantage l'agrégation des tensioactifs, donc, la CMC diminue.

Nous allons poursuivre l'étude de la solubilisation du PhOH dans le système H₂O/CTAB/NaBr. La molalité en sel est égale à 1 mmol.kg⁻¹ (Fixe) ; nous avons modulé la molalité en PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹) et mesuré la CMC et β pour chaque mélange selon le protocole expérimental précédent, à une température fixe. Les résultats obtenus ont été présentés sur le Tableau V. 5. Par le même principe nous avons calculé les erreurs relatives et absolues commises au cours de l'expérience. Nous avons reporté ces différentes valeurs sur le Tableau V. 6.

$C_{\text{NaBr}} - C_{\text{PhOH}}$	CMC ₁	β	$P_{\text{Av.cmc}}$	$P_{\text{Ap.cmc}}$
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	/	/
0,00 – 0,00	0,99	0,72	84,43	24,86
1,00 – 1,00	0,63	0,60	86,05	34,48
1,00 – 5,00	0,54	0,66	88,73	30,40
1,00 – 10,00	0,45	0,61	86,28	33,78

Tableau V. 5: Tableau montrant les taux d'association (β) des contre ions aux micelles et les pentes ($P_{\text{Av.}}$) avant et ($P_{\text{Ap.}}$) après la CMC en présence de sel et du PhOH à 303 K

$C_{\text{NaBr}} - C_{\text{PhOH}}$	CMC_1	CMC_2	$\overline{\text{CMC}}$	$\frac{\Delta\text{CMC}}{\text{CMC}}$	$\overline{\text{CMC}} \pm \Delta\text{CMC}$
mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	/	mmol.kg^{-1}
0,00 – 0,00	0,99	1,00	1,00	0,52	$1,00 \pm 0,06$
1,00 – 1,00	0,63	0,62	0,63	0,95	$0,63 \pm 0,04$
1,00 – 5,00	0,54	0,54	0,54	0,03	$0,54 \pm 0,03$
1,00 – 10,00	0,45	0,44	0,45	1,66	$0,45 \pm 0,03$

Tableau V. 6 : Les erreurs relatives et absolues sur les mesures de la CMC en fonction de $[\text{NaBr}]$ et $[\text{PhOH}]$ à 303 K

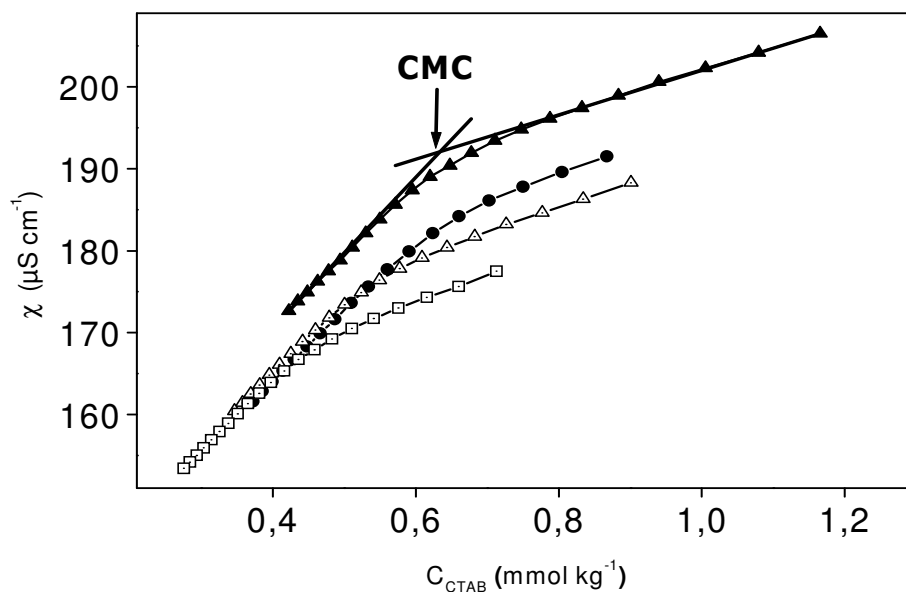


Figure V. 3: Changement de la CMC des mélanges CTAB/ H_2O / PhOH / NaBr en fonction de la molarité en NaBr et du PhOH à 303 K. (▲) CTAB avec 1 mmol.kg^{-1} en NaBr ; (●) CTAB avec 1 mmol.kg^{-1} en NaBr , 1 mmol.kg^{-1} en PhOH ; (Δ) CTAB avec 1 mmol.kg^{-1} en NaBr , 5 mmol.kg^{-1} en PhOH ; (□) CTAB avec 1 mmol.kg^{-1} en NaBr , 10 mmol.kg^{-1} en PhOH

Sur la Figure V. 3, nous avons tracé les courbes de changement de la conductivité en fonction de la molarité en CTAB. Cela a été fait pour différents mélanges. Nous avons remarqué que la CMC diminue en fonction de la molarité (de 1 à 5 mmol.kg^{-1}) en solutés et à partir du mélange (Δ) elle diminue fortement par rapport aux résultats notés précédemment. Nous avons constaté dans le cas du mélange (●) que les valeurs de la CMC et de β restent pratiquement constantes et elles sont

égales aux valeurs de la CMC et β obtenues dans le cas du CTAB avec NaBr seul à 1 mmol.kg^{-1} (Tableau V. 4 et Tableau V. 6). Les interactions fortes entre la charge positive de surface de la micelle et les contre ions bromure (interactions effectives) bloquent l'accès au PhOH pour se solubiliser, soit dans la couronne micellaire, soit à l'intérieur dans cœur hydrophobe de la micelle. Ce phénomène, analysé antérieurement dans la partie RMN (chapitre III), mène à des conclusions semblables. A cause de la rigidité de la couronne micellaire et du manque d'espace dans la micelle, le PhOH reste solubilisé dans la phase continue. Cela explique la constance des deux paramètres physicochimiques du système (la CMC et le degré d'association des contre ions).

L'augmentation de la molalité en PhOH, dans le cas du mélange (Δ), donne la possibilité à ce dernier de se solubiliser dans la couronne micellaire, ainsi qu'à l'intérieur de la couche de palissade. La valeur du degré d'association des contre ions à la micelle dans le cas des mélanges (Δ et \square) reste relativement constante, en revanche, la CMC diminue en fonction de la molalité en PhOH. Cela peut être interprété par l'effet du PhOH sur la micellisation qui se localise dans la partie intérieure de la micelle (dans la palissade et plus vers le cœur hydrophobe de la micelle) et provoque le gonflement de la micelle.

V.1.2 Analyse par calorimétrie : Système $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{PhOH}$

Afin de compléter notre étude sur l'effet des différents additifs sur les différents types d'interactions dans les mélanges précédents et l'évolution de ces interactions en fonction des paramètres des systèmes. Nous avons réalisé des mesures de différentes grandeurs thermodynamiques ($\Delta_{\text{mic}}H^\circ$, $\Delta_{\text{mic}}G^\circ$ et $\Delta_{\text{mic}}S^\circ$) par dilution des micelles de CTAB seul et en présence du PhOH à 303 K (le protocole de manipulation est donné dans le Chapitre II). Cela a été réalisé sans ajout de sel, par crainte de son effet sur le nombre d'agrégation. Nous avons fait une hypothèse au départ sur le fait que, la solubilisation du PhOH à des molalités faibles dans des micelles de CTAB (faibles molalités en CTAB), ne peut pas provoquer un grand changement du nombre d'agrégation.

Les effets thermiques obtenus lors de la solubilisation du PhOH seul dans le système micellaire (les interactions de PhOH avec la micelle) sont importants pour l'interprétation des résultats obtenus par la suite dans ce Chapitre.

L'obtention de ces données thermodynamiques possède deux intérêts : Confirmation des résultats obtenus dans les deux parties précédentes (RMN et conductivité), d'une part, et la

compréhension du phénomène de la solubilisation micellaire d'un point de vue thermodynamique, d'autre part.

Les tensioactifs cationiques ont été largement étudiés par microcalorimétrie de dilution^[11-15]; la technique a été utilisée, aussi, pour l'étude de la solubilisation des aromatiques dans des systèmes micellaires^[16,17].

Nous avons modulé la molalité en PhOH solubilisé dans des micelles en CTAB. La molalité en CTAB dans les différentes solutions mères utilisées est dix fois supérieures à la CMC obtenue par mesure de conductivité (partie conductivité). De plus dans ce domaine de molalité, le N_{agg} ne varie pas (analyses RMN Chapitre III).

Nous avons tracé les variations de $\Delta_{dil}h_{cum}$ en fonction du numéro d'injection (i) selon la technique décrite dans le chapitre II. Les résultats obtenus ont été présentés sur la Figure V. 4.

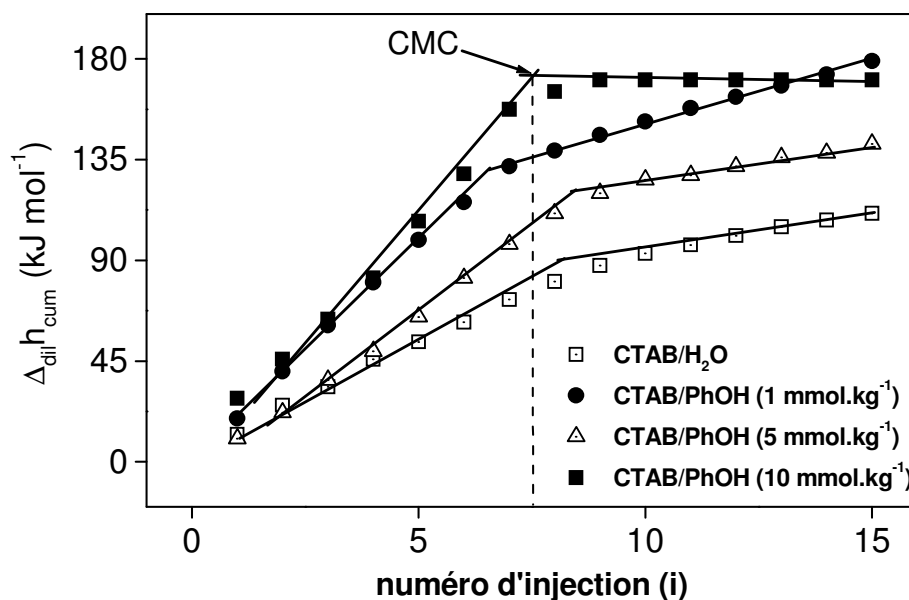


Figure V. 4: Enthalpie molaire de dilution cumulative de CTAB en fonction de la molalité en PhOH à 303K.

La Figure V. 4 représente les enthalpies de dilution cumulatives par mole de tensioactif pour la série des solutions de tensioactif plus Phénol (CTAB + PhOH 1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹) déterminées à partir des mesures calorimétriques de dilution à 303 K.

Premièrement nous nous intéresserons à la thermodynamique de micellisation du tensioactif cationique (CTAB). Aux faibles molalités en CTAB, l'enthalpie de dilution est quasiment constante, la première partie linéaire avant la cassure, est représentative de la dilution des micelles et renvoie donc à une dilution des monomères injectés dans la cellule calorimétrique. Dans une partie importante entre les deux pentes (avant et après la cassure), on a remarqué une diminution linéaire de l'enthalpie de dilution. Cette zone représente le domaine de transition des monomères de l'état aqueux à l'état micellaire (déshydratation de monomères). Aux molalités plus élevées (dans la deuxième droite après la cassure), nous avons constaté un effet enthalpique faible, attribué aux modifications des distances et interactions entre les micelles. Cela est justifié, seulement, dans cet intervalle de molalité en CTAB car le nombre d'agrégation ne change pas.

La différence entre les valeurs des deux enthalpies (différence entre première et deuxième pente, voir Chapitre II) permet d'obtenir une mesure directe de l'enthalpie de micellisation, et leur intersection donne la valeur de la CMC.

En utilisant des relations I. 8 et I. 9 (Chapitre I), nous avons calculé les différentes valeurs des deux autres grandeurs thermodynamiques ($\Delta_{\text{mic}}G^\circ$ et $\Delta_{\text{mic}}S^\circ$). Les résultats ont été reportés sur le Tableau V. 7.

C_{PhOH} mmol.kg ⁻¹	CMC mmol.kg ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}G^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$T\Delta_{\text{mic}}S^\circ$ kJ.mol ⁻¹
0	0,95	-6,8	-29,7	22,9
1	0,84	-12,9	-30,2	17,2
5	0,77	-12,3	-29,5	17,1
10	0,63	-22,2	-28,1	5,9

Tableau V. 7 : *Propriétés thermodynamiques de micellisation du CTAB en présence de PhOH à 303 K*

Nous avons remarqué que l'enthalpie obtenue lors de la destruction des agrégats (dilution des micelles) est positive. L'effet thermique obtenu est donc endothermique. Par conséquent, la formation des micelles est exothermique.

Deuxièmement, la présence du PhOH dans le mélange engendre un effet thermique supplémentaire qui peut être rajouté à l'effet exothermique de micellisation. Nous avons remarqué sur le

Tableau V. 7 que $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ diminue dans le cas de 1 mmol.kg^{-1} en PhOH. La valeur obtenue du $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ peut représenter la somme de deux effets exothermiques :

- ☞ L'effet de la déshydratation des chaînes alkyles du CTAB (micellisation) et l'effet de la déshydratation partielle du PhOH.
- ☞ Un autre effet que l'on considère plus important est l'interaction du PhOH avec ses sites de solubilisation dans la micelle.

La somme des deux effets nous a donné l'effet global qui est exothermique. Le piégeage du PhOH dans la micelle est confirmé aussi par la diminution de l'entropie ($\Delta_{\text{mic}}S^\circ$).

L'augmentation de la molalité en PhOH jusqu'à 5 mmol.kg^{-1} peut avoir un très faible effet sur l'enthalpie de micellisation et sur l'entropie, $\Delta_{\text{mic}}S^\circ$. Ces effets peuvent être attribués à l'erreur expérimentale et aux très faibles interactions du soluté avec la couronne micellaire ou avec les sites de solubilisation internes de la micelle. Cela peut être attribué à l'effet de dilution du PhOH qui reste dans la phase aqueuse. Comme nous avons conclu dans la partie RMN (chapitre III), dans ces conditions, la micelle est saturée et le PhOH ne s'y solubilise pas.

En revanche, à une molalité en PhOH plus élevée (10 mmol.kg^{-1}), nous avons pu observer des effets thermiques plus importants. La diminution de l'entropie ainsi que l'augmentation de $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ sont très élevées (enthalpie de micellisation est plus exothermique). Nous avons expliqué ces résultats par la solubilisation élevée du PhOH dans la micelle (couronne micellaire ou sites internes de la micelle). Par conséquent, cela entraîne le gonflement de cette dernière. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour le système étudié dans le chapitre III.

V.1.3 Analyse par UV : Système H₂O/CTAB/PhOH

Nous avons utilisé trois techniques expérimentales (RMN, Conductivité, Calorimétrie) pour caractériser le système Eau (deutérée)/CTAB/PhOH. Nous allons utiliser une quatrième technique dans le but de voir le changement de l'environnement du PhOH dans le même système micellaire (H₂O/CTAB/PhOH). Le principe et l'adaptation de la technique à notre système ont été donnés dans la partie expérimentale (Chapitre II).

Les aromatiques absorbent dans l'intervalle de la longueur d'onde λ [250 à 400 nm]. Les études de la répartition des molécules aromatiques entre les deux phases (aqueuse et micellaire) par UV ont été largement données par la littérature^[18-20]. Abou et al.^[21] ont étudié l'absorbance du PhOH dans l'UV à différentes molalités en tensioactifs géminés. Hill et Ghoshal^[22] ont étudié l'équilibre de répartition des molécules aromatiques polycycliques entre la phase aqueuse et la phase micellaire dans différents types de tensioactifs. La solubilisation du pyrène dans les mélanges SDS/polymère a été étudiée par Kim et al.^[23].

Nous avons solubilisé des quantités variables de PhOH dans plusieurs types de solvant. Les mélanges ont été agités à 303 K. Les coefficients d'extinctions molaires ont été calculés pour les différentes solutions et les résultats obtenus ont été reportés sur le Tableau V. 8.

C_{PhOH} mmol.kg ⁻¹	H ₂ O	A	B	n-Decane
5	1434	1466	1417	1296
10	1433	1464	1417	1295

Tableau V. 8: Valeurs du coefficient d'extinction molaire (ϵ) pour les deux molalités en PhOH et dans des solvants différents à 303 K. (A) : CTAB 0,15 mmol.kg⁻¹ dans H₂O.
(B) : CTAB 1,5 mmol.kg⁻¹ dans H₂O

Sur le Tableau V. 8, nous avons remarqué une différence entre les valeurs de ϵ de différentes solutions. La différence entre les valeurs de ϵ (solutions 5 et 10 mmol.kg⁻¹ en PhOH), pour un même solvant été attribuée à l'erreur expérimentale.

Pour une molalité de 15 mmol.kg⁻¹ en PhOH, nous n'avons pas pu avoir de résultats car le système de mesure de la densité optique arrive à saturation (le trajet optique utilisé est le minimum possible, 0,1 cm).

Les résultats obtenus (Tableau V. 8) pour les deux molalités (5 et 10 mmol.kg⁻¹ en PhOH) montrent que le coefficient d'extinction molaire augmente dans le cas du solvant (A). Cela confirme que le PhOH se trouve dans un environnement plus polaire où les transitions des électrons π sont plus favorables. Selon la littérature ϵ change en fonction de la polarité du système. L'effet hyperchrome est défini dans le cas où la valeur de ϵ augmente.

Les résultats obtenus par cette analyse montrent la réponse des électrons π du noyau benzoïque du PhOH. Cela se traduit par une légère diminution de la valeur de ϵ dans le cas où l'on passe de la molalité 5 à la molalité 10 mmol.kg⁻¹ en soluté solubilisé dans le solvant (B). Cela représente l'effet hypochrome où les transitions des électrons sont moins favorables dans un solvant organique. Ce résultat peut s'expliquer par la petite partie de PhOH qui peut se trouver dans la région non polaire de la micelle car le nombre de photons absorbés diminue et sa faible diminution est expliquée par le fait qu'une grande partie du PhOH reste dans le milieu polaire, soit dans la phase continue (H₂O), soit dans la couche de palissade.

V.2 Caractérisation du système H₂O/CTAB/PhOH (avec ou sans BuOH)

V.2.1 Analyse par conductivité

L'effet des alcools sur les propriétés physicochimiques le système H₂O/CTAB a été largement étudié par la technique de la conductivité^[24-26]. Dans cette partie nous avons étudié l'effet du changement de molalité en BuOH sur la CMC et le taux d'association des contre ions aux micelles du CTAB, puis nous avons étudié par la suite, l'effet du PhOH à plusieurs molalités en présence du BuOH dans le mélange sur les propriétés physicochimiques du système. Le but de cette étude est de localiser le PhOH dans la micelle selon les différentes données physicochimiques obtenues par chaque technique. En revanche des systèmes quaternaires de type (Eau/Tensioactif/Alcool/Huile) sont moins étudiés^[27-29]. Ces travaux ont été faits à des concentrations élevées en tensioactifs et solutés. Nous avons travaillé, comme il a été décrit dans la partie précédente, au voisinage de la CMC à de faibles molalités en solutés.

V.2.1.1 Caractérisation du système H₂O/CTAB/BuOH

Nous avons suivi le changement de la CMC en fonction de la molalité en BuOH. Nous avons préparé une solution mère du CTAB dans deux solvants (H₂O à deux molalités en BuOH 0,5 et 1 mmol.kg⁻¹). Les résultats obtenus par le calcul des taux d'association (β) et de la CMC sont présentés sur la Figure V. 5 et le Tableau V. 9.

C _{BuOH}	CMC	β	P _{Av.cmc}	P _{Ap.cmc}
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	/	/
0,00	0,99	0,72	84,43	24,86
0,50	0,89	0,71	92,36	26,25
1,00	0,64	0,68	124,48	40,20

Tableau V. 9: CMC et taux d'association (β) des contre ions aux micelles du CTAB et les pentes ($P_{Av.}$) avant et ($P_{Ap.}$) après la CMC en présence du BuOH à 303 K

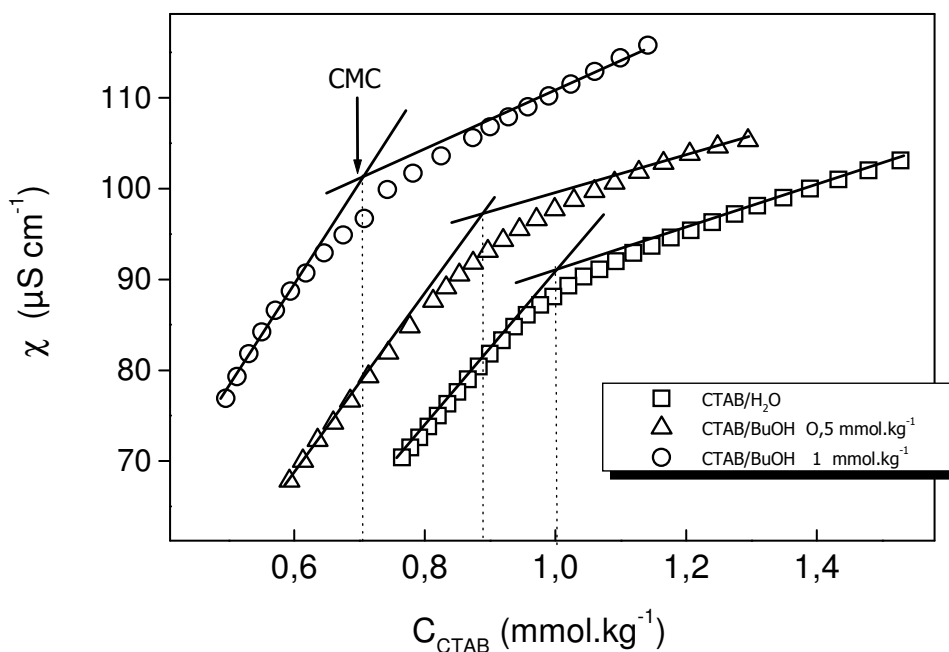


Figure V. 5: Courbes de conductivité des solutions du CTAB en présence du 0,5 et 1 mmol.kg^{-1} en BuOH dans H_2O à 303 K

Sur la Figure V. 5 et le Tableau V. 9, nous avons constaté que la CMC diminue en fonction de la molalité en BuOH. Il est important de connaître le type d'interaction qui se produit dans la solution micellaire du CTAB en présence du BuOH pour pouvoir analyser et localiser ce dernier dans la micelle.

La présence de BuOH (alcool à courte chaîne alkyle) dans le mélange peut avoir une influence sur les propriétés du solvant (H_2O), et donc modifier la constante diélectrique. Elle peut aussi générer une diminution de la CMC des tensioactifs comme d'autres alcools à courte chaîne alkyle^[2]. Plusieurs effets peuvent expliquer le phénomène de la diminution de la CMC et le faible changement du taux d'association des contre ions (β) à la micelle. Dans le cas de la solution (CTAB et $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en BuOH dans H_2O), nous pouvons citer les effets suivants :

- ☞ La solubilisation du BuOH dans la solution peut provoquer une baisse dans la constante diélectrique du système et une formation plus facile de paire d'ions (Chapitre IV). Cela entraîne une diminution dans la charge effective de la couronne micellaire (β augmente).
- ☞ Le BuOH peut se solubiliser dans la couche de palissade qui reste relativement hydratée (au voisinage de la CMC), d'où la possible interaction entre le dipôle hydroxyle (O-H) de l'alcool et l'ammonium chargé positivement ($\text{N-CH}_3 \text{T}^+$). L'affinité de la chaîne alkyle du

BuOH à la partie hydrophobe de la micelle (interactions hydrophobes) explique que le BuOH peut jouer le rôle de co-tensioactif dans la micelle du CTAB. Cela peut provoquer un petit gonflement de la micelle (Schéma V. 1). Ce dernier augmente la surface de la couronne micellaire et donc le taux d'association β diminue.

Ces deux effets inverses peuvent être la conséquence de la constance de β et de la faible diminution de la CMC.

La diminution de β , dans le cas du BuOH à 1 mmol.kg^{-1} dans le mélange, peut être attribuée au premier effet (effet de la constante diélectrique dominant). Elle peut être aussi attribuée à la solubilisation importante du BuOH entre les têtes polaires de la couronne micellaire (saturation de la couche de palissade).

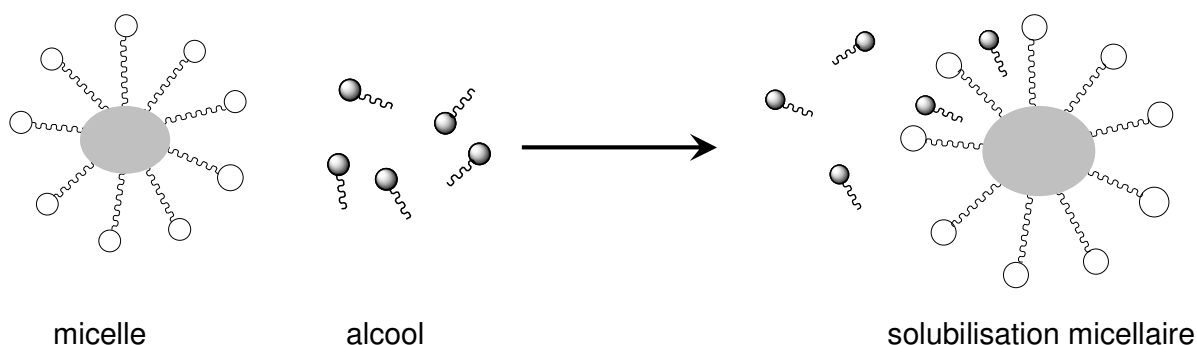


Schéma V. 1: Schéma montrant la solubilisation des alcools dans un système micellaire et leurs localisations dans la micelle

Les résultats et les informations obtenus sur l'effet et la localisation du BuOH dans le système micellaire par cette technique sont en accord avec la partie RMN (Chapitre IV). Les interprétations précédentes restent valables pour le deuxième système ($\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{HepOH}$).

V.2.1.2 Caractérisation du système $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{BuOH}/\text{PhOH}$

Nous avons analysé précédemment l'effet du BuOH sur les propriétés physicochimiques du système micellaire en tensioactif CTAB, ainsi que sa localisation dans la micelle du CTAB. Nous avons solubilisé par la suite dans le même système le PhOH à des molalités variables. Ce type de système est quasiment inexistant dans la littérature. Nous avons dilué la solution mère du CTAB en présence de $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en BuOH (fixe dans tous les mélanges) et une molalité variable en PhOH

(1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹), d'une solution à une autre. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V. 6 et le Tableau V. 10.

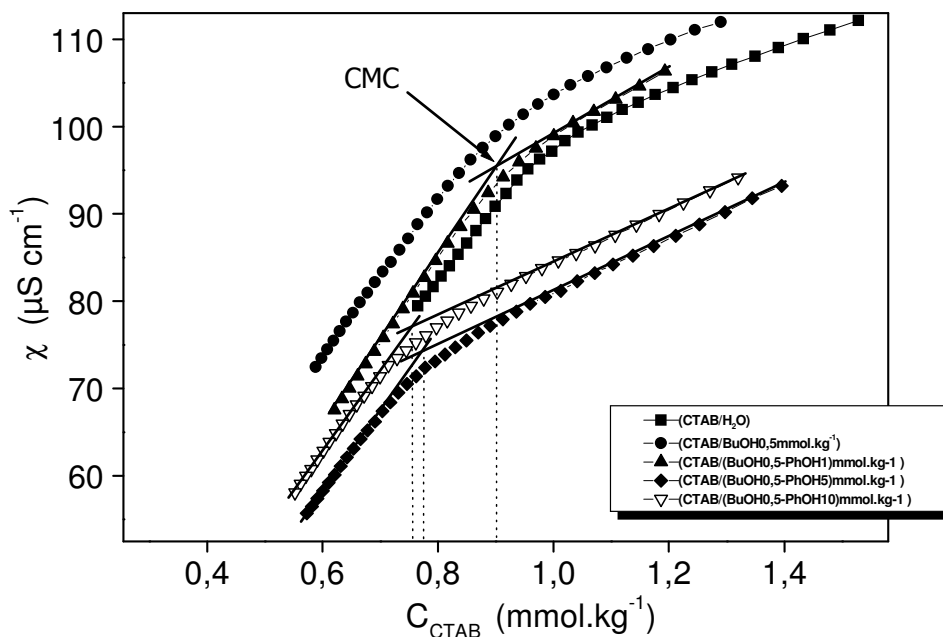


Figure V. 6: Courbes de conductivité des solutions de CTAB en présence de 0,5 mmol.kg⁻¹ en BuOH et molarité variable en PhOH dans H₂O à 303 K

$C_{\text{BuOH}} - C_{\text{PhOH}}$	CMC	β	$P_{\text{Av.cmc}}$	$P_{\text{Ap.cmc}}$
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	/	/
0 - 0	0,99	0,72	84,43	24,86
0,50 - 0	0,89	0,71	92,36	26,25
0,50 - 1,00	0,90	0,60	98,05	38,84
0,50 - 5,00	0,77	0,65	91,39	31,58
0,50 - 10,00	0,76	0,63	86,79	32,48

Tableau V. 10 : La CMC, le taux d'associations (β) des contre ions aux micelles du CTAB et les pentes ($P_{\text{Av.}}$) avant et ($P_{\text{Ap.}}$) après la CMC en présence de 0,5 mmol.Kg⁻¹ en BuOH et molarité variable en PhOH à 303 K

Nous avons constaté, selon les résultats reportés sur la Figure V. 6 et le Tableau V. 10, que la CMC reste quasiment constante en présence du PhOH à 1 mmol.kg⁻¹ dans le mélange (H₂O/CTAB/BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹) par rapport au mélange CTAB/BuOH. En revanche, le taux d'association (β)

diminue considérablement. Cela peut être la conséquence de la présence du PhOH au voisinage de la couronne micellaire, où le PhOH peut avoir une tendance plus élevée à se solubiliser dans la couche de palissade par rapport au BuOH. La présence des deux solutés dans la partie polaire de la micelle (les solutés ont relativement le même taux de solubilisation, PhOH 9g et BuOH 8g dans 100g d'eau, chapitre III) peut créer une compétition entre les solutés pour se solubiliser près de la couronne micellaire. Cette compétition est mise en évidence par les valeurs constantes de la CMC.

L'augmentation de la molalité en PhOH (5 à 10 mmol.kg⁻¹) dans la solution micellaire du H₂O/CTAB/BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹ peut influencer la CMC (la CMC diminue). Cela confirme que le PhOH impose la valeur de la CMC au mélange. Nous avons remarqué, en revanche, que la valeur du β reste relativement constante dans l'intervalle de molalité 1 à 10 mmol.kg⁻¹ en PhOH.

Les deux valeurs de la CMC et β restent quasiment constantes dans le cas du mélange H₂O/CTAB/BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹ et 10 mmol.kg⁻¹ en PhOH par rapport à celui du PhOH 5 mmol.kg⁻¹. Cela peut être attribué à deux effets :

- ☞ Le PhOH reste loin de la micelle et n'influence pas la couronne micellaire
- ☞ Le PhOH se solubilise à l'intérieur, dans le cœur hydrophobe de la micelle où il peut ne pas avoir d'influence sur la double couche ionique.

Pour pouvoir mieux comprendre ce phénomène et apporter une réponse qui peut trancher entre ces deux hypothèses, nous avons fait appel à la microcalorimétrie de dilution.

V.2.2 Analyse par calorimétrie

L'étude de la solubilisation des alcools ou du PhOH dans des micelles directes en tensioactif cationique par microcalorimétrie de dilution a été donnée dans la littérature^[2,17,21]. En revanche, l'étude des systèmes mixtes d'alcools primaires et aromatiques solubilisés dans des micelles cationiques est quasiment inexistante (au voisinage de la CMC). Nous avons étudié la solubilisation du BuOH à deux molalités différentes (0,5 et 1 mmol.kg⁻¹) dans les micelles du CTAB par calorimétrie. Cela a été fait dans le but d'obtenir l'effet du changement de molalité sur le système micellaire du point de vue de la calorimétrie. Nous avons solubilisé par la suite le PhOH à des molalités variables dans des micelles du CTAB et en présence du BuOH à 0,5 mmol.kg⁻¹. Le protocole expérimental détaillé est donné dans le Chapitre II.

V.2.2.1 Caractérisation du système H₂O/CTAB/BuOH

Pour concevoir et trancher entre les différents effets des deux solutés, nous avons commencé par l'étude de l'effet d'interaction entre le BuOH et ses sites de solubilisation. Nous avons toujours considéré que le nombre d'agrégation reste constant, dans l'intervalle de 0 à 10 fois la CMC, cela en présence du BuOH ou d'HepOH. Selon les travaux menés par Reekmans et al.^[30], qui ont étudié l'effet de la solubilisation des alcools (BuOH, HepOH et autres) sur le paramètre N_{agg} dans un système micellaire de tensioactif cationique (DTAB à 0,1 mol.kg⁻¹), nous avons remarqué que les résultats donnés, pour le changement de N_{agg} , montrent une très légère différence entre les valeurs de N_{agg} dans le cas du DTAB seul et en présence du BuOH (0,219 mol.kg⁻¹) ou d'HepOH (0,01 mol.kg⁻¹). Cela peut soutenir nos études dans cette partie, d'autant plus que nous travaillons à des molalités faibles en CTAB (10 fois la CMC) et en BuOH ainsi qu'en HepOH (0,5 et 1 mmol.kg⁻¹). Nous avons reporté les résultats de la dilution du CTAB en présence du BuOH à 0,5 et 1 mmol.kg⁻¹ par le solvant (H₂O et BuOH à 0,5 et 1 mmol.kg⁻¹) sur le Tableau V. 11 et la Figure V. 7.

C_{BuOH} mmol.kg ¹	CMC mmol.kg ⁻¹	$\Delta_{mic}H^{\circ}$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{mic}G^{\circ}$ kJ.mol ⁻¹	$T\Delta_{mic}S^{\circ}$ kJ.mol ⁻¹
0	0,95	-6,8	-29,7	22,9
0,50	0,82	-22,8	-30,2	7,4
1,00	0,78	-16,1	-30,3	14,2

Tableau V. 11: Propriétés thermodynamiques de micellisation du CTAB en présence du BuOH à 303 K

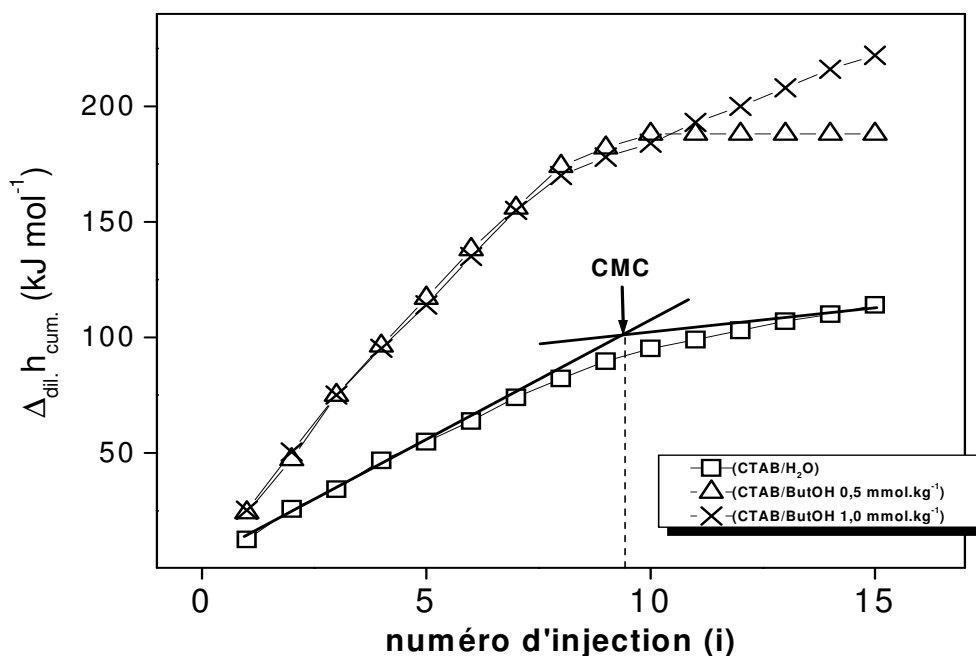


Figure V. 7: Enthalpie molaire de dilution cumulative de CTAB en fonction de la molalité en BuOH à 303K

Nous avons remarqué sur le Tableau V. 11, que la CMC diminue en fonction de la molalité en BuOH. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par la conductivité en tenant compte de l'erreur expérimentale entre les différentes techniques de caractérisation^[2]. En analysant les résultats obtenus pour l'enthalpie de dilution des micelles de CTAB en présence du BuOH à différentes molalités, nous avons remarqué que $\Delta_{mic}H^\circ$ par mole de tensioactif, pour 0,5 mmol.kg⁻¹ en BuOH, diminue considérablement (très exothermique)^[2]. Ces données traduisent deux effets importants qui s'imposent au système en plus de l'effet de la micellisation^[31] :

- ☞ L'interaction entre la tête polaire du tensioactif et la fonction hydroxyle du BuOH est de type dipôle-ion, courte portée ; ces interactions peuvent être exothermiques.
- ☞ Le transfert de la molécule du BuOH du milieu aqueux vers le milieu organique peut provoquer la déshydratation de la chaîne alkyle de l'alcool (la chaîne alkyle devient plus flexible donc il existe un effet sur ΔS) ce qui engendre un deuxième effet exothermique.

Les effets d'interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles de l'alcool et celles du tensioactif peuvent être considérés faibles par rapport aux interactions attractives notées entre les deux têtes polaires du tensioactif et du BuOH.

La chute remarquable de $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ (très exothermique) est accompagnée par une diminution importante dans l'entropie $\Delta_{\text{mic}}S^\circ$. Cela peut confirmer notre hypothèse de piégeage du BuOH dans la micelle.

L'augmentation de la molalité en alcool (1 mmol.kg⁻¹) peut accroître $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ et l'entropie (le système devient moins exothermique). L'augmentation de ces deux paramètres thermodynamiques peut être attribuée à la solubilisation du BuOH dans la phase continue (H₂O), donc :

- ✓ Moins d'interactions entre les chaînes alkyles du PhOH et celles du tensioactif.
- ✓ Partition du BuOH entre les deux phases (phases aqueuse et micellaire).

Sur la Figure V. 7, nous avons remarqué que $\Delta_{\text{dil}}H_{\text{cum}}$ continue à augmenter (après la CMC). Cela peut correspondre aux effets d'interaction entre les micelles ainsi qu'à l'effet de dilution des molécules de BuOH.

Une dernière information, résultant de cette analyse, est la saturation en BuOH de la couronne micellaire à 0,5 mmol.kg⁻¹.

V.2.2.2 Caractérisation du système H₂O/CTAB/BuOH/PhOH

Nous avons choisi d'étudier le système H₂O/CTAB/BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹ à des molalités variables en PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹). Nous avons évité d'étudier le système à 1 mmol.kg⁻¹ en BuOH pour deux raisons : la saturation de la micelle par le BuOH qui ne laisse pas de place à la solubilisation du PhOH dans la micelle et la crainte d'un gonflement très important de la micelle à des molalités élevées en PhOH et en BuOH.

Les résultats obtenus sont reportés sur le Tableau V. 12 et la Figure V. 8.

$C_{\text{BuOH}} - C_{\text{PhOH}}$ mmol.kg ⁻¹	CMC mmol.kg ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}G^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$T\Delta_{\text{mic}}S^\circ$ kJ.mol ⁻¹
0 - 0	0,95	-6,8	-29,7	22,9
0,50 - 0	0,82	-22,8	-30,2	7,4
0,50 - 1,00	0,83	-15,3	-28,2	12,8
0,50 - 5,00	0,72	-19,6	-29,7	10,1
0,50 - 10,00	0,67	-13,0	-29,4	16,4

Tableau V. 12: Propriétés thermodynamiques de micellisation du CTAB en présence de BuOH et du PhOH à 303 K

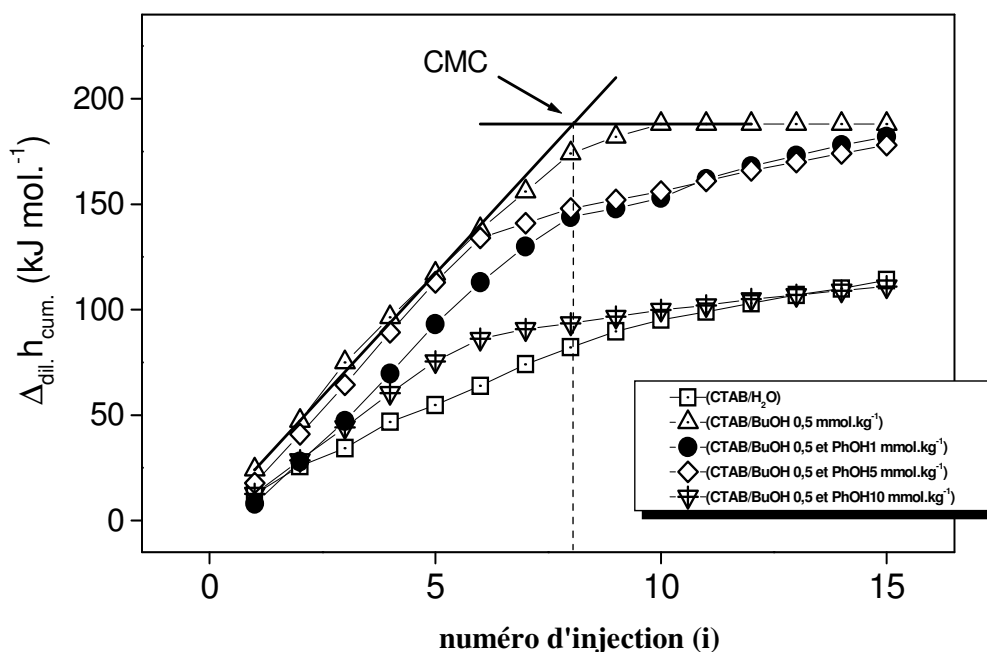


Figure V. 8: Enthalpie molaire de dilution cumulative du CTAB à 0,5 mmol.kg⁻¹ en BuOH et en fonction de la molalité en PhOH à 303K

Sur le Tableau V. 12 et la Figure V. 8, nous avons remarqué que la CMC reste constante dans le cas du mélange H₂O/CTAB/BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹ et à 1 mmol.kg⁻¹ en PhOH. Cela peut être attribué à la compétition entre le BuOH et le PhOH, où nous avons remarqué que la CMC ne diminuait pas malgré le fait que la molalité en solutés dans la solution ait augmenté. En accord avec les résultats obtenus par RMN (Chapitre IV) dans le cas du système D₂O/CTAB/BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹ et à 1 mmol.kg⁻¹ en PhOH, ce dernier peut se solubiliser à côté de la couronne micellaire mais en petite quantité (en comparaison avec les résultats obtenus dans le Chapitre III, et dans le cas du PhOH seul à la même molalité).

Les résultats de la calorimétrie sont cohérents avec ceux de la RMN et de la conductivité. $\Delta_{mic}H^\circ$ par mole de tensioactif augmente ainsi que l'entropie $\Delta_{mic}S^\circ$, ceci peut être expliqué par plusieurs effets :

- ✓ Moins de molécules de BuOH dans la micelle, c'est à dire, la participation de l'effet d'hydratation des chaînes alkyles du BuOH pour augmenter la valeur de $\Delta_{mic}H^\circ$.
- ✓ L'interaction entre le PhOH et les différentes parties de la micelle peut être considérablement faible.

- ✓ Le PhOH peut avoir des interactions exothermiques fortes avec la couronne micellaire, de ce fait il y a de PhOH dans la couronne micellaire par rapport aux systèmes précédents.

La résultante de tous ces effets nous donne l'enthalpie de micellisation qui correspond à la solubilisation d'une faible quantité de PhOH dans la partie polaire de la micelle.

L'augmentation de la molalité en PhOH provoque une petite diminution dans $\Delta_{mic}H^\circ$. Cela peut être attribué à l'interaction importante entre le PhOH et la couronne micellaire (en tenant compte des résultats obtenus dans la partie RMN du chapitre IV pour un système similaire), où des interactions avec la partie hydrophobe (faibles effets) de la micelle peuvent participer à l'augmentation de l'effet exothermique noté précédemment.

L'entropie ($\Delta_{mic}S^\circ$) diminue, en tenant compte de tous ces résultats (ainsi que de ceux de l'RMN) on peut confirmer le piégeage du PhOH dans la partie chargée et dans le cœur hydrophobe de la micelle.

A des molalités plus élevées en PhOH (10 mmol.kg⁻¹) $\Delta_{mic}H^\circ$ augmente encore, cela s'explique par l'hydratation des molécules de BuOH exclues de la micelle (en se référant à la partie RMN résonance du HDO, chapitre IV). L'augmentation de la quantité de PhOH dans le système peut contraindre une petite partie du BuOH à quitter la micelle. La résultante des différents résultats confirme que le PhOH, dans ces conditions, se trouve plus dans la partie hydrophobe de la micelle que dans la partie chargée.

V.3 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/PhOH (Avec ou sans HepOH)

V.3.1 Analyse par conductivité

Dans le but d'une comparaison entre les effets des alcools à courtes et longues chaînes alkyles sur la solubilisation du PhOH dans la micelle. Nous avons commencé par l'étude de l'effet du BuOH. Nous allons nous focaliser maintenant sur l'effet de l'HepOH sur la solubilisation du PhOH. Pour cela nous avons besoin de données physicochimiques sur le comportement du système H₂O/CTAB en présence de l'HepOH à différentes molalités. Nous avons diminué la molalité en HepOH par crainte de l'éclatement des micelles. La solubilité de l'HepOH dans l'eau est de 0,15 g dans 100 g d'eau [32].

V.3.1.1 Caractérisation du système H₂O/CTAB/HepOH

Nous avons mesuré la conductivité de la solution de CTAB jusqu'à une molalité légèrement supérieure à la CMC et en présence de l'HepOH, à deux molalités (0,1 et 0,5 mmol.kg⁻¹). La solution mère a été diluée par le solvant (H₂O/HepOH) en gardant la molalité du soluté constante dans chaque mélange. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V. 9 et la CMC ainsi que le taux d'association des contre ions à la micelle pour chaque mélange sont reportés sur le Tableau V. 13.

C _{HepOH}	CMC	β	P _{Av.cmc}	P _{Ap.cmc}
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	/	/
0,00	0,99	0,72	84,43	24,86
0,10	0,97	0,68	104,34	33,28
0,50	0,92	0,61	93,91	37,00

Tableau V. 13: CMC et taux d'association (β) des contre ions aux micelles du CTAB et les pentes ($P_{Av.}$) avant et ($P_{Ap.}$) après la CMC en présence d'HepOH à 303 K

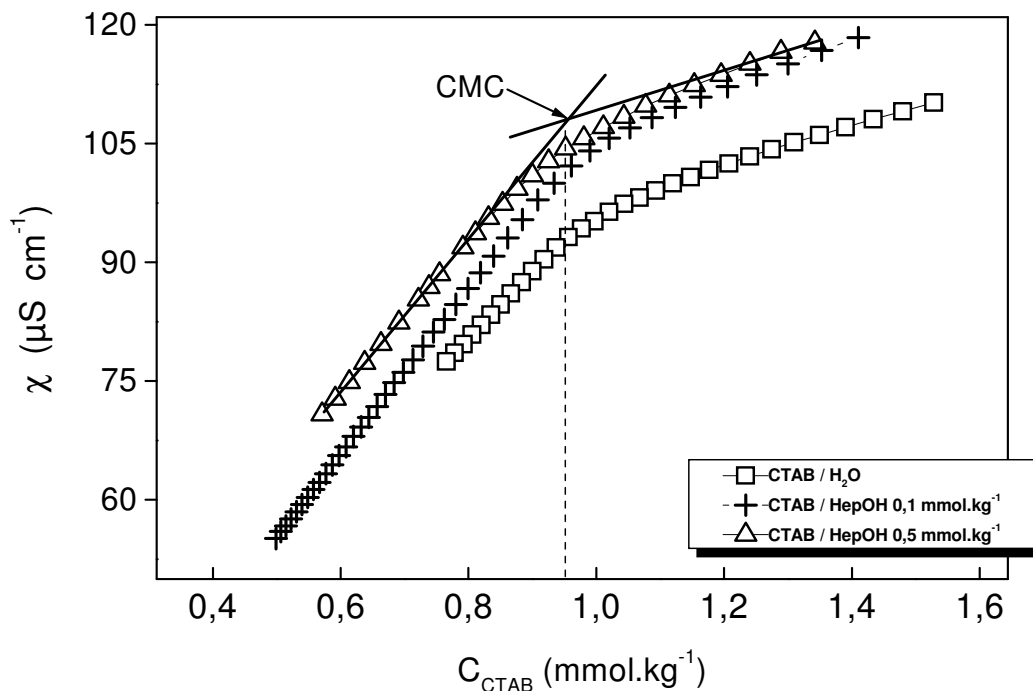


Figure V. 9: Courbes de conductivité des solutions de CTAB en présence du 0,1 et 0,5 mmol.kg⁻¹ en HepOH dans H₂O à 303 K

Sur la Figure V. 9 et le Tableau V. 13, nous avons remarqué une faible diminution de la CMC en fonction de la molalité en HepOH par rapport aux résultats obtenus en présence du BuOH avec les mêmes molalités (0,5 mmol.kg⁻¹). En revanche, nous avons constaté une diminution considérable dans les valeurs du taux d'association des contre ions à la micelle. Cela peut être attribué à plusieurs effets :

- ✓ La solubilisation réduite de l'HepOH dans l'eau (0,1 g dans 100 g d'eau, Chapitre IV) le contraint à se localiser plutôt à l'intérieur de la micelle qu'à l'extérieur, où il peut provoquer le gonflement de la micelle.
- ✓ On tient compte aussi de l'effet des alcools sur la constante diélectrique évoqué précédemment.
- ✓ L'HepOH peut jouer le rôle de co-tensioactif avec le CTAB (Schéma V. 1), où la présence de la fonction hydroxyle entre les têtes polaires du tensioactif diminue la charge effective de la couronne micellaire (β diminue).

La résultante de tous ces effets peut entraîner une diminution de la valeur de β d'une part, et une faible diminution de la CMC, d'une autre part.

V.3.1.2 Caractérisation du système H₂O/CTAB/HepOH/PhOH

Nous avons solubilisé différentes quantités (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹) de PhOH dans le mélange H₂O/CTAB/HepOH à 0,5 mmol.kg⁻¹. Nous avons reporté les résultats obtenus (calculs de la CMC et β) sur la Figure V. 10 et le Tableau V. 14.

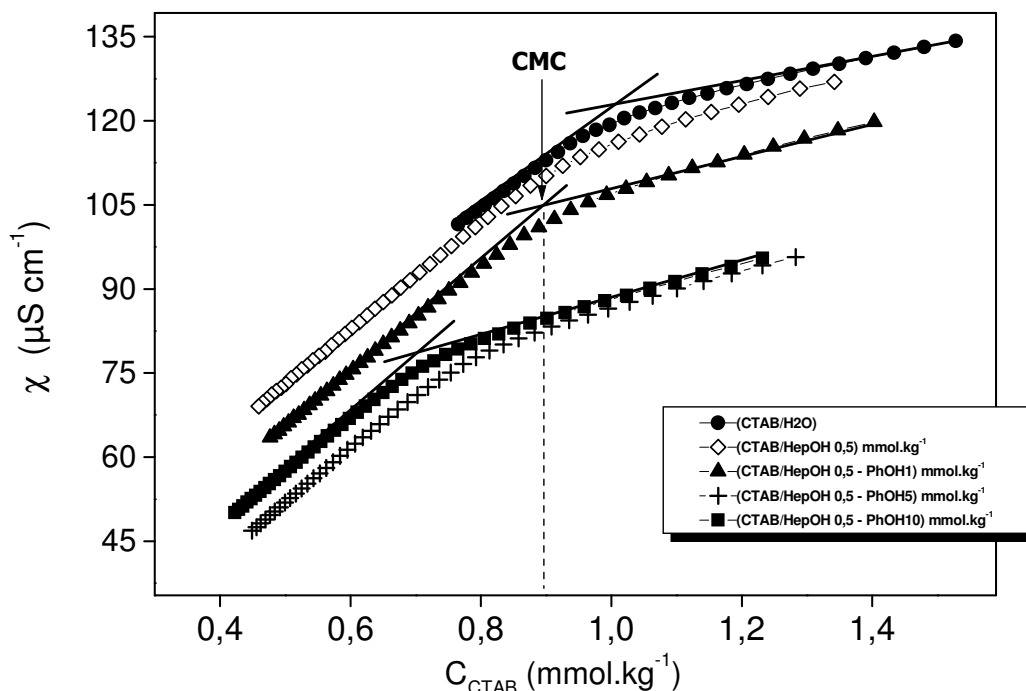


Figure V. 10: Courbes de conductivité des solutions de CTAB en présence de 0,5 mmol.kg⁻¹ en HepOH et concentrations variables en PhOH dans H₂O à 303 K

$C_{\text{HepOH}} - C_{\text{PhOH}}$	CMC	β	$P_{\text{Av.cmc}}$	$P_{\text{Ap.cmc}}$
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	/	/
0 - 0	0,99	0,72	84,43	24,86
0,50	0,92	0,61	93,91	37,00
0,50 - 1,00	0,90	0,67	95,51	31,18
0,50 - 5,00	0,78	0,66	97,29	33,08
0,50 - 10,00	0,73	0,66	95,41	32,02

Tableau V. 14: CM et taux d'association (β) des contre ions aux micelles du CTAB et les pentes ($P_{\text{Av.}}$) avant et ($P_{\text{Ap.}}$) après la CMC en présence de 0,5 mmol.Kg⁻¹ en HepOH et molalités variables en PhOH à 303 K

Sur la Figure V. 10 et le Tableau V. 14, nous avons remarqué que la CMC diminue en fonction de la molalité en PhOH dans le mélange H₂O/CTAB/HepOH et que β est influencé par la présence du PhOH et de l'HepOH. En présence de PhOH de 1 à 10 mmol.kg⁻¹, nous avons remarqué que les valeurs de β restent constantes alors que les valeurs de la CMC diminuent considérablement. Cela peut être attribué à la présence du PhOH dans le mélange.

Pour plus de détails sur la solubilisation du PhOH dans la micelle, nous avons réalisé des mesures de microcalorimétrie de dilution.

V.3.2 Analyse par calorimétrie

Nous avons choisi d'étudier le système précédent (H₂O/CTAB/HepOH 0,5 mmol.kg⁻¹) en présence et en absence du PhOH par microcalorimétrie de dilution. Les interactions entre les solutés et le système micellaire diffèrent selon le lieu de solubilisation de chacun. Avant d'analyser les effets thermiques obtenus en présence du PhOH et de l'HepOH, nous avons commencé par l'étude de l'effet du changement de la molalité en HepOH sur les différentes grandeurs thermodynamiques du système.

V.3.2.1 Caractérisation du système H₂O/CTAB/HepOH

Nous avons dilué deux mélanges de H₂O/CTAB à une molalité égale à 10 fois la CMC en présence de l'HepOH. Dans chaque mélange la molalité en soluté est de 0,1 et 0,5 mmol.kg⁻¹. Le solvant est une solution aqueuse d'HepOH (sachant que la molalité en HepOH reste constante pendant les dilutions). Les résultats obtenus ont été reportés sur le Tableau V. 15 et la Figure V. 11.

C_{HepOH} mmol.kg ⁻¹	CMC mmol.kg ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}G^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$T\Delta_{\text{mic}}S^\circ$ kJ.mol ⁻¹
0	0,95	-6,8	-29,7	22,9
0,10	0,89	-6,9	-29,3	22,4
0,50	0,82	-9,2	-28,3	19,1

Tableau V. 15: *Propriétés thermodynamiques de micellisation du CTAB en présence d'HepOH à 303 K*

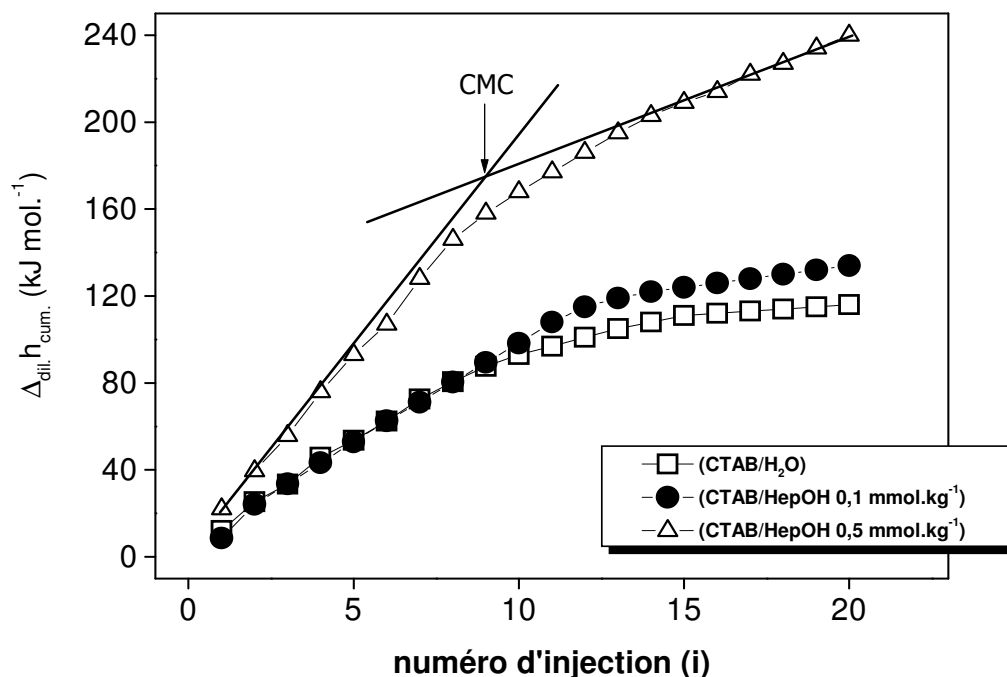


Figure V. 11: *Enthalpie molaire de dilution cumulative de CTAB en fonction de la molalité en HepOH à 303K*

Nous avons présenté sur la Figure V. 11, l'effet de la molalité en HepOH sur l'enthalpie de dilution cumulative, où nous n'avons pas constaté une grande différence entre les résultats des mélanges H₂O/CTAB seul et en présence de 0,1 mmol.kg⁻¹ d'HepOH avant la CMC. En revanche, après la CMC nous avons remarqué une petite augmentation de l'enthalpie cumulative du système, ainsi qu'une légère diminution de la CMC, de $\Delta_{mic}H^\circ$ et de l'entropie de micellisation (Tableau V. 15). Pour des molalités plus élevées en HepOH (0,5 mmol.kg⁻¹), nous avons pu constater un effet plus important sur le système étudié (sur les propriétés physicochimiques de la micellisation).

La solubilisation de ce dernier dans la micelle est très faible. En effet, la valeur obtenue pour $\Delta_{mic}H^\circ$ (à 0,5 mmol.kg⁻¹ en HepOH) est plus faible. En comparaison entre cette dernière et celle obtenue pour le système H₂O/CTAB/BuOH 0,5 mmol.kg⁻¹, nous avons constaté une grande différence (Tableau V. 11). Cette différence est justifiée par l'effet exothermique faible qui se produit lors de la solubilisation de l'HepOH dans la micelle du CTAB, soit dans la couronne micellaire, soit dans la partie hydrophobe de la micelle et dans la phase aqueuse.

Les résultats apportés par calorimétrie sont conformes à ceux obtenus par RMN sur le chapitre IV (résultats RMN dans le cas du HDO).

V.3.2.2 Caractérisation du système H₂O/CTAB/HepOH/PhOH

L'effet du système sur la solubilisation du PhOH a été comparé aux résultats obtenus en présence de BuOH. Les grandeurs thermodynamiques obtenues et calculées par microcalorimétrie pour les systèmes H₂O/CTAB/HepOH 0,5 mmol.kg⁻¹ et PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹) ont été reportées sur le Tableau V. 16 et la Figure V. 12.

C _{HepOH} -C _{PhOH} mmol.kg ⁻¹	CMC mmol.kg ⁻¹	$\Delta_{mic}H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{mic}G^\circ$ kJ.mol ⁻¹	T $\Delta_{mic}S^\circ$ kJ.mol ⁻¹
0 - 0	0,95	-6,8	-29,7	22,9
0,50 - 0	0,82	-9,2	-28,3	19,1
0,50 - 1,00	0,81	-9,7	-29,4	19,7
0,50 - 5,00	0,70	-9,0	-29,9	20,8
0,50 - 10,00	0,61	-11,1	-30,1	19,0

Tableau V. 16: Propriétés thermodynamiques de micellisation du CTAB en présence d'HepOH et de PhOH à 303 K

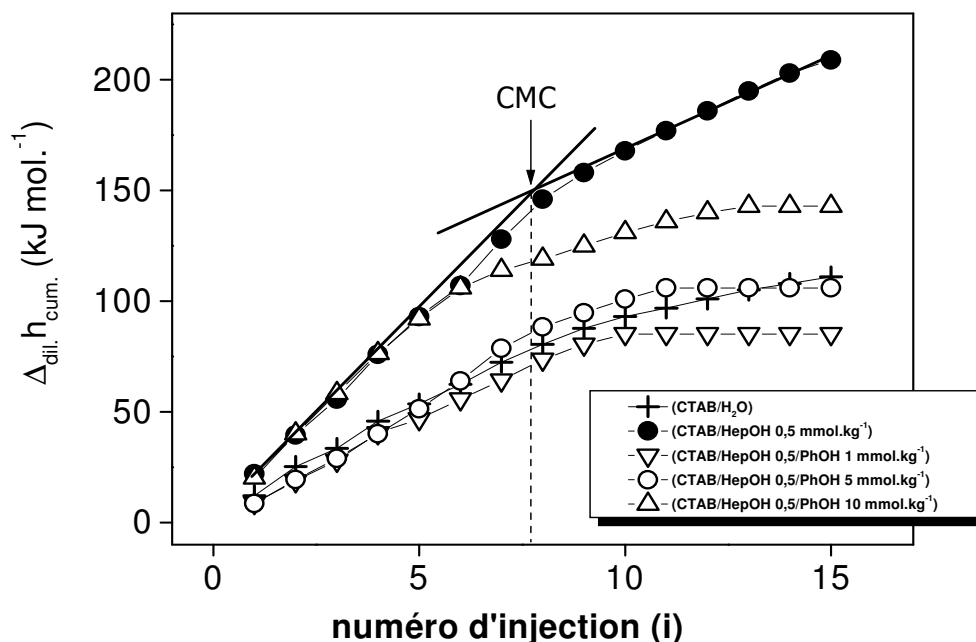


Figure V. 12: Enthalpie molaire de dilution cumulative de CTAB à 0,5 mmol.kg⁻¹ en HepOH et en fonction de la molalité en PhOH à 303K

Les résultats obtenus révèlent plusieurs types d'interaction au sein de la solution micellaire.

Nous avons augmenté la molalité en PhOH à 5 mmol.kg^{-1} dans la solution. $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ et les deux autres paramètres thermodynamiques restent relativement constants, en revanche, la CMC diminue. Cela nous informe sur le fait que le PhOH est soit majoritairement dans la phase aqueuse et dans la couronne micellaire soit dans le cœur hydrophobe de la micelle. Les résultats donnés par la RMN, dans ces conditions de molalité, chapitre IV, confirment que le PhOH est localisé dans la phase aqueuse et dans la couronne micellaire. Ces résultats sont en accord avec la première hypothèse de solubilisation du PhOH dans la phase aqueuse et la couronne micellaire, donnés par la calorimétrie de dilution.

Pour des molalités plus élevées en PhOH (10 mmol.kg^{-1}), la CMC et $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ diminuent et le PhOH peut se trouver en grande partie piégé dans la partie polaire de la micelle, en se référant aux résultats RMN obtenus pour le système $\text{D}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{HepOH}/\text{PhOH}$ à 10 mmol.kg^{-1} .

La comparaison entre les résultats obtenus dans cette partie et ceux de l'étude des mélanges ($\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{BuOH}$ $0,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ et PhOH $1, 5$ et 10 mmol.kg^{-1}), montre clairement l'effet important du BuOH sur la solubilisation du PhOH dans le cœur hydrophobe des micelles du CTAB. La solubilisation de l'HepOH dans le cœur hydrophobe de la micelle peut handicaper la pénétration du PhOH dans la partie hydrophobe de la micelle.

V.4 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/ HepOIC ET (Avec ou sans PhOH)

Nous avons analysé précédemment l'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe des alcools aliphatiques sur la solubilisation du PhOH dans le système micellaire (H₂O/CTAB).

Dans cette partie, nous avons choisi d'étudier l'effet du changement de la fonction hydroxyle par la fonction carboxylique, en gardant la même longueur de chaîne, sur la solubilisation du PhOH dans le système micellaire (H₂O/CTAB). A cet effet, nous avons choisi l'acide heptanoïque qui sera comparé à l'HepOH, après avoir étudié le système par deux techniques expérimentales (Conductivité et Calorimétrie).

L'étude de la solubilisation micellaire d'un système semblable à notre système (faibles concentrations en solutés) est quasiment inexistante dans la littérature.

En revanche, la solubilisation des acides gras et des acides aminés dans des systèmes micellaires est largement décrit dans la littérature^[33-38].

V.4.1 Analyse par conductivité

V.4.1.1 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/HepOIC

Nous avons choisi dans cette partie d'étudier le système H₂O/CTAB/HepOIC à différentes molalités en acide (0,1 et 0,5 mmol.kg⁻¹). Nous avons obtenu la CMC pour chaque mélange (des deux molalités en HepOIC) à partir des graphes expérimentaux. Les taux d'association ont été calculés à partir des pentes (avant et après la CMC). Les données sont présentées sur le Tableau V. 17.

C _{HepOIC}	CMC	β	P _{Av.cmc}	P _{Ap.cmc}
mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	/	/	/
0,00	0,99	0,72	84,43	24,86
0,10	0,92	0,38	99,29	61,41
0,50	0,88	0,27	80,84	111,03

Tableau V. 17: CMC et taux d'association (β) des contre ions aux micelles du CTAB et les pentes (P_{Av.}) avant et (P_{Ap.}) après la CMC en présence d'HepOIC à 303 K

Sur le Tableau V. 17, nous avons remarqué une diminution de la CMC en fonction de la molalité en HepOIC. La remarque la plus importante est le taux d'association des contre ions (β) à la micelle, où nous avons constaté une forte baisse de la valeur de β (à 0,1 mmol.kg⁻¹ en HepOIC). Sa valeur continue à diminuer en fonction de la molalité en HepOIC. Cela peut être attribué à la présence importante des molécules d'acide dans la couronne micellaire. En comparant les résultats obtenus pour l'HepOH et ceux obtenus pour l'HepOIC, nous avons constaté une grande différence qui peut être expliquée par :

- ✓ Le groupement nucléophile qui peut avoir des interactions ioniques, plus fortes, avec la tête polaire du tensioactif (N-CH₃ T)⁺, en comparaison avec les interactions de la fonction hydroxyle de l'HepOH avec la tête polaire du tensioactif.
- ✓ La solubilisation plus élevée de l'acide heptanoïque dans l'eau, en comparaison avec la solubilisation de l'HepOH dans le même solvant (chapitre IV), peut contraindre l'HepOIC à se solubiliser dans la partie polaire de la micelle. La fonction carboxylique est intercalée entre les têtes polaires et la chaîne alkyle orientée vers le cœur hydrophobe de la micelle (l'HepOIC peut jouer le rôle d'un co-tensioactif avec le CTAB).
- ✓ L'effet stérique de la fonction carboxylique par rapport à la fonction hydroxyle de l'HepOH.

Selon ces analyses, notre hypothèse de départ est vérifiée, l'HepOIC se solubilise davantage que l'HepOH dans la partie polaire de la micelle. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par RMN (chapitre IV).

V.4.1.2 Caractérisation du système H₂O/CTAB/HepOIC/PhOH

Nous avons choisi d'étudier dans cette partie le système CTAB/HepOIC à 0,5 mmol.kg⁻¹/PhOH. Les molalités en PhOH sont de 1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹. Les mélanges sont solubilisés dans H₂O. Les résultats obtenus pour ces systèmes ont été comparés à ceux qui ont été obtenus dans le cas de l'HepOH.

Nous avons présenté les différents résultats sur le Tableau V. 18.

$C_{\text{HepOIC}^-} - C_{\text{PhOH}}$	CMC	β	$P_{\text{Av.cmc}}$	$P_{\text{Ap.cmc}}$
mmol.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	/	/	/
0 - 0	0,99	0,72	84,43	24,86
0,50	0,88	0,27	80,84	111,03
0,50 - 1,00	0,86	0,30	80,37	114,15
0,50 - 5,00	0,81	0,33	81,99	122,40
0,50 - 10,00	0,71	0,30	87,29	125,07

Tableau V. 18 : CMC et taux d'association (β) des contre ions aux micelles du CTAB et les pentes ($P_{\text{Av.}}$) avant et ($P_{\text{Ap.}}$) après la CMC en présence de 0,5 mmol.Kg⁻¹ en HepOIC et molalités variables en PhOH à 303 K

Nous constatons sur le Tableau V. 18 la diminution de la CMC en fonction de la molalité en PhOH. En revanche, le taux d'association reste constant en fonction de la molalité en PhOH. Cela peut être expliqué par la solubilisation du PhOH dans la partie interne de la couronne micellaire qui entraîne un léger gonflement de la micelle et favorise la micellisation à son tour (la CMC diminue).

Dans le cas de 10 mmol.kg⁻¹ en PhOH, nous avons remarqué une diminution de la CMC et le taux d'association β reste constant. Cela nous permet d'émettre deux hypothèses :

- ✓ Le PhOH peut se solubiliser dans la partie hydrophobe de la micelle où il peut augmenter les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles du CTAB, cela favorise la micellisation.
- ✓ Le PhOH peut rester dans la phase aqueuse du système.

Pour mieux comprendre ce phénomène et pouvoir comparer les résultats de l'HepOIC à ceux obtenus pour l'HepOH, nous avons fait appel à la calorimétrie de dilution. Cela peut nous informer, avec la prise en compte des résultats RMN, sur la localisation du PhOH dans la micelle.

V.4.2 Analyse par calorimétrie

V.4.2.1 Caractérisation des systèmes H₂O/CTAB/HepOIC

Pour une analyse plus poussée de ce système, nous avons choisi d'étudier l'effet de l'HepOIC sur la solubilisation du PhOH dans les micelles du CTAB. Pour cela, nous avons besoin de connaître les différents types d'interaction entre l'HepOIC et les micelles du CTAB. Nous avons dilué deux solutions mères H₂O/CTAB (10 fois la CMC)/HepOIC (0,1 et 0,5 mmol.kg⁻¹) par deux solvants H₂O/HepOIC (0,1 et 0,5 mmol.kg⁻¹) à une température constante. Les résultats obtenus et les calculs des différentes grandeurs thermodynamiques sont présentés sur la Figure V. 13 et le Tableau V. 19.

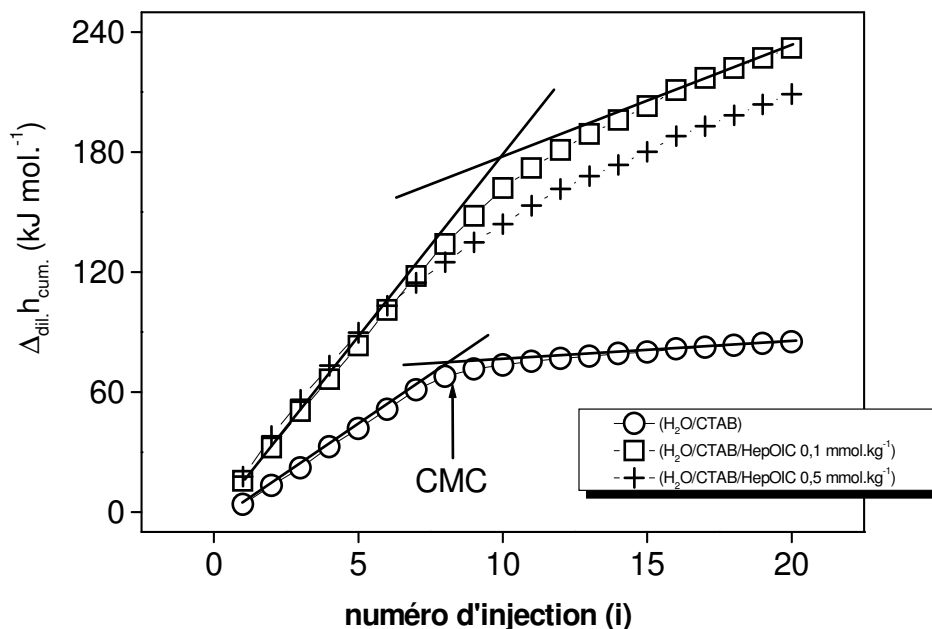


Figure V. 13 : Enthalpie molaire de dilution cumulative de CTAB en fonction de la molalité en HepOIC à 303K

C_{HepOIC} mmol.kg ⁻¹	CMC mmol.kg ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{mic}}G^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$T\Delta_{\text{mic}}S^\circ$ kJ.mol ⁻¹
0	0,95	-6,8	-29,7	22,9
0,10	0,97	-10,6	-24,2	13,6
0,50	0,77	-10,8	-22,5	11,6

Tableau V. 19: Propriétés thermodynamiques de micellisation du CTAB en présence d'HepOIC à 303 K

Sur la Figure V. 13 et Tableau V. 19, nous remarquons que les effets thermiques de micellisation obtenus pour la dilution du CTAB en présence de l'HepOIC, à deux molalités différentes, varient peu. L'effet global obtenu est exothermique. Cela peut signifier que l'effet dominant résulte de l'interaction entre la fonction carboxylique de l'acide et la tête polaire du CTAB. Une raison de plus qui justifie le piégeage de l'HepOIC dans la micelle provient de la forte diminution de l'entropie en fonction de la molalité en soluté.

En comparant les deux résultats obtenus sur le Tableau V. 15 et Tableau V. 19, nous constatons une différence significative entre les deux valeurs de $\Delta_{mic}H^\circ$, pour les mêmes molalités en HepOH et en HepOIC dans le système H₂O/CTAB. La présence de l'HepOIC dans le mélange à 0,1 mmol.kg⁻¹ (à titre d'exemple) diminue $\Delta_{mic}H^\circ$ d'environ 4 kJ/mol, par rapport à $\Delta_{mic}H^\circ$ obtenue dans les mêmes conditions pour l'HepOH. Cela peut être attribué à l'affinité et aux interactions intenses entre l'HepOIC et la tête polaire. D'autre part, la déshydratation et le transfert des chaînes alkyles de l'acide de la phase aqueuse vers la phase micellaire peuvent avoir un effet contribuant à $\Delta_{mic}H^\circ$. Ces résultats renforcent notre hypothèse de départ, à savoir que l'HepOIC se localise à côté de la tête polaire du tensioactif.

V.4.2.2 Caractérisation du système H₂O/CTAB/HepOIC/PhOH

Afin de comparer l'effet de l'HepOH et de l'HepOIC sur la solubilisation du PhOH dans le système micellaire H₂O/CTAB, nous avons fait varier la molalité de ce dernier (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹), solubilisé dans le système H₂O/CTAB/HepOIC 0,5 mmol.kg⁻¹. Les grandeurs thermodynamiques obtenues par microcalorimétrie et calculées pour les systèmes H₂O/CTAB/HepOIC 0,5 mmol.kg⁻¹ et PhOH (1, 5 et 10 mmol.kg⁻¹) ont été reportées sur le Tableau V. 20 et la Figure V. 14.

$C_{HepOIC}-C_{PhOH}$ mmol.kg ⁻¹	CMC mmol.kg ⁻¹	$\Delta_{mic}H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{mic}G^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$T\Delta_{mic}S^\circ$ kJ.mol ⁻¹
0 - 0	0,95	-6,8	-29,7	22,9
0,50 - 0	0,77	-10,8	-22,5	11,6
0,50 - 1,00	0,68	-9,5	-23,1	13,6
0,50 - 5,00	0,64	-13,2	-23,8	10,6
0,50 - 10,00	0,51	-17,5	-23,7	6,1

Tableau V. 20: Propriétés thermodynamiques de micellisation du CTAB en présence d'HepOIC et PhOH à 303 K

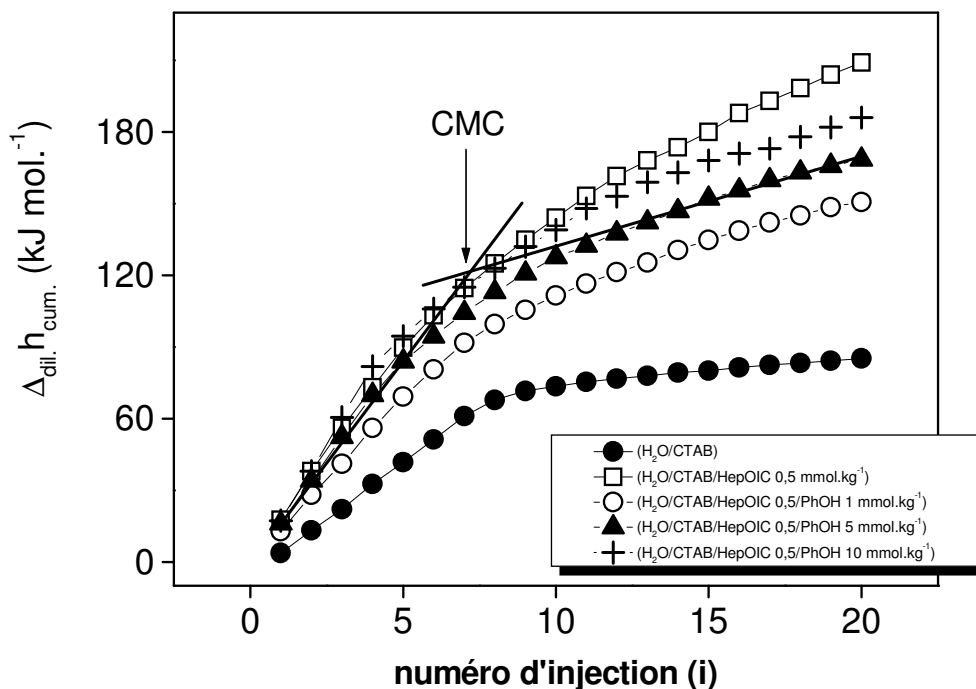


Figure V. 14: Enthalpie molaire de dilution cumulative de CTAB à 0,5 mmol.kg⁻¹ HepOIC et en fonction de la molalité en PhOH à 303K

Selon les résultats présentés sur le Tableau V. 20 et la Figure V. 14, nous avons constaté que la présence de l'HepOIC dans le système micellaire peut avoir plusieurs effets.

Nous avons noté dans le cas de la solution H₂O/CTAB/HepOIC 0,5 et PhOH 1 mmol.kg⁻¹, une diminution dans la valeur de $\Delta_{mic}H^\circ$. Cela peut être attribué à la domination des interactions du PhOH avec la couronne micellaire et le transfert de l'HepOIC de la phase micellaire vers la phase aqueuse, l'effet d'hydratation des chaînes alkyles peut également y contribuer. D'autres effets qui peuvent contribuer sont les effets des interactions entre le PhOH et la partie hydrophobe de la micelle. Ces résultats sont cohérents avec ceux donnés dans le Chapitre IV (Figure IV. 20) pour le système D₂O/CTAB/HepOIC 0,5 et PhOH 1 mmol.kg⁻¹. Nous avons remarqué dans ce cas, un léger déplacement de résonance des protons du groupement -CH₂-N accompagné d'un élargissement du pic. Cet élargissement, est la conséquence d'une solubilisation relativement importante du PhOH dans la micelle qui diminue les mouvements des protons -CH₂-N. Ces interprétations sont également confirmées avec la diminution importante de l'entropie (Tableau V. 20).

Des interactions importantes interviennent dans le cas des solutions H₂O/CTAB/HepOIC 0,5 avec du PhOH à 5 et 10 mmol.kg⁻¹, où nous avons obtenu une augmentation de $\Delta_{mic}H^\circ$ en fonction de la

molalité en PhOH. Ces interactions peuvent correspondre aux interactions entre le PhOH et les têtes polaires qui semblent être dominantes. Pour des molalités plus élevées en PhOH (10 mmol.kg⁻¹), nous avons remarqué une chute importante de l'entropie qui résulte le piégeage du PhOH dans la micelle, en se référant aux résultats obtenus par RMN (chapitre IV). En comparant les résultats obtenus pour ce système à ceux du système H₂O/CTAB/PhOH 10 mmol.kg⁻¹ (Tableau V. 7), nous constatons que $\Delta_{mic}H^\circ$ est plus exothermique dans ce dernier système (H₂O/CTAB/10 mmol.kg⁻¹ en PhOH). Cela peut être expliqué par la domination des interactions entre le PhOH et la partie polaire de la micelle en absence de l'HepOIC, contrairement au deuxième mélange (en présence de l'HepOIC) où le PhOH peut changer son lieu d'interaction (lieu de solubilisation).

La comparaison des résultats thermodynamiques obtenus pour la solubilisation du PhOH dans les micelles du CTAB en présence de l'HepOH ou de l'HepOIC, nous donne une grande différence de l'entropie de micellisation des deux systèmes pour la même concentration en PhOH.

Les résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales confirment notre hypothèse de départ, en présence de l'HepOIC, le PhOH est contraint de se solubiliser à l'intérieur de la micelle (cœur hydrophobe), contrairement au cas de l'HepOH, où le PhOH reste dans la partie hydratée de la micelle (couronne micellaire).

V.5 Références bibliographiques

- (1) Kandori, K. ; McGreevy, R. J. ; Schechter, R. S. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1506-1510
- (2) Benalla, H. ; Zajac, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *272*, 253-261
- (3) Bhat, M. ; Gaikar, V. G. *Langmuir* **1999**, *15*, 4740-4751
- (4) Soni, S. S. ; Sastry, N. V. ; Joshi, J. V. ; Seth, E. ; Goyal, P. S. *Langmuir* **2003**, *19*(17), 6668-6677
- (5) Jana, P. K. ; Moulik, S. P. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(23), 9525-9532
- (6) Bijma, K. ; Engberts, J. B. F. N. *Langmuir* **1997**, *13*(18), 4843-4849
- (7) Benalla, H. « *Agrégation inter faciale de tensioactifs cationiques et adsolubilisation de substances organiques* », 182 pages, thèse doctorat, Chimie théorique, physique et analytique, Montpellier II, **2001**, 59
- (8) Imae, T. ; Ikeda, S. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*(21), 5216-5223
- (9) Quirion, F. ; Magid, L. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*(21), 5435-5441
- (10) Magid, L. J. ; Han, Z. ; Warr, G. G. ; Cassidy, M. A. ; Butler, P. D. ; Hamilton, W. A. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*(40), 7919-7927
- (11) Moulik, S. P. ; Haque, M. E. ; Jana, P. K. ; Das, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(2), 701-708
- (12) Stodghill, S. P. ; Smith, A. E. ; O'Haver, J. H. *Langmuir* **2004**, *20*(26), 11387-11392
- (13) Majhi, P. R. ; Moulik, S. P. *Langmuir* **1998**, *14*(15), 3986-3990
- (14) Bhattacharya, S. ; Haldar, J. *Langmuir* **2005**, *21*(13), 5747-5751
- (15) Prasad, M. ; Moulik, S. P. ; MacDonald, A. ; Palepu, R. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*(1), 355-362
- (16) Larsen, J. W. ; Magid, L. J. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*(8), 834-839
- (17) Benalla, H. ; Zajac, J. ; Partyka, S. ; Rozière, J. *Colloids Surf. A* **2002**, *203*, 259-271
- (18) Figgemeier, E. ; Hiltrop, K. *Langmuir* **2002**, *18*(5), 1949-1951
- (19) Guha, S. ; Jaffe, P. R. ; Peters, C. A. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*(7), 930-935
- (20) Hirata, H. ; Ohira, A. ; Iimura, N. *Langmuir* **1996**, *12*(25), 6044-6052
- (21) Abou, V. ; Benalla, H. ; Meziani, M. J. ; Zajac, J. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2004**, *126*, 30-34
- (22) Hill, A. J. ; Ghoshal, S. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*(18), 3901-3907
- (23) Kim, J.-H. ; Domach, M. M. ; Tilton, R. D. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*(48), 10582-10590
- (24) Bertocini, C. R. A. ; Nome, F. ; Cerichelli, G. ; Bunton, C. A. *J. Phys. Chem.* **1990**; *94*(15); 5875-5878
- (25) Cañadas, O. ; Valiente, M. ; Rodenas, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *203*, 294-298
- (26) Akhter, M. S. ; Alawi, S. M. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *196*, 163-174

- (27) Lindman, B. ; Kamenka, N. ; Kathopoulis, T. M. ; Brun, B. ; Nilsson, P. G. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84(19), 2485-2490
- (28) Almgren, M. ; Swarup, S. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86(21), 4212-4216
- (29) Waernheim, T. ; Sjoebloom, E. ; Henriksson, U. ; Stilbs, P. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88(22), 5420-5425
- (30) Reekmans, S. ; Luo, H. ; Van der Auweraer, M. ; De Schryver F. C. *Langmuir* **1990**, 6(3), 628-637
- (31) Olea, A. F. ; Gamboa, C. *J. Colloid. Interface Sci.* **2003**, 268(1), 63-67
- (32) Stephenson, R. ; Stuart, J. ; Tabak, M. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, 29(3), 287-290
- (33) Whiddon, C. R. ; Bunton, C. A. ; Soderman, O. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107(4), 1001-1005
- (34) Pehk, T. ; Kiirend, E. ; Lippmaa, E. ; Ragnarsson, U. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, 2, 2351
- (35) El Seoud, O. A. ; Vieira, R. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 93, 289
- (36) Bunton, C. A. ; Minch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1490
- (37) Carey, M. C. *Hepatology* **1984**, 4, 66S
- (38) Koopal, L. K. ; Goloub, T. P. ; Davis, T. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 360-367

Annexes

C_{CTAB}	$\Delta C_{CTAB}/C_{CTAB}$	$\delta (-CH_2-\beta)$	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{obs}/\delta_{obs}$
mmol.kg⁻¹	%	ppm	ppm	%
0,25	1,4	1,781	0,002	0,11
0,49	1,3	1,781	0,002	0,11
0,70	1,2	1,781	0,002	0,11
0,98	1,2	1,781	0,002	0,11
1,00	1,2	1,784	0,002	0,11
1,10	1,2	1,784	0,002	0,11
1,21	1,2	1,785	0,002	0,11
1,53	1,1	1,788	0,002	0,11
1,62	1,1	1,789	0,002	0,11
1,93	1,1	1,789	0,002	0,11
4,00	1,1	1,796	0,002	0,11

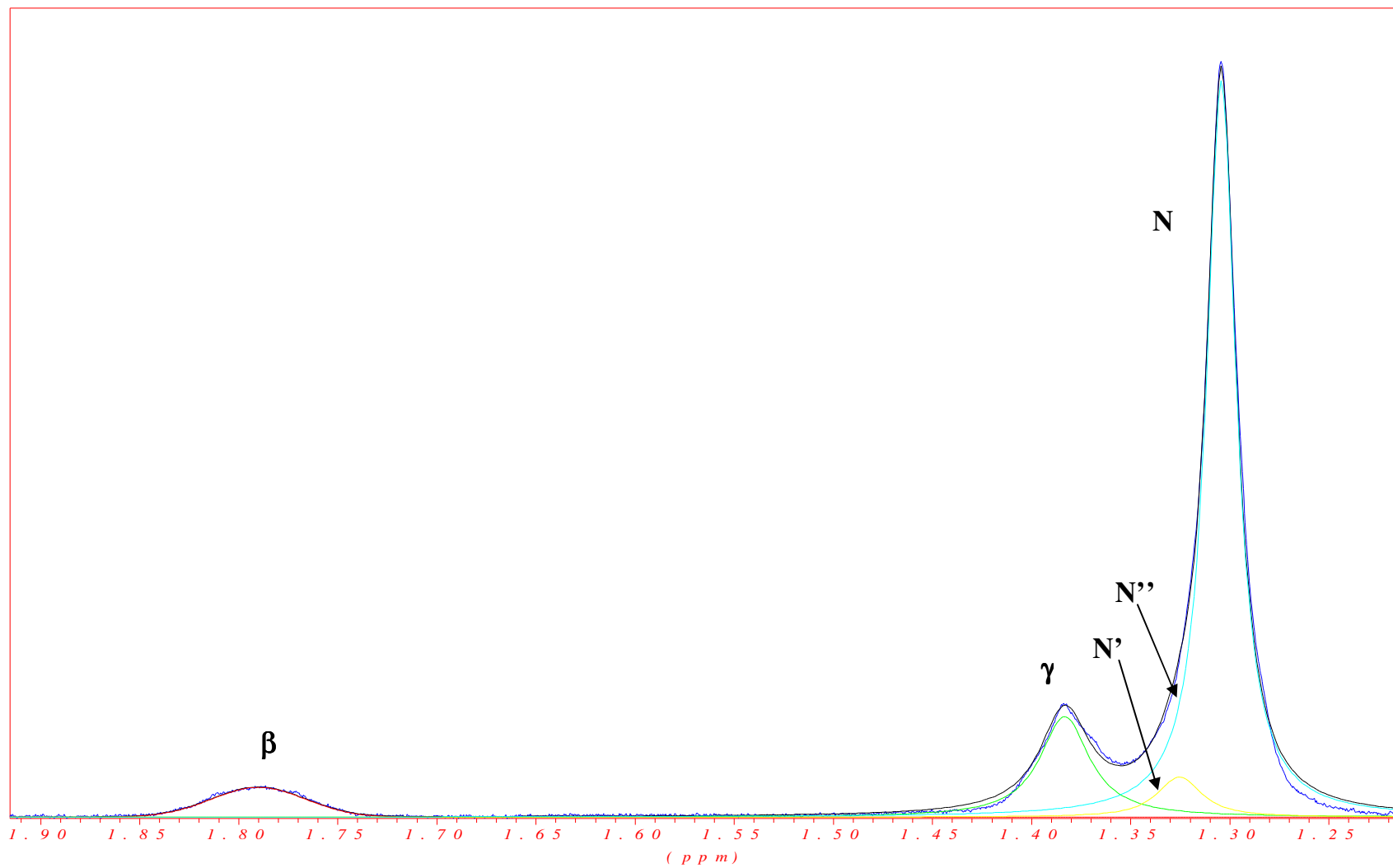
Annexe 1 : *Les erreurs relatives et absolues faites sur les prélèvements des déplacements chimiques dans le cas des protons -CH₂-β.*

C_{CTAB}	$\Delta C_{CTAB}/C_{CTAB}$	$\delta (-CH_3 \omega)$	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{obs}/\delta_{obs}$
$mmol.kg^{-1}$	%	ppm	ppm	%
0,25	1,4	0,867	0,002	0,23
0,49	1,3	0,867	0,002	0,23
0,70	1,2	0,868	0,002	0,23
0,98	1,2	0,868	0,002	0,23
1,00	1,2	0,878	0,002	0,23
1,10	1,2	0,881	0,002	0,23
1,21	1,2	0,883	0,002	0,23
1,53	1,1	0,887	0,002	0,23
1,62	1,1	0,888	0,002	0,23
1,93	1,1	0,892	0,002	0,22
4,00	1,1	0,899	0,002	0,22

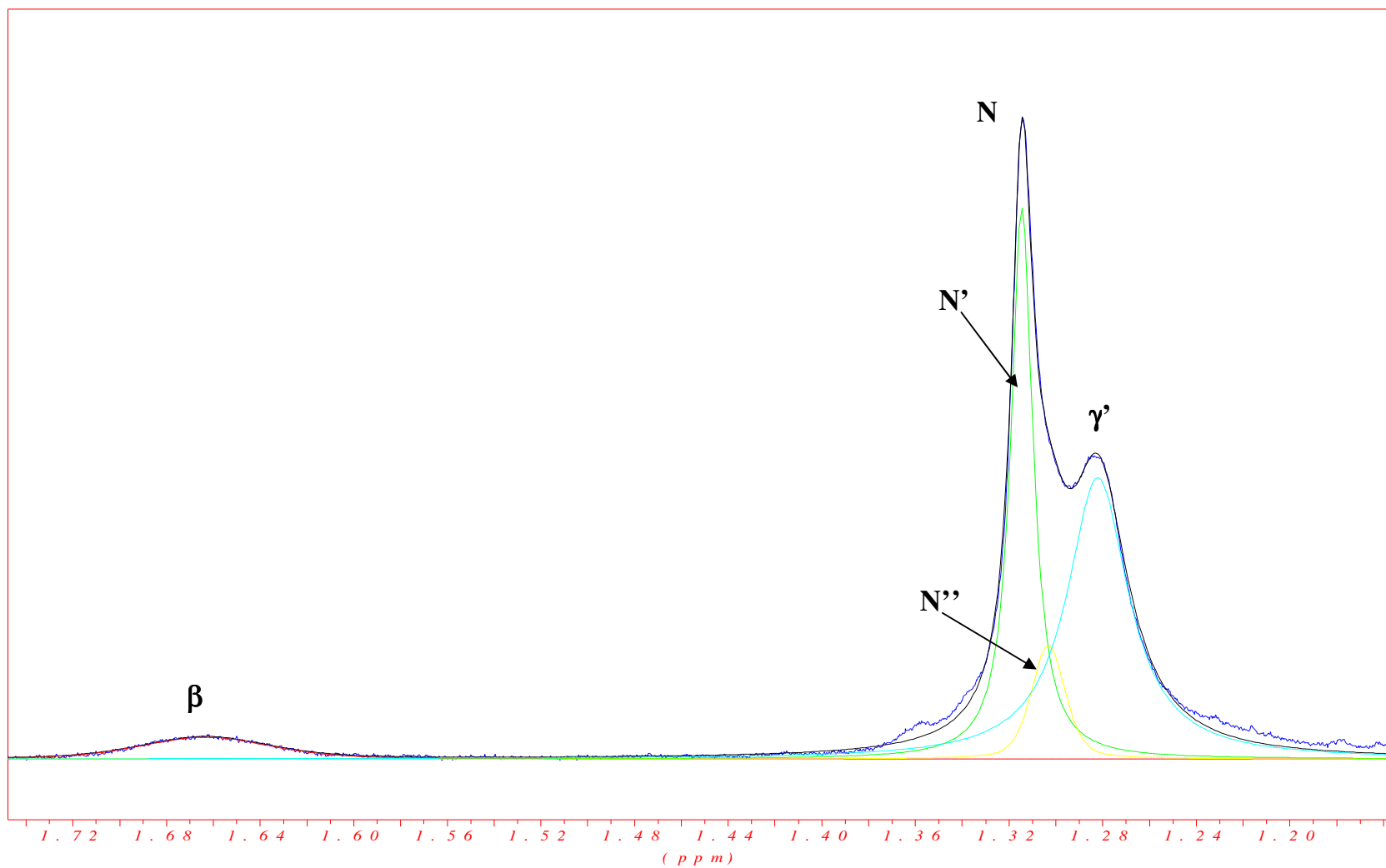
Annexe 2 : *Les erreurs relatives et absolues faites sur les prélèvements des déplacements chimiques dans le cas des protons $-CH_3 \omega$*

C_{CTAB}	$\Delta C_{CTAB}/C_{CTAB}$	$\delta (-CH_3 T)$	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{obs}/\delta_{obs}$
$mmol.kg^{-1}$	%	ppm	ppm	%
0,25	1,4	3,103	0,002	0,06
0,49	1,3	3,103	0,002	0,06
0,70	1,2	3,105	0,002	0,06
0,98	1,2	3,105	0,002	0,06
1,00	1,2	3,126	0,002	0,06
1,10	1,2	3,133	0,002	0,06
1,21	1,2	3,139	0,002	0,06
1,53	1,1	3,151	0,002	0,06
1,62	1,1	3,153	0,002	0,06
1,93	1,1	3,161	0,002	0,06
4,00	1,1	3,181	0,002	0,06

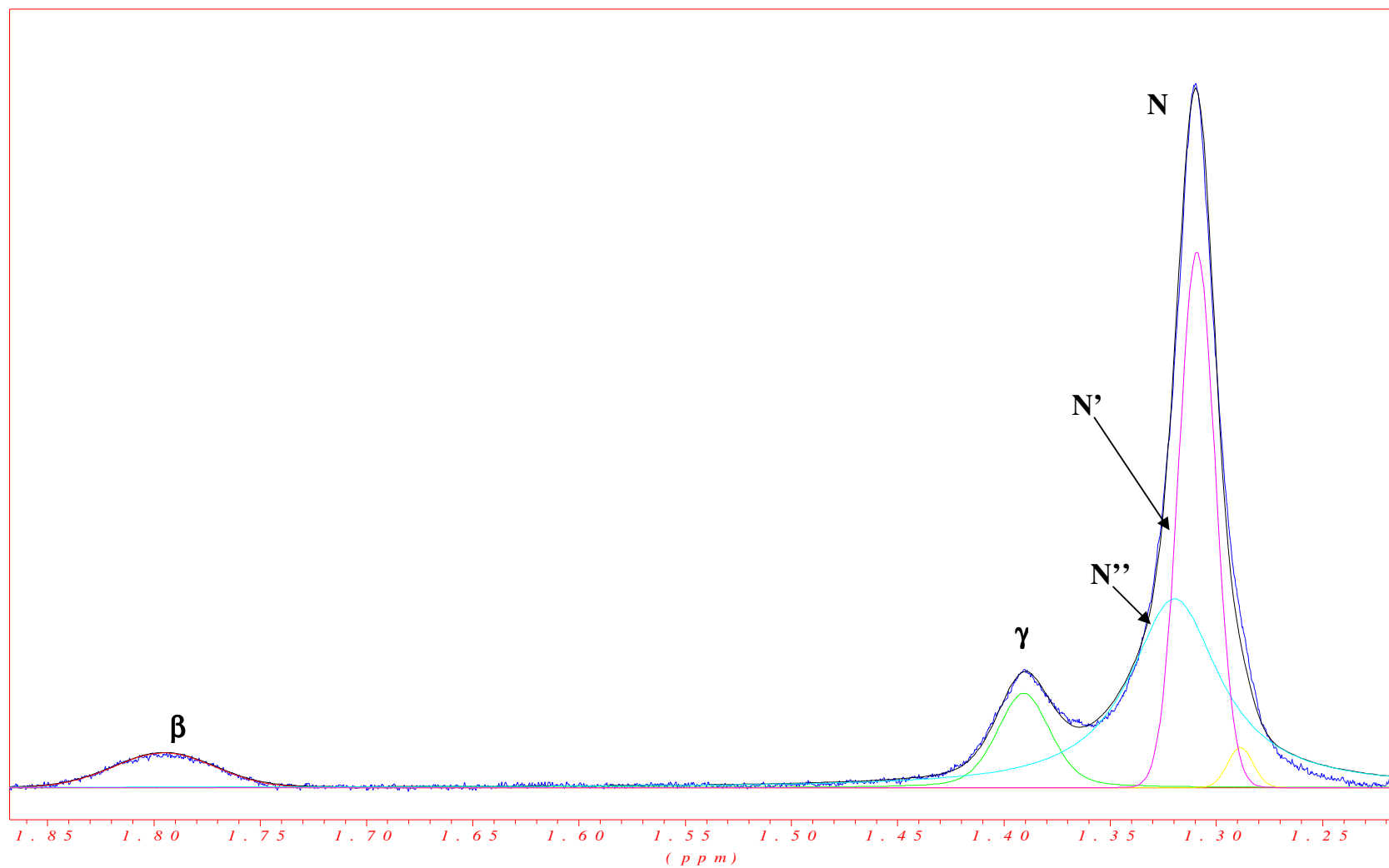
Annexe 3 : *Les erreurs relatives et absolues faites sur les prélèvements des déplacements chimiques dans le cas des protons $-CH_3 T$*



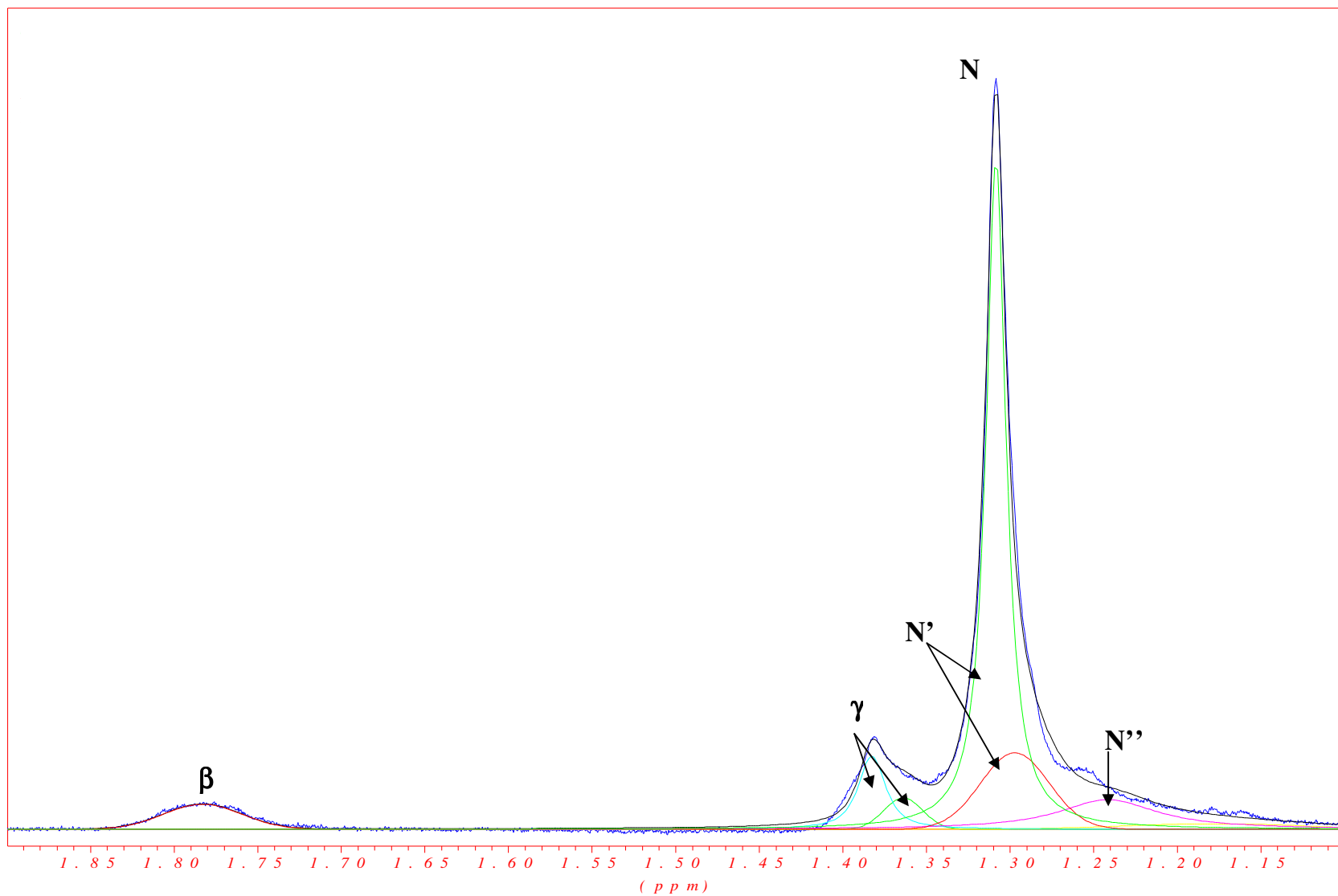
Annexe 4 : Déconvolution des pics RMN du CTAB à 1,53 mmol.kg⁻¹



Annexe 5 : Déconvolution des pics RMN du CTAB à 1,53 et 1 mmol.kg⁻¹ en PhOH



Annexe 6 : Déconvolution des pics RMN du CTAB à 1,53 et 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr



Annexe 7 : Déconvolution des pics RMN du CTAB à 1,53, PhOH à 1 et 1 mmol.kg⁻¹ en NaBr

Annexe 8 : Les interactions ioniques dans une solution aqueuse (Debye-Hückel)

Dans la théorie de Debye-Hückel, la non idéalité de la solution ionique est attribuée seulement aux interactions ion-ion, où, l'ion dans la solution est considéré comme la source d'un champ électrique. Le potentiel électrique n'est pas homogène dans toute la solution, mais il varie d'un point à un autre. Le potentiel d'énergie $W_{\gamma\lambda}$ des ions (γ et λ) dispersés dans la solution ou le travail nécessaire pour apporter l'ion λ de l'infini à un point d'une distance r de l'ion γ est donné par l'approximation^[1] suivante :

$$W_{\gamma\lambda} = z_{\lambda} e \varphi(r)$$

Équation A8. 1

$(z_{\lambda}e)$ est la charge de l'ion λ , φ est le potentiel électrostatique local. En remplaçant le terme $W_{\gamma\lambda}$ dans l'équation classique de Boltzman-Maxwell, qui exprime la densité de la charge de l'ion λ (ρ) en fonction de r (relation de Poisson-Boltzmann) :

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r V} \sum_I N_I z_I \cdot \exp\left(\frac{-z_I e \varphi(r)}{k_B T}\right)$$

Équation A8. 2

N , T , V , sont des constantes. Dans le cas particulier où le potentiel d'énergie d'interaction de l'ion ($W_{\gamma\lambda}$) est très inférieur à l'énergie thermique du mouvement d'ion ($k_B T$) l'Équation A8. 2 devient :

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{e \varphi}{\epsilon_0 \epsilon_r V k_B T} \sum_I N_I z_I^2$$

Équation A8. 3

Pour de faibles concentrations, et des ions de faibles charges ioniques, Onsager et Kirkwood ont montré que les approximations portées à l'Équation A8. 3, sont moins importantes. Donc, la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann est donnée comme suit :

$$\varphi(r) = -\frac{z_I e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \cdot \frac{\exp\{-\kappa(r - \sigma)\}}{1 + \kappa \sigma}$$

Équation A8. 4

Où κ est un paramètre caractéristique (la longueur réciproque), σ est un paramètre ajustable introduit par les approximations et les conditions limites citées précédemment, $1/\kappa$ est la longueur de Debye donnée dans le chapitre I (*Équation I. 10*). I_c est la force ionique donnée par l'*Équation I. 11*.

Le résultat le plus important de la théorie de Debye-Hückel est la formule du coefficient d'activité ionique moyen pour les solutions très diluées :

$$\lg \bar{\gamma}_{\pm} = -A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^0}$$

Équation A8. 5

A_c est la première constante de Debye-Hückel (dans l'eau et à 298 K), elle est égale à 0,509, et c^0 est la concentration molaire.

Selon Evans^[iii], pour plusieurs applications dans une solution aqueuse à 298 K, la longueur de Debye, dans le cas de l'électrolyte 1 : 1 est :

$$\frac{1}{\kappa} = 3,04 \times 10^{-10} / \sqrt{c^0} \text{ (m)}$$

Équation A8. 6

Cette longueur, dans les systèmes micellaires, est l'échelle de la gamme des interactions électriques.

(ⁱ) Simeon, N. *Interfacial Dynamics : Equilibria in Electrolyte Solutions*, Nikola Kallay Edition, Marcel Dekker-Ins, New York **2000**, 1, 6-9

(ⁱⁱ) Evans, D. F. ; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain*, 2ème édition, Wiley-VCH, New York **1999**, 3, 134

Résumé

Le but de ce travail est la compréhension du mécanisme de la solubilisation micellaire de molécules organiques modèle de faible masse moléculaire et d'une solubilité limitée dans l'eau. Les interactions entre ces molécules organiques (Phénol, butanol, heptanol et acide heptanoïque) et les micelles du tensioactif cationique le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) au voisinage de la concentration micellaire critique et à de faibles concentrations en solutés ont été caractérisées avec différentes techniques expérimentales : La RMN du ^1H , la microcalorimétrie de titration, la conductivité spécifique et la spectroscopie UV. La localisation et l'orientation des solutés modèle dans la micelle ont été déterminées. La solubilisation de ces molécules dans un système micellaire varie selon la composition du mélange. En effet, les interactions tensioactif-soluté, qui sont très faibles et difficiles à détecter, nécessitent pour être étudiées des techniques expérimentales sensibles et précises (RMN ^1H et microcalorimétrie de titration). L'exploitation des résultats obtenus a fourni des indications sur la localisation et l'orientation du Phénol à l'intérieur de la micelle. Ces résultats confirment que le Phénol, pour de faibles molalités, se solubilise principalement dans la couronne micellaire et la couche de palissade. A cause de l'aspect compétitif entre le Phénol, le NaBr et les alcools résulte que à faibles molalités en solutés, le Phénol est contraint à quitter la micelle. Le butanol et l'acide favorisent la solubilisation du Phénol dans le cœur de la micelle.

Title

Study of the solubilisation of small molecular-weight organic compounds by micellar systems.

Abstract

The objective of this work was to shed light on the mechanism of micellar solubilisation of model low-molecular-weight solutes exhibiting a limited solubility in water: phenol, butanol, heptanol, and heptanoic acid. Intermolecular forces operating between these molecules and micelles of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in the vicinity of the CMC were studied using ^1H NMR, titration microcalorimetry, specific conductivity, and UV spectroscopy. The solubilisation locus and orientation of the solutes in cationic micelles were inferred from these data. The detailed solubilisation mechanism was dependent on the composition of the system studied and had a competitive character. At low solute concentrations, phenol was located preferentially in the polar mantle and palisade region. In the presence of NaBr and heptanol, phenol molecules were prevented from penetrating deeply into the micelle. When adding butanol or heptanoic acid, phenol was forced to enter the hydrophobic core.

Discipline

Chimie physique, théorique et analytique

Mots-clés

RMN, Micelles, Tensioactif cationique, Micro-calorimétrie de titration, Solubilisation micellaire, Conductivité, Aromatiques

Intitulé et adresse du laboratoire

Laboratoire des Agrégats Moléculaire et Matériaux Inorganiques (LAMMI) – UMR 5072 CNRS
Université Montpellier II, Bâtiment 15, cc 015, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05