

INSTITUT NATIONAL DES INDUSTRIES MANUFACTURIERES

BOUMERDES

THESE

Présentée

en vue de l'obtention du grade

DE MAGISTER EN GENIE INDUSTRIEL

Option : Technologie des Industries Chimiques

Par

Mme LOLDJ BAYA épouse SID

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ADSORPTION D'UN TENSIO ACTIF
CATIONIQUE EN PRESENCE D'UN SEL MINERAL SUR ELECTRODE
A MERCURE

SOUTENUE LE 14 Novembre 1995 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Z. KESSAISSIA
R. MAACHI
C. CHELGHOUIM
A. GHERBI
H. AIT AMAR

Professeur à l'USTHB
Professeur à l'USTHB
Professeur à l'USTHB
Maitre de conférence à l'I.N.H
Professeur à l'USTHB

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur

DEDICACE

A mon mari

A mes filles

A ma famille

A mes amis

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Z. KESSAÏSSIA**, Professeur à l'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Madame **R. MAACHI**, Professeur à l'USTHB, Monsieur **C. CHELGHOUM**, Professeur à l'USTHB, Monsieur **A. GHERBI**, Maître de conférence à l'INHC, pour avoir analysé ce travail et accepté de siéger au jury.

Je remercie Monsieur **H. AIT AMAR**, Professeur à l'USTHB, pour la confiance qu'il m'a continuellement témoignée. L'intérêt qu'il a accordé à ce travail a été pour moi une source d'encouragements. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de ses larges connaissances.

Je remercie Monsieur **D. SCHUHMANN**, Directeur de Recherche au CNRS Montpellier, dont j'ai eu le privilège d'être accueillie dans son équipe ce qui m'a donné l'occasion de bénéficier de sa rigueur scientifique.

Mes remerciements vont également à Monsieur **P. VANEL**, Chargé de Recherche au CNRS de Montpellier, qui m'a initié au travail expérimental avec beaucoup de gentillesse.

Je remercie Monsieur **D. ALIOUCHE**, Chargé de cours à l'LNLM, pour m'avoir facilité toutes les démarches administratives. Qu'il trouve ici l'expression de mon amitié.

Je remercie mon mari pour sa patience et ses encouragements qui ont rendu possible l'élaboration de cet ouvrage.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption d'un tensio-actif cationique le DTAB (dodécyltriméthyl ammonium bromure), en présence de sel NaBr, en utilisant comme surface modèle l'électrode à mercure.

Cette électrode présente des avantages: dans le domaine où elle est idéalement polarisable, on peut modifier la charge de surface et le potentiel, sans changer la composition du milieu. Ceci permet de mettre en évidence le rôle des interactions électrostatiques sur l'adsorption et par voie de conséquence sur la micellisation.

Les résultats obtenus montrent que ce cationique forme une bicouche. Ce résultat diffère de celui trouvé antérieurement avec un détergent anionique de même longueur de chaîne aliphatique, le SDS ou dodécylsulfate de sodium en présence de NaCl, mais il est semblable à celui trouvé avec des détergents cationiques le CTAC (cétyltriméthylammonium chlorure) ou le CTAB (cétyltriméthylammonium bromure) en présence respectivement de KCl et de KBr.

La formation d'une bicouche a été mise en évidence aussi pour l'adsorption d'une série de bétaïnes différent par la longueur de la chaîne hydrophobe et la nature du groupement anionique sur gel de silice, ainsi que pour la sulfobétaïne sur le mercure. Il semblerait qu'à de nombreuses interfaces, il existe un certain type d'interaction entre le site azoté et l'adsorbant conduisant à la formation d'une première monocouche rendant la surface hydrophobe, mais apte à recevoir une seconde monocouche entremêlant ses queues aliphatiques avec celles de la première, la surface redevenant ainsi hydrophile.

D'autre part, les courbes isopotentielles ont permis de délimiter les valeurs de la CMC (concentration micellaire critique). Ces valeurs sont cohérentes avec celles données dans la littérature. L'addition de sel diminue la CMC pour tous les types de tensio-actifs. Nous pensons que pour le DTAB (dodécyltriméthylammonium bromure), ces variations sont liées non seulement à un effet de couche diffuse mais aussi à un effet de relargage.

ABSTRACT

The adsorption mode at the mercury electrode of cationic surfactants is investigated by interfacial tension measurements.

It can be concluded from the results obtained that DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide) are strongly adsorbed at the mercury electrode. The chains of both monolayers are tangled up and the polar trimethylammonium head of the first monolayer are in contact with the mercury. The heads of the second chain are turned towards the solution.

It is well known that inorganic salts have the CMC of ionic surfactants decreased. The CMC should depend on the activity coefficient of dissolved monomers, we thought that salting out effects could be involved.

SOMMAIRE

LISTES DES FIGURES.....	3
LISTES DES TABLEAUX.....	5
NOMENCLATURE.....	6
INTRODUCTION	8
CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES.....	10
I. GENERALITES.....	11
1.1. Domaines d'utilisation	13
1.1.1. Agents mouillants	14
1.1.2. Agents détergents	14
1.1.3. Agents solubilisants.....	14
1.1.4. Autres applications.....	19
2. RAPPELS SUR LES SOLUTIONS MICELLAIRES.....	19
2.1. Les solutions micellaires ioniques	19
2.2. Structure des micelles et forme.....	21
2.3. Nombre d'agrégation des micelles.....	23
2.4. Importance des interactions hydrophobes et électrostatiques.....	23
2.5. Comparaison des micelles et des couches adsorbées.....	23
2.6. Effet de l'addition d'un sel.....	25
2.7. Processus de micellisation.....	27
2.8. Effet de la température.....	29
2.9. Double couche électrique	29
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	34
1. RELEVÉ DES COURBES COURANT-TENSION.....	35
2. MESURES ELECTROCAPILLAIRES.....	35
2.1. Relation de base.....	35
2.2. Mode opératoire	38
2.3. Préparation des solutions et produits utilisés.....	39

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	40
1.RESULTATS.....	41
1.1 Courbes courant-tension.....	41
1.2 Courbes électrocapillaires.....	41
2. DISCUSSIONS.....	50
2.1 Courbes électrocapillaires.....	50
2.2 Courbes de charge.....	55
2.3 Origine de la bicouche.....	55
2.4 Isothermes d'adsorption.....	60
2.4.1 courbes isopotentielles.....	60
2.5 Influence de la température.....	65
2.6 Comparaison avec le comportement observé avec le kaolin.....	65
CONCLUSION.....	70
BIBLIOGRAPHIE.....	72

LISTES DES FIGURES

- Figure 1 : Mécanisme de la détergence
- Figure 2 : Variation de différentes propriétés en fonction de la concentration du tensio-actif
- Figure 3 : Micelle directe
- Figure 4 : Micelle inverse
- Figure 5 : Phases mésomorphes
- Figure 6 : Variation du $\log(\text{CMC})$ du SDS en fonction de la concentration des contre-ions
- Figure 7 : Variation types de trois grandeurs caractéristiques de l'interface mercure/sol, en fonction du potentiel de l'électrode de mercure mesuré par rapport à une électrode de référence
- Figure 8 : Modèle usuel de la double couche électrique
- Figure 9 : Courbes électrocapillaires pour des solutions NaBr 0,01 M + DTAB x M T = 50°C
- Figure 10 : Courbes électrocapillaires pour des solutions NaBr 0,01 M + DTAB x M T = 20°C
- Figure 11 : Courbes électrocapillaires pour des solutions NaBr 0,1 M + DTAB x M T = 20°C
- Figure 12 : Courbes électrocapillaires pour des solutions NaBr 0,1 M + DTAB x M T = 50°C
- Figure 13 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,01 M T = 50°C
- Figure 14 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,1 M T = 50°C
- Figure 15 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,1 M T = 20°C
- Figure 16 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,01 M T = 20°C

Figure 17 : Courbes isopotentielles pour des solutions de NaBr 0,1 M + DTAB

Figure 18 : Courbes isopotentielles pour des solutions de NaBr 0,01 M + DTAB

Figure 19 : Variation du log de CMC en fonction de la concentration du contre-ion

Figure 20 : Variation du log CMC en fonction de la concentration du sel

Figure 21 : Isothermes d'adsorption obtenues à 50°C pour les solutions de DTAB en présence de NaBr

Figure 22 : Isothermes d'adsorption obtenues à 20°C pour les solutions de DTAB en présence de NaBr

Figure 23 : a) Isotherme d'adsorption du dodécyltriméthylammonium bromure sur le kaolin pour deux concentrations de NaBr (0,1 et 0,01 M) pH = 5

b) Mobilité électrophorétique du kaolin en fonction de trois concentrations de NaBr (0,1 , 0,01, 0,001 M) pH = 5

LISTES DES TABLEAUX

- Tableau I : Valeurs des tensions superficielles et des potentiels électrocinétiques pour différentes fibres
- Tableau II : Colorants utilisés (BIEDERMANN et DATYNER)
- Tableau III : Solubilité des colorants dans l'eau
- Tableau IV : Solubilité des colorants dans une solution de SDS à 0,01 M
- Tableau V : Variation de la CMC du dodécylbenzène sulfonate de sodium
- Tableau VI : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB $T = 50^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaBr}} = 0,01 \text{ M}$
- Tableau VII : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaBr}} = 0,01 \text{ M}$
- Tableau VIII : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaBr}} = 0,1 \text{ M}$
- Tableau IX : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB $T = 50^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaBr}} = 0,1 \text{ M}$

NOMENCLATURE

F	: Fluor
Cl	: Chlore
HLB	: Hydrophilic - lipophilic balance
Na	: Sodium
$RN^+ (CH_3)_3 Cl^-$: Halogénures d'alkyltriméthylammonium
$-COO^- Na^+$: Sels d'acides caboxyliques
$ROSO_3Na^+$: Alkyl sulfate de sodium
RSO_3Na^+	: Alkyl sulfonate de sodium
$R\phi SO_3Na^+$: Alkyl benzène sulfonate de sodium
CMC	: Concentration micellaire critique
ΔG	: Variation de l'énergie libre d'adsorption
R	: Constante de gaz parfaits et rayon de la goutte de mercure
T	: Température
f	: Coefficient d'activité et force exercée par la tension interfaciale mercure solution
k	: Coefficient de SETCHENOV
C_s	: Concentration de sel en solution
S1	: Monomère
S_s et $S_s + 1$: Agrégat intermédiaire
K_s	: Constante d'équilibre de micellisation
SDS	: Dodécylsulfate de sodium
γ	: Tension superficielle

E	: Potentiel imposé à l'électrode de travail
Γ	: Excès superficiel
μ	: Potentiel chimique
σ_M	: Charge superficielle de l'électrode à mercure
C	: Capacité différentielle de la double couche électrique
PCN	: Potentiel de charge nulle
C_0	: Capacité en absence de soluté organique
C_1	: Capacité de la couche saturée
θ	: Degré de recouvrement
r	: Rayon intérieur du tube capillaire
t	: Temps de formation de goutte de mercure
M	: Masse de la goutte de mercure
D	: Masse volumique du mercure
d	: Masse volumique de la solution
g	: Accélération de la pesanteur
h	: Hauteur de la colonne de mercure
α	: Constante d'étalonnage
DTAB	: Dodécyltriméthylammonium bromure
CTAB	: Cétyltriméthylammonium bromure
KCl	: Chlorure de potassium
NaBr	: Bromure de sodium

INTRODUCTION

Les tensioactifs sont largement utilisés en métallurgie, en pétrochimie (récupération améliorée du pétrole), dans les industries alimentaires, principalement comme émulsifiants, dans l'industrie textile. Dans ce dernier domaine, ils interviennent comme agents mouillants, détergents, solubilisants, nivelants, adoucissants.

Les amphiphiles possèdent deux fonctions antagonistes (hydrophile et hydrophobe).

Pour résoudre leur contradiction ceux-ci doivent adopter un état d'énergie moindre, en se réfugiant aux interfaces liquide-air où ils s'adsorbent.

Les molécules adsorbées minimisent la surface de contact de leurs groupes hydrophobes avec l'eau.

Si rien ne s'y oppose, la molécule tend à s'adsorber en tournant ses sites hydrophiles du côté de l'eau. On comprend, alors, que les molécules aliphatiques s'adsorbent perpendiculairement à l'interface. Lorsque les sites hydrophiles sont ioniques, la surface de contact, entre la couche adsorbée et la solution, est chargée électriquement. L'adsorption d'amphiphile aboutit à la formation d'une barrière électrostatique.

Lorsque la chaîne apolaire est longue et la tête assez hydrophile pour que la molécule reste soluble, les entités restant dissoutes ont, parfois, la possibilité de s'agréger: elles forment des micelles.

Dans la plupart des applications des solutions d'amphiphiles, l'un des composants essentiels des parties aqueuses est constitué par un troisième composant, un sel minéral. L'étude des interactions possibles entre une espèce organique et un sel minéral soluble présente un intérêt fondamental.

Dans ce travail, nous étudions l'adsorption d'un composé cationique le dodécyltriméthylammonium bromure (DTAB), en présence de NaBr, en utilisant comme surface modèle l'électrode à mercure.

Cette électrode présente des avantages: dans le domaine où elle est idéalement polarisable, c'est à dire aucun flux de courant ne traverse l'interface, on peut, donc, modifier la charge de surface et le potentiel sans changer la composition du milieu.

On peut, par conséquent, étudier les effets du champ électrique sur l'adsorption, tous les autres paramètres physico-chimiques restant constants.

En absence de phénomènes spécifiques de chimisorption, impliquant un transfert électronique, une surface métallique peut constituer un modèle de surface pouvant représenter d'autres substrats.

De nombreuses études **M. GUETTALA (1985)**, **F. SINAN (1987)**, **O. BELAMBRI (1992)**, **R. COHEN (1990)**, ont été réalisées avec plusieurs catégories d'amphiphiles.

Les résultats ont montré la grande efficacité de l'électrode à mercure pour une meilleure compréhension du rôle interfacial des interactions électrostatiques, en présence d'amphiphiles. Nous avons ainsi adopté ce système modèle qui a effectivement confirmé son intérêt et qui peut être considéré, actuellement, comme le plus représentatif.

Cette étude comprend deux grandes parties: une partie théorique qui traite des propriétés des solutions d'amphiphiles et une partie expérimentale qui décrit la méthode utilisée, les résultats obtenus et leur discussion.

Enfin, les implications générales de ce travail et les perspectives de recherche qu'il ouvre sont présentées en conclusion.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

I. GENERALITES

Une substance est dite tensio-active lorsqu' elle peut abaisser la tension superficielle, donc s'adsorber à l'interface air/eau.

Nous ne nous intéresserons, ici, qu'aux tensioactifs amphiphiles, c'est-à-dire comportant des fonctions hydrophiles et des fonctions hydrophobes.

Les tensio-actifs possèdent, donc, deux parties spatialement distinctes dont les affinités par rapport au solvant sont opposées.

Si le solvant est l'eau, ces deux parties sont dites hydrophile et hydrophobe; si le solvant est l'huile, elles sont dites lipophile et lipophobe.

Un groupe est hydrophile s'il y a diminution de l'énergie de l'ensemble lorsque cette partie est au contact de l'eau. Ceci est lié aux interactions ion-dipôle de la tête hydrophile avec l'eau.

Un groupe est hydrophobe quand l'énergie libre totale diminue une fois hors du contact de l'eau et au contact de ses semblables.

Des propriétés remarquables découlent de cette structure moléculaire où les deux parties de la molécule ont des "exigences" contraires.

A une interface eau/liquide organique, les amphiphiles s'adsorbent en tournant leur partie hydrophobe vers le liquide organique "huile" et leur partie hydrophile vers l'eau. La couche adsorbée des tensio-actifs peut stabiliser l'interface.

Un groupe chimique porté par une molécule est hydrophile ou hydrophobe suivant que l'addition de ce groupe augmente ou diminue la solubilité dans l'eau.

Les ions très solubles car très hydratés comme F^- et Cl^- , les oxyanions et les cations alcalins sont des exemples typiques d'entités hydrophiles ioniques. L'ionisation des molécules organiques mais aussi l'addition de fonctions polaires (oxyéthylène, alcool, amine, etc...) tendent, donc, à rendre les molécules plus hydrophiles.

Par contre, les hydrocarbures et plus encore leurs dérivés halogénés sont presque insolubles dans l'eau : ils sont hydrophobes ou lipophiles car très solubles dans les milieux apolaires, et ce, d'autant plus que leur chaîne est longue, s'il s'agit de molécules aliphatiques.

Pour cette dernière catégorie importante, on peut prévoir facilement leur degré d'hydrophilicité ou d'hydrophobicité à partir de leur formule développée : les effets des différentes fonctions chimiques s'ajoutant algébriquement, on a défini l'équilibre lipophile-hydrophile ou HLB (hydrophilic-lipophilic balance).

Par exemple, la saponification qui, dans les acides gras, remplace la fonction acide par COO^- , Na^+ , augmente le HLB de 19,1 unités, tandis que l'allongement d'une queue aliphatique par deux groupes méthylènes la diminue de 0,95 unité, et, enfin, l'addition d'une fonction acide modifie relativement peu la HLB.

Les tensioactifs peuvent être ioniques ou non ioniques.

Dans le premier cas, ils comportent un groupe chargé positivement ou négativement qui est lié à l'extrémité d'une chaîne non polaire ou les deux charges à la fois.

Comme tensio-actif cationique, citons: les halogénures d'alkyl triméthyl ammonium $\text{R N}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

Comme tensio-actifs anioniques, citons: les sels de sodium tels que :

- les alkyl sulfates $\text{ROSO}_3 \text{Na}^+$

- les alkyl sulfonates $\text{RSO}_3 \text{Na}^+$

- les alkyl benzène sulfonates $\text{R } \Phi \text{ SO}_3 \text{Na}^+$

où Φ représente un noyau benzénique et $\text{R} = \text{C}_n \text{H}_{2n+1}$



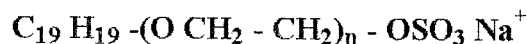
Pour les amphotères, les deux charges sont présentes $\text{R} - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$



Dans le deuxième cas, la partie hydrophile est constituée d'une chaîne oligomérique d'oxyéthylène



Il existe une autre catégorie de tensio-actif qui possède des groupements hydrophiles ioniques et non ioniques tel que le sel de sodium du sulfate de nonyl phénol polyéthoxyle:



Les tensio-actifs non ioniques fluorés et non ioniques hydrogenés ont été étudiés par A. GHERBI et al. (1994). Pour une chaîne hydrophobe constante, suivant la longueur de la chaîne oxyéthylène, le mélange peut être quasi-idéal ou non idéal. La non idéalité est mise en évidence par les comportements volumétriques ou des mesures de tension superficielle.

1.1. Domaines d'utilisation

Un inventaire de toutes les applications des tensioactifs serait fastidieux et probablement incomplet. Ils sont utilisés dans la lubrification, en métallurgie et en tannerie. On les retrouve comme additifs des engrais, des pesticides, des encres et du béton.

L'utilisation qui a suscité le plus de travaux de recherche a porté sur la récupération améliorée du pétrole, procédé qui vise à doubler voire tripler la productivité des puits.

Dans le processus de préparation du textile pour la teinture qui s'effectue en milieu aqueux, la fibre acquiert une charge électrique superficielle qui résulte soit :

- ♦ de l'ionisation des groupes chimiques existant à sa surface; dans le cas de la laine qui comporte des groupes carboxyliques et amines, cette charge superficielle dépend du pH
- ♦ de l'adsorption des ions: d'une manière générale, les cations sont plus hydratés donc moins adsorbés, il en résulte que la fibre est chargée de préférence négativement.

Tableau I : Valeurs de tensions superficielles et des potentiels électrocinétiques pour différentes fibres S. CRETU, (1981).

Fibres	Tensions superficielles (dynes/cm)	Potentiel électrocinétique	
		pH = 5,7	pH = 9,8
Polypropylène	27	- 79	-112
Polyamide	42	- 12	-112
Polyester	43	- 53	-116
Polyacrylonitrile	-	- 92	-108
Polyvinylalcool	37	- 71	- 73

Le but principal des tensioactifs qui interviennent dans l'industrie textile selon NARVAR (1980) est de diminuer cette tension superficielle.

En effet, l'utilisation de l'eau exige que ce liquide mouille la surface de la fibre rapidement et uniformément. Le choix des tensioactifs dépend de leur aptitude d'interagir entre les fibres et les divers composants dans le milieu.

Les anioniques sont surtout employés comme agents mouillants, dispersants, nivelants, adoucissants, détergents. Les cationiques sont largement utilisés. Ils entrent, essentiellement, en jeu au cours de la teinture.

Cependant, les produits amphotères ont montré leur efficacité dans cette dernière application RIVA (1987).

1.1.1. Agents mouillants

Dans le processus du mouillage, les tensioactifs diminuent la tension interfaciale " solide-liquide" et "liquide-gaz" en s'adsorbant à la fois aux interfaces "solution-fibre" et "air-solution".

1.1.2. Agents détergents

Le principe de la détergence consiste à éliminer les différentes impuretés qui se trouvent localisées à la surface de la fibre et qui peuvent être d'origine naturelle (associées à la croissance) ou accidentelles (introduites au cours des différents processus).

Le détergent amphiphile doit être un bon mouillant, afin d'entrer en contact avec la surface à nettoyer y compris dans les pores, on a donc un mélange "textile-impureté-eau".

En s'adsorbant, le détergent abaisse les tensions interfaciales I/E (impureté-eau) et T/E (textile-eau) et par suite, l'adhérence I.T (impuretés-textile) (Figure 1)

1.1.3. Agents solubilisants

Les colorants dispersés, connus pour être peu solubles, sont utilisés pour la teinture des fibres cellulosiques, acétate, polyamide, polyester.

Pour ceux-ci, la teinture se fait à partir d'une dispersion; celle-ci doit garder une certaine stabilité au cours du processus. A cet effet, pour empêcher l'agglomération et la précipitation de ces colorants, on ajoute des tensio-actifs.

D'autres part, la solubilité des colorants dispersés étant faible, un précipité pourrait se former et se déposer sur les fibres.

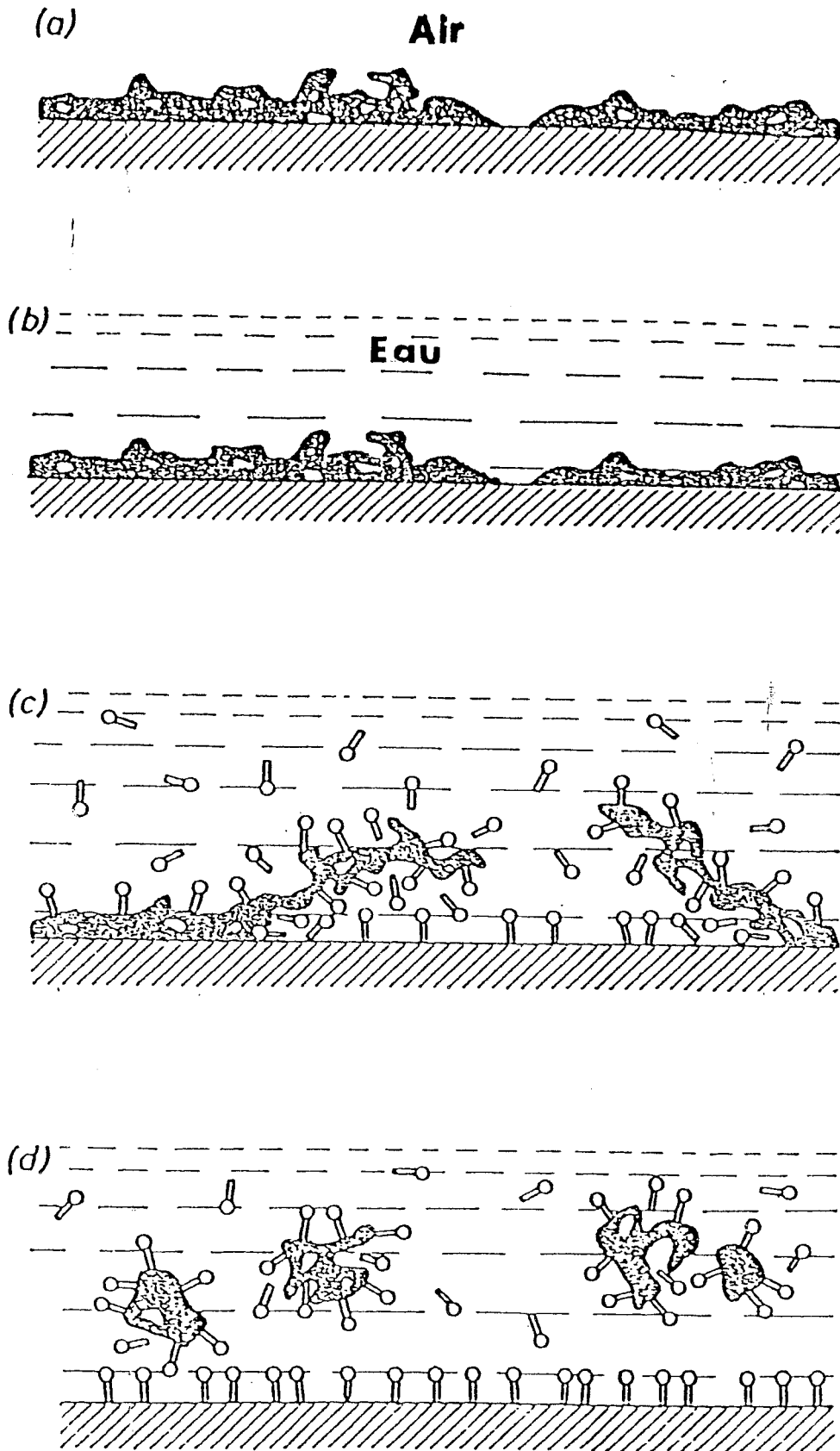


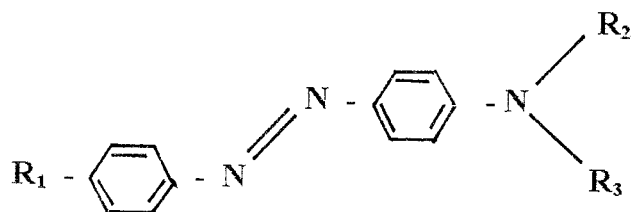
Figure 1: Mécanisme de la détergence

- (a): Surface couverte par une salissure grasseuse
 (b): L'eau elle-même ne peut déloger la salissure à cause de sa haute tension superficielle et son pouvoir moillant insuffisant.
 (c): En présence d'un détergent qui s'adsorbe sur la salissure et sur la surface solide, la salissure peut être délodée par une action mécanique.
 (d): Les salissures restent en suspension car le détergent forme une couche adsorbée sur la surface propre et autour des particules.

(d'après J. M. KUSHNER et L. I. HOFFMAN, Synthetic Detergent, S. I. A., 1954, p. 26)

DATYNER et BIEDERMANN (1980) ont étudié la solubilité des colorants dispersés non ioniques en fonction de la température 60 - 127° C et en fonction de l'addition d'un tensio-actif: le dodécylsulfate de sodium (SDS).

Les colorants utilisés peuvent être représentés par la structure générale:



Les radicaux R_1 , R_2 , R_3 sont donnés dans le tableau II.

Dans le tableau IV, on donne la solubilité de ces colorants dans une solution de SDS à 0,01 M pour différentes températures. Ces résultats montrent que les molécules des colorants interagissent avec le tensio-actif pour former une espèce soluble et que la solubilité de ces colorants augmente en fonction de la température.

Tableau II : Colorants utilisés

Colorants	I	II	III	IV	V	VI	VII
R_1	- H	- NO ₂	- NO ₂	- NO ₂	- NO ₂	- NO ₂	- NO ₂
R_2	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OH	-H	-C ₄ H ₉
R_3	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN

Tableau III : Solubilité des colorants dans l'eau

Colorants	[D ₀] (mole litre ⁻¹ x 10 ⁶)					
	60°C	71,8°C	84,1°C	97,4°C	111,6°C	127°C
I	551	1041	1907	3431	-	-
II	0,089	0,26	0,78	2,04	6,37	18,70
III	0,016	0,044	0,195	0,91	4,19	18,80
IV	5,4	13,1	31,2	71,3	194	471
V	11,7	30,3	83,3	210	597	1630
VI	0,019	0,08	0,3	1,42	4,9	19,5
VII	0,23	0,48	0,97	2,02	-	-

Tableau IV: Solubilité des colorants dans une solution de SDS à 0,01 M

Colorants	[D _{TOT}] (mole litre ⁻¹ x 10 ⁶)					
	60°C	71,8°C	84,1°C	97,4°C	111,6°C	127°C
I	1015	1447	2371	4030	-	-
II	0,27	0,43	1,1	2,6	7,2	20,4
III	1,14	0,54	0,84	2,1	6,2	23,5
IV	33,4	22,3	45,2	94,0	242	557
V	25,5	43,9	112	264	712	1872
VI	1,00	0,54	1,1	2,64	6,6	22,3
VII	4,3	2,0	2,8	5,1	-	-

1.1.4. Autres applications

Les tensio-actifs sont utilisés comme nivellants: ils entrent en compétition avec le colorant pour l'occupation des sites des fibres ou entrent en réaction avec le colorant dans le bain, ils ralentissent ainsi l'adsorption du colorant sur la fibre et favorise la diffusion.

Enfin, les tensio-actifs sont utilisés comme adoussissants, ils réduisent la friction qui existe entre les fibres.

2. RAPPELS SUR LES SOLUTIONS MICELLAIRES

2.1. Les solutions micellaires ioniques

Les tensio-actifs possèdent, donc, deux parties spatialement distinctes dont les affinités par rapport au solvant sont opposées.

Des propriétés remarquables découlent de cette structure moléculaire où les deux parties de la molécule ont des "exigences" contraires. A faible concentration, une solution aqueuse d'amphiphile ionique se comporte comme une solution d'électrolyte fort où les entités en présence sont totalement dissociées.

Il apparaît, ensuite, des pré-agrégats quand la concentration augmente et puis apparaissent des micelles à partir d'une concentration critique (CMC) ou concentration de dispersion maximale. Les tensio-actifs influencent la structure du solvant et dès lors augmentent l'énergie libre d'un système.

S'ils se concentrent à la surface en orientant leurs groupes lyophobes hors du solvant, l'énergie libre du système est minimisée. Concomitamment à l'adsorption, pour des tensio-actifs comportant des chaînes assez longues, la diminution de l'énergie libre du système peut aussi être provoquée par l'agrégation des molécules de tensio-actifs avec leurs groupes lyophobes tournés vers l'intérieur de l'agrégat et leurs groupes lyophiles tournés vers le solvant.

La micellisation est de ce fait un mécanisme présentant certaines analogies avec l'adsorption aux interfaces.

La CMC est mise en évidence par l'apparition d'une rupture dans l'évolution de certaines propriétés physiques de la solution en fonction de la concentration globale .

La CMC peut être évaluée à partir des mesures de conductivité, de tension superficielle, de diffusion de la lumière, d'indice de réfraction (figure 2).

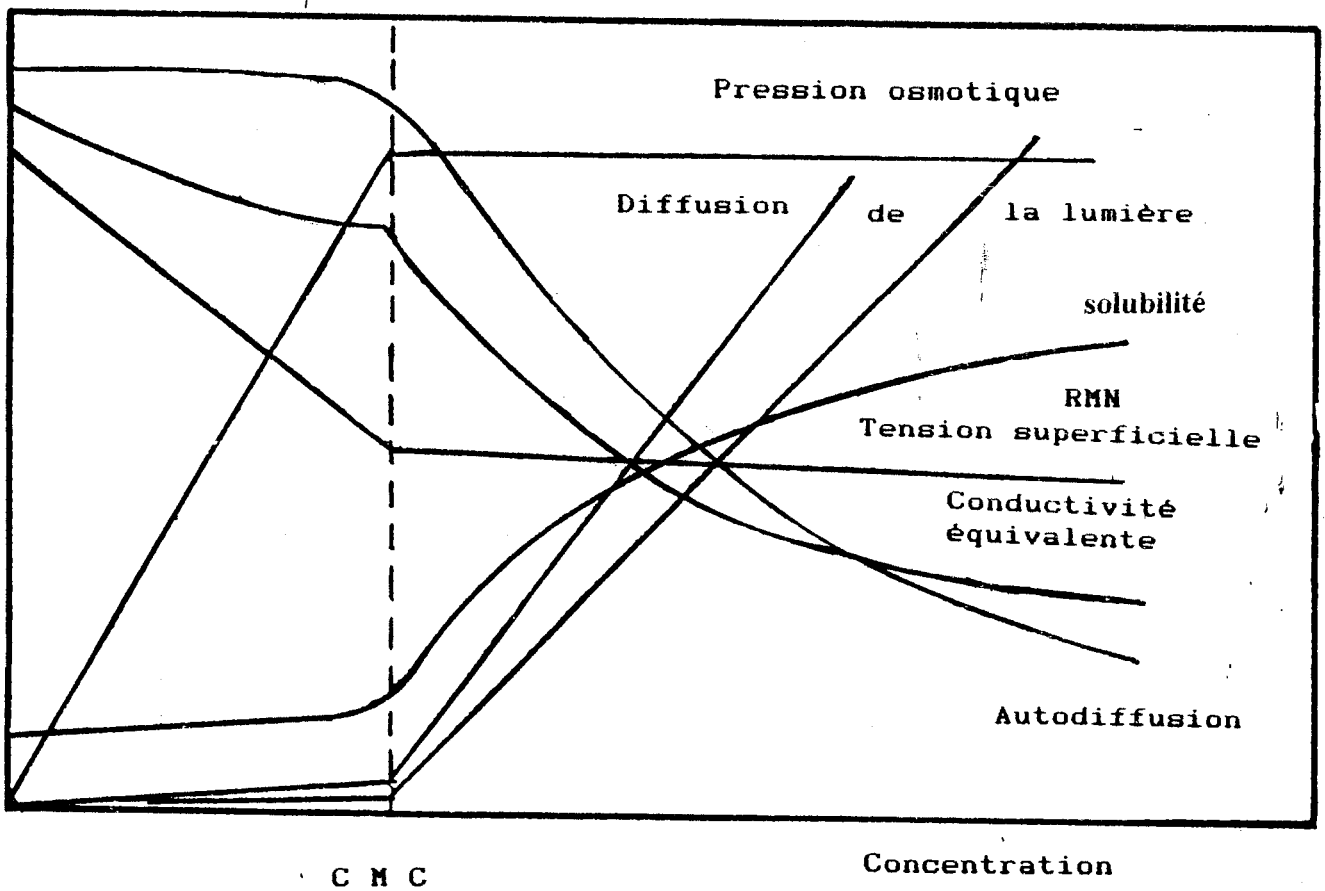


Figure 2 :Variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du tensio-actif

2.2. Structure des micelles et forme

La structure détaillée des micelles ainsi que le processus de micellisation font encore l'objet de discussion.

Le nombre moyen de molécules par micelle est appelé nombre d'agrégation. Il est, par exemple, de l'ordre de 50 à 100 avec les tensio-actifs ioniques usuels.

Généralement, la structure de la micelle en milieu aqueux (micelle directe), (Figure 3), non loin de la CMC et en absence d'additifs qui peuvent être solubilisés dans la micelle, peut être considérée comme sphérique avec une région interne contenant les groupes hydrophobes des tensio-actifs et dont le rayon est égal à la longueur de la chaîne hydrocarbonée entourée d'une région contenant les groupes hydrophiles STIGTER (1964, 1966).

Les valeurs du volume molaire partiel indiquent que les chaînes alkyles à l'intérieur de la micelle peuvent être déployées beaucoup plus que dans un état "normal" CORKILL (1967).

Le coeur de la micelle est analogue à une phase "huile". Le coeur hydrophobe peut solubiliser des substances organiques qui seraient insolubles en absence d'amphiphiles.

Les micelles peuvent servir de transporteur de réactifs hydrophobes en milieu aqueux jusqu'à des catalyseurs où ils peuvent réagir. Dans les micelles ioniques, la région superficielle contenant les groupes ioniques est aussi appelée couche de STERN par similitude avec la double couche se formant sur les métaux.

Cette couche est plus ou moins neutralisée par les contre-ions et contient aussi de l'eau. La neutralisation de la micelle est assurée par les contre-ions restants répartis dans une couche diffuse. Cette structure de micelle directe traduit l'existence d'un compromis entre "l'exigence" des chaînes qui veulent avoir le minimum de contact avec l'eau, "l'exigence" des têtes qui au contraire cherchent le contact maximum avec l'eau.

Par contre, du fait de la charge ou du dipôle qu'elles portent, elles se repoussent mutuellement, ce qui peut augmenter l'énergie lors de l'agrégation. La présence des propriétés antagonistes sur une entité insécable stable peut aussi influencer la structure d'un milieu comprenant un grand nombre de ces molécules.

En milieu organique, la structure de la micelle est inverse (Figure 4), avec les groupes hydrophiles compris dans la région interne entourée par une région contenant les groupes hydrophobes, HIRSCHHORN (1960). Les interactions "charge-charge" maintiennent les groupes hydrophiles dans le coeur SINGLETERRY (1955).

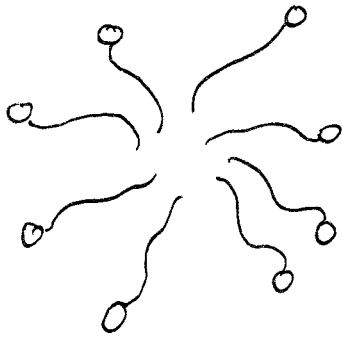


Figure 3 : micelle directe

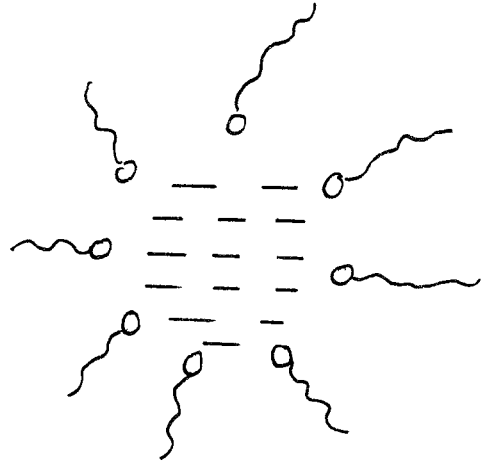
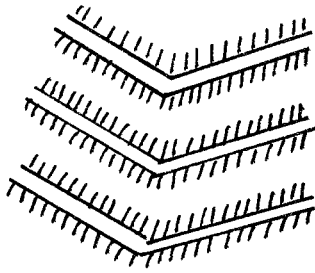


Figure 4 : Micelle inverse

Phase lamellaires



Phase Hexagonale

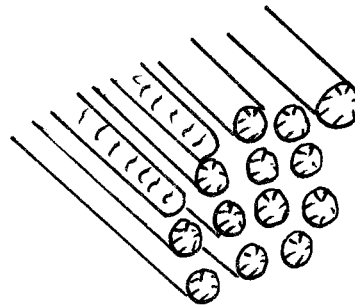


Figure 5 : Phases mésomorphes

Cependant, les variations de température, concentration en tensio-actif, des additifs et groupes structuraux des tensio-actifs peuvent changer la dimension, le nombre d'agrégation de la micelle et même la structure. La micelle peut passer d'une forme sphérique à une forme ellipsoïdale puis lamellaire pour des concentrations nettement supérieures à la CMC; les amphiphiles peuvent former, également, des mésophases (cristaux liquides).

2.3. Nombre d'agrégation des micelles

Compte tenu de la taille des micelles, les solutions micellaires font partie des solutions colloïdales. Le nombre d'agrégation est de quelques dizaines pour les micelles sphériques, à quelques milliers pour un agrégat cylindrique.

Ce nombre peut être déterminé par la diffusion de la lumière KAMENKA (1979). Il peut être, également, obtenu par la vitesse de sédimentation en ultra-centrifugation DEBYE (1951).

En milieu aqueux, le nombre d'agrégation augmente avec le caractère hydrophobe du tensio-actif, donc avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. L'addition d'un électrolyte aux solutions de tensio-actifs ioniques augmente le nombre d'agrégation en raison de la compression de la double couche électrique entourant les têtes ioniques.

Ceci résulte de la réduction de leur répulsion mutuelle permettant à un plus grand nombre d'être présent dans la micelle, sans augmentation de l'énergie libre du système.

L'effet de fortes concentrations de sel est plutôt relié au relargage en solution BENNIS (1989).

Une augmentation de température semble provoquer une diminution du nombre d'agrégation. En milieu non aqueux, on a relativement peu d'informations sur le nombre d'agrégation. En milieu benzénique ou tétrachlorure de carbone, le nombre d'agrégation semble tout d'abord augmenter puis diminuer avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe.

2.4. Importance des interactions hydrophobes et électrostatiques

L'interaction hydrophobe est l'attraction de molécules hydrophobes entre elles. Cette attraction est supérieure aux interactions de VAN DER WAALS.

Une liaison hydrophobe peut s'établir par la mise en contact de deux ou plusieurs groupes non polaires ce qui entraîne une diminution de leur interaction avec l'eau environnant, alors même qu'ils exercent un effet structurant sur les molécules d'eau voisines. Cette interaction hydrophobe apparaît essentiellement comme résultant des variations d'entropie consécutive au changement de la structure de l'eau et/ou à la perte de flexibilité lors de l'agrégation.

2.5. Comparaison des micelles et des couches adsorbées

On conçoit que les structures des micelles et des couches adsorbées saturées puissent se ressembler, celles-ci résultant d'interactions semblables (interaction chaîne-chaîne, chaîne-eau, tête ionique-eau, tête ionique-tête ionique). Si rien ne s'y oppose en l'absence d'interaction spécifique du groupe hydrophile avec l'adsorbant, la molécule tend à s'adsorber en tournant ses sites hydrophiles du côté de l'eau.

L'analogie des structures de micelles directes et de couches adsorbées à l'interface eau-air a été souvent mise en évidence, notamment par ROSEN (1979).

Il a été aussi montré au laboratoire avec des détergents de différents types, STIGTER (1964), (1966), (1975) que les couches saturées adsorbées sur du mercure à charge nulle et les micelles ont des structures indentiques, aux erreurs près, notamment avec les alkyl sulfates et l'octylbenzène sulfonate de sodium NAFICY (1981), SCHUHMANN (1984), (1988). De plus la possibilité de changer la charge du mercure permet d'obtenir des informations supplémentaires sur le rôle des interactions électrostatiques.

En particulier, les détergents anioniques se désorbent brusquement pour une charge caractéristique variant avec la longueur de la chaîne et la quantité de sel minéral dissous.

A chaque fois, ces densités de charges sont égales à celles des micelles; ceci démontre que toute surface attirant les anions tensio-actifs finit par les repousser quand sa charge négative atteint une certaine valeur.

Ce résultat démontre qu'un modèle physique convenable de la micellisation devra prendre en compte la variation de la répulsion électrostatique à la surface de l'agrégat en croissance. Les mesures effectuées avec les bromures et les chlorures de cétyle triméthyle ammonium, en présence d'une concentration de KCl ou de KBr variable, ont permis d'établir que les variations de l'énergie d'adsorption et de la CMC pour le CTAB traduisent surtout celles du coefficient d'activité des monomères dissous, HAMDI (1986), BENNIS (1989).

A potentiel chimique constant, les substances aliphatiques ayant le même groupe polaire s'adsorbent donc toutes à peu près autant.

On ne peut parler d'identité exacte du fait que la forme des isothermes dépend des interactions dipôles-dipôle dans la couche adsorbée, et les interactions hydrophobes doivent dépendre de la longueur de la chaîne. Ceci résulte du fait que l'expression générale d'une isotherme doit s'écrire en toute rigueur: $f(\theta) = ka$ et non $f(\theta) = Kc$; a désignant l'activité du tensioactif en solution.

Dans ces conditions:

$$\frac{\Delta G_{ap}}{RT} = \frac{\Delta G^0}{RT} + \ln f \quad (1)$$

G^0 - énergie d'adsorption

La variation de l'énergie apparente d'adsorption, G_{ap} , avec la longueur de la chaîne (règle de TRAUBE) s'explique, donc, en grande partie par la variation linéaire de $\log f$ avec cette grandeur.

D'autre part, d'après l'équation de SETCHENOV (1907), décrivant les effets de "relargage", on a:

$$\log \frac{f}{f_0} = KC_s \quad (2)$$

f : coefficient d'activité de la solution avec sel

f_0 : coefficient d'activité de la solution sans sel

K : coefficient de SETCHENOV dépendant de la nature des ions et du soluté organique;

C_s : Concentration de sel en solution.

2.6. Effet de l'addition d'un sel

Les effets de l'addition de sels sur les micelles ont aussi été souvent étudiés dans la littérature et l'on a observé des modifications de la CMC, de la taille et forme des micelles. Il était tentant d'associer encore ces effets à la modification des interactions électrostatiques.

Dans le cas d'un composé ionique, l'effet de la concentration de l'électrolyte sur la CMC est traduit par l'équation empirique suivante:

$$\log(CMC) = -a \log C_s + b \quad (3)$$

a, b : constantes, fonction de la nature de la tête polaire et de la chaîne hydrophobe

La diminution de la CMC en présence d'un électrolyte est alors attribuée à la diminution de l'épaisseur de l'atmosphère ionique qui environne les têtes polaires et qui entraîne une diminution du potentiel interfacial et donc des répulsions électrostatiques des monomères par les micelles en formation.

Pour illustrer ce phénomène, nous donnons dans le tableau V la variation de la CMC du dodécylsulfate de sodium (SDS) en fonction de la concentration de NaCl d'après EMERSON (1967).

Tableau V: Variation de la CMC du dodécylbenzène sulfonate de Na

concentration (mole/l)	0,00	0,05	0,20	0,50
CMC (mole/l)	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$0,94 \cdot 10^{-3}$	$0,51 \cdot 10^{-3}$

La relation précédente (3) n'est pas bien vérifiée par les trois points correspondant à la présence du sel. Par contre, la Figure 6 montre que les quatre points s'alignent aux erreurs près sur une autre représentation suggérant la loi:

$$\log(CMC) = -a \log(CMC + C_s) + b \quad (4)$$

où $a = 0,68$

Les micelles de SDS (dodécylsulfate de sodium) étant chargées négativement, la couche diffuse est surtout composée d'ions Na^+ dont la concentration à la CMC est précisément $C_s + CMC$.

L'effet de la couche diffuse ne peut, cependant, pas expliquer les variations observées aux fortes concentrations de sel. Par exemple, sur la CMC de CTAB (cétyltriméthylammonium bromure) en présence de KCl ou KBr 0,5, -1 et 2 M, BENNIS (1989).

Dans ce cas, la CMC variait suivant la loi :

$$\log(CMC) = b - kc_s \quad (5)$$

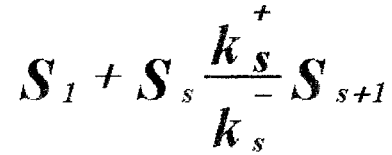
avec $k = 0,7$ et $0,35$ l/mole pour KCl et KBr, respectivement.

De plus, des variations semblables étaient observées pour l'énergie d'adsorption à la surface libre. Il a été aussi montré que les valeurs de k étaient bien compatibles avec un effet de relargage.

Ce résultat est le fait que $\log CMC$ décroît aussi linéairement avec la longueur de la chaîne, montrant que $\log CMC$ comme ΔG_0 contient une contribution du coefficient d'activité des monomères en solution. Ceci amène à considérer le rôle des monomères lors de la micellisation.

2.7. Processus de micellisation

Il est généralement admis, à la suite des études de relaxation, que la micellisation est progressive KRESHECK (1966). La cinétique de micellisation est décrite par la série de réactions ANIANSSON (1976):



S_1 : monomère

S_s, S_{s+1} : agrégat intermédiaire

A l'équilibre, on définit la constante d'équilibre

$$k_s = \frac{k_s^+}{k_s^-}$$

SCHUHMAN (1989), étudie les modèles proposés pour une micellisation progressive. Pour expliquer les propriétés des courbes de pression superficielle ($\gamma_0 - \gamma$ en fonction de $\log c$) et de distribution d'agrégats intermédiaires (C_s en fonction S_s), il faut prendre en considération les effets suivants:

- la constante de dimérisation doit être petite par rapport aux autres constantes d'équilibre. A partir des dimères, l'agrégation est fortement accélérée (k_s croît avec S). Pour des agrégats de grande taille, un facteur de décélération est nécessaire pour pouvoir obtenir des agrégats de taille finie.
- Pour une forme convenable de la loi $k_s = f(S)$, on peut expliquer la formation de micelles pratiquement monodispersées dont le nombre d'agrégation varie peu avec la concentration du tensio-actif au dessus de la CMC.
- Comme toutes les constantes d'équilibre contiennent le coefficient d'activité f du monomère et que $\ln f$ varie proportionnellement avec le nombre (nc) d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique et la concentration de sel minéral, on comprend ainsi les variations de la CMC notées plus haut. Il n'en reste pas moins que l'apparition de micelles plutôt que d'autres types d'agrégats ou qu'une démixion est due à la fois aux interactions hydrophobes et que les variations de k_s avec S_s dépendent aussi des interactions électrostatiques.

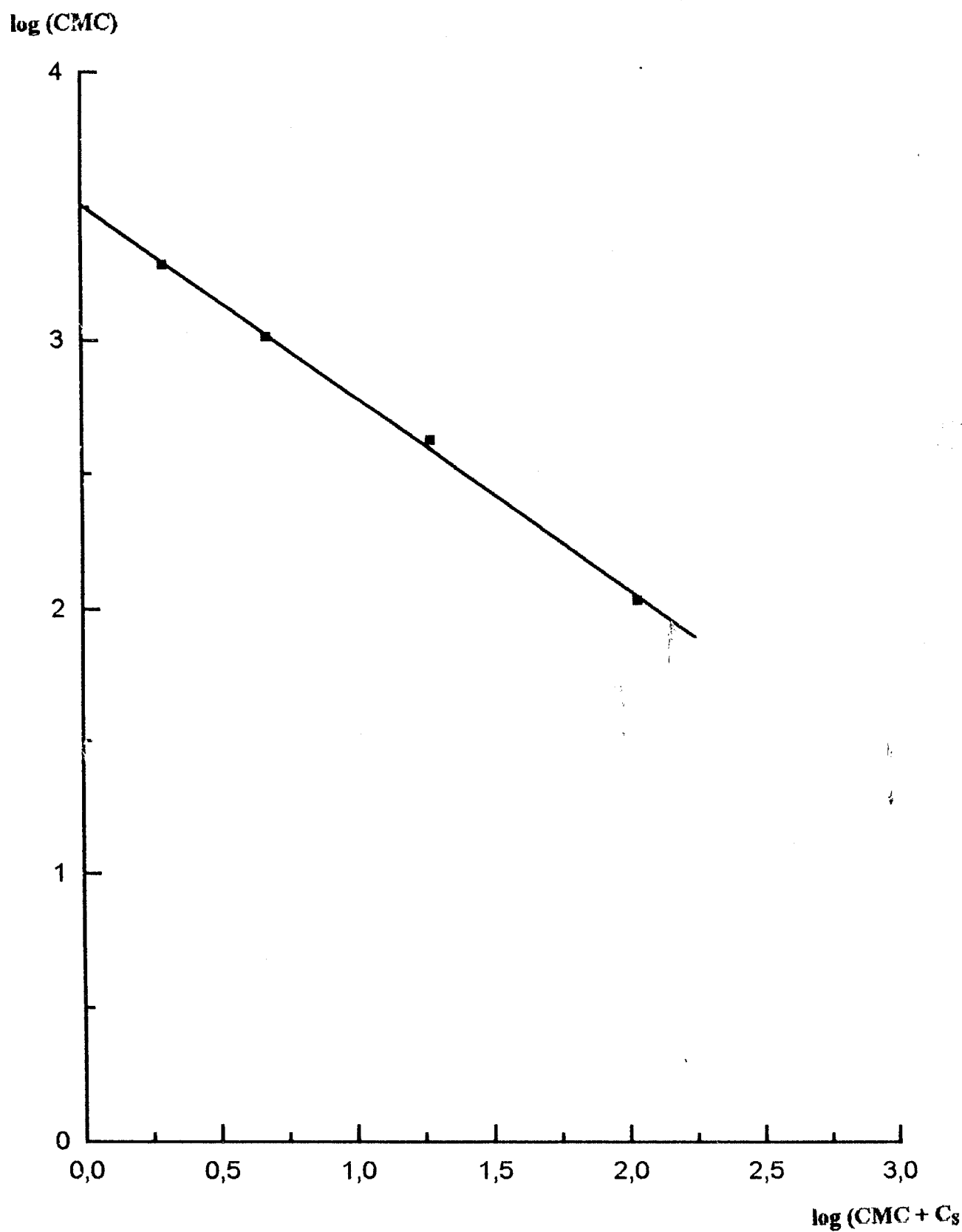


Figure 6: Variation du $\log(\text{CMC})$ du SDS en fonction de la concentration des contre-ions

2.8. Effet de la température

L'effet de la température sur la CMC des tensio-actifs en solution aqueuse est complexe puisque la CMC passe par un minimum qui se situe autour de 25°C pour les tensioactifs ioniques FLOCKHART (1961) et autour de 50°C pour les non ioniques CROOK (1963).

L'augmentation de la température entraînerait une diminution de l'hydratation du groupe hydrophile, ce qui favoriserait la micellisation; une augmentation supplémentaire provoquerait la rupture du réseau des molécules d'eau structurées autour des groupes hydrophiles. L'effet prédominant aux faibles températures serait intéressant à comparer avec les variations du coefficient d'activité des monomères.

La formation d'une interface impliquant une redistribution des charges conduit à la formation d'une double couche électrique.

2.9. Double couche électrique

Les molécules aliphatiques s'adsorbent perpendiculairement à l'interface, du moins pour des couches adsorbées proches de la saturation.

L'adsorption n'a pas, seulement, pour effet de rassembler les molécules; dans le cas des molécules polaires ou ioniques, elle aboutit aussi à la formation d'un potentiel interfacial.

La notion de la double couche électrique utilisée pour décrire l'interface métal-polarisé électrolyte homogène a fait l'objet d'essais de transposition au niveau de micelles chargées.

L'approche adoptée dans ce travail découle de l'idée que les connaissances acquises dans l'étude de la double couche sur des interfaces macroscopiques pourraient aider à mieux maîtriser les paramètres électriques interfaciaux, et donc d'étudier les facteurs d'adsorption d'origine électrostatique et comprendre comment ces forces pourraient intervenir dans la micellisation et la structure des micelles.

On sait que pour étudier la double couche électrique, on utilise le plus souvent une surface modèle, l'électrode de mercure.

L'intérêt principal de cette méthode réside dans le fait que la charge de surface et le potentiel peuvent être modifiés à volonté à l'aide d'un potentiostat sans changer la composition du milieu dans la zone du potentiel où l'électrode est idéalement polarisable (aucun flux permanent du courant électrique ne traverse l'interface).

La plupart des expériences se rapportant à la double couche électrique sur le mercure ont été interprétées par l'approche de GIBBS.

Dans le cas de l'électrode à mercure à T, P constants, en modifiant l'équation de GIBBS pour tenir compte de la charge superficielle σ_M , on aboutit à l'équation électrocapillaire:

$$-d\gamma = \sigma_M dE + \Gamma_i d\mu_i \quad (6)$$

γ : tension interfaciale;

E : potentiel imposé à l'électrode de travail;

Γ_i : excès superficiel de l'espèce;

$d\mu_i$: potentiel chimique de cette espèce.

Cette formule montre que la détermination expérimentale de la tension superficielle en fonction du potentiel et des concentrations de la solution, permet de calculer les excès superficiels et la charge superficielle de l'électrode.

En effet, si on dérive par rapport au potentiel on obtient l'excès de densité de charge

$$\sigma_M = - \left(\frac{d\gamma}{dE} \right)_{\mu, T, P} \quad (7)$$

Si on dérive encore une fois, on obtient la capacité différentielle (Figure 7).

$$C = - \left(\frac{d\sigma}{dE} \right)_{\mu, T, P} \quad (8)$$

on peut remarquer que lorsque γ est maximum, $\sigma_M = 0$; la valeur du potentiel correspondant à ce point porte le nom de potentiel de charge nulle ou P.C.N.

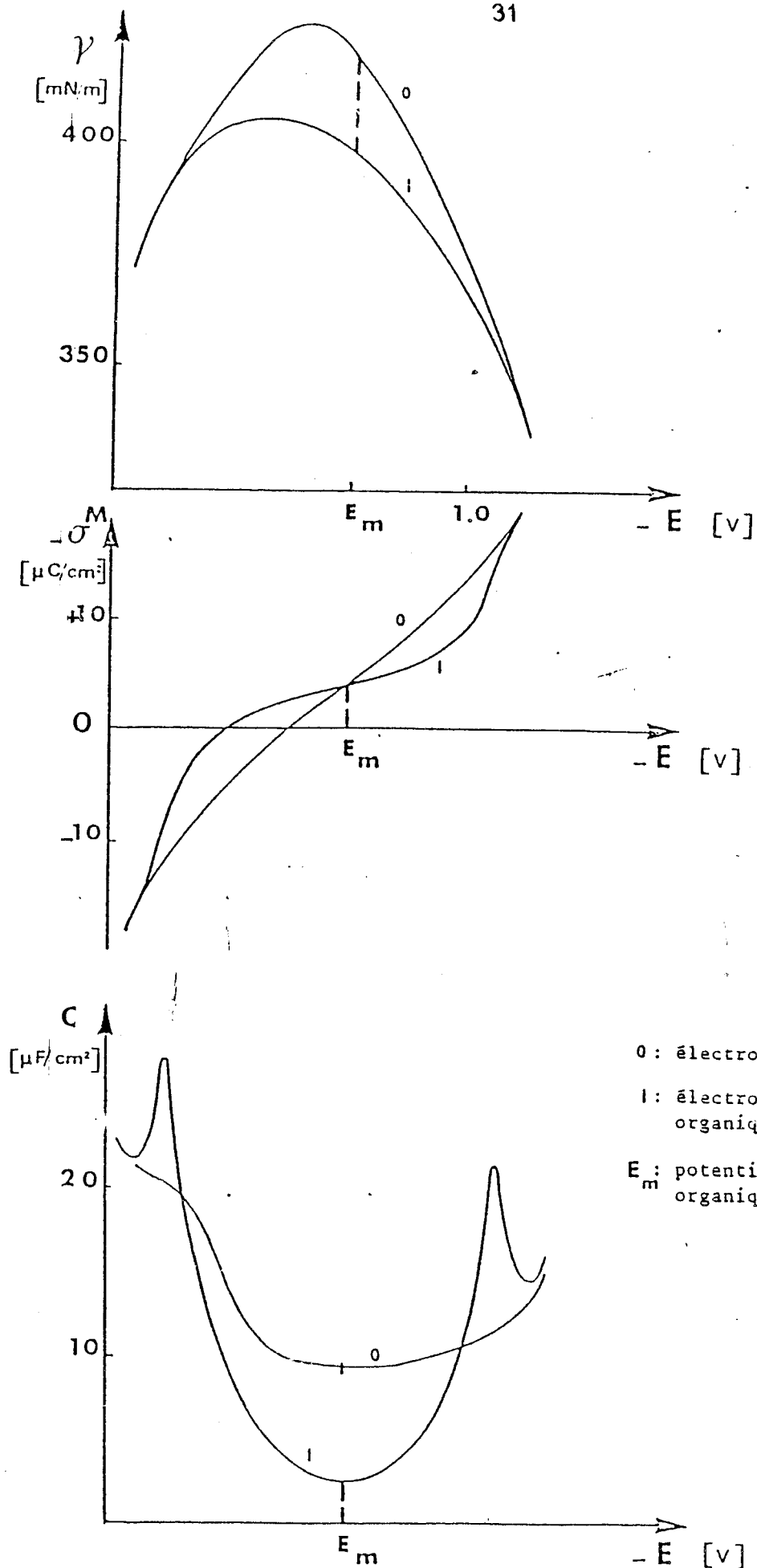


Figure 7 : Variation types de trois grandeurs caractéristiques de l'interface mercure/sol, en fonction du potentiel de l'électrode de mercure mesuré par rapport à une électrode de référence.

De nombreux auteurs ont étudié la double couche électrique et ont proposé différents modèles, **GRAHAM (1947)**, **DELAHAY (1965)**, **MOHILNER (1966)**.

En présence d'ions minéraux, le modèle de **HELMOLTZ** fut d'abord proposé. On s'est aperçut ensuite que ce modèle ne pouvait être appliqué car il prévoit une capacité de la double couche électrique constante.

Le modèle de **GOUY (1910)**, **CHAPMAN (1913)** fut utilisé jusqu'à ce que **STERN** et **GRAHAME (1947)** proposèrent un modèle qui tient compte à la fois de la taille des ions et des molécules de solvant mais aussi de l'adsorption spécifique, c'est à dire par la pénétration d'une partie des ions dans la couche interne, déplaçant les molécules d'eau et se déshydratant au moins partiellement (**Figure 8**).

Il faut noter que des modèles statistiques récents remettent en cause la notion de couche compacte et d'adsorption spécifique. Mais, les modèles traditionnels restent utilisés en raison de leur simplicité, dans le cas où l'interface comporte des substances organiques polaires, le modèle de **FRUMKIN (1925)** est utilisé.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2 a \theta) = BC \quad (9)$$

a : coefficient d'interaction;

B : constante d'équilibre;

C : concentration du soluté;

θ : degré de recouvrement.

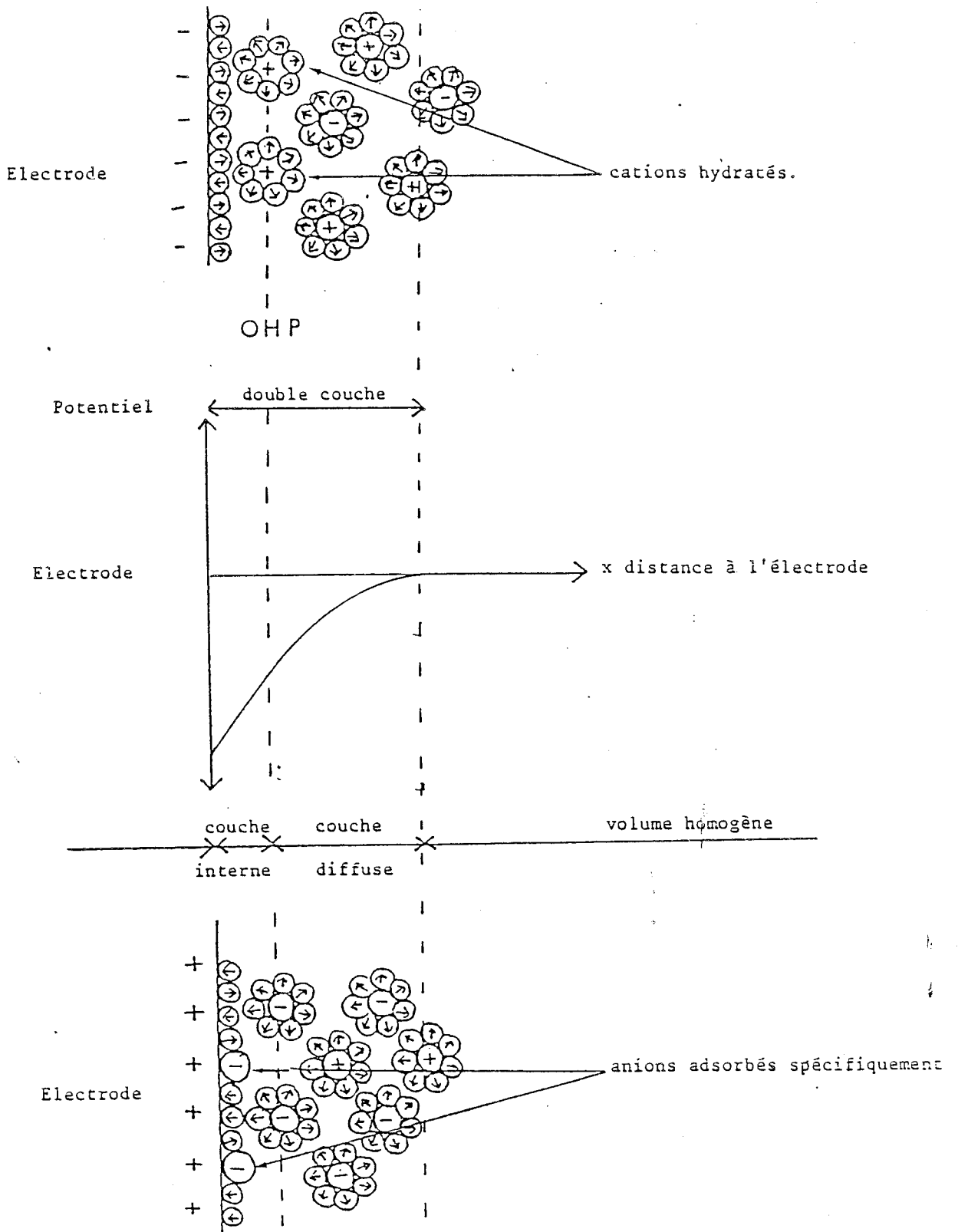


Figure 8 : Modèle usuel de la double couche

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

La partie expérimentale a consisté à tracer les courbes électrocapillaires pour des solutions de DTAB à différentes concentrations en utilisant l'équation de GIBBS. C'est pourquoi avant d'aborder les mesures électrocapillaires, nous voulons délimiter le domaine de potentiel dans lequel l'électrode peut être considérée comme idéalement polarisable.

1. RELEVÉ DES COURBES COURANT-TENSION

Les courbes représentant la variation du courant en fonction du potentiel appliqué permettent de délimiter exactement le domaine du potentiel où l'électrode est idéalement polarisable (il n'y a pas de courant entre le mercure et la solution). Dans ce domaine, la relation de GIBBS peut s'appliquer.

Dans ce travail, nous avons utilisé un potentiostat TACUSSEL type PRT 3001, piloté par un générateur de signaux triangulaires type GSTP 3.

Cet appareil permet de fixer un potentiel de polarisation de l'électrode à partir duquel on peut balayer dans le sens croissant le domaine du potentiel que l'on désire étudier. Les courbes ont été obtenues à l'aide d'une table traçante XY. Sur l'axe des X, on enregistre le potentiel de polarisation de l'électrode et sur l'axe des Y le potentiel aux bornes d'une résistance qui est montée en série sur le circuit de la contre électrode. A partir de ce potentiel, on détermine le courant interfacial. La loi d'Ohm permet immédiatement de calculer la valeur du courant.

La variation du courant en fonction du potentiel étant extrêmement faible, il n'a pas été possible d'opérer directement avec la goutte de mercure. Pour cela, les mesures ont été faites sur une nappe de mercure dont la surface est 400 fois plus grande que celle de la goutte.

2. MESURES ELECTROCAPILLAIRES.

La méthode que nous avons utilisée est basée sur la mesure du temps de goutte d'une électrode à mercure. L'un des avantages de cette technique réside dans le renouvellement périodique de la surface métallique, ce qui permet d'éviter l'adsorption d'impuretés résiduelles.

2.1. Relation de base

La goutte de mercure se détache du tube capillaire au moment où son poids atteint la même valeur que celle de la force (f) exercée par la tension interfaciale mercure-solution (γ); cette force dépend du potentiel appliqué

$$f = 2 \pi r \gamma \quad (10)$$

$I_{\mu A}$

4

3 s

3

3 s

2

10 s

1

10 s

5

3 s

1,0

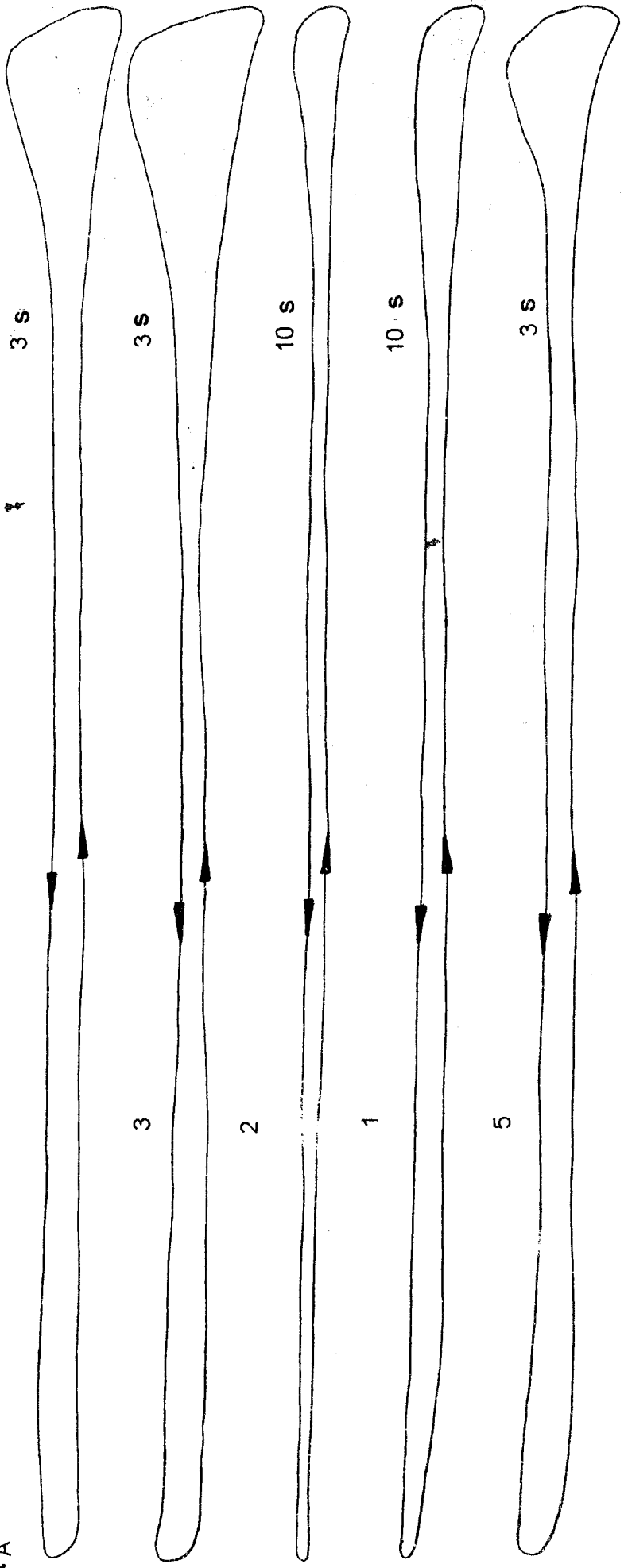
0,5

0,0

E(Volts)

C_{DTAB} 1:0 2. 10^{-4} M 3. 10^{-4} M 4. $3,5 \cdot 10^{-4}$ M 5. $1,04 \cdot 10^{-4}$ M

COURBES COURANT - TENSION



r : Rayon interieur du tube capillaire;

γ : Tension interfaciale;

γ : Hg /air = 487 dynes/cm.

La condition d'équilibre au moment de la chute de la goutte de mercure s'écrit:

$$f = mgt \quad (11)$$

m : débit de mercure;

t : temps de formation d'une goutte de mercure.

Cette relation n'est, cependant, pas tout à fait exacte, car elle ne tient pas compte de la poussée d'Archimède sur la goutte de mercure dans la solution, ni de l'action de la contre pression due à la courbure de la goutte de mercure qui joue en sens inverse de la force interfaciale.

En tenant compte de ces deux termes correctifs, on obtient:

$$2\pi r\gamma = \frac{2\pi r^2 \gamma}{R} + \frac{D-d}{D} Mg \quad (12)$$

R : Rayon de la goutte de mercure supposée sphérique au moment de sa chute.;

M : Masse de la goutte de mercure;

D : Masse volumique du mercure;

d : Masse volumique de la solution;

g : Accélération de la pesanteur.

Le temps de goutte n'est pas rigoureusement proportionnel à la tension interfaciale comme l'indiquerait la relation de TATE :

$$\gamma = At \quad (13)$$

A partir des travaux de BARRADAS (1967) et KIRMMERLE (1974), VERDIER GRAND et VANEL (1969) ont montré que:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = k \frac{\Delta t}{t} \quad (14)$$

Où k est une constante géométrique qui dépend à la fois de la tension interfaciale reliée au temps de goutte, au rayon interne du capillaire (r) et de la hauteur de la colonne de mercure.

$$\frac{1}{k} = 1 + \frac{20,2r^{2/3}}{3\gamma^{1/3}} = \frac{0,00912\gamma^{2/3}}{3hr^{1/3}} \quad (15)$$

Les courbes représentant la variation de k en fonction de γ pour différentes valeurs de r et h, montrent qu'en utilisant des capillaires très fins ($r \approx 0,02$ cm) et sous pression de mercure élevée (h = 150 cm), k est pratiquement égal à 1.

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées avec des capillaires de rayon intérieur $r = 0,003$ cm et la hauteur de la colonne de mercure $h = 100$ cm.

Dans le cas présent, $k = 0,9705$ pour des valeurs de γ comprises entre 320 et 430 m N/m. L'équation (14) devient après intégration

$$\log \gamma = k \log (\alpha t) \quad (16)$$

La détermination de la constante d'étalonnage α se fait de la façon suivante:

connaissant pour chaque potentiel la tension interfaciale " γ " d'une solution de KCl 0,1 M (prise comme référence) on peut alors écrire l'équation (16) sous la forme:

$$\log(\alpha t)_{ref} = \frac{\log \gamma_{ref}}{k} \quad (17)$$

ayant enregistré t pour la solution de référence, on peut déduire α d'après l'équation (17) et γ à partir de l'équation (16)

2.2. Mode opératoire

- Etalonnage du temps de goutte du capillaire

Etant donné la minutie nécessaire pour accomplir ce travail et le risque permanent d'avoir des traces d'impuretés qui perturbent le temps de goutte, le capillaire est étalonné, en prenant les valeurs de la tension interfaciale données par DEVANATHAN (1954), VOS (1980) et VANEL (1975)

Cette technique permet de contrôler à la fois le parfait fonctionnement du capillaire toujours sujet à caution, la constance du potentiel de l'électrode de référence et de déterminer la constante d'étalonnage du capillaire, avec une précision relative de 0,1% .

Après chaque mesure, une courbe avec une nouvelle solution de KCl 0,1 M est systématiquement enregistrée, pour vérifier la constante d'étalonnage .

Dans les conditions expérimentales (capillaire METROHM dont le temps de goutte est compris entre 5 et 8 s pour une hauteur de la colonne de mercure égale à 1m), la valeur de k calculée est égale à 0,97. On retrouve bien la valeur théorique donnée ci-dessus, dans les limites de la précision.

Le temps de goutte était suffisamment long pour permettre au DTAB de s'adsorber. A cet effet, il suffisait de vérifier la reproductibilité de γ lorsque l'on double le temps de goutte.

La mesure du temps de goutte est effectuée à l'aide d'un appareil enregistreur dont les organes principaux sont constitués par une horloge électrique et un potentiostat. L'horloge est commandée par la chute de la goutte de mercure qui coupe un fin faisceau lumineux tombant sur une cellule photoélectrique.

Le potentiostat fournit une tension qui varie entre deux valeurs limites prédéterminées suivant un incrément dont on peut fixer l'amplitude.

La mesure du temps de goutte se fait sur dix gouttes et l'affichage donne la valeur moyenne du temps de goutte.

Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode au calomel KCl 0,1 N dont la valeur est, périodiquement, contrôlée par rapport à celle d'autres électrodes.

Nous avons pris le soin d'intercaler entre les électrodes de travail et de référence un pont contenant une solution de la série étudiée.

Ce montage, GRAHAME (1954), permet de garder la même électrode de référence au cours d'une même série de mesures et de faire la correction du potentiel nécessaire pour déterminer les valeurs de la tension interfaciale qui auraient été obtenues si les mesures avaient été effectuées avec une électrode réversible par rapport à un ion de la solution.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, les mesures pour une concentration donnée sont refaites au moins trois fois. Les valeurs de t retenues sont obtenues en effectuant la moyenne de ces différentes valeurs.

2.3. Préparation des solutions et produits utilisés

Nos mesures nécessitent des solutions très pures, préparées avec de l'eau fraîchement tridistillée et des produits supra-purs. L'ensemble de la verrerie (cellule, fioles) ainsi que le capillaire sont nettoyés au mélange sulfochromique et abondamment rincés à l'eau tridistillée.

La solution et l'arrivée du mercure dans le capillaire sont placées dans une cellule thermostatée par circulation d'eau maintenue à la température désirée.

Pour chasser l'oxygène de la solution, on y fait barboter, pendant une demi-heure, un courant d'azote (juste avant d'effectuer les mesures).

Le bromure de sodium choisi comme sel de fond ainsi que le chlorure de potassium servant à la préparation des solutions de référence, sont des produits MERCK de la catégorie "supra-pur", le sel de dodécyltriméthylammonium est un produit SIGMA.

CHAPITRE I I I

RESULTATS et DISCUSSIONS

1. RESULTATS

1.1 Courbes courant-tension

Comme nous l'avons précisé, l'équation de GIBBS n'est applicable que si le système est en équilibre. Dans le cas d'une électrode, les conditions d'équilibre exigent que celle-ci ne soit le siège d'aucun courant. Ceci est possible pour des potentiels variant entre - 0,2V et - 1,2V. C'est pourquoi, dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous avons pris en considération uniquement ce domaine.

1.2 Courbes électrocapillaires

La partie expérimentale de ce travail a consisté surtout à tracer aux températures de 20 et 50°C les courbes électrocapillaires de solutions 0,1 et 0,01 M de NaBr en présence de DTAB.

Nous avons fait varier la concentration de ce tensio-actif dans un domaine compris entre la concentration la plus diluée qui puisse être étudiée avec le capillaire couramment utilisé au laboratoire ($5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-5} M) et la concentration approximativement égale à 2 fois la CMC.

Ainsi, pour chaque température et chaque concentration de NaBr, nous avons enregistré les courbes électrocapillaires pour une douzaine de concentration en DTAB.

Pour chaque solution, 2 ou 3 échantillons sont préparés, et à partir de chacun d'eux, 2 ou 3 courbes sont enregistrées.

Ainsi, nous avons adopté comme résultats les tensions interfaciales moyennes obtenues à partir de 3, 4 ou 5 courbes tracées à plusieurs jours voire à plusieurs semaines d'intervalle.

Les valeurs moyennes des tensions interfaciales qui sont rassemblées dans les tableaux VI à IX sont données avec une reproductibilité voisine de 0,5 mN/m.

Tableau VI : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB T = 50°C , C_{NaBr} = 0,01M

-E (volts)	γ mN/m					
	Concentrations de DTAB					
	$4 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$
0,2	377	376	374	372	368	364
0,4	392	390	388	385	381	378
0,6	390	388	386	383	380	376
0,8	381	379	378	374	370	367
1,0	367	366	364	361	357	354
1,2	351	350	346	344	340	337

Tableau VI. 1 : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB T = 50°C , C_{NaBr} = 0,01M

E (volts)	γ mN/m				
	Concentrations de DTAB				
	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$	$16,6 \cdot 10^{-3}$	$24,2 \cdot 10^{-3}$
0,2	359	352	346	334	334
0,4	373	367	361	349	349
0,6	371	365	360	348	347
0,8	363	356	350	338	338
1,0	349	343	337	325	325
1,2	334	325	319	317	317

Tableau VII : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB T = 20°, C_{NaBr} = 0,01M

E (volts)	γ mN/m					
	Concentrations de DTAB					
	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$
0,2	388	388	388	388	388	383
0,4	411	410	408	406	404	399
0,6	411	409	407	405	403	397
0,8	401	400	398	396	393	388
1,0	388	387	385	383	380	375
1,2	370	369	367	365	361	358

Tableau VII. 1 : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB T = 20° , C_{NaBr} = 0,01M

E (volts)	γ mN/m					
	Concentrations de DTAB					
	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$	$16,6 \cdot 10^{-3}$
0,2	379	373	366	361	351	347
0,4	396	390	386	383	377	375
0,6	394	389	384	382	375	373
0,8	385	380	375	373	367	365
1,0	372	366	362	360	361	352
1,2	355	349	345	342	336	333

Tableau VIII : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB T = 20°C , C_{NaBr} = 0,1M

E (volts)	γ mN/m				
	Concentrations de DTAB				
	$5,16 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$
0,2	372	369	366	359	347
0,4	401	399	396	393	389
0,6	404	401	397	395	390
0,8	396	392	390	387	383
1,0	384	381	378	375	371
1,2	368	365	361	359	355

Tableau VIII . 1 : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaBr}} = 0,1\text{M}$

E (volts)	γ mN/m				
	Concentrations de DTAB				
	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
0,2	378	370	367	363	363
0,4	385	379	374	371	370
0,6	387	379	375	372	372
0,8	379	371	367	364	365
1,0	367	359	354	351	351
1,2	351	342	336	333	333

**Tableau IX : Valeurs de la tension superficielle en fonction
du potentiel pour différentes concentrations
de DTAB T = 50°C , C_{NaBr} = 0,1M**

E (volts)	γ mN/m				
	Concentrations de DTAB				
	$5,16 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$5,94 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
0,2	357	357	357	350	340
0,4	385	384	382	375	372
0,6	388	386	383	376	373
0,8	381	378	375	369	365
1,0	367	375	363	358	354
1,2	351	359	347	342	338

Tableau IX . 1 : Valeurs de la tension superficielle en fonction du potentiel pour différentes concentrations de DTAB T = 50°C , C_{NaBr} = 0,1M

E (volts)	γ mN/m				
	Concentrations de DTAB				
	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
0,2	361	359	352	350	349
0,4	366	364	358	358	356
0,6	367	365	359	357	358
0,8	360	357	351	350	349
1,0	348	345	339	336	336
1,2	331	329	322	319	319

2. DISCUSSIONS

2.1 Courbes électrocapillaires

Les courbes électrocapillaires (Figures 9 à 12) sont superposables par une translation verticale. Ce résultat est important car il montre que l'interprétation des résultats expérimentaux demande le tracé de la courbe de charge

$$\sigma = -\frac{d\gamma}{dE} \quad (18)$$

pour une seule concentration et le tracé d'une courbe isopotentielle

$$\gamma = f(\log c) \quad (19)$$

à potentiel constant pour une seule valeur de potentiel.

Ce résultat montre aussi que l'adsorption ne dépend pas du potentiel dans toutes la zone où les mesures sont fiables.

Elle correspond aux intervalles de charge -13 à $+10 \mu\text{ C/cm}^2$ et -9 à $+5 \mu\text{ C/cm}^2$ selon que la concentration de NaBr est 10^{-2} ou 10^{-1} M

Il est évident que l'adsorption se maintient au delà de ces intervalles de charge comme le suggèrent d'ailleurs les parties des courbes électrocapillaires que nous n'avons pas reportés car elles sont probablement entachées d'erreurs dues à la polarisabilité non idéale de l'électrode.

Cependant, il n'est pas possible de savoir si la quantité adsorbée reste ou non constante.

En tout état de cause, il faut noter qu'elle ne dépend même pas du signe de la charge superficielle dans un très large domaine, au moins dans celui des concentrations étudiées et donc dans celui du recouvrement.

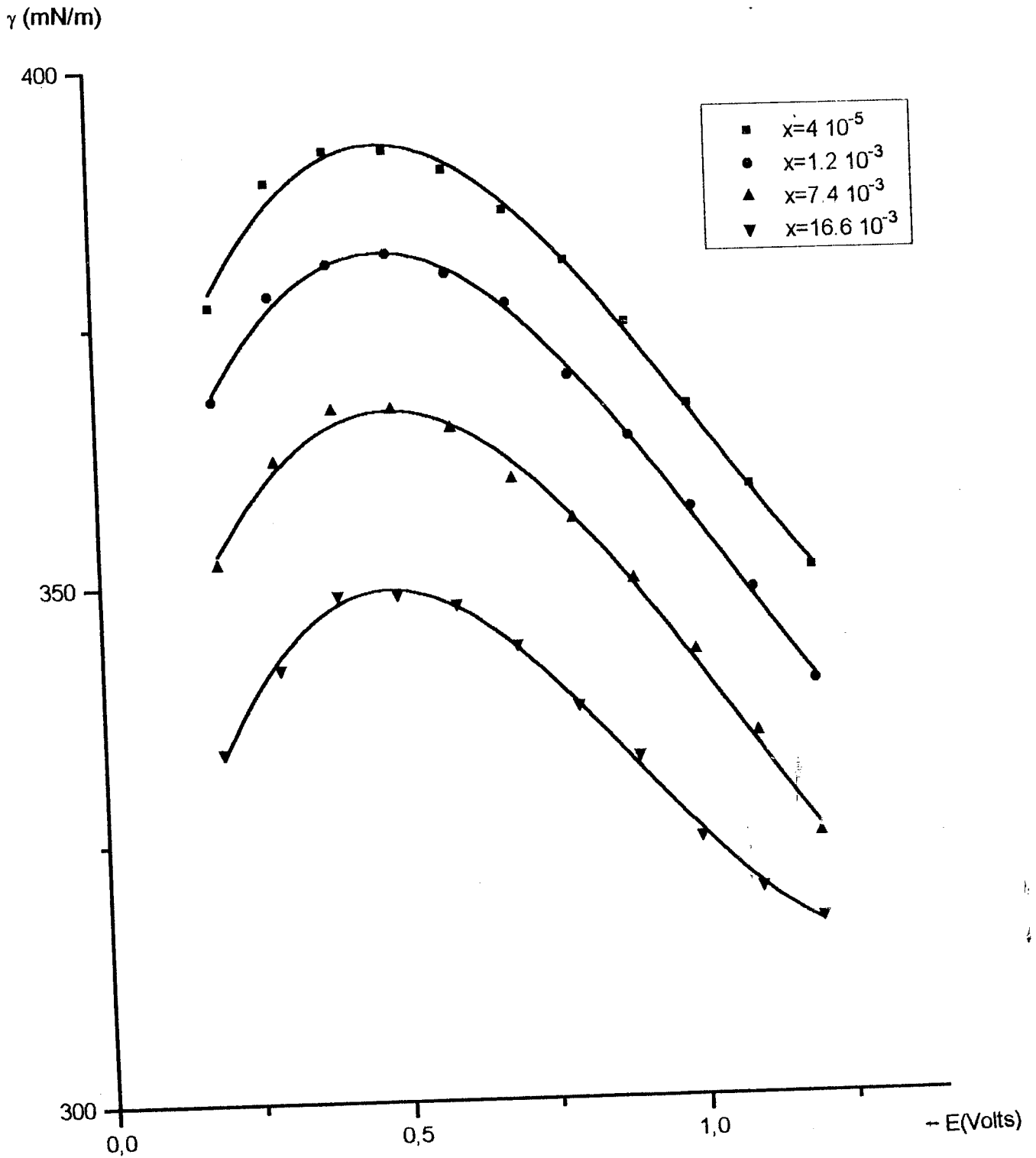


Figure 9 : Courbes électrocapillaires pour des solutions de NaBr 0,01 M + DTAB x M
T = 50°C

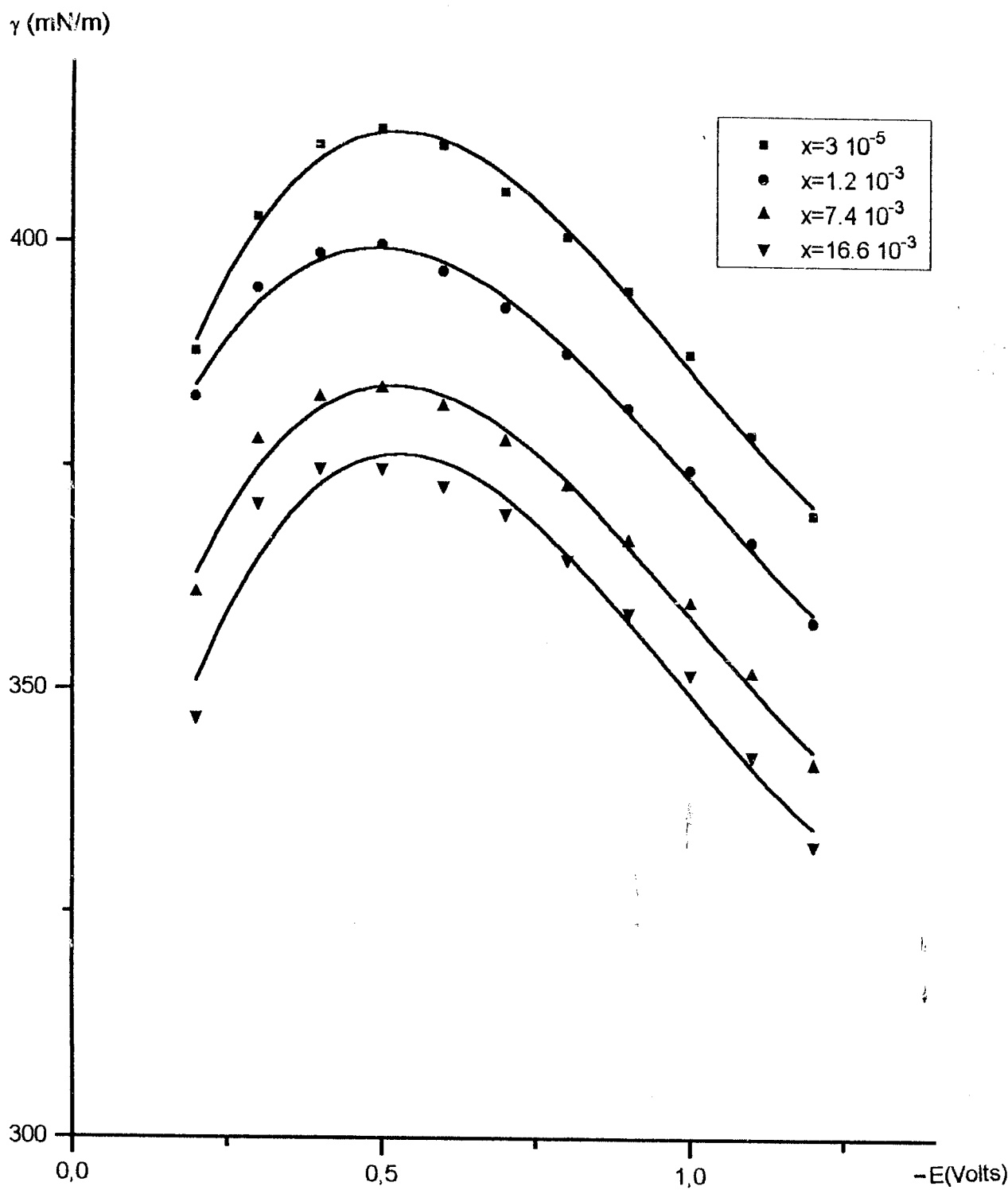


Figure 10 : Courbes électrocapillaires pour des solution de NaBr 0,01 M + DTAB x M
T = 20°C

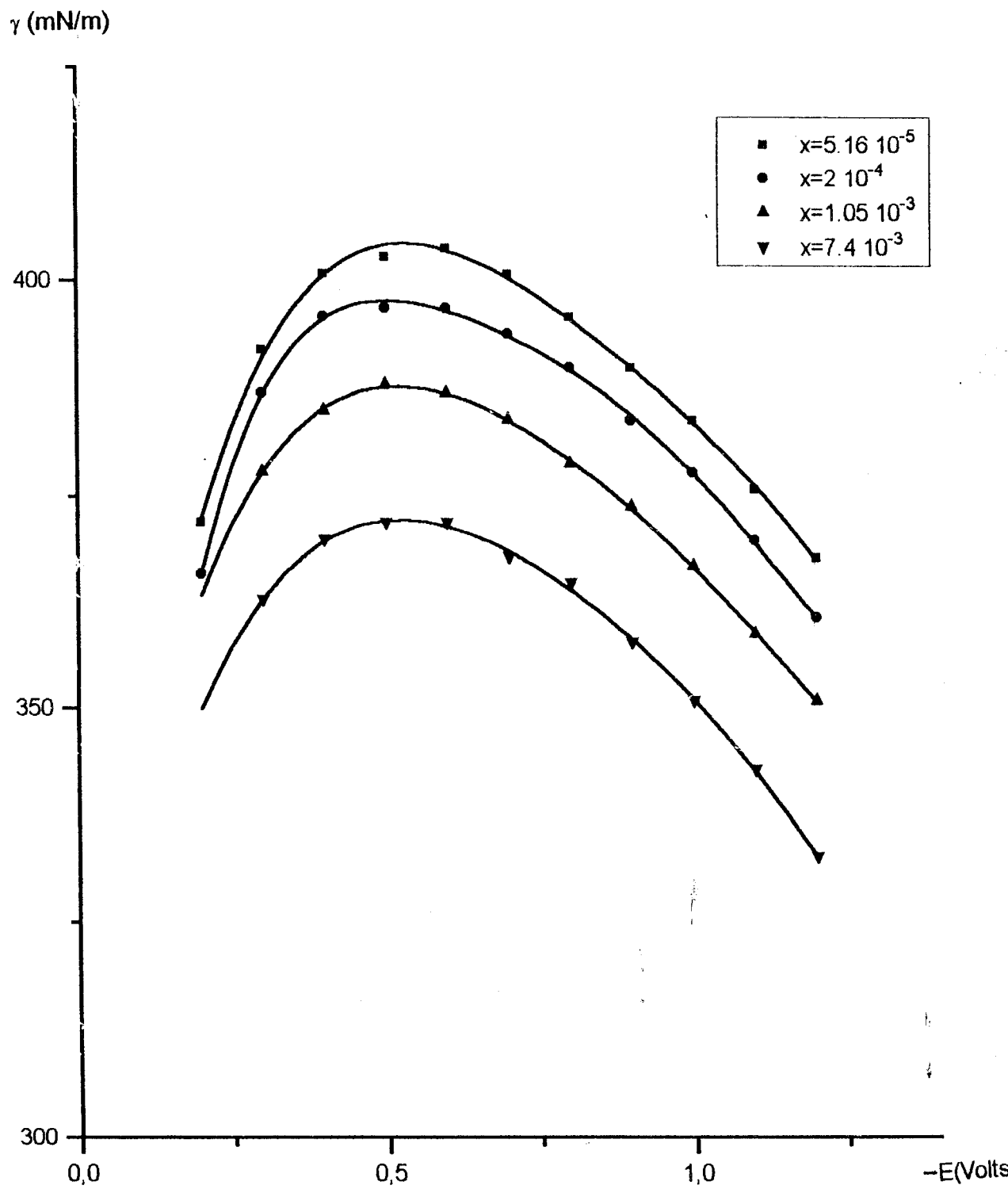


Figure 11 : Courbes électrocapillaires pour des solutions de NaBr 0,1 M + DTAB x M
T = 20°C

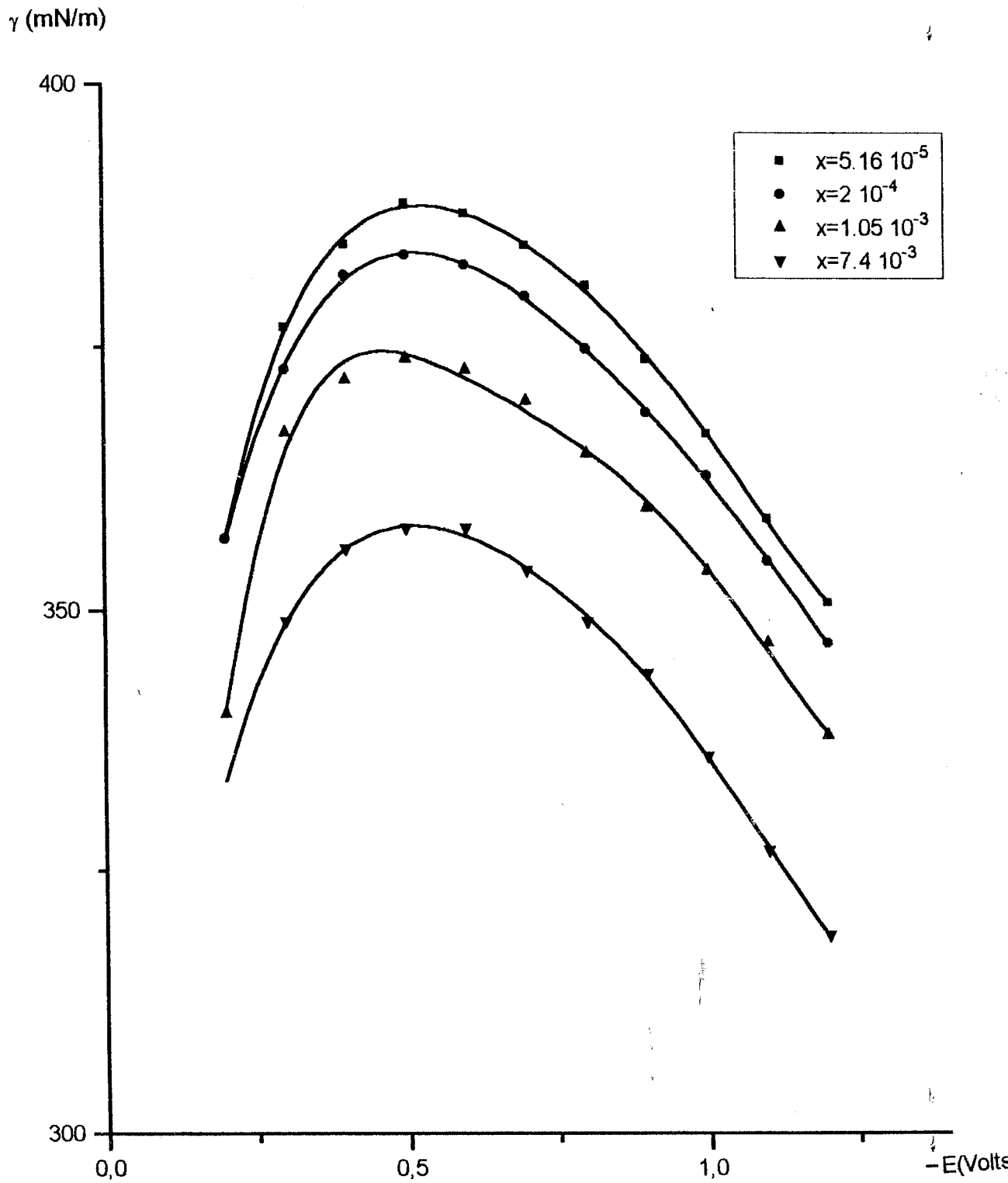


Figure 12 : Courbes électrocapillaires pour des solutions de NaBr 0,1 M + DTAB x M
T = 50°C

2.2 Courbes de charge

Les résultats expérimentaux montrent que les courbes de charge (Figures 13 à 16) ne sont pas fonction de la concentration en tensio-actif, on ne peut pas envisager que le potentiel dû à l'orientation des molécules d'eau proches de l'interface ait une valeur significative. On sait que le potentiel dipolaire est proportionnel au moment, donc ici à la distance moyenne entre les centres des groupes cationiques et ceux de Br^- .

On peut suggérer que tous ces centres sont situés à la même distance de l'électrode.

Si l'on suppose la neutralisation totale et un arrangement compact des groupements cationiques (quadratique centré) on trouve une aire moléculaire égale à $0,584 \text{ nm}^2$ si on prend le rayon du groupe cationique égal à celui du cation tétraméthyl.

D'après la littérature ROBINSON (1959) les rayons des ions Me_4N^+ et Br^- sont respectivement égaux à 0,347 et 0,194 nm. Dans ces conditions, la valeur de l'excès superficiel devrait être au maximum égale à $3,5 \mu\text{mole/m}^2$. Les isothermes d'adsorption montrent qu'au voisinage de la CMC cette valeur est supérieure et est de l'ordre de $6 \mu\text{ mole/m}^2$.

Ce résultat suggère donc la formation d'une bicouche analogue à celle mise en évidence avec le CTAB (cétyltriméthylammonium bromure) BENNIS (1989).

2.3 Origine de la bicouche

Il faut noter que la formation d'une bicouche a déjà été observée avec un autre détergent cationique le cétyltriméthyl ammonium bromure CTAB avec le mercure BENNIS (1989) mais aussi sur le mica PASHLEY (1988).

Le même résultat a été trouvé par AMIN ALAMI (1989) qui a étudié l'adsorption d'une série de bétaïnes différent par la longueur de la chaîne hydrophobe et la nature du groupement anionique CO_2 ou SO_3 sur du gel de silice et BELAMBRI (1992) sur du mercure. Des mesures d'angles de contact faites par BRODE (1988) de solution de bétaïne appuient ce résultat.

En effet, l'augmentation de l'angle de contact signifie une augmentation de l'hydrophobicité de la surface et indique une conformation des molécules adsorbées avec la tête polaire au contact de l'adsorbant. La bicouche ne peut se former que si la deuxième couche a l'orientation opposée rendant la surface hydrophile.

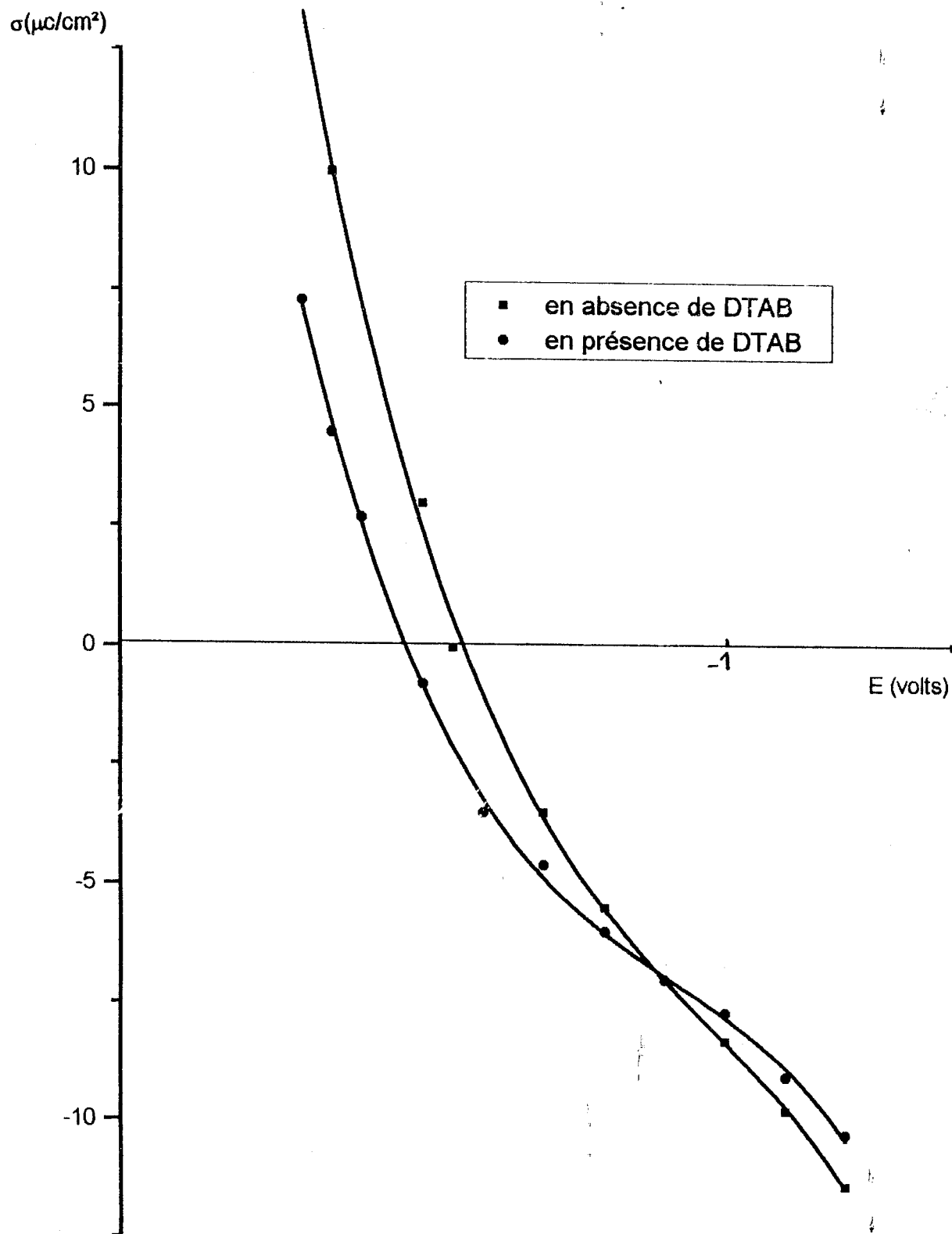


Figure 13 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,01 M T = 50°C

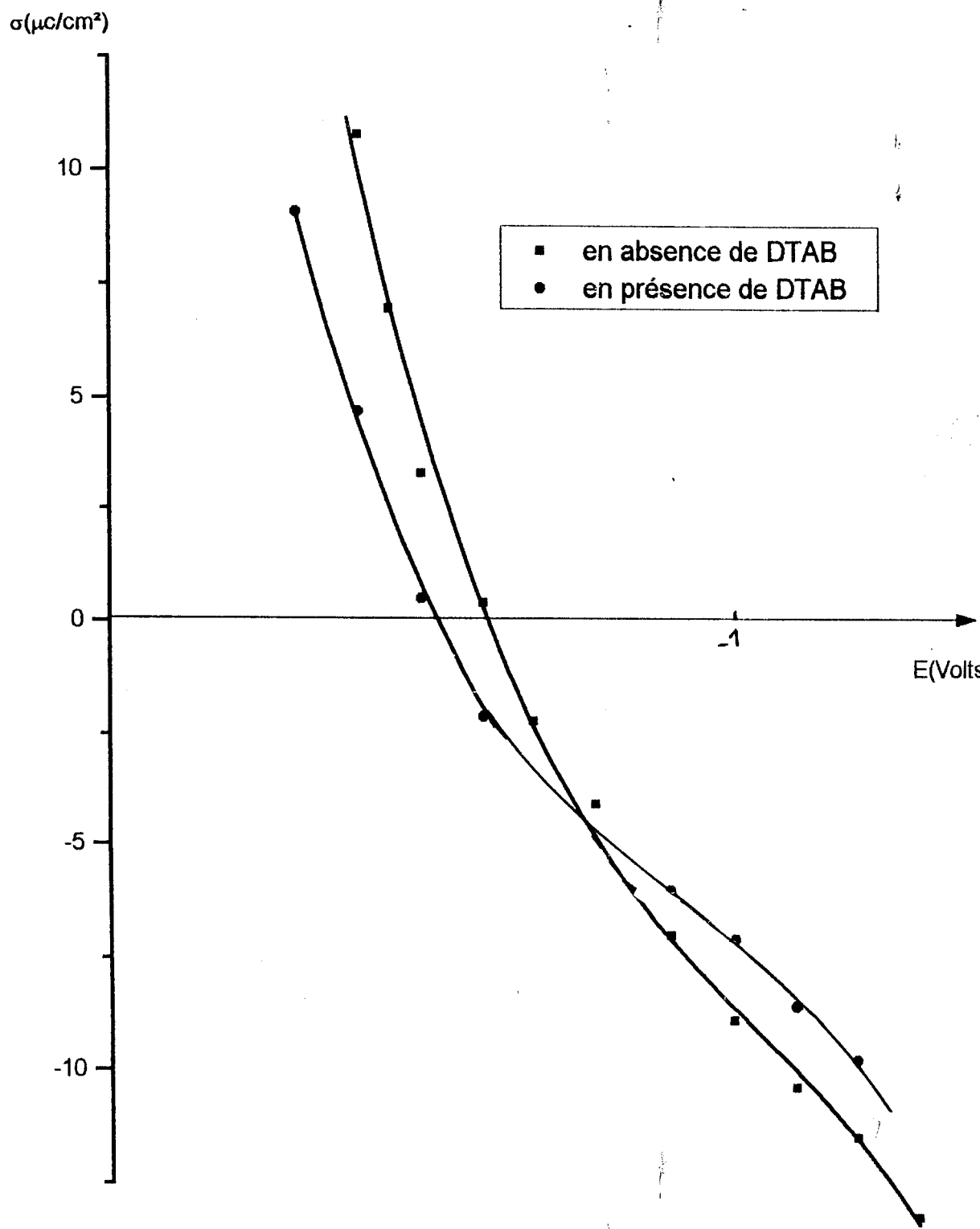


Figure 14 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,1 M $T = 50^\circ\text{C}$

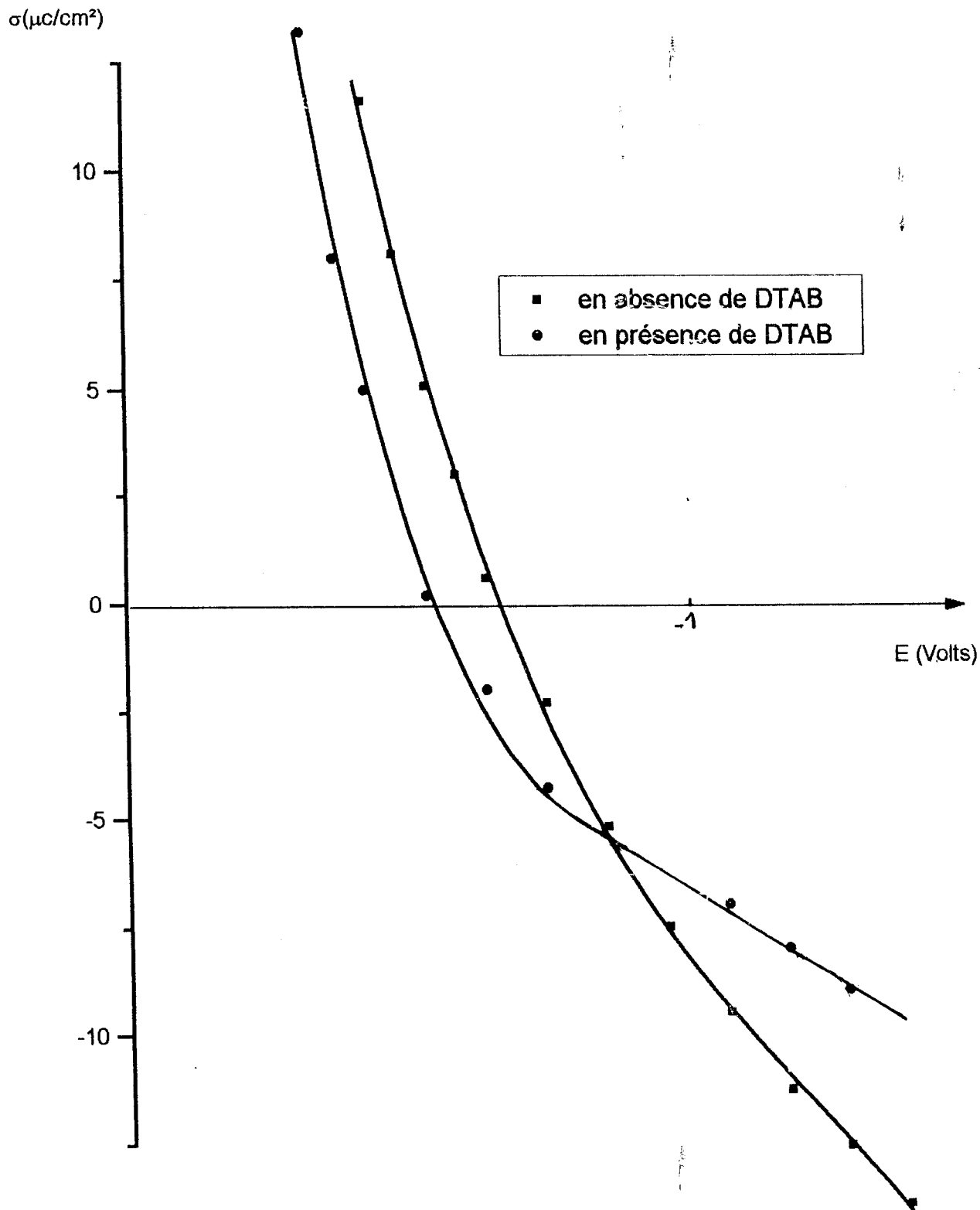


Figure 15 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,1 M T = 20°C

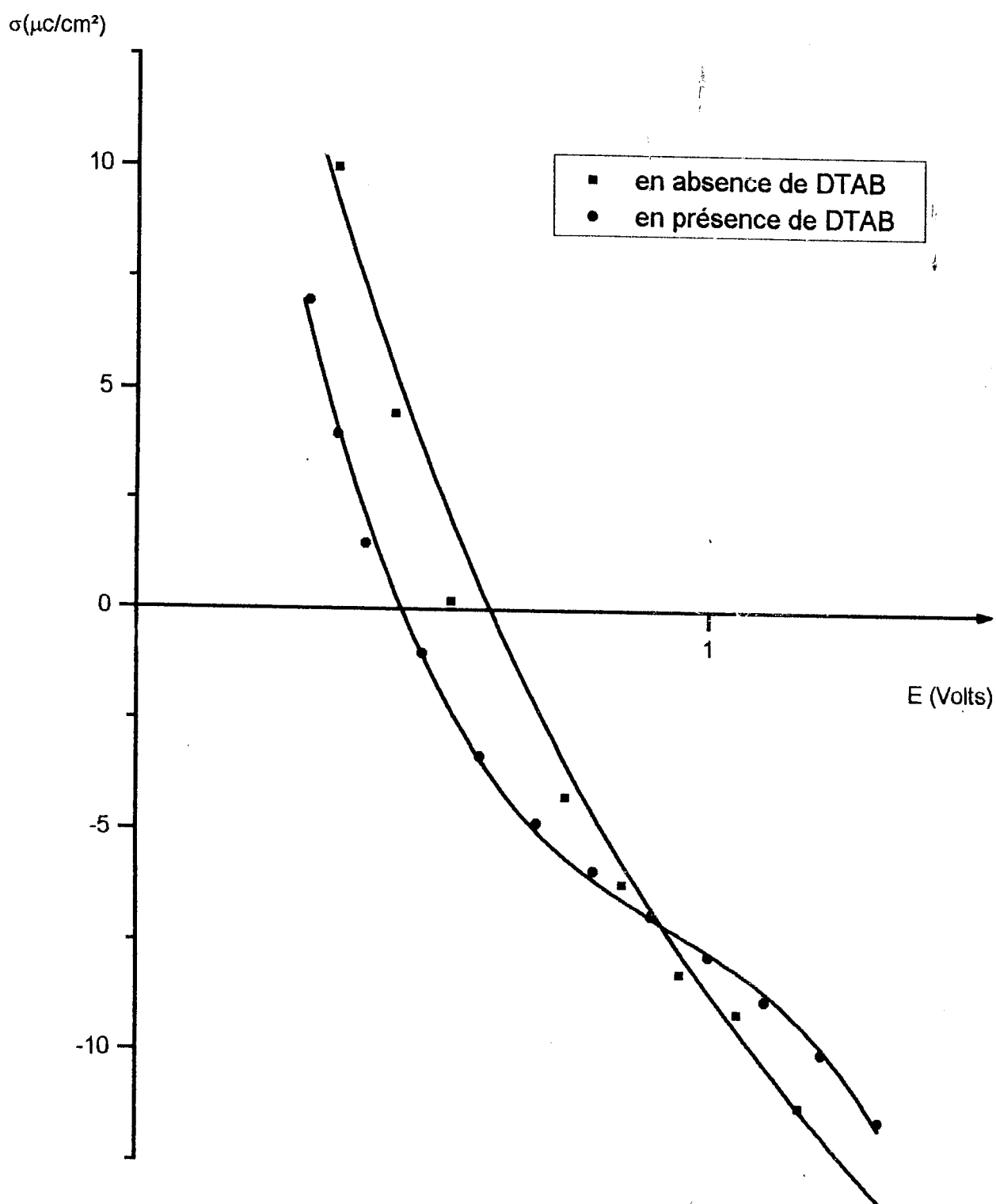


Figure 16 : Variation de la charge de l'électrode en fonction du potentiel pour une solution de NaBr 0,01 M $T = 20^\circ\text{C}$

D'autre part, nous avons observé que les composés portant un site azoté tels que les alcoïdes se chimisorbent sur le mercure, plus ou moins facilement suivant la valeur de la distance de moindre approche entre ce site azoté et l'électrode, TRONEL-PEYROZ (1981).

Ce rapprochement suggère que la formation de bicouche de détergent sur un adsorbant n'est possible qu'en présence d'interaction suffisante entre celui-ci et la tête hydrophile du détergent.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer qu'en translatant de $-0,05V$ la courbe de charge avec le DTAB relative à $NaBr 10^{-2}M$ à $20^{\circ}C$, on la fait coïncider avec celle obtenue avec $NaBr 10^{-1}M$, ceci met en évidence l'effet ESIN - MARKOV.

Le fait que le décalage soit constant, indépendant non seulement du recouvrement mais aussi de la charge en présence de DTAB pour les concentrations étudiées, peut s'expliquer en admettant que la charge de la couche adsorbée s'ajuste à celle de la charge superficielle de sorte que la charge de la couche diffuse soit nulle.

2.4 Isothermes d'adsorption

2.4.1 courbes isopotentielles.

Les variations de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en DTAB ont été obtenues à partir des courbes électrocapillaires pour la valeur du potentiel égal à $-0,4V$ (Figures 17 et 18).

Le choix de ce potentiel a été absolument arbitraire puisque les courbes électrocapillaires sont superposables par une translation verticale comme nous l'avons précisé précédemment.

Ces courbes permettent de délimiter les valeurs de la CMC qui semblent, dans la limite des erreurs expérimentales, être indépendantes de la température. Elles sont approximativement égales à $1,2 \cdot 10^{-2} M$ et $4,5 \cdot 10^{-3} M$ lorsque le DTAB se trouve respectivement en présence de $NaBr 10^{-2} M$ et $NaBr 10^{-1} M$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles données dans la littérature EMERSON (1967). Les valeurs de la CMC du DTAB en présence de $NaBr$ à $0,05$, $0,10$ et $0,508 M$ sont, respectivement, égales à $5,7 \cdot 10^{-3}$, $3,88 \cdot 10^{-3}$, $1,4 \cdot 10^{-3}$

Si l'on prenait les valeurs des concentrations en $NaBr$ inférieures à $0,508 M$, on pourrait penser que le Log CMC varie linéairement avec C_S jusqu'à $C_S = 0,1 M$ et que ces variations sont liées à un effet de sel sur les constantes de micellisation. Cependant, si l'on tient compte de la concentration la plus élevée, on s'aperçoit que Log CMC décroît plutôt linéairement avec $\text{Log}(C_S + \text{CMC})$ (Figures 19 et 20).

La variation de la CMC est, donc, plutôt liée à un effet de couche diffuse ou de coefficient d'activité lié à l'atmosphère ionique. Il est possible de considérer qu'il s'agit, encore, d'un effet sur les constantes d'équilibre de micellisation.

Pour les concentrations comprises entre 0,1 et 0,5 M, il est d'ailleurs probable que les effets de sel et d'atmosphère ionique se combinent.

En effet, dans une étude antérieure de laboratoire BENNIS (1989), avec le CTAB de concentration comprise entre 0,5 et 2 M, la variation de la CMC et de l'énergie d'adsorption indiquait clairement que l'effet de sel jouait un rôle prépondérant.

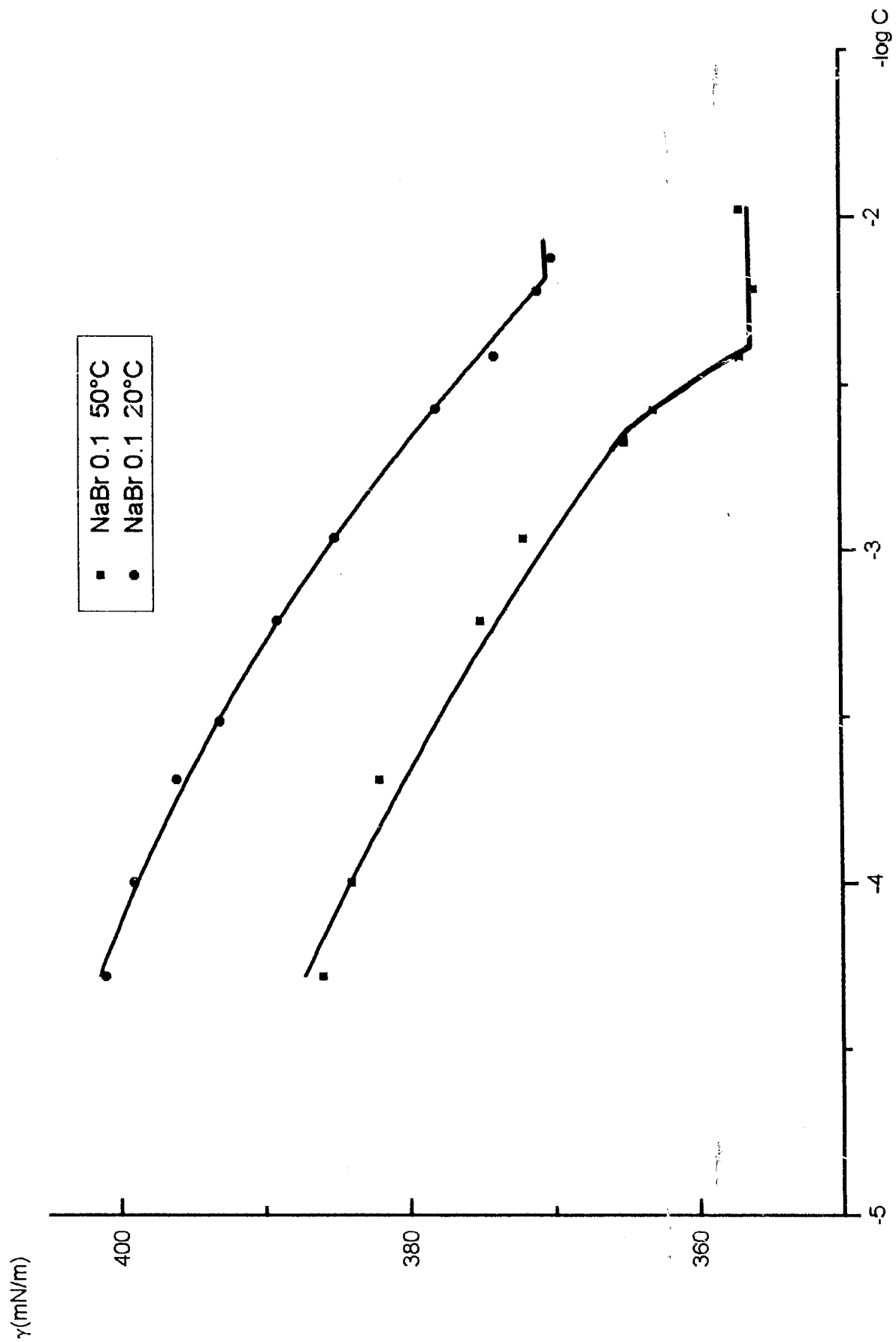


Figure 17 : Courbes isopotentielle pour des solutions de NaBr 0,1 M + DTAB

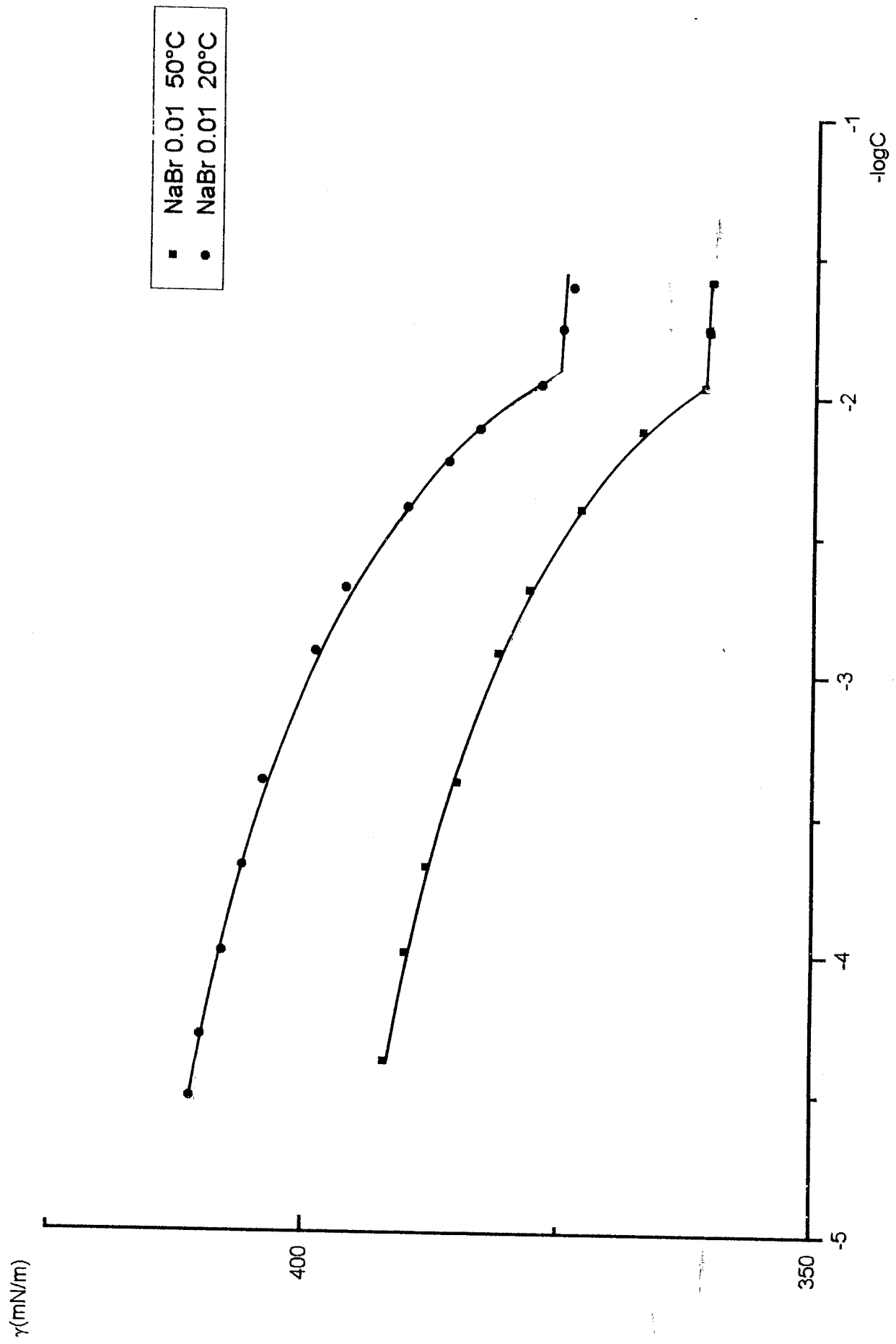


Figure 18 : Courbes isopotentiellees pour des solutions de NaBr 0,01 M + DTAB

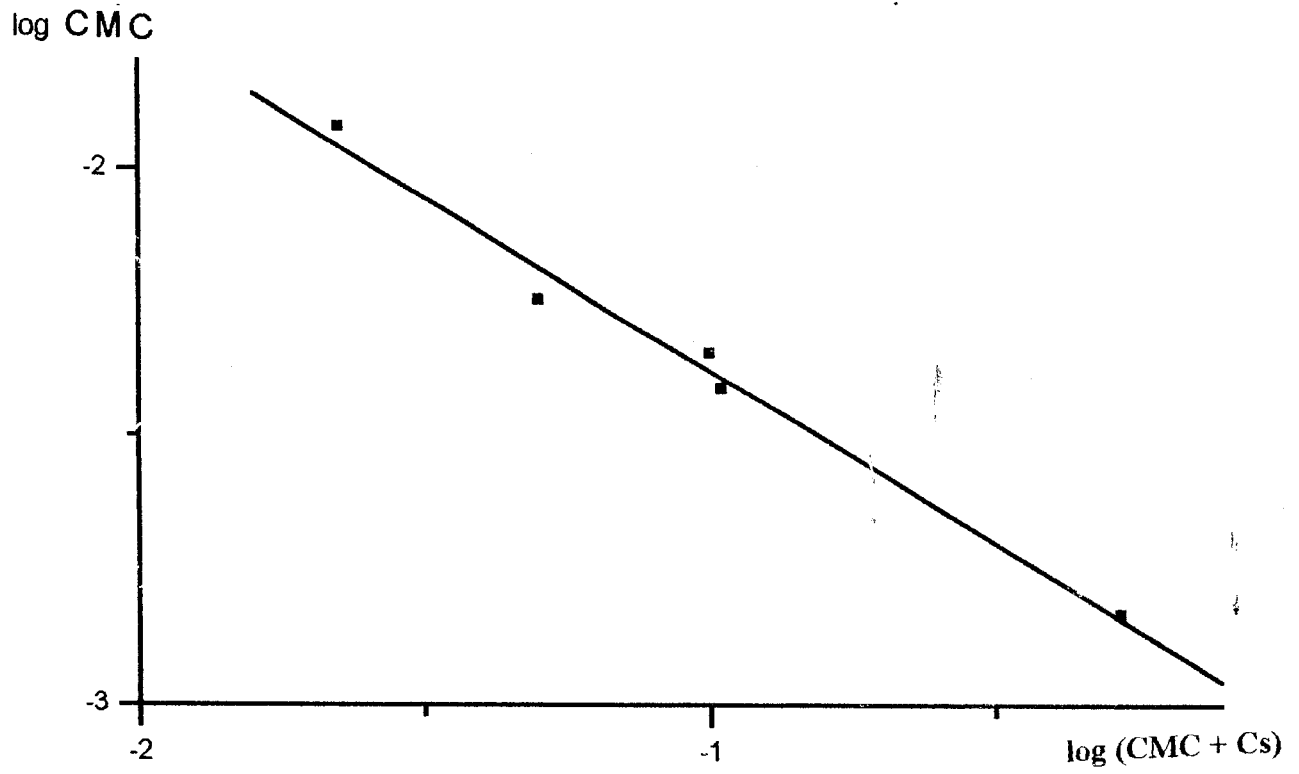
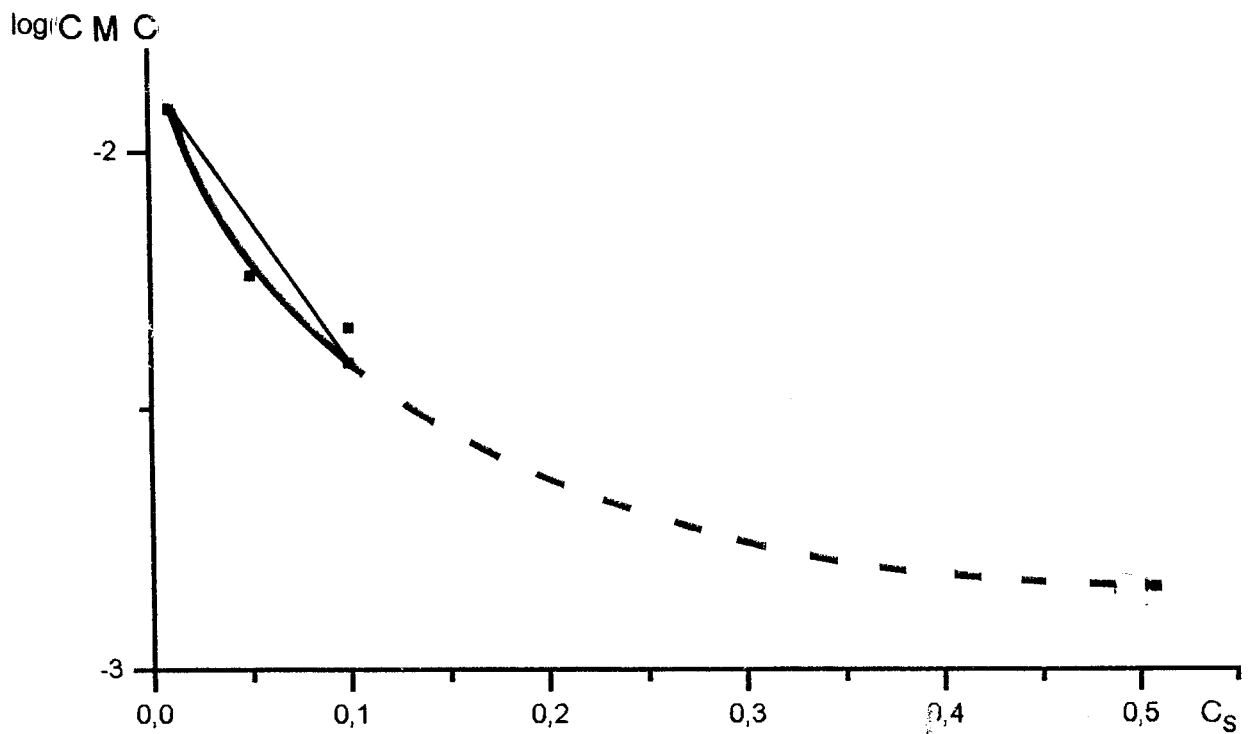


Figure 19: Variation du log de CMC en fonction de la concentration du contre-ion



2.5 Influence de la température

En s'intéressant alors au rôle de la température, la **Figure 21** relative aux expériences effectuées avec NaBr 10^{-2} M suggère que l'effet de la variation de ce paramètre se réduirait à peu près à une translation horizontale qui peut s'expliquer encore par une variation des coefficients d'activité.

Pour une concentration 10^{-1} M de NaBr, la **Figure 22** montre que les courbes se croisent. Cependant, les valeurs d'excès obtenues par l'équation de GIBBS peuvent être affectées au dessus de la CMC par la formation d'agrégats. La déformation de la courbe sous l'effet d'une température n'est donc pas significative.

2.6 Comparaison avec le comportement observé avec le kaolin.

Si l'on compare les **Figures 23 et 24** on constate que les énergies d'adsorption sur les deux adsorbants sont du même ordre de grandeur mais que les morphologies des courbes sont assez différentes. La différence est particulièrement nette pour les recouvrements inférieurs à $3 \mu\text{mole}/\text{m}^2$ qui correspond à une monocouche saturée neutralisée.

La différence de morphologie doit être discutée en prenant en compte celle qui existe entre les états électriques avec les deux adsorbants.

L'analyse des courbes de charge suggère que sur le mercure, quelle que soit la concentration de DTAB dans le domaine exploré et la charge négative superficielle, l'ensemble de la couche adsorbée et de la charge superficielle reste neutre.

L'absence du moment dipolaire et l'invariance de la capacité montre que les contre-ions et les sites cationiques ont leurs centres dans les mêmes plans parallèles à la surface.

Dans les études faites avec le kaolin DE KEIZER (1990) on rapporte aussi des mesures de mobilité électrophorétique. Elles montrent que la concentration du point d'intersection correspond au point où la charge totale de la surface (charge native plus celle de la couche adsorbée) est nulle. Pour des concentrations inférieures, la charge est négative et est positive pour des charges supérieures.

Dans le cas du mercure, la variation de la charge superficielle ne modifie pas l'adsorption et l'effet de la force ionique est pratiquement indépendant du recouvrement.

Il reste difficile de percevoir que les contre-ions peuvent se fixer sur les sites cationiques des couches adsorbées dans le cas du mercure mais pas dans celui du kaolin. On pourrait à priori supposer que la répulsion des ions Br^- par la charge de surface serait suffisante pour agir même au niveau de la seconde monocouche .

Cette observation montre combien il est important de connaître même approximativement la charge de surface des particules solides afin de pouvoir interpréter les expériences d'adsorption sur des suspensions.

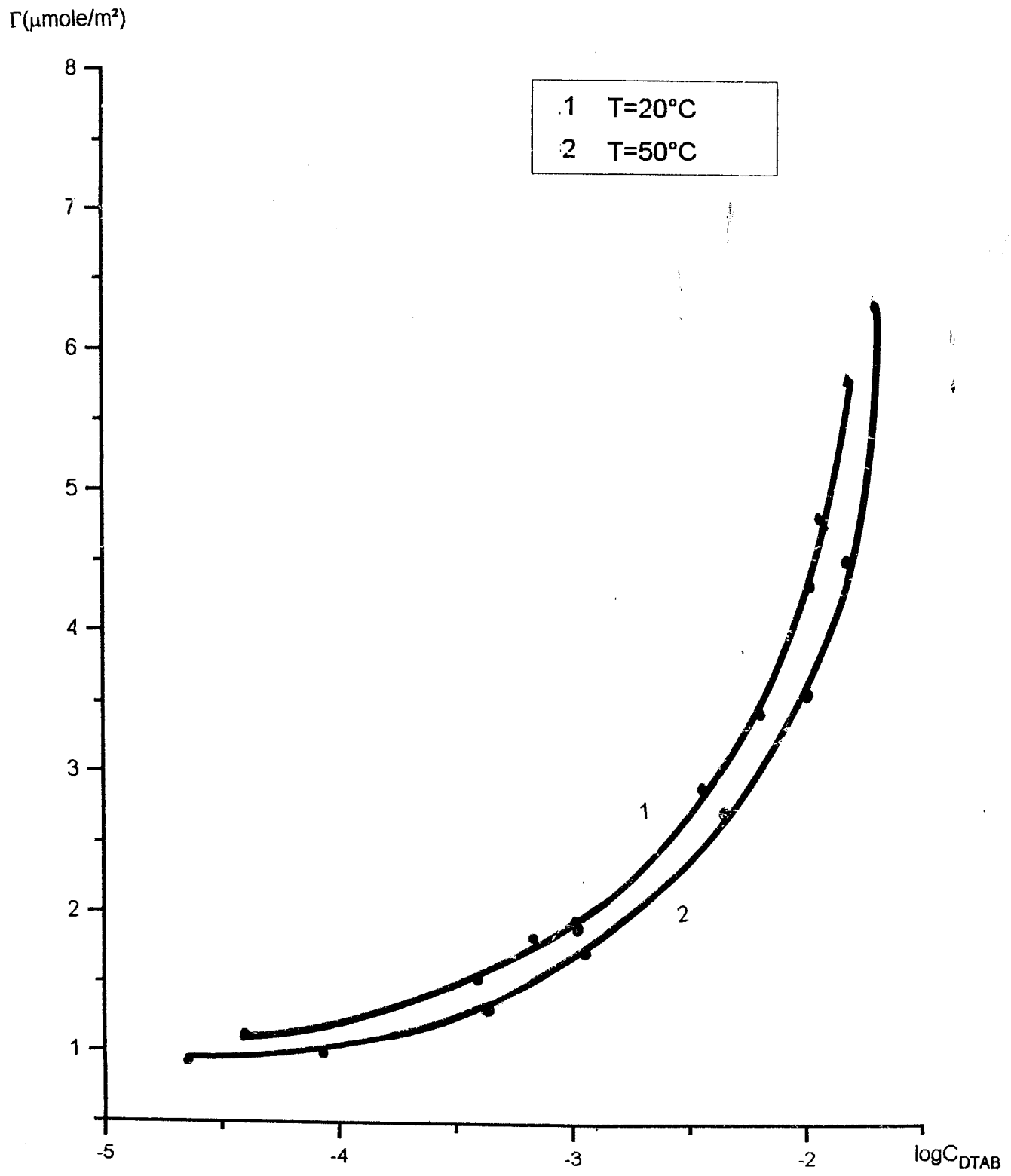


Figure 21 : Isothermes d'adsorption pour les solutions de D T A B en présence de NaBr 0,01 M

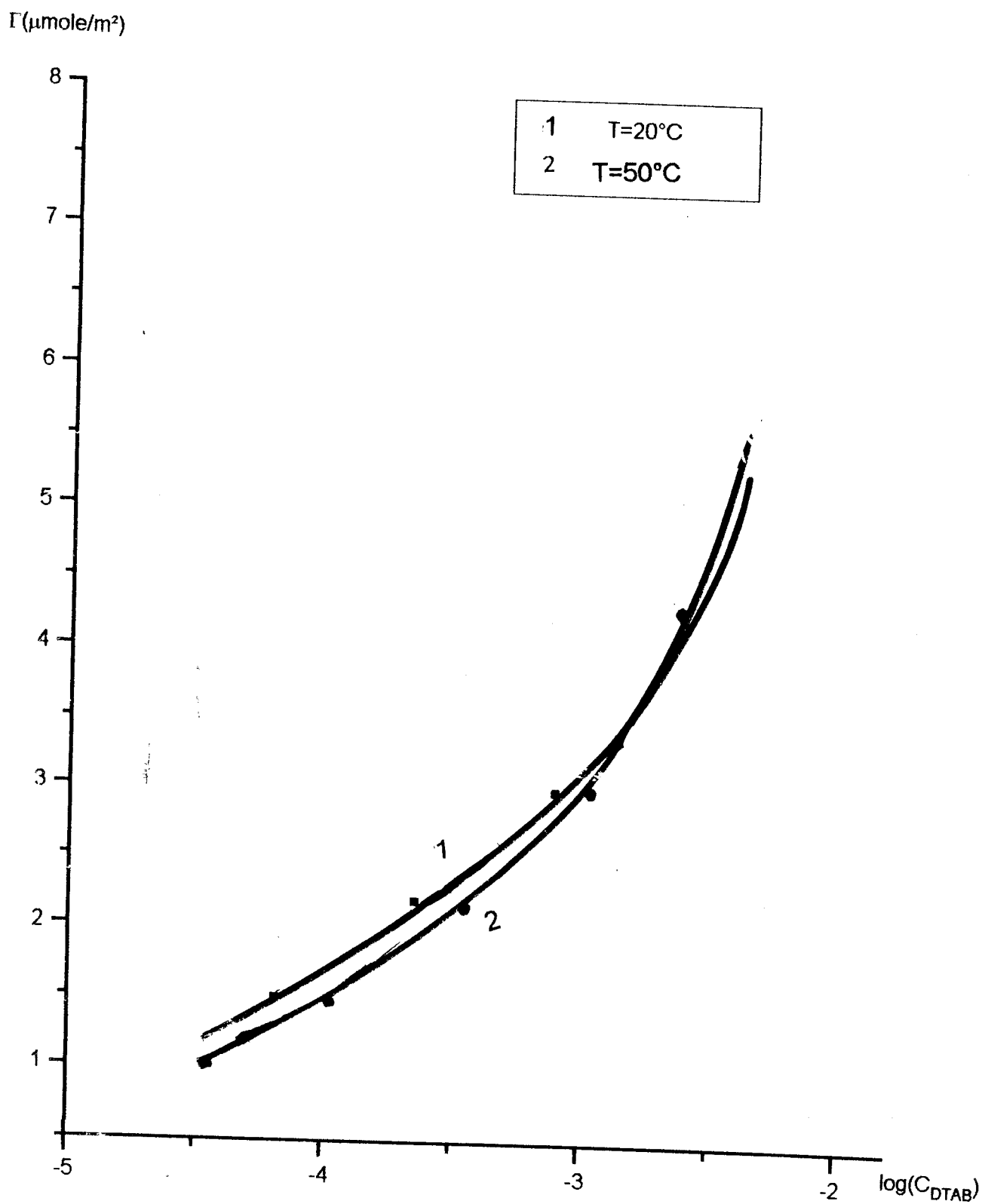


Figure 22 : Isothermes d'adsorption pour les solutions de D T A B en présence de NaBr 0,1 M

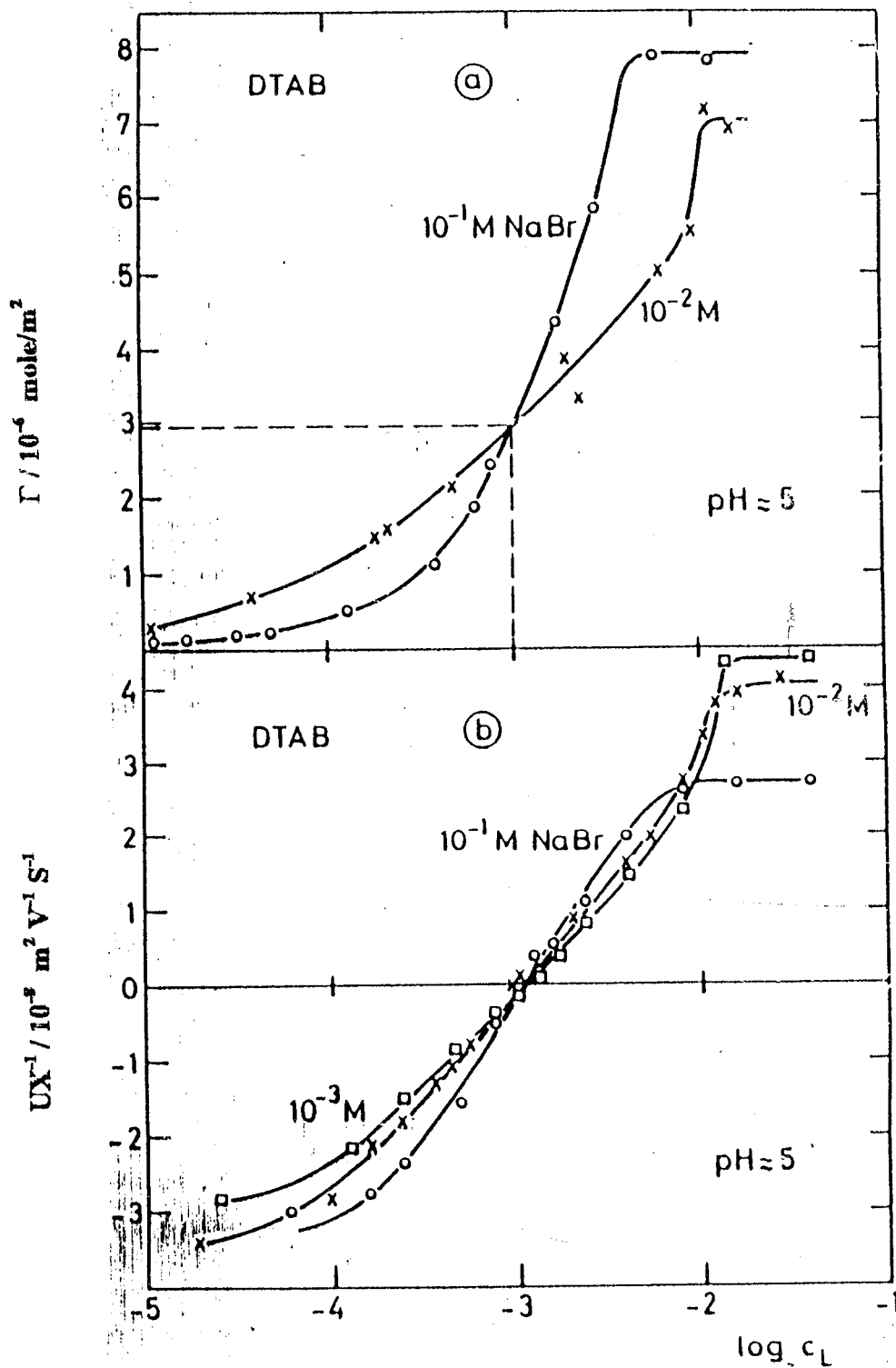


Figure 23 : a) Isotherme d'adsorption du dodécyltriméthylammonium bromure sur le kaolin pour deux concentrations de NaBr (0,1 et 0,01 M) pH = 5 T = 20°C

b) Mobilité électrophorétique du kaolin en fonction de trois concentrations de NaBr (0,1, 0,01, 0,001 M) pH = 5 T = 20°C

(DE KEIZER)

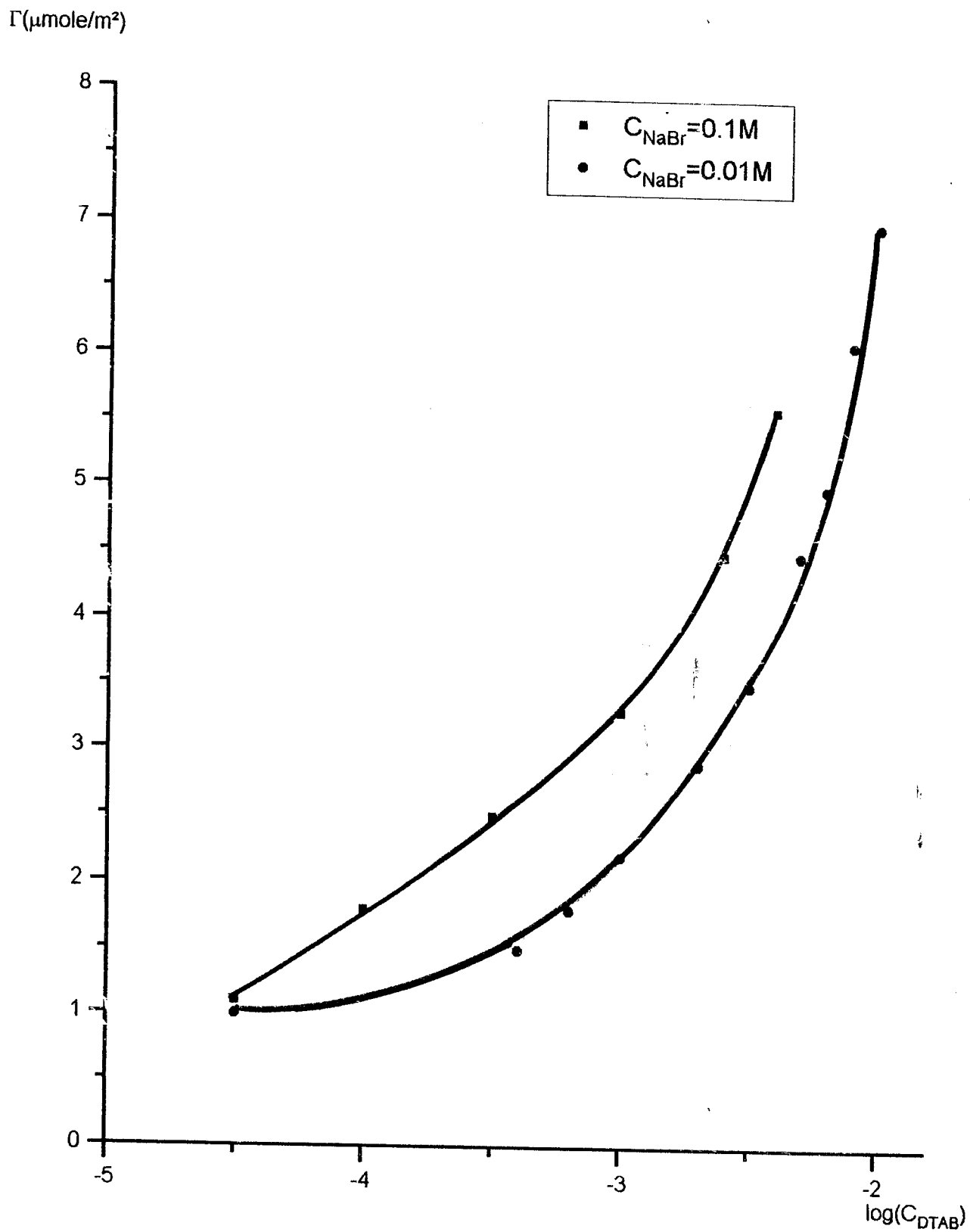


Figure 24 : Isothermes d'adsorption obtenues à 20°C pour les solutions de DTAB en présence de NaBr

CONCLUSION

Cette étude sur l'adsorption d'un tensio-actif cationique DTAB en présence de sel minéral (NaBr) apporte une série d'informations utiles sur le plan fondamental comme pour les applications.

Pour des concentrations environ 3 fois inférieures à la concentration micellaire critique CMC, il commence à se former une couche bimoléculaire qui tend à devenir saturée au voisinage de la CMC. Lorsque la charge superficielle est modérée et quel que soit son signe, au moins entre $+10$ et $-10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ la quantité de contre-ions localisée au niveau des têtes cationiques s'adapte de sorte que la somme de la charge superficielle et de la charge de la couche soit nulle. Les courbes de charge suggèrent que la capacité propre de la couche adsorbée est négligeable dès qu'il se forme la première monocouche avec ses chaînes orientées vers la solution.

Il est intéressant de noter que des comportements différents observés dans ce travail avec le mercure comme adsorbant et dans la littérature avec des particules de kaolin en suspension soutiennent mutuellement les interprétations: l'absence pour le mercure d'intersection des isothermes obtenus à force ionique différentes est cohérente avec l'interprétation donnée de sa présence avec le kaolin.

La présence d'une couche diffuse dans le cas du kaolin confirme l'interprétation des courbes de charge relevées avec du mercure indiquant dans ce cas la neutralisation complète de la surface par la couche adsorbée.

L'ensemble des résultats suggèrent qu'une charge superficielle négative très élevée empêche la pénétration des ions Br^- dans la couche adsorbée.

Le même comportement est observé à 20 et 50°C. L'élévation de la température ne fait que décaler légèrement les isothermes.

La formation de bicouche déjà observée antérieurement avec un autre détergent cationique mais pas à notre connaissance avec un détergent anionique semble ainsi une caractéristique propre à la première catégorie résultant d'une interaction particulière entre l'adsorbant et le site azoté.

Les perspectives de recherches fondamentales ouvertes par les résultats de cette étude concernent essentiellement l'influence de la nature de la tête cationique et du sel minéral. Une autre catégorie de détergents cationiques très utilisés sont les alkyropyridiniums.

On peut s'attendre à une interaction de type chimisorption beaucoup plus forte avec le mercure que celle envisagée avec les alkyltriméthyls, la différence de comportement ne sera pas due seulement à la différence de HLB (hydrophilic- lipophilic balance).

On sait que les ions Cl^- se lient moins fortement aux micelles cationiques que les ions Br^- et cette différence empêche les chlorures de former des micelles allongées comme celles observées avec les bromures.

On peut s'attendre aussi à des différences de liaison au niveau des couches adsorbées. Il serait donc intéressant de reprendre des études analogues à celles rapportées ici mais en présence de NaCl .

Les études théoriques récentes sur la double couche montrent que les interactions des anions avec l'eau, et pas seulement leur taille, ont une influence sur la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée et, par suite, sur l'aptitude à la liaison avec les sites cationiques d'une couche adsorbée de détergent ou de micelles.

Certains oxyanions hydrophiles tels que les nitrates, les sulfates et les phosphates souvent présents comme polluants dans les eaux pourraient conduire à des comportements différents en ce qui concerne l'adsorption de détergents cationiques.

La comparaison des résultats rapportés par la littérature à propos d'adsorbants minéraux et des résultats obtenus avec le mercure montre que la nature de l'adsorbant ne joue pas un rôle aussi déterminant que sa charge superficielle. Une fois de plus, la validité de l'électrode de mercure comme modèle pour étudier l'influence de cette dernière grandeur se vérifie donc.

Pour des concentrations assez faibles, on peut donc modifier dans certaines limites l'hydrophilicité de la surface avec sa couche adsorbée. Grâce à l'interaction entre le site azoté et la surface, le détergent peut d'abord s'adsorber avec sa chaîne parallèle à la surface, puis perpendiculaire avec la chaîne vers la solution, la formation progressive de la bicouche tendant à nouveau à réduire l'hydrophobicité.

On sait qu'il est important de toujours pouvoir évaluer la charge superficielle mais aussi l'interaction entre le site azoté et le textile.

Il paraît, donc, utile d'envisager l'application de méthodes susceptibles d'apporter des informations sur l'intensité de cette interaction. Ceci pourrait guider aussi le choix des traitements de surface ou la définition de nouveaux détergents: la modification de la structure chimique de leur tête ionique en vue de modifier l'interaction avec un adsorbant donné pourrait peut être conduire à une amélioration des procédés.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. GUETTALA (1985), Thèse de Doctorat USTL Montpellier
2. F. SINAN (1987), Thèse de Doctorat USTL Montpellier
3. R. COHEN (1990), Thèse de Doctorat USTL Montpellier
4. O. BELAMBRI (1992), Thèse de Doctorat USTL Montpellier
5. A. GHERBI, H. AIT AMAR , JC. RAVEY (1994), J.Chim. Phys. 91, 89- 98
6. S. CRETU et D. ADONE (1981), Industria usuora, Tricotage, Confectii., Textile, 32, 270
7. R. NARVAR (1980), Tex. Dyer. Princ., 24 , 25
8. A. RIVA et J. CEGGARA (1987), J. Soc. Dyers. Col., 103 , 32
9. C.L. BIRD (1954), J. Soc. Dyers. Col., 70 , 68
10. A. KATAYAMA, T. TAKAGISHI, KOMISHI et KONIKIN (1965), Kolloid. Z.
Polym. 206 , 162
11. R.A. CLARK et L. BIDGOOD (1955), Am. Dyest Rep., 44 , 631
12. A. DATYNER et W. BIEDERMANN (1980), J. Colloid. Int. Sci., 82, 276
13. D. STIGTER (1964), J. Phys. Chem., 68 , 3603
14. D. STIGTER (1966), J. of Colloid and Interface Sci., 23 , 379
15. D. STIGTER (1975), J. Phys. Chem., 79 , 1008
16. J.M. CORKILL, J.F. GOODMAN and T. WALKER (1967), Trans Faraday Soc., 63, 768
17. E. HIRSCHHORN (1966), Soap Chem. Specialties, 36 , 5134
18. C.R. SINGLETERRY (1955), J. Am. Oil Chem. Soc, 32 , 446

19. N. KAMENKA, M. CHORRO, H. FABRE, B. LINDMANN, J. ROUVIERE, C. CABOS (1979), *Colloid. Polymer Sci.*, 257, 757
20. P. DEBYE and E.W. ANACKER (1951), *J. Phys. Chem.*, 55, 641
21. M.J. ROSEN (1979), "Solution chemistry of surfactants" vol 1, Ed.
22. G.NAFICY, P.VANEL, D. SCHUHMANN, R. BENNES, E. TRONEL PEYROZ (1981), *J. Phys. Chem.*, 85 , 1037
23. D. SCHUHMANN, P.VANEL, E. TRONEL, PEYROZ (1984), *Surfactants in solutions* , K.L.MITALL et B.LINDMAN Ed, Plenum Press, N2 1233
24. D. SCHUHMANN, P.VANEL (1988), *J. Surface Sci. Technology*, 4, 139
25. M. HAMDI, P.VANEL, E. TRONEL- PEYROS (1986), *Langmuir*, 2, 3429
26. K. BENNIS, P. MARTINET, D. SHUHMANN et P. VANEL (1989), *Progress in Colloid Polymer Sci.*, 79 , 135
27. I.M. SETCHENOV (1907), "Sobraniesochinenii" (collected works), 1
28. M.F. EMERSON, A. HOLTEER (1967), *J. Phys. Chim.*, 71 , 1898
29. G.C. KRESHECK, E. HAMORI, G. DAWENPORT, HA. SHERAGA (1966), *J. Am Chem. Soc.*, 88 , 246
30. E.A.G. ANIANSSON, Wall, S.N. ALMGREN, (1976), W.Ulbicht, R. Zana, J. Lang, CJ Touche, *J. Phys. Chem.* 80 , 905
31. B.D. FLOCKHART (1961), *J. Colloid. Interface .Sci.*, 16, 484
32. E.CROOK, HDB.FORDYCE and G.F.TREBBI (1963), *J. Phys. Chem.*,67, 1987
33. D.C. GRAHAME (1947), *Chem. Revs.*, 41, 441
34. P. DELAHAY (1965), "Double layer and Electrode Kinetics, Willey New York.
35. D. M.MOHILNER (1966), *Electroanalytical Chemistry* "J.BARD, M.DEKKER Inc, New York.
36. H. HELMOLTZ (1853), *Pogg. Ann.*, 89, 211
37. G. GOUY (1910), *Cpt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 149, 654

38. D.L.CHAPMAN (1913), *Phil. Mag.*, 25, 475
39. A.N. FRUMKIN (1925), *Z. Phys. Chem.*, 116, 466
40. R.G. BARRADAS et P. HAMILTON (1965), *Can. J. Chim.*, 43, 2468
41. F. KIRMERLE, H. HENAED, B.E. CONWAY et M.P. DHAR (1974), *Electro Chim. Acta.* 19, 883
42. E. VERDIER, R. GRAND et P. VANEL (1979), *J. Chim. Phys.*, 66 , 376
43. M.A.V. DEVANATHAN et P. PERIES (1954), *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1236
44. H. VOS et J.M. LOS (1980), *J. Colloid Interface Sci*, 74 , 360
45. P. VANEL (1975), thèse de doctorat, USTL Montpellier
46. D.C. GRAHAME et B.A. SODDERBERG (1954), *J. Chim. Phys.*, 22, 449
47. R.A. ROBINSON et R.H. STOKES (1959), *Electrolyte Solutions*, 2nd Ed Butterworths, London
48. R.M. PASHLEY, P.M.Mc. GUGGAN, R.G. HORN et B.W. NINMAN (1988), *J. Colloid Interface Sci.*, 126, 569
49. A. AMIN- ALAMI (1989), Thèse de Doctorat USTL Montpellier
50. S.MINC, M. JURKIEWICZ (1972), *J. Electroanal Chem.*, 34, 351
51. P.F. BRODE (1988), *Langmuir*, 4, 176
52. E.TRONEL PEYROZ, D.SCHUHMANN et M.JUBAULT (1981), *J. Electr-anal Chem.*, 129, 265
53. A. de KEIZER, M.R. BOHMER, T. MEHRIAN et L.K. KOOPAL (1990), *Colloid and surfaces*, 51, 339