



Etude de la solubilisation micellaire ionique d'un polluant organique, cas du phénol (Study of micelle solubilization ionic of an organic pollutant case of phenol)

Tayeb Abram*, Rachid Chfaira

Laboratoire « Chimie-Biologie Appliquées à l'Environnement »; Equipe de recherche « Matériaux et Catalyse Appliqués »; Université Moulay Ismail ; Département de chimie; Faculté des Sciences; BP. 11201 Zitoun, Meknès, Morocco

Received 10 June 2014; Revised 21 July 2014; Accepted 21 July 2014.

*Corresponding Author: E-mail: tayeb87abram@gmail.com; Tel: (+212676262872)

Résumé

Ce travail consiste à étudier le mécanisme d'un processus de solubilisation du phénol, en faibles concentration, dans des systèmes micellaires cationique et anionique en présence, respectivement, des surfactants CTAB (N-Cetyl Trimethyl Ammonium Bromure) et SDS (Sulfate Dodecyl de Sodium). Une étude préalable des propriétés micellaires telles que la concentration micellaire critique (CMC), la température de Krafft (T_K), le degré d'ionisation α , le nombre d'agrégation micellaire N et la constante HLB, des deux surfactants ioniques utilisés dans la solubilisation micellaire du phénol a été réalisée. Les résultats obtenus de cette étude ont montré d'une part, que leurs T_K sont successivement égale à 24°C et 16°C et d'autre part, la température est un paramètre défavorisant la formation de la phase micellaire. Par ailleurs, l'étude de la solubilisation micellaire du phénol en présence du surfactant anionique (SDS) ou cationique (CTAB), a montré que le phénol se solubilise dans la phase micellaire en jouant le rôle d'un co-surfactant. Seulement dans le cas du SDS la solubilisation du phénol se produit au niveau du cœur de la micelle, par contre dans le cas du CTAB, elle se produit au niveau de la couronne entre les têtes polaires.

Mots clés : Phénol, Pollution de l'eau, Polubilisation micellaire, Surfactants CTAB et SDS.

Abstract

This work consists to study the mechanism of the process of solubilization of phenol in low concentration in cationic and anionic micellar systems in the presence, respectively, of surfactants N-Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) and Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). A preliminary study of micellar properties such as critical micelle concentration (CMC), Krafft temperature (T_K), the ionization degree α , the number of N micellar aggregation and the HLB constant of the two surfactants used was conducted. The results showed that their T_K are equal to 24°C and 16°C respectively for CTAB and SDS, and the temperature is a negative parameter to the formation of micellar phase. Furthermore, the study of micellar solubilization of phenol in both micellar systems showed that phenol is solubilized in the micellar phase by acting as a co-surfactant agent following two mechanisms: in the presence of SDS, the phenol solubilization occurs at the heart of the micelle, while in the case of CTAB, it occurs at the level of the crown between the polar heads of the surfactants.

Keywords: phenol, water pollution, micellar solubilization, CTAB and SDS surfactants.

1. Introduction

Le phénol est un polluant organique qui se présente comme une matière première importante dans divers processus chimiques, pharmaceutiques et pétrochimiques. Il est utilisé dans la fabrication de produits tels que les résines synthétiques, les colorants, les produits pharmaceutiques, les pesticides, les matières tannantes, les parfums et les lubrifiants [1]. Il a des impacts négatifs sur les écosystèmes et contamine la nappe phréatique même à de très faibles concentrations. Le phénol et ses dérivés, en raison de leur forte toxicité dans l'eau, présentent un risque potentiel sur la pollution de l'environnement.

La solubilisation micellaire consiste en une dissolution spontanée d'une substance grâce à des interactions réversibles avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné, afin de former une solution isotrope et thermodynamiquement stable. Du fait de l'importance de ce processus de solubilisation dans de nombreux domaines : nettoyage de graisses par des détergents, préparation de

formulation dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, synthèse chimique, plusieurs travaux [2] ont été développés dans ce domaine.

L'objectif de ce travail est d'étudier le mécanisme de solubilisation du phénol, en faibles concentrations, dans des systèmes micellaires cationique et anionique en présence respectivement des surfactants CTAB et SDS. Cette étude est très connue dans la littérature pour des concentrations élevées [3]. Dans le but de mieux comprendre ce mécanisme de solubilisation du phénol, une étude préalable des propriétés micellaires des deux surfactants utilisés a été réalisée. Les structures des surfactants utilisés dans cette étude sont présentées dans la figure 1.

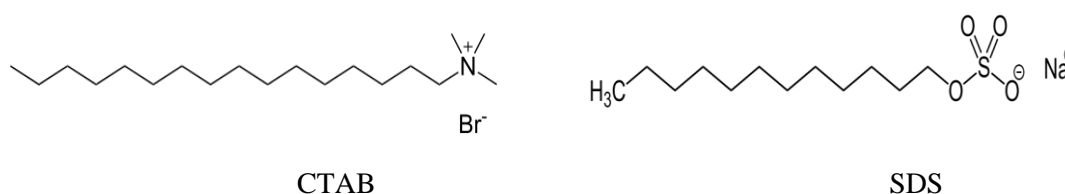


Figure 1 : Structure chimique des tensioactifs CTAB et SDS.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Les molécules tensioactives utilisées dans ce travail sont le dodécylsulfate de sodium (SDS) de formule brute $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$, (pureté >70%) acheté chez SOLVACHM, le N-Cetyl Triméthyl-Ammonium Bromide (CTAB) de formule brute $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ (pureté > 96%) acheté chez SIGMA-ALDRICH et le phénol (pureté 99%) qui est fourni par la société ALDRICH.

L'eau utilisée est distillée et passée sur une colonne de résine mixte. Sa conductivité spécifique à la sortie de la colonne est égale à $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.2 Méthodes

2.2.1. Mesures conductimétriques

La concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs a été déterminée par des mesures de conductivité en fonction de la concentration des tensioactifs, en utilisant un conductimètre électronique de type Inlab Cond 730 ayant une cellule de constante $0,470 \text{ cm}^{-1}$ à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. La mesure de la CMC des molécules tensioactives peut être réalisée dans le sens de l'augmentation ou de la diminution de la concentration du surfactant. La cellule de mesure se remplit par 75 ml d'eau distillée dé-ionisée, volume nécessaire pour émerger toute la partie sensible à la mesure de conductivité, et plongée dans un bain thermostaté. Une micropipette est remplie de la solution de tensioactive de concentration connue, la température du dosage est fixée à une valeur donnée et un volume (au maximum de 0,5 ml) du titrant est additionné. La solution est ensuite homogénéisée par agitation et enfin une lecture de la conductivité spécifique χ s'effectue sans agitation afin d'éviter toute perturbation de mesure. L'erreur sur ces mesures est de $\pm 1,28 \mu\text{S/cm}$.

2.2.2. Mesure de la température de Krafft

La température de Krafft T_K des surfactants ioniques a été déterminée par des mesures conductimétriques. Aussi bien elle a été détectée visuellement car elle correspond à la température de dissolution complète pour laquelle le surfactant, sous forme de cristal hydraté, passe d'un état trouble à un état transparent.

Pour mesurer T_K d'un surfactant ionique, nous avons effectué des mesures préalables de la CMC à une température favorisant la formation de la phase micellaire. Connaissant la CMC du surfactant ionique, une solution aqueuse de concentration supérieure ou égale à la CMC a été préparée puis placée dans un réfrigérateur à 5°C pendant 24 h où elle devient sous forme de solide hydraté. A l'aide du bain thermostaté et un conductimètre, le suivi de l'augmentation progressive de la température en fonction de la variation de la conductivité spécifique correspondant a permis d'enregistrer la variation de χ en fonction de la température à des intervalles réguliers.

La température de Krafft T_K est prise comme la température où la courbe de χ en fonction de T montre un changement brusque de pente [4]. Les mesures ont été répétées au moins trois fois, la reproductibilité des mesures de T_K est avec une incertitude de $\pm 1^\circ\text{C}$.

2.2.3. Thermodynamique des micelles

Les paramètres thermodynamiques de micellisation permettent de savoir d'une part, la possibilité de la formation de la phase micellaire et d'autre part le degré de la spontanéité de la réaction d'auto-agrégation micellaire. L'énergie libre de micellisation des surfactants étudiés, qui sont de type ionique monovalent à contre ion monovalent possédant une seule chaîne hydrophobe, peut être obtenue à partir de la relation (1) [5].

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha) RT \times \ln(X_{CMC}) \quad (1)$$

Où α est le degré d'ionisation micellaire, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et X_{CMC} la fraction molaire de la CMC.

2.2.4. HLB (Balance Hydrophile-Lipophile)

La notion du paramètre HLB exprime l'équilibre hydrophile lipophile. Elle traduit l'importance relative des groupements polaires et de la partie apolaire et qui conditionne les affinités relatives de la molécule tensioactive pour l'eau et pour les milieux organiques. Le paramètre HLB est déterminé à partir de la formule empirique de Davies et Rideal (2) [6] :

$$HLB = 7 + \sum \text{Valeurs associées aux groupes hydrophiles} + \sum \text{Valeurs associées aux groupes hydrophobes} \quad (2)$$

2.2.5. Nombre d'agrégation micellaire N

Le nombre d'agrégation micellaire N est le nombre de molécules amphiphiles (monomères) qui composent une micelle sphérique ou un agrégat non sphérique. Expérimentalement, ce paramètre peut être déterminé par la diffusion statique de la lumière, par diffusion des neutrons aux petits angles ou encore par extinction de fluorescence. Cependant, si nous supposons un agrégat sphérique de micelle, la valeur du nombre d'agrégation micellaire N peut être estimée à partir de la théorie de formation des micelles en utilisant la relation (3) [7]. Connaissant le nombre de carbones de la partie hydrophobe et les volumes des têtes polaires de SDS ($V_{(SO_4Na)} = 125,6 \text{ \AA}^3$) [8] et de CTAB ($V_{(CH_3)_3NBr} = 139,98 \text{ \AA}^3$) [9], les valeurs du nombre d'agrégation micellaire des surfactants étudiés sont calculées par la relation (3).

$$N = \frac{V_{micelle} \text{ (en nm}^3\text{)}}{V_{surfactant} \text{ (en nm}^3\text{)}} = \frac{4\pi}{3} \times \frac{(0.15 + 0.1265 n_c)^3}{(0.0274 + 0.0269 n_c + V_{tête polai}} \quad (3)$$

2.2.6. Degré d'ionisation micellaire α

Le degré d'ionisation micellaire α est défini comme la fraction dissociée des têtes polaires sur la surface micellaire. Il se considère comme une mesure indirecte des forces de répulsion électrostatique s'exerçant entre les têtes polaires. Ce paramètre α est déterminé à partir des mesures conductimétriques en utilisant la méthode de Raoul Zana [10], qui a proposé de calculer α en utilisant la relation (4) représentant le rapport des pentes conductimétriques après la CMC (S_2) et avant la CMC (S_1) :

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad (4)$$

3. Résultats et discussion

3.1. Etude des propriétés micellaires des surfactants CTAB et SDS

3.1.1. Détermination de la CMC en fonction de la température par mesure conductimétrique

La détermination de la CMC par la mesure de la conductivité des deux surfactants ioniques CTAB et SDS à différentes températures (25, 30 et 40°C) est réalisée par un dosage conductimétrique. Il s'agit d'ajouter progressivement, à un volume fixe d'eau distillée dé-ionisée, un volume bien déterminé de surfactant de concentration fixe.

Les figures (2.A) et (2.B) présentent la variation de la conductivité spécifique à différentes températures en fonction de la concentration des tensioactifs CTAB et SDS respectivement. L'augmentation de la conductivité en fonction de la concentration du surfactant est observée dans les deux les figures (2.A) et (2.B) et qui ne peut être expliquée que par une augmentation du nombre de contre- ion libres dans la solution. Deux régions linéaires ont été observées avant et après la CMC. Avant la CMC, où la concentration en surfactant est faible, la quantité de tensioactive n'est pas assez suffisante pour former des micelles. Le surfactant se dissout dans l'eau pour donner des monomères simples. Après la CMC, la formation de micelle se poursuit et la présence de monomère augmente également faisant augmenter la conductivité mais de façon moins importante qu'en l'absence de micelle.

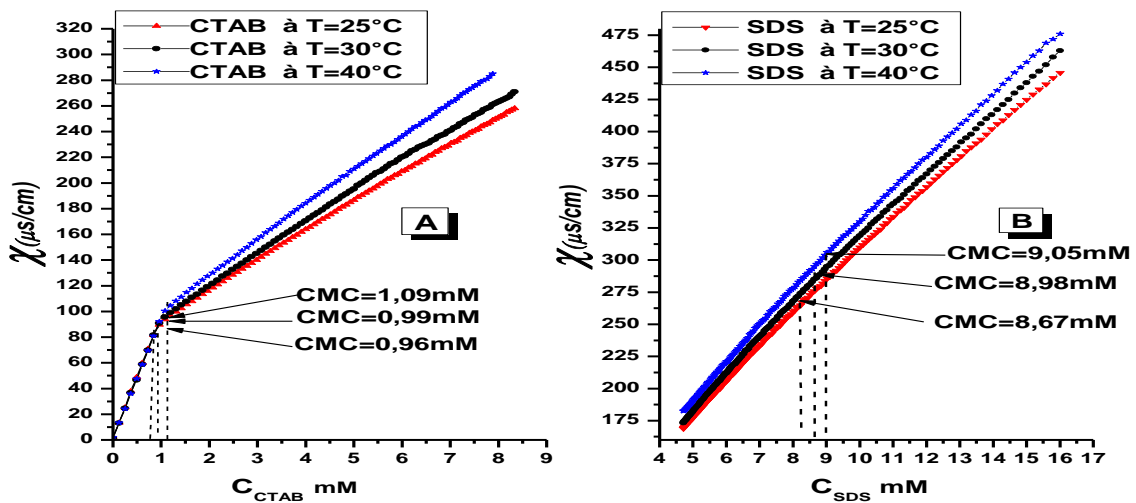


Figure 2 : Variation de la conductivité spécifique en fonction de la concentration des surfactants CTAB (Fig 2.A) et SDS (Fig 2.B) à différentes températures.

La figure 2 montre pour la molécule CTAB ayant une chaîne linéaire importante, la température n'a pas d'effet sur la molécule lorsqu'elle est en forme de monomère car cette partie hydrophobe diminue la solubilité du monomère en solution et par conséquent annule l'effet de la température. Cependant, après la formation de la phase micellaire la partie hydrophobe se cache au cœur de micelle et l'effet de la température réapparaît. Alors que pour la molécule SDS, la température présente un effet négligeable sur la phase monomère et significative sur la phase micellaire où la mobilité ionique devient plus faible.

3.1.2. Mesure de la température de Krafft

La température de Krafft T_K est un paramètre fondamental et intrinsèque caractérisant la formation de la phase micellaire de chaque surfactant.

Les figures (3.A) et (3.B) présentent la variation de la conductivité spécifique en fonction de la température des deux surfactants ioniques SDS et CTAB de concentration 9mM et 10mM respectivement. Les courbes (3.A) et (3.B) des deux surfactants ioniques sont formées de deux parties : la partie basse température ($T < T_K$) qui correspond à une solution saturée qui contient uniquement des espèces monomères, la conductivité augmente linéairement en fonction de la température. La partie à température plus élevée ($T > T_K$) caractérisée par une diminution de la pente synonyme d'une formation des micelles. L'intersection des parties linéaires des deux régions de la courbe χ en fonction de T permet de déduire la valeur de T_K des surfactants CTAB égale à 24°C et SDS égale à 16°C.

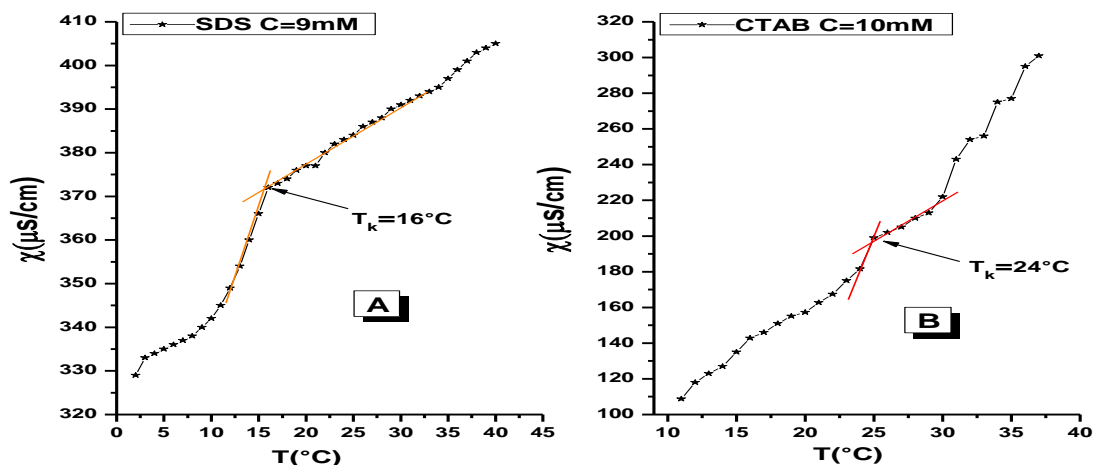


Figure 3 : Evolution de la conductivité spécifique en fonction de la température pour les deux surfactants ioniques SDS ($C_{SDS}=9mM$) et CTAB ($C_{CTAB}=10mM$).

Les valeurs trouvées des paramètres de micellisation pour les deux surfactants ioniques sont résumées dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Valeurs des paramètres micellaires HLB, N et T_K et à différentes températures de α et de CMC des surfactants SDS et CTAB.

Surfactant	T (K)	α en %	N	HLB	CMC (mM)	T_K (°C)
SDS	298	82,46	40,8900	40	8,670553	16
	303	84,37			8,989613	
	313	85,04			9,051763	
CTAB	298	24,23	72,0471	10	0,966138	24
	303	26,47			0,995963	
	313	28,95			1,093789	

Le tableau 1 montre l'influence de chacun des paramètres HLB, N et α sur les deux propriétés fondamentales de la formation de la phase micellaire CMC et T_K .

Nous remarquons, pour les deux surfactants étudiés, que d'autant plus la température augmente le degré d'ionisation micellaire α augmente. Ceci peut être expliqué par une augmentation des forces de répulsion entre les têtes polaires qui provoque une solubilisation plus importante des monomères et par conséquent une formation de la phase micellaire à une CMC plus élevée. Ce résultat justifie que la température est un paramètre qui défavorise la formation de la phase micellaire.

Pour les mesures de la T_K des deux surfactants, le tableau montre que lorsque les forces répulsives diminuent la solubilité du surfactant dans l'eau diminue et pour avoir une solubilisation complète de solide hydraté en phase liquide micellaire il faut que T_K soit plus élevée.

Le tableau 1 montre aussi qu'une augmentation des forces d'attraction hydrophobes a pour conséquence directe un regroupement plus important des molécules tensioactives formant le globule micellaire et par suite une augmentation du nombre d'agrégation micellaire N et une diminution de HLB.

3.2. Solubilisation micellaire du phénol

Dans ce travail, nous avons utilisé comme application des surfactants SDS et CTAB, leurs pouvoirs de solubilisation micellaire d'un polluant organique, le phénol. La détermination de la CMC en présence de différentes concentrations du phénol est réalisée par mesure de la conductivité à température 30°C. Le but de ce travail n'est pas la comparaison de leurs pouvoirs de solubilisation micellaire mais la détermination du mécanisme de cette opération en présence de ses surfactants ioniques étudiés.

3.2.1. Détermination de la CMC en fonction de la concentration du phénol

L'expérience consiste à suivre l'évolution de la conductivité spécifique d'une solution initiale du phénol de concentration fixe à un pH libre d'environ 6, en fonction de la variation de la concentration en surfactant anionique SDS et de la concentration du surfactant cationique CTAB ajouté par une micropipette.

La figure 4 montre une comparaison entre la courbe de variation de la conductivité spécifique en fonction de la concentration en surfactant SDS et CTAB, en absence du phénol et en présence de ces différentes concentrations allant de 0,75mM jusqu'à 15mM.

Les surfactants ioniques étudiés dans ce travail pour la solubilisation micellaire du phénol sont les molécules CTAB et SDS. Grâce à leurs propriétés physicochimiques avantageuses, ces tensioactives sont largement utilisés dans de nombreux travaux scientifiques décrits dans la littérature [11].

L'expérience de la solubilisation micellaire du phénol en présence de la molécule CTAB est la même que celle réalisée en présence de la molécule SDS à une température de 30°C où la micellisation se produit spontanément. Il s'agit d'un dosage direct d'une solution du phénol de concentration donnée avec des solutions à différentes concentrations du surfactant CTAB ou SDS, en suivant l'évolution de la conductivité spécifique en fonction de la concentration en tensioactif.

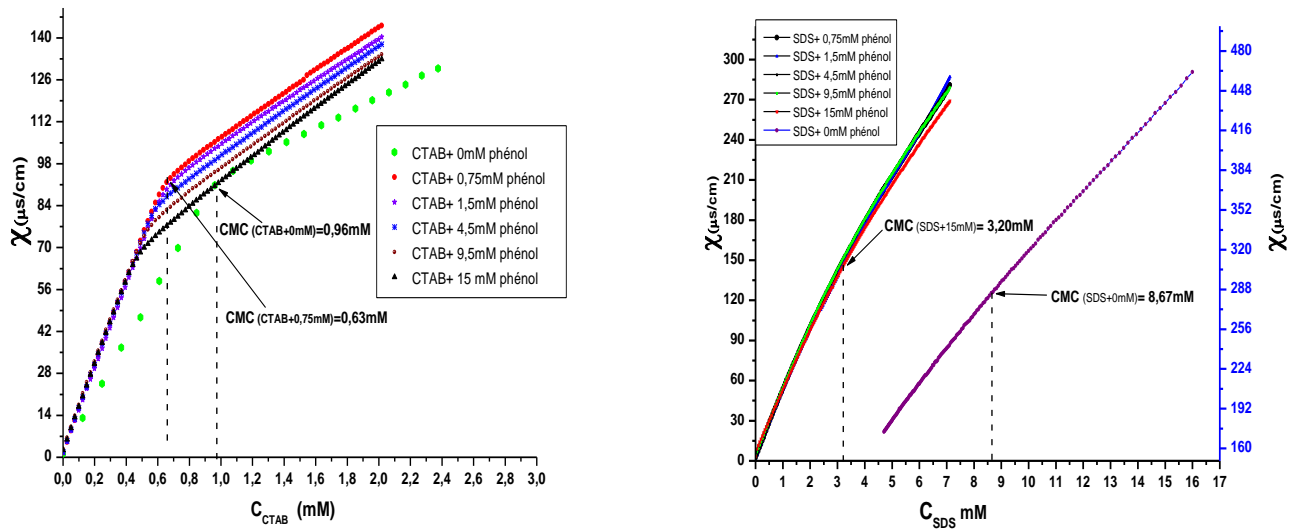


Figure 4 : Variation de la conductivité spécifique, à T=30°C, en fonction de la concentration des molécules SDS et CTAB en absence et en présence de différentes concentrations du phénol.

On remarque que toutes les courbes de χ en fonction de la concentration de surfactant sont formées par deux lignes droites qui se croisent en un point unique qui est la CMC.

Le tableau 2 résume les valeurs de la CMC, α et ΔG°_{mic} , pour les surfactants CTAB et SDS à différentes concentrations du phénol.

Tableau 2 : Valeurs de la CMC, α et ΔG°_{mic} des surfactants CTAB et DSNa en fonction de la concentration du phénol.

$C_{phénol}$ (mM)	CMC (mM) CTAB	CMC (mM) SDS	α en % CTAB	α en % SDS	ΔG°_{mic} (kJ/mol) CTAB	ΔG°_{mic} (kJ/mol) SDS
0	0,99596371	8,98961369	26,47	84,37	-47,756603	-25,4124503
0,75	0,63456288	2,6872755	26,02	67,80	-49,8561974	-33,0763196
4,5	0,58155996	2,7667127	26,08	65,91	-50,2209245	-33,4512991
9,5	0,53123997	3,10250861	26,77	66,41	-50,4175667	-32,9402277
15	0,48119301	3,20922208	28,85	69,81	-50,238896	-31,9907127

L'analyse des résultats du Tableau 2 montre une diminution de la CMC et du degré d'ionisation en fonction de la concentration du phénol. Cela peut être expliqué par la solubilisation du phénol dans chacun des surfactants utilisés.

Aussi nous remarquons pour les deux molécules tensioactives que plus la concentration du phénol augmente, plus l'énergie libre de micellisation ΔG°_{mic} s'élève en valeur absolue. En d'autre terme, la présence du phénol en solution aqueuse de surfactant facilite de plus en plus la formation de la phase micellaire et par conséquent diminue la CMC. Ce résultat confirme le rôle de co-surfactant joué par le phénol dans le processus de micellisation.

La figure 5 présente les courbes de variation de la CMC des deux surfactants CTAB et SDS en fonction de la concentration du phénol. Pour ces deux surfactants nous remarquons une diminution de la CMC en fonction de l'augmentation de la concentration du phénol. Toutefois, le phénomène est plus marqué dans le cas de tensioactif anionique SDS où la chute de CMC est importante.

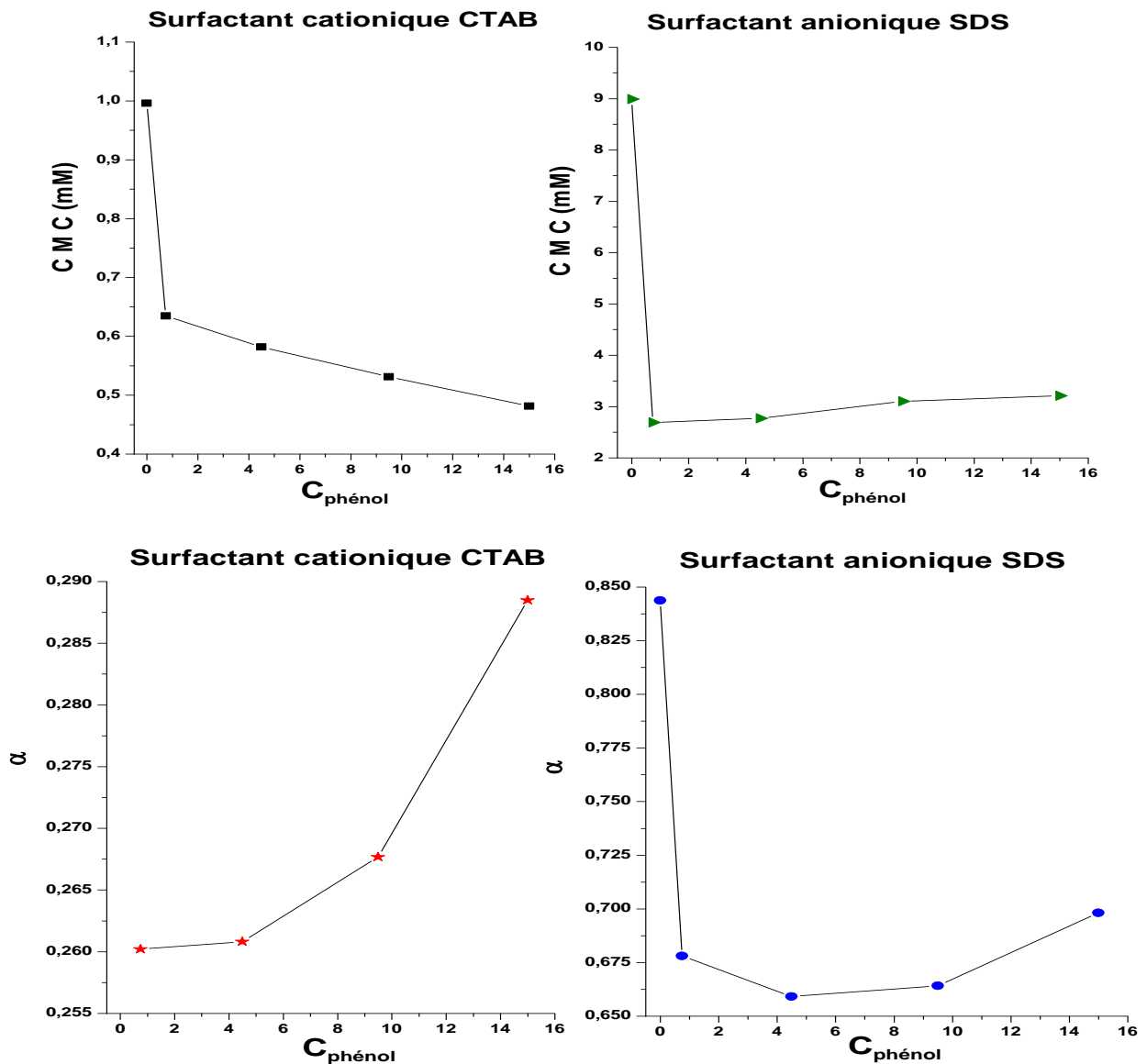


Figure 5 : Variation de la CMC et de paramètre α des surfactants CTAB et SDS en fonction de la concentration du phénol à 30°C.

Pour bien expliquer cette diminution de la CMC en présence du phénol, il est important de voir la structure chimique du phénol. En effet, cette molécule de formule chimique C_6H_6O est une petite molécule amphiphile car elle est formée d'une partie hydrophobe, cycle benzène et d'une tête polaire du groupe hydroxyle. Elle peut donc être considérée comme un co-surfactant capable d'interagir avec le surfactant CTAB ou SDS aussi bien sur le plan hydrophile et hydrophobe. Cette action donne généralement, des structures favorables pour la solubilisation micellaire de solutés organiques fortement hydrophobes exemple le phénol [12].

Les co-surfactants, tels que le phénol, augmentent l'action des surfactants en s'adsorbant à l'interface ou au cœur des micelles en même temps qu'ils diminuent la tension de surface et augmentent la courbure des monocouches des micelles. Le phénol, fait partie de la micelle, il faut donc une quantité plus faible de surfactant pour créer une micelle. En d'autre terme, la formation de la phase micellaire se produit à une CMC plus faible.

De même, cette figure 5 montre clairement, pour les deux surfactants, un comportement contraire de variation de α en fonction de l'augmentation de la concentration. Ce résultat montre que le mécanisme de solubilisation micellaire du phénol en présence de surfactant CTAB est différent de celui en présence de tensioactif SDS même si dans les deux cas il s'agit d'une co-micellisation où il y'a formation de micelles mixtes contenant le surfactant et la petite molécule amphiphile le phénol.

Dans le cas de surfactant CTAB le comportement du paramètre α montre que le phénol, ayant un cycle benzénique apolaire et un groupement OH hydrophile, peut se placer dans la réaction de solubilisation micellaire entre les têtes polaires de surfactant CTAB augmentant ainsi le degré d'ionisation α . En revanche, dans le cas de surfactant SDS on constate une diminution du paramètre α lors de l'augmentation de la concentration du phénol. Cette diminution de α , dans le processus de micellisation, se traduit par une augmentation des forces d'attraction hydrophobes. Ce résultat montre que dans le cas de surfactant anionique SDS le phénol se solubilise au cœur de micelle augmentant ainsi les forces d'attraction hydrophobe et par conséquent diminue la valeur du paramètre α .

Conclusion

Une étude des propriétés micellaires des surfactants ioniques SDS et CTAB utilisés dans la solubilisation micellaire du phénol est réalisée. Ces propriétés sont la concentration micellaire critique (CMC), la température de Krafft (T_K), le degré d'ionisation α , le nombre d'agrégation micellaire N et la constante HLB. Les résultats obtenus de cette étude ont montré d'une part que leurs T_K sont successivement égale à 24°C et 16°C. D'autre part, la température est un paramètre défavorisant la formation de la phase micellaire. L'application de ces deux molécules tensioactives, CTAB et SDS, dans la solubilisation micellaire du polluant organique le phénol est réalisée par mesure de la conductivité à température 30°C où la micellisation se produit spontanément. Les résultats obtenus en présence séparément des deux surfactants ont montré une diminution de la CMC en fonction de l'augmentation de la concentration du phénol. D'autres part, l'analyse de ces résultats, à partir du calcul des paramètres degré d'ionisation α et énergie libre standard de formation micellaire ΔG_{mic}° , a montré que le phénol, se solubilise dans la phase micellaire en jouant le rôle d'un co-surfactant et forme des micelles mixtes par un mécanisme différent. Dans le cas de surfactant SDS la solubilisation du phénol se produit au niveau du cœur de la micelle. Par contre, dans le cas de surfactant CTAB la solubilisation se produit au niveau de la couronne entre les têtes polaires.

Références

1. Ayça H., *J. Desalination*. 309 (2013) 171–180.
2. Treiner C., Chattopadhyay A.K., *J. Colloid Interface Sci.* 109 (1986) 101-108.
3. Wang Z., Zhao F., Li D., *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 216 (2003) 207-214.
4. Bakshia M. S., Singh J., Singh. K., Kaur G., *J. Colloids Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 234 (2004) 77–84.
5. Aguiar J., Molina-Bolivar J.A., Peula-Garcia J. M., Ruiz C. C., *J. Colloid and Interface Science*, 255 (2002) 382–390.
6. Davies J. T., Rideal E. K., *J. Interfacial Phenomena, Academic Press, New York*. 134 (1961) 1611-1612.
7. Dong K., Zhang S., Wang D., Yao X., *J. Physical Chemistry A*. 110 (2006) 9775-9782.
8. Hammouda B., *J. Research of the National Institute of Standards and Technology*, 118 (2013) 151-167.
9. Peyre V., Bouguerra S., Testard F., *J. Colloid and Interface Science*, 389 (2013) 164– 174.
10. Galgano P. D., El Seoud O. A., *J. Journal of Colloid and Interface Science*, 345 (2010) 1–11.
11. Chaghi R., Menorval L.C., Charnay C., Derrien G., Zajac. J., *J. Langmuir*. 25(9) (2009) 4868–4874.
12. Dar A.A., Rather G.M., *J. Molecular Liquids*, 136 (2007) 83–89.

(2015); <http://www.jmaterenvirosnci.com>