

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURE D'UN FILM ADSORBE À L'INTERFACE EAU-SURFACTIF NON IONIQUE-HEXADECANE

Pascal C. D. Agbangnan, S. Tindo Djenontin, Edwige Ahoussi-Dahouenon, Valentin D. Wotto, Dominique C.K. Sohounhloue*

Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée (LERCA), Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi (EPAC), Université d'Abomey-Calavi (UAC), 01 BP 2009 Cotonou (République du Bénin).

(Reçu le 19/07/2006 – Accepté après corrections le 17/011/2006)

Résumé : Dans ce travail on a étudié au moyen de diagramme de phases, la structure du système ternaire TX100-Eau-Hexadécane. L'observation des échantillons du binaire Eau-TX100 entre polariseur et analyseur croisés a permis de mettre en évidence leur biréfringence optique. Au microscope polarisant, tous les échantillons optiquement biréfringents ont présenté les caractéristiques d'une structure hexagonale confirmée par les études aux Rayons X. L'interface de ce système a été caractérisée au moyen de mesures d'adsorption et de coefficient d'ellipticité. L'examen des isothermes d'adsorption a révélé, une interaction de nature répulsive entre les molécules de surfactif à l'interface eau-hexadécane et une structure organisée de façon amphipathique. Les résultats d'ellipsométrie ont mis en évidence une structuration particulière de l'eau au voisinage des chaînes polyoxyéthylénées et son évolution avec la densité superficielle du film.

Mots clés : Surfactif non ionique ; diagramme de phases ; Rayons-X ; densité superficielle; coefficient d'ellipticité ;

Summary: In this paper the ternary system TX100-Water-Hexadecan structure has been studied by phase diagram and the samples binary surfactant-Water structure has been characterized by polarizing microscopy and X-ray diffraction. Those studies have shown that samples surfactant-water have a hexagonal structure. The interface of this system was characterised by adsorption and ellipticity coefficient measurements. The examination of the isotherms of adsorption revealed, a repulsive interaction between the molecules at water-hexadecane interface and a structural organization in amphipathic way. The results of ellipsometry showed a particular structuring of water near the polyoxyethylenes groups and its evolution with the surface density of film.

Key-Word: Non ionic Surfactant; phase diagram; X-ray diffraction; surface density; ellipticity coefficient.

I-INTRODUCTION

L'étude des interfaces fluides considérées comme autonomes et en équilibre avec d'autres phases volumiques est intensivement investiguée dans le passé [1-9]. Leur but est de calculer les paramètres thermodynamiques des constituants desdites couches [2,6,7] et d'explicitier les interactions moléculaires par l'analyse structurale de la phase adsorbée. Les propriétés structurales et thermodynamiques de ce film jouent un rôle fondamental dans la stabilisation des émulsions. Le présent travail consacré à l'étude de l'interface Eau-TX100-Hexadécane comporte deux axes:

- l'établissement du diagramme de phase ternaire : Eau-TX100-Hexadécane.
- la caractérisation du film interfacial par les mesures d'isothermes d'adsorption et de coefficient d'ellipticité.

II- PARTIE EXPERIMENTALE

2.1- Produits utilisés

2.1.1- Eau

L'eau utilisée pour l'établissement du diagramme de phase est bidistillée. Celle utilisée pour l'étude du film interfacial a été tridistillée. Sa tension superficielle est de 72,5 dyne/cm à 25°C.

2.1.2- Huile

L'hexadécane est un produit ALDRICH de pureté supérieure à 99%.

* Auteur de correspondance : ksohoun@bj.refer.org

2.1.3- Surfactifs

Les surfactifs sont non ioniques et polydispersés, résultant de la polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylèneoctyl-phénol (TX ou OP). Leur structure chimique est présentée sur les figures 1 et 2.

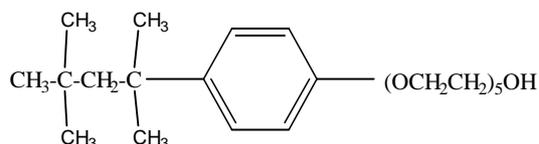


Figure 1 : octylphénolpentaoxyéthylène

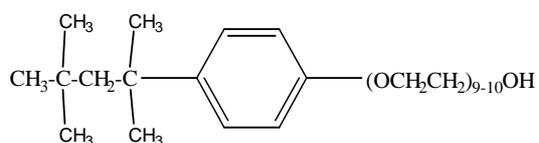


Figure 2 : octylphénoldécaoxyéthylène

Les résultats sont portés sur la figure 3 et montrent :

- une réduction substantielle de la zone isotrope L_1 (micelles directes) et une disparition totale de celle monophasique L_2 (micelles inverses)
- une zone des émulsions partielles (EP) pour de faibles teneurs en surfactif
- une zone des émulsions totales (ET) qui débute à 75% en poids d'huile
- un domaine diphasique entre 75-100% de surfactif constitué d'une phase supérieure limpide formée d'huile et d'une phase inférieure trouble que nous supposons être de type eau-huile.

Sur le binaire Eau-TX100 on observe une phase cristal liquide entre 40 et 75% en surfactif dont les échantillons ont révélé entre analyseur et polariseur croisés une biréfringence optique.

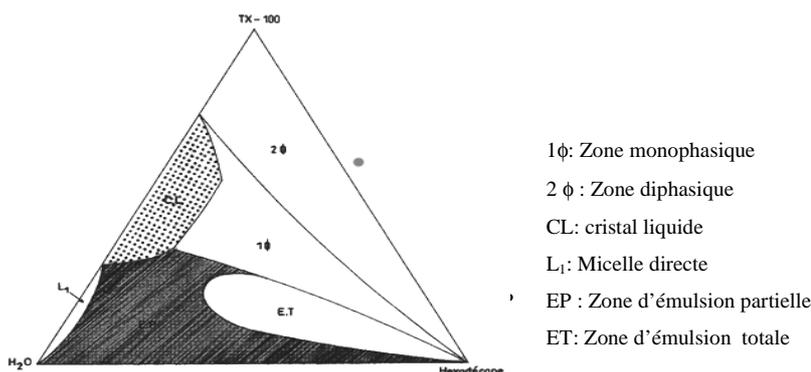


Figure 3 : Diagramme ternaire TX-100-Eau-Hexadécane

2.2- Préparation des échantillons

Des mélanges d'une quantité totale de 10g ont été préparés avec a% de surfactif, b% d'eau et c% d'huile. Les produits sont introduits successivement dans un tube à vis refermé hermétiquement et chauffé à 50-60°C dans un bain-marie pendant une dizaine de minutes. Après agitation vigoureuse jusqu'à homogénéisation, les mélanges obtenus sont refroidis jusqu'à l'équilibre dans les conditions du laboratoire à 25°C.

Au microscope polarisant ces échantillons montrent les caractéristiques d'une structure hexagonale.

Compte tenu de la faible capacité d'une telle structure à solubiliser de l'huile^[10], il était surprenant de constater que la mésophase subsiste pour de fortes teneurs en huile et se raccorde à la zone émulsionnée. Le recours aux rayons-X constitue à notre avis un moyen d'approche du problème. Il permet la détermination des paramètres structuraux^[11].

III RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1- Etude du diagramme ternaire

Les études de diffraction des rayons-x ont confirmé la structure hexagonale du cristal liquide où chaque maille comprend $(1+6 \times 1/3)$ soit 3 cylindres en noir sur la figure 4 dont le volume par unité de longueur est: $V_S = 3\pi r^2 \cdot D$. D'autre part le volume de la maille par unité de longueur est: $V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot D^3$. La figure 5 présente le spectre de rayon-X de la structure hexagonale étudiée. On y observe des raies dont les espacements sont dans le rapport:

$$1: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{\sqrt{4}}$$

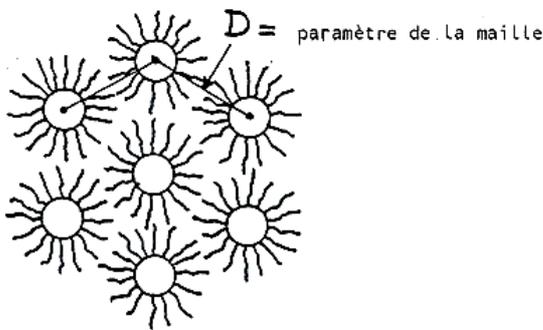


Figure 4 : Structure hexagonale

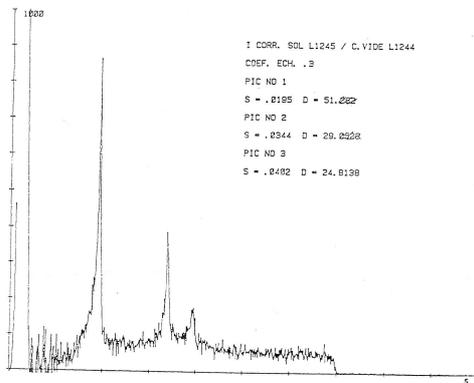


Figure 5 : Spectre RX d'un système hexagonal Eau-TX 100 à 45% eau

Les figures 6 et 7 montrent l'évolution du paramètre D de la maille respectivement en fonction de la teneur en eau et de la teneur en huile.

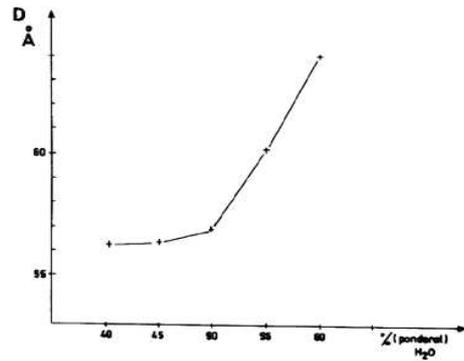


Figure 6 : Evolution du paramètre D de la maille dans le binaire Eau-TX100 en fonction du pourcentage en eau

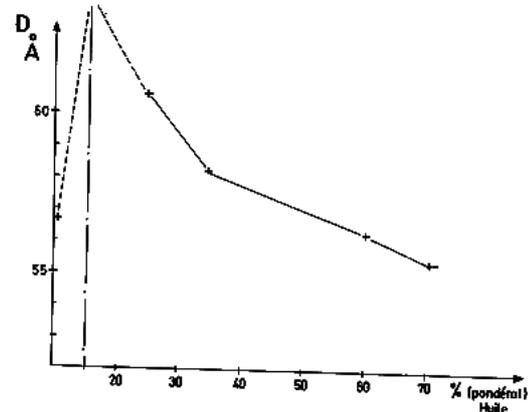


Figure 7 : Evolution du paramètre D de la maille sur une ligne du diagramme ternaire en fonction du pourcentage en huile

3.2- Etude thermodynamique de l'adsorption

3.2.1- Isotherme des tensions interfaciales

Les résultats des mesures des tensions interfaciales effectuées par la méthode de l'Etrier sur le tensiomètre de Gustella [12] sont portés sur les figures 7 et 8 qui expriment la variation de la tension interfaciale γ en fonction de $\log C$ ($\gamma = f(\log C)$).

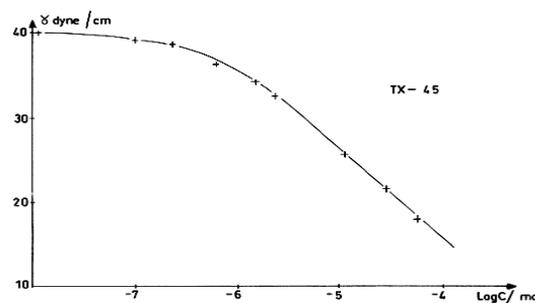


Figure 8 : Tension interfaciale Eau-Hexadécane (25°C)

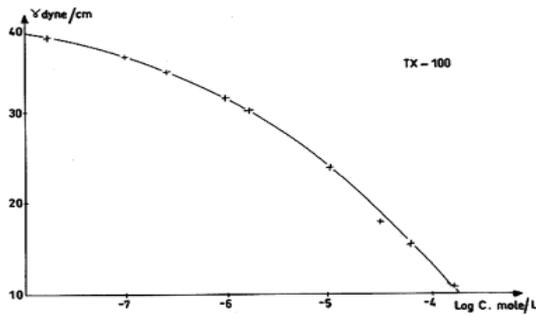


Figure 9 : Tension interfaciale Eau-Hexadécane (25°C)

3.2.2- L'excès superficiel relatif

En traçant à chaque point expérimental la tangente à la courbe $\gamma = f(\log C)$ et en appliquant la relation de Gibbs on obtient l'excès superficiel relatif qui n'est rien d'autre que la population de surfactifs absorbés à l'interface (figure 10).

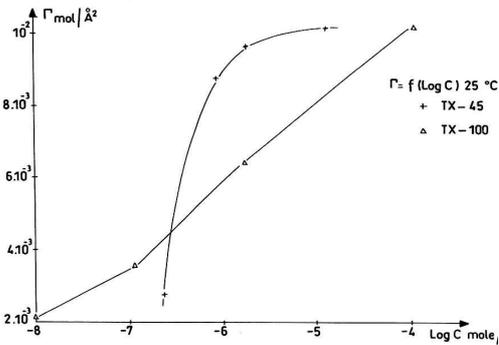


Figure 10 : $\Gamma = f(\log c)$. Interface Eau - Hexadécane

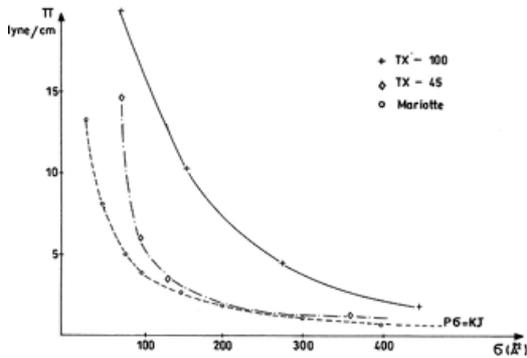


Figure 11 : $\pi = f(\sigma)$ à l'interface Eau - Hexadécane

Les molécules de la zone interfaciale exercent les unes sur les autres des interactions qui peuvent être identifiées à une pression osmotique. Pour chaque taux de recouvrement ($\sigma = 1/\Gamma_{21}$) à l'interface, c'est-à-dire la surface impartie à chaque

molécule de surfactif, il est possible d'écrire le produit $\pi \cdot \sigma$ et de le développer selon les coefficients de Viriel. La pression interfaciale π ($\pi = \gamma_0 - \gamma$) est l'abaissement de tension interfaciale. $\gamma_0 =$ tension interfaciale en absence de surfactif.

Nous avons ainsi à 25°C construit les courbes $\pi = f(\sigma)$ pour les deux surfactifs étudiés ainsi que l'hyperbole de Mariotte à cette même température (figure 11).

Dans tout le domaine étudié, les interactions entre les molécules du non-ionique sont de nature répulsive puisque ces courbes se situent au-dessus de l'hyperbole de Mariotte.

3.3- Résultats de l'ellipsométrie

Les résultats de l'étude ellipsométrique à l'angle de Brewster effectuée à l'interface Eau-Hexadécane sur l'ellipsomètre construit par TENEBRE [13] dont la source lumineuse est en laser HeNe ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) nous ont permis de tracer les courbes de variation du coefficient d'ellipticité en fonction du $\log C$ à 25°C (figure 12 et 13).

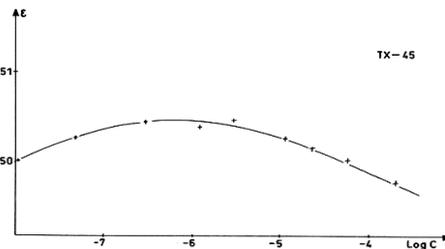


Figure 12 : Interface Eau-Hexadécane (25°C)

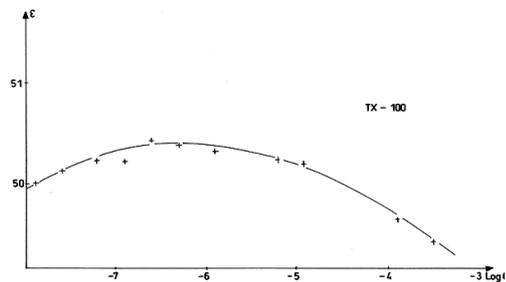


Figure 13 : Interface Eau-Hexadécane (25°C)

La figure 14 traduit la variation des incréments d'ellipticité en fonction de la densité superficielle pour les deux corps étudiés à la température de 25°C.

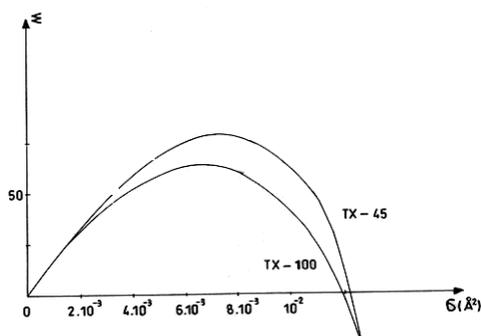


Figure 14 : $\varepsilon = f(\sigma)$ à l'interface Eau-Hexadécane (25°C)

Dans un premier temps le critère non monotone de la variation de l'ellipticité avec l'arrivée de nouvelles molécules de surfactif. Le deuxième point porte sur le signe de l'ellipticité. Celui-ci est positif indiquant que l'indice de réfraction de la zone interfaciale est inférieur à la fois aux indices de réfraction de la zone aqueuse et de l'huile. En effet, la formule de Drude a son signe géré par le produit $(\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)$.

Le profil des courbes de la figure 14 pourrait être traduite de la façon suivante :

- Dans la zone des faibles concentrations superficielles chaque groupe polaire est assez éloigné de son voisin pour organiser l'eau comme s'il était seul, et nous savons que par effet coopératif, cette organisation conduit à des structures de type « liaison hydrophobe » dans lesquelles l'eau adopte une structure de type glace ou clathrate, c'est-à-dire très lacunaire.

- Par l'augmentation de la concentration en solution, la densité superficielle du film augmente. les groupes polaires se rapprochent et voient leurs sphères d'hydratation se chevaucher. On sait que dans ces conditions une partie de l'eau située entre les groupes est expulsée vers la solution. Ce phénomène est en accord avec une redescende de la courbe des ellipticités. Le maximum observé se situe dans la région des densités superficielles pour lesquelles les sphères d'hydratation commenceraient à venir en contact.

IV. CONCLUSION

L'examen de nos résultats indique :

- Que les diagrammes avec l'hexadécane sont similaires à ceux établis avec l'huile de silicone D4 si on utilise le même surfactif non ionique;
- Une disparition de la zone monophasique L_2 et une réduction substantielle de celle isotrope L_1 avec les surfactifs non ioniques hydrophiles;
- Les domaines émulsionnés et "phases mésomorphes" occupent une grande partie du diagramme ;
- L'émulsion totale de type huile dans l'eau (W/O) est assez stable du côté riche en huile;
- Les interactions entre les molécules du non-ionique sont de nature répulsive dans tout le domaine étudié;
- Les molécules de surfactifs sont normalement organisées de façon amphipathique à l'interface.
- Une structure particulière de l'eau (structure de type glace, donc très lacunaire) au voisinage des chaînes polyoxyéthyléniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- J.W. GIBBS; Collected works, 1, 219, Longmans, Londres; 1928;
- [2]- J. C. Erickson; Ark. Kemi, 25, 331 (1965) ; 25, 342 (1965) ; 2, 49 (1966).
- [3]- D.H. Everett; Trans. Faraday Soc. (1964) 60, 1803; (1965) 61, 247;
- [4]- J. E. B. Randles and B. Behr; J. Electroanal.chem. (1972) 35, 38;
- [5]- R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans and D. H. Everet; surface tensions and adsorption. Longmans, London. (1966);
- [6]- D. M. Mohlner, H. Nakadomari and P. R. Mohlner; Phys. Chem. (1977) 81, 244;
- [7]- G. Schay. In Surface and Colloid Science. Vol.2 Edited by Matijevic. Wiley Science. P. 155; 1969;
- [8]- B. E. Conway and H. P. Dhar; Surf. Sci. (1974) 44, 261;
- [9]- D. Sohounhloué, L. Ténèbre, M. Privat, J_M. Douillard, R. Benne and E. Tronel-Peyroz; Can. J. Chem. (1987) 65, 2299 – 2304

[10]- Jog-Moon Lee and Kyung-Hee Lim; Journal of Colloid and Interface Science, (2005) 290, 241-249;

[11]- Matija Tomsic, Marija Bester-Rogac, Andrej Jamnik, and Otto Glatter; Journal of Colloid and Interface Science, (2006) 294, 194-211;

[12]- P.G. NILSSON and B. LINDMAN; J. Phys. Chem. (1998) 87, 4756 ;

[13]- L. TENEBRE; J. phys. Colloque (1997) C5, 123.