

Adsorption des tensioactifs et coadsorption des espèces chimiques moléculaires aux interfaces solide/liquide

Claude Treiner* directeur de recherche

Surfactant aggregates at solid/liquid interfaces and the adsolubilization phenomenon of molecular species

Surfactants adsorb at all interfaces and particularly at solid/liquid interfaces, forming micellar-like aggregates which may incorporate hydrophobic molecules. This phenomenon has been coined adsolubilization or coadsorption. It occurs below the surfactant critical micelle concentration (CMC). The adsolubilized molecules are distributed between the adsorbed surfactant aggregates and free micelles of the bulk above the CMC. The adsolubilization phenomenon depends upon the adsorption properties of the surfactants at the solid/liquid interface. Thus, the main features of surfactant adsorption will be first briefly presented. Some new results are discussed of the adsolubilization behaviour of neutral solutes in cationic surfactants aggregates adsorbed on various mineral oxides particles in water. Some industrial applications of adsolubilization are outlined.

Adsolubilisation, coadsorption, adsorption de tensioactifs, silice, alumine, dioxyde de titane.

Adsolubilization, coadsorption, surfactant adsorption, silica, alumina, titanium dioxide.

Les composés tensioactifs (agents de surface) naturels ou synthétiques présentent deux caractéristiques essentielles indissociables : ils s'adsorbent aux interfaces: liquide/air, liquide/liquide ou liquide/solide et forment spontanément au-delà d'une concentration micellaire critique (CMC) en solution aqueuse des agrégats, les micelles. Ces structures qui comprennent entre 30 et 100 monomères par agrégat sont susceptibles d'incorporer des molécules peu solubles dans l'eau ; plus spécifiquement, il s'agit d'espèces chimiques dites hydrophobes pour signifier que l'interaction soluté/molécule d'eau est plus faible que l'interac-

tion entre molécules. Ce phénomène est la solubilisation micellaire. Il exclut d'autres systèmes organisés tels que mésophases, microémulsions ou émulsions. De très nombreux systèmes micellaires ont été étudiés, le plus souvent à des fins pratiques, c'est-à-dire dans des conditions voisines de la saturation. On obtient alors des constantes thermodynamiques apparentes puisque les coefficients d'activité des solutés ne sont généralement pas connus dans les espaces confinés que sont les micelles. Ces dernières années la nécessité est apparue de mettre au point des méthodes physico-chimiques permettant d'obtenir des constantes thermodynamiques vraies susceptibles d'être comparées rigoureusement à des modèles théoriques [1].

La solubilisation micellaire ne peut se développer dans l'eau qu'à partir de la CMC. Or, en présence de certains additifs, des structures agrégatives de type micellaire peuvent se former pour des concentrations inférieures à la CMC. Ainsi, en présence de polymères non ioniques hydrosolubles, par exemple, le poly(vinylpyrrolidone), des composés tensioactifs anioniques forment des agrégats de type micelle, que l'on peut considérer comme accrochés sur le polymère. On a de bonnes raisons de penser que ces micelles liées au polymère sont de taille plus faibles que celles formées dans le sein du solvant. On sait depuis longtemps que ces agrégats surfactif/polymère sont susceptibles de solubiliser des molécules hydrophobes.

La propriété des composés tensioactifs de s'adsorber à des interfaces solide/liquide est également à l'origine de la formation d'agrégats adsorbés sur le solide. Ces agrégats peuvent incorporer des molécules hydrophobes. Là aussi, les agrégats se forment pour des concentrations inférieures à la CMC. L'intérêt de ce

* Laboratoire d'électrochimie, URA CNRS 430, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, bât. 74, 75005 Paris. Tél. : (1) 44.27.31.09. Fax : (1) 44.27.38.34.

phénomène est apparu de manière relativement récente et son étude systématique en est encore à ses débuts [1]. Les termes d'adsolubilisation, de coadsorption, ou d'adsorption médiée (par le tensioactif) ont été également proposés avec des succès encore incertains. Le nom de solubilisation de surface n'a pas été, bizarrement, retenu. On utilisera ici indifféremment les termes d'adsolubilisation et de coadsorption. Évidemment, des molécules peuvent s'adsorber sur des solides en l'absence de tensioactif. Le phénomène d'adsolubilisation concerne les molécules qui ne s'adsorbent pas spontanément sur un solide et ne sont captées par les particules solides que par la présence du composé tensioactif à l'interface solide/eau.

On peut considérer aujourd'hui cinq domaines d'applications de l'adsolubilisation, sans doute d'importance inégales ; on y reviendra plus loin : environnement, vectorisation du médicament, chromatographie, catalyse, fabrication de films ultra-minces. Les applications concernant les tensioactifs appartiennent toujours à des domaines d'activité éloignés les uns des autres. Aussi, une lecture pluridisciplinaire de la littérature est ici particulièrement utile car des réponses aux questions que l'on se pose dans son champ d'activité existent parfois en dehors de son propre domaine de connaissance.

L'adsolubilisation dépend directement des quantités de tensioactifs adsorbées sur le solide ; on débutera donc par le rappel de quelques notions générales sur l'adsorption des tensioactifs ioniques aux interfaces solide/liquide. Le solvant sera invariablement l'eau. On ne prendra pour exemple que les dispersions solides qui ont été utilisées pour l'adsolubilisation, c'est-à-dire, pour l'essentiel, des oxydes minéraux hydrophiles pour lesquels les ions déterminants les propriétés électriques de l'interface sont H^+ et OH^- (silice, dioxyde de titane, alumine). La charge de surface est ici contrôlée par le nombre de groupements hydroxyles dissociés et la force ionique du milieu.

Présentation et discussion

Adsorption de composés tensioactifs à des interfaces solide minéral/eau

Malgré les innombrables études sur l'adsorption des tensioactifs (ioniques ou non ioniques) à des interfaces solide/

liquide, il n'y a pas de consensus véritable sur la description de la structure des agrégats de surface. Ce constat est quelque peu décevant. Les techniques relativement sophistiquées utilisées aujourd'hui (réflexion neutronique [2], microscopie à champ proche [3], fluorescence résolue dans le temps [4], ellipsométrie [5]) n'ont pas permis de trancher clairement entre les diverses structures proposées [6], ce qui transparait dans la profusion des vocables utilisés : monocouches, bicouches, hémimicelles, admicelles, micelles. Les chercheurs concernés s'entendraient sans doute sur au moins deux propriétés intéressantes pour l'adsolubilisation.

1. Les tensioactifs adsorbés forment des structures agrégatives.

2. Les agrégats de tensioactifs se forment à partir de leurs monomères : les micelles de la solution ne s'adsorbent pas à l'interface.

Il faut ajouter que la plupart des études concernant l'adsorption des tensioactifs concernent la matière ultra-divisée. Les raisons de ce choix sont multiples y compris celles d'ordre technique. Les quantités de composé adsorbées sont évidemment importantes et donc aisément mesurables si les particules sont très fines et présentent donc une grande surface spécifique. Par contre, l'observation optique est alors impossible. Des méthodes d'investigation modernes appliquées à l'observation de la structure des agrégats de tensioactif adsorbés, telles que la microscopie à force atomique, la réflexion neutronique, l'ellipsométrie utilisent des plaques de silice, graphite ou autres surfaces. L'hypothèse implicite selon laquelle la surface d'une plaque de verre présente les mêmes propriétés qu'une dispersion de particules du même verre est sans doute raisonnable. Il est vrai que les isothermes d'adsorption obtenues par les techniques ellipsométriques qui utilisent des plaques de silice sont semblables à celles obtenues par des procédés classiques sur des dispersions de silice. Pourtant, la démonstration d'une concordance entre les propriétés des tensioactifs sur les deux types de matériaux reste à faire, ce qui ne diminue en rien évidemment l'intérêt des travaux sur les surfaces macroscopiques.

On peut représenter l'adsorption d'un composé tensioactif à une interface solide/liquide par un isotherme équivalent à celui de Gibbs pour les interfaces liquide/air, c'est-à-dire que la quantité de

surfactif adsorbée (le plus souvent sous la forme d'un nombre de moles par gramme de solide ou, ce qui revient au même, par unité de surface de la particule) est représentée en fonction du logarithme de la concentration non adsorbée (en équilibre dans la solution). La figure 1 présente l'isotherme d'adsorption d'un tensioactif cationique, le chlorure de cetylpyridinium (CPC), à une interface chargée négativement entre une silice hydrophile et eau. On distingue généralement quatre domaines d'adsorption notés R_1 à R_4 sur la figure.

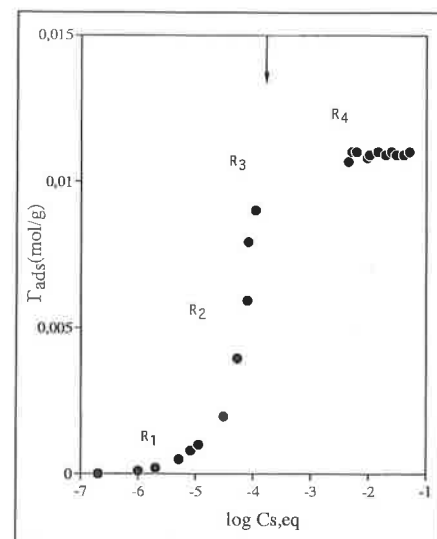


Figure 1 - Isotherme d'adsorption du chlorure de cetylpyridinium pour une silice poreuse de grande surface spécifique (Sorbisil C30) à 1 % en poids ; pH = 6,5 ; concentration en NaCl = 0,01 mol.L⁻¹. La flèche désigne la concentration micellaire critique (CMC).

Région 1. Aux très faibles dilutions, les tensioactifs monomériques ioniques ou non ioniques s'adsorbent sur des sites chargés du solide. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules ou ions tensioactifs. C'est l'équivalent d'un domaine de Henry.

Région 2. L'adsorption augmente rapidement par suite de l'interaction entre molécules. Il se forme dans ce domaine de concentration des bicouches partielles, parfois appelées, admicelles. Lorsque la concentration adsorbée augmente, ces bicouches tendent à fusionner. La représentation structurale de cette partie de l'isotherme est encore l'objet de discussions furieuses entre spécialistes.

Le passage de la région 1 à la région 2 n'est, en effet, pas simple à imaginer. A faible concentration, les ions surfactifs doivent s'adsorber à plat sur la surface du

solide, car on ne comprendrait pas que la chaîne hydrocarbonée puisse se dresser en direction de l'eau, puisque la formation de micelles est précisément due à la recherche de la minimisation des contacts entre chaînes hydrocarbonées et molécules d'eau. Lorsque le taux de recouvrement augmente, la forte augmentation d'adsorption observée montre que la surface occupée par monomère diminue très fortement. Il y a donc un redressement des monomères en position perpendiculaire à la surface, et l'on est ramené au problème précédent. Ainsi on est amené à admettre que le redressement des molécules s'accompagne d'un début de formation de bicouche dans laquelle les ions tensioactifs s'associant tête-bêche offrent un minimum de surface hydrocarbonée en contact avec l'eau. De plus, les groupements silanols (pour la silice) dissociés qui servent de sites primaires d'adsorption ne sont sans doute pas distribués de manière uniforme à la surface des particules et doivent pouvoir se déplacer très rapidement. Ces sites sont stabilisés lorsque les tensioactifs s'adsorbent ce qui facilite sans doute la formation d'admicelles.

Région 3. Avant d'atteindre la CMC, la pente de l'isotherme tend à diminuer ou varie brutalement. La variation de pente est d'autant plus brutale que le surfactif est plus hydrophobe. Ici, à un pH = 6,5, pour un tensioactif de basse CMC, cette région est peu détectable.

Région 4. Généralement, mais pas toujours, le plateau d'adsorption qui apparaît coïncide avec la CMC du composé en équilibre (non adsorbé). C'est ce qui permet d'affirmer que l'adsorption se produit à partir des monomères. Le plateau d'adsorption ne correspond nécessairement pas à un recouvrement total des particules. Celui-ci dépendra de l'énergie d'interaction entre le solide et les tensioactifs.

La *figure 2* présente, à fin d'illustration, un schéma possible de la structure d'agrégats de surface ioniques sur une surface hydrophile dans la région 2.

De très nombreux isothermes théoriques ont été proposés pour décrire l'adsorption des tensioactifs aux interfaces solide/liquide. Les plus simples d'entre eux, dérivés de l'isotherme original de Frumkin, comprennent deux paramètres d'ajustement. Le premier rend compte de l'interaction soluté/solide, le second de

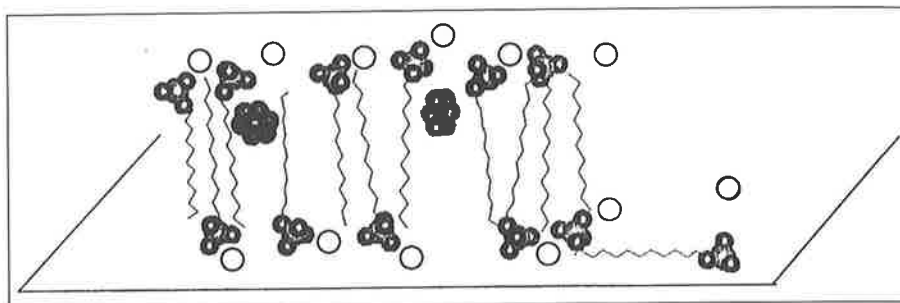


Figure 2 - Représentation (très) schématique d'une structure probable d'agrégation de tensioactifs ioniques adsorbés sur un solide hydrophile quelque part dans la région 2. Les contre-ions sont des cercles blancs. Deux molécules de benzène sont coadsorbées.

l'interaction latérale entre les chaînes hydrocarbonées ou polaires. En fait, de très nombreux isothermes peuvent rendre compte du profil sigmoïdal présenté par la *figure 1* et un parfait ajustement des données par l'un de ces isothermes ne suffit pas à valider le modèle proposé [7].

Adsolubilisation de composés neutres à l'interface solide/eau

Présentation du phénomène

Tout commence apparemment lorsqu'il est relaté, lors d'une étude sur l'auto-diffusion de micelles ioniques utilisant pour traqueur un colorant, l'Orange OT, en présence de chlorure de cetyltriméthylammonium, que les parois de verre de l'appareillage prenaient la teinte du colorant [8]. Le phénomène ne se reproduisait pas avec un tensioactif anionique. Cette observation a été dès l'origine correctement interprétée comme la conséquence d'une solubilisation de surface du colorant dans les bicouches du tensioactif adsorbé sur le verre. Cette expérience malheureuse puisque responsable d'une perte de la concentration en traqueur est à l'origine des études sur l'adsolubilisation qui se développent depuis une dizaine d'années, en particulier aux États-Unis à l'université d'Oklahoma, par Harwell et ses collaborateurs.

Une expérience semblable à la précédente fut proposée quelques années plus tard utilisant cette fois un colorant cationique, le chlorure de pinacyanol et un tensioactif anionique, un alkylbenzène-sulfonate de sodium en présence de particules d'alumine chargées négativement [9]. Le colorant change de couleur selon qu'il est ou non coadsorbé dans les couches de tensioactif adsorbés sur l'alu-

mine : rouge dans l'eau et bleu dans les couches de tensioactif. Il prend alors la même teinte que lorsqu'il est dissout dans un solvant organique.

Les résultats d'une expérience plus quantitative est présentée sur la *figure 3*. Un dérivé du naphthalène, le 2-naphtol, est adsolubilisé en présence d'un composé tensioactif cationique, le chlorure de cetylpyridinium (CPC) sur une silice de grande surface spécifique, l'Aerosil 200 (200 m² par gramme de substance) [10a]. La concentration en 2-naphtol est maintenue constante et la concentration en CPC varie. Le pH de la solution est égal à 4,2 et le pK du phénol étant de 9,51, la molécule est sous forme uniquement moléculaire dans les conditions de l'expérience. La *figure 3* présente donc l'isotherme d'adsorption du CPC ainsi que la variation d'adsolubilisation du soluté avec la concentration en tensioactif libre. Il est important de noter que le 2-naphtol ne s'adsorbe pas sur la silice en l'absence de tensioactif. Il est clair qu'à mesure que le tensioactif s'adsorbe sur la silice, le 2-naphtol est incorporé dans la structure agrégative formée. Cette adsolubilisation se produit pour de faibles quantités de CPC adsorbées et augmente régulièrement jusqu'à la CMC. Plus de 95 % de la concentration initiale en soluté est alors adsolubilisée. Puis, lorsque la concentration en CPC excède la CMC, des micelles libres se forment en solution et le soluté neutre est partagé entre la couche de tensioactif et les micelles, d'où une diminution de l'adsolubilisation. Finalement, pour une concentration suffisante en tensioactif, le soluté est complètement solubilisé dans les micelles libres au sein du solvant.

Ce type de comportement est très général. Il est obtenu pour des espèces moléculaires ou ioniques. Les profils obtenus sont essentiellement liés à la force de l'interaction entre soluté et tensioactif agrégé. Ainsi, une complète

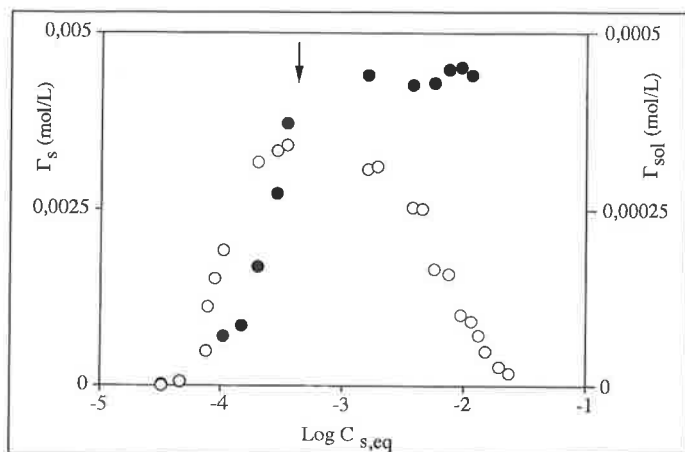


Figure 3 - (●) Isotherme adsorption du chlorure de cétylpyridinium pour une silice non poreuse (Aerosil 200) (échelle de gauche) ; pH = 3,6 ; concentration en sel : NaCl = 0,01 mol.L⁻¹. La flèche désigne la position de la CMC. (○) Variation de la concentration en 2-naphtol coadsorbé (échelle de droite) avec le surfactif sur la silice, en fonction de la concentration en chlorure de cétylpyridinium libre.

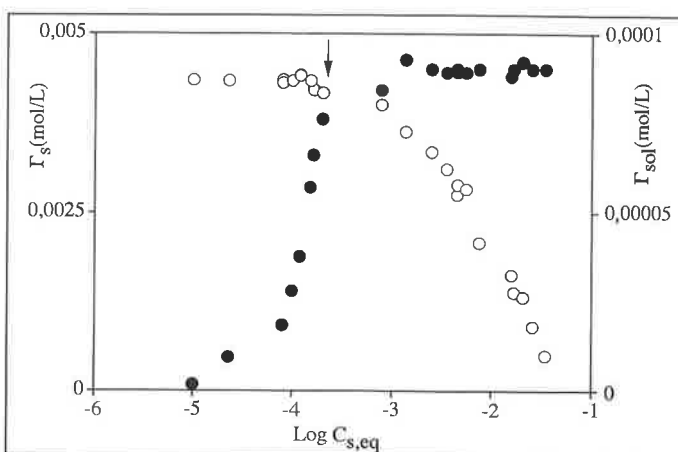


Figure 4 - (●) Isotherme d'adsorption du bromure de cétyltriméthylammonium pour une silice poreuse, le Sorbsil C30 (échelle de gauche) ; pH = 4,2 ; concentration en NaBr = 0,01 mol.L⁻¹. La flèche indique la position de la CMC. (○) Variation de la concentration en naphtalène coadsorbé (échelle de droite) avec le tensioactif sur la silice en fonction de la concentration en surfactif libre.

désorption d'un soluté relativement soluble dans l'eau exige une concentration plus importante de tensioactif qu'un soluté très hydrophobe.

Dans le cas où la molécule de soluté est elle-même adsorbée sur le solide, l'ajout d'un tensioactif peut la désorber de la surface. C'est le cas des hydrocarbures aromatiques sur la silice. La figure 4 présente le cas d'un hydrocarbure modèle, le naphtalène [10b]. Pour des raisons que l'on ne peut aborder ici, le naphtalène s'adsorbe fortement sur la silice. L'augmentation d'adsorption en composé tensioactif ne modifie pas la coadsorption de l'hydrocarbure jusqu'à la CMC. Lorsque les micelles libres apparaissent au-delà de la CMC du surfactif en équilibre, le soluté se partage entre l'interface et les micelles. On admet que le tensioactif en s'adsorbant sur les particules décroche les molécules de naphtalène de la surface des particules de silice. Elles sont alors adsolubilisées. C'est à partir de cette situation qu'elles se partagent entre agrégats de tensioactif adsorbés micelles libres et phase aqueuse.

La représentation de l'adsolubilisation peut se faire par un traitement de type distribution entre phases. On calcule une constante de partage d'adsolubilisation à partir des concentrations de soluté incorporées dans les agrégats adsorbés et de la concentration en tensioactif adsorbé. On peut également calculer une constante de solubilisation à partir des valeurs décroissantes de l'adsolubilisation, au delà de la CMC. La comparaison entre ces deux constantes obtenues à partir d'une même

série de mesures au long de l'isotherme du surfactif permet, en principe, d'obtenir des renseignements sur la structure de ces milieux.

On obtient les deux relations semblables suivantes (dans l'échelle des fractions molaires) définissant de manière opérationnelle, respectivement, les constantes de solubilisation micellaire et d'adsolubilisation :

$$P_{mic} = 55,5 \cdot \frac{\{C_{mic}^s - C_{aq}^s\}}{C_{aq}^s \cdot \{C - cmc\}}$$

$$P_{ads} = 55,5 \cdot \frac{C_{ads}^s}{C_{aq}^s \cdot \Gamma_{ads}^{surf}}$$

Les indices mic et aq se réfèrent aux phases micellaires ou aqueuses. L'indice ads aux concentrations de soluté ou de surfactif adsorbés. Les deux processus sont donc, en principe, parallèles. On peut noter, alors que la pseudo-phase micellaire ne peut être séparée du solvant, qu'il n'en est pas de même de la phase solide comprenant surfactif et soluté coadsorbés. Celle-ci peut-être séparée du liquide par ultrafiltration ou par ultracentrifugation et les concentrations de surfactif et de soluté non adsorbés sont obtenues par analyse du surnageant. P_{ads} est donc une mesure du phénomène directe alors que P_{mic} n'est obtenu qu'indirectement.

La figure 5 présente une comparaison entre les coefficients de partage d'adsolubilisation et de solubilisation micel-

laire pour quelques solutés neutres non adsorbables en l'absence de surfactif (CPC) pour une silice non poreuse à pH = 4,2. L'échantillon de solutés bien que faible est suffisamment représentatif de fonctions polaires diverses : quinones, alcools, amines et phénols. Les valeurs de P_{mic} ont été obtenues par une technique standard opérant à des concentrations en soluté subsaturées [1]. Le tracé de la bissectrice montre que pour un certain nombre de ces molécules, les constantes de partage de solubilisation et d'adsolubilisation sont rigoureusement égales. Pour ces systèmes, tout se passe comme si les structures agrégatives que forme le CPC sur la silice sont peu différentes de celles qui se forment dans l'eau. Pour d'autres solutés, l'adsolubilisation est supérieure à la solubilisation micellaire. Ces solutés sont des acides et des bases faibles sous forme moléculaire (non dissociée), dans les conditions expérimentales de pH choisies. On peut penser que le pH imposé dans la solution n'est alors pas le même que celui qui règne au voisinage du solide et que ces molécules sont partiellement dissociées à l'interface solide/liquide, d'où une interaction électrostatique qui s'ajoute à l'interaction dites hydrophobe. C'est une hypothèse *ad hoc*, mais raisonnable. On y reviendra.

Cette conclusion n'est peut-être pas générale. Ainsi, il semble que, pour des systèmes comprenant un surfactif anionique adsorbé sur l'alumine, la solubilisation micellaire d'hydrocarbures aromatiques est plus importante que l'adsolubilisation [11]. Il faut noter toutefois

que les conditions expérimentales compatibles avec des utilisations pratiques ne correspondent généralement pas à celles nécessaires pour l'obtention de constantes thermodynamiques vraies telles que celles de la figure 5. L'influence du coefficient d'activité des molécules incorporées dans les structures de tensioactif est souvent méconnue. Ainsi, lorsque les micelles sont saturées en soluté, le coefficient de partage obtenu peut-être différent d'un facteur 3 et plus de celui obtenu dans des conditions de sous-saturation. Les valeurs de P_{ads} et P_{mic} de la figure 5 ont été obtenues dans des conditions thermodynamiques telles que le coefficient d'activité des solutés était proche de l'unité.

Facteurs influant l'adsolubilisation

Les facteurs influant l'adsolubilisation sont les mêmes que ceux qui gouvernent l'adsorption des surfactifs, du moins dans le cas de surfactifs ioniques : pH, force ionique, température, volume et taille des pores dans les particules solides, surface spécifique, additifs. C'est ce que l'on va discuter maintenant.

A. Influence du pH

La question du pH est ici essentielle. Chaque oxyde minéral dans l'eau possède un point isoélectrique pI (qui ne se confond pas toujours avec le point de charge nulle). Pour la silice, l'alumine et le dioxyde de titane - les oxydes minéraux les plus utilisés - la valeur de pI est respectivement proche de 3,0 de 9,1 et de 5,6. C'est-à-dire que, pour ces oxydes, la charge des particules est négative pour les valeurs de pH supérieures à pI et positive pour les valeurs de pH inférieures à pI. La charge de surface est nulle pour $pH = pI$. Il s'ensuit que les composés tensioactifs cationiques s'adsorbent au dessus de pI et que les tensioactifs anioniques s'adsorbent en deçà de leur pI. Il est donc, en général, illusoire, à quelques exceptions près, de tenter d'adsorber un surfactif cationique sur des grains d'alumine en dessous de $pH = 9,1$. On peut aussi montrer que l'adsolubilisation dépend du pH par l'intermédiaire de la quantité de surfactif adsorbée, laquelle dépend effectivement du pH du milieu [12]. La valeur de P_{ads} semble donc indépendante du pH pour un soluté à différents pH. C'est le sens des équations (1).

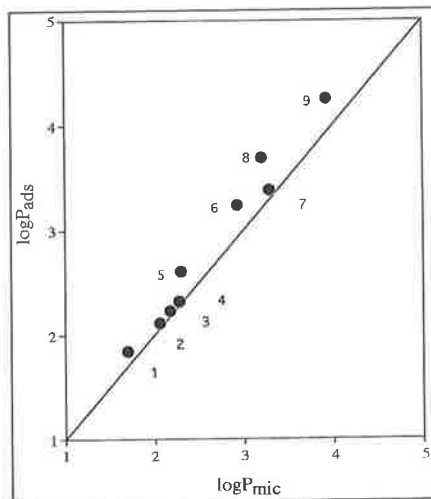


Figure 5 - Corrélation entre constantes de partage d'adsolubilisation P_{ads} et de solubilisation micellaire P_{mic} pour des solutés neutres. Le tensioactif est le bromure de cetyltriméthylammonium. Il est adsorbé sur des particules d'Aerosil 200 à $pH = 4,2$. Les composés sont : 1. phénoxy, éthanol ; 2. 3-phénoxy-1, propanol ; 3. 1,4-benzoquinone ; 4. 1,4-naphtoquinone ; 5. par-nitroaniline ; 6. 1-naphtylamine ; 7. 2-naphtalène, éthanol ; 8. 2-naphtol ; 9. 2,4,6-trichlorophénol. Les composés 5,6,8 et 9 sont susceptibles de se dissocier sous l'influence du pH. Les solutés pour lesquels $P_{ads}=P_{mic}$ sont représentés par la droite.

C'est ce qu'indique le tableau I.

La notion de pH local est souvent introduite pour signifier que, au voisinage d'un colloïde chargé, le pH est différent de celui mesuré au sein de la solution. Il est clair qu'au voisinage d'une surface chargée, la concentration des ions peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la solution. Le pH (qui mesure évidemment l'activité des ions H^+) est fonction de la force ionique locale.

B. Influence de la force ionique

Pour la plupart des tensioactifs usuels, le pH n'influe pas ou peu sur leurs propriétés et en particulier sur leur CMC. Il n'en est évidemment pas de même en ce qui concerne l'addition de sels. De même que l'addition d'un électrolyte diminue la CMC des surfactifs ioniques, elle diminue la concentration d'apparition du plateau d'adsorption. En cela, la force ionique influe l'adsolubilisation [12]. Il faut noter que, comme pour le pH, la présence de sels n'a pas d'influence sur la constante d'adsolubilisation de molécules [12] (tableau I). Ce résultat semble conforme à l'intuition : alors que l'addition de sels peut avoir des conséquences structurales importantes sur des micelles tridimensionnelles en solution (transition sphère > cylindre,

par exemple), l'addition d'électrolyte n'a pas d'influence notable sur la structure bidimensionnelle des agrégats adsorbés. La seule conséquence de l'addition d'électrolytes est que l'adsorption des tensioactifs et la coadsorption des molécules apparaissent simultanément pour des concentrations en tensioactif plus faibles.

C. Influence de la température

On a rappelé que les tensioactifs s'adsorbent sur les dispersions solides sous forme monomérique. On sait que les tensioactifs ioniques présentent un point de Krafft, T_K , c'est-à-dire une température en deçà de laquelle le surfactif solide et monomère sont en équilibre et les micelles ne peuvent se former. La solubilité des tensioactifs augmente très rapidement pour des températures supérieures à T_K . Le point de Krafft est observé à des températures relativement élevées : $15^\circ C$ pour le sodium dodécylsulfate, $25^\circ C$ pour le bromure de cetyltriméthylammonium, pour ne prendre pour exemple que des tensioactifs classiques. Cette propriété des tensioactifs ioniques est en général un handicap dans leur utilisation puisque les micelles ne se forment pas en dessous de la température T_K ; d'où la nécessité, en solution, d'utiliser des mélanges de tensioactifs ioniques et non ioniques, ces derniers n'ayant pas de point de Krafft. Par contre, l'adsolubilisation ne dépend pas de T_K puisque l'adsorption des tensioactifs ne dépend que de la concentration en monomères. L'adsolubilisation, contrairement à la solubilisation micellaire, se manifeste donc de manière continue pour des températures inférieures et supérieures au point de Krafft.

D. Pores et surface spécifique

La présence de pores permet d'augmenter la surface spécifique des particules. Celle-ci est déterminée à partir de la mesure de la quantité d'azote adsorbée sur la dispersion à l'état de poudre. L'azote est une molécule de petite taille qui peut pénétrer les pores quelle que soit leur taille. Par contre, les composés tensioactifs ayant des tailles non négligeables et variées, l'adsorption à l'intérieur des pores dépend de la taille de ces derniers. Par exemple, la comparaison de l'adsorption du CPC sur des surfaces de silice poreuses (Sorbsil C30) et non poreuses (Aerosil 200) montre que bien

Tableau I - La variation du pH ou de la force ionique de la solution n'a pas de conséquences appréciables sur la constante de partage d'adsolubilisation de molécules neutres (échelle des molarités). Exemple : 3-phénoxy, 1-propanol coadsorbé avec le chlorure de cétypyridinium sur une silice non poreuse.

Influence du pH	C (NaCl) = 0,01 mol.L ⁻¹	Influence de la force ionique	pH = 4,2
pH	P _{ads}	C (NaCl)*	P _{ads}
4,2	130	0,01	130
6,5	140	0,05	120
8,5	130	0,10	120
		0,20	110

* concentration en mol.L⁻¹

Tableau II - Le type d'oxyde minéral utilisé a peu d'influence sur le coefficient de partage d'adsolubilisation d'un soluté neutre (échelle des molarités). Entre parenthèses figure le point isoélectrique de chaque oxyde. Exemple : 1-Naphtylamine coadsorbé avec le bromure de cétyltriméthylammonium en présence de 0,01 mol.L⁻¹ de NaBr.

	Silice	dioxyde de titane	alumine
pH	6,5 (3,0)	9,0 (5,6)	10,2 (9,1)
P _{ads}	1710	2140	1850

que les surfaces spécifiques soient très différentes, respectivement 750 et 200 m²/g, les quantités adsorbées sont quasiment identiques, ce qui indique que la plus grande portion de la surface du Sorbsil C30 (telle qu'elle est mesurée par l'adsorption de l'azote) n'est pas accessible au tensioactif. C'est pourquoi, les constantes d'adsolubilisation du 2-naphtol sont sensiblement égales pour les deux silices ; respectivement avec Aerosil 200 et Sorbsil C30, au même pH de 3,6 : P_{ads} = 4 800 et 4 500 [10b].

E. Comparaison entre les propriétés d'adsolubilisation de divers oxydes minéraux

On a signalé plus haut que les oxydes minéraux les plus couramment utilisés sont la silice, l'alumine et le dioxyde de titane. Le point isoélectrique de ces différents oxydes minéraux est tel que, pour l'adsorption de tensioactifs anioniques, on utilise plutôt l'alumine alors que, pour l'adsorption de tensioactifs cationiques, on utilise préférentiellement la silice. Lors d'une étude récente, le pH des systèmes a été choisi de telle manière que les charges des particules de SiO₂, Al₂O₃ et TiO₂ soient toutes négatives. On s'est donc placé à un pH d'environ 10 pour l'alumine et pour le dioxyde de titane et de 6,5 pour la silice. Les tensioactifs cationiques sont ainsi susceptibles d'être adsorbés dans les 3 cas. On a choisi le CPC comme composé tensioactif et deux dérivés du naphthalène comme exemples de molécules hydrophobes. Le tableau II indique assez clairement que, aux incertitudes expérimentales près, les coefficients de partage d'adsolubilisation sont indépendants du type d'oxyde utilisé [13]. L'ex-

tension de ces études à l'importante classe d'oxydes minéraux que sont les argiles ne doit pas contredire ces résultats.

F. Effets d'additifs

L'addition de solutés neutres peut avoir une influence sur l'adsorption des tensioactifs sur le solide. Ainsi des solutés relativement peu solubles dans l'eau tels que les alcools aliphatiques de chaîne hydrocarbonée moyenne (du 1-butanol au 1-heptanol) [14] augmentent de manière importante l'adsorption des tensioactifs ioniques sur l'alumine au point que la couche adsorbée peut contenir jusqu'à 90 % d'additif et 10 % seulement de composé tensioactif. Toutefois, le plateau d'adsorption reste pour l'essentiel inchangé. L'effet concerne surtout les faibles concentrations de tensioactif adsorbé. Par contre, des additifs relativement bien miscibles à l'eau (alcool benzylique) désorbent les tensioactifs de la surface solide aux fortes concentrations.

Les additifs les plus intéressants à étudier sont les tensioactifs non ioniques. La raison en est la suivante : les tensioactifs non ioniques s'adsorbent souvent peu sur des surfaces minérales : c'est le cas par exemple de l'alumine. L'addition d'un composé anionique tel que le dodécylsulfate de sodium qui s'adsorbe fortement sur l'alumine pour des pH inférieurs au point isoélectrique permet l'incorporation des molécules de tensioactifs neutres par un phénomène similaire à l'adsolubilisation. On forme alors des agrégats mixtes de tensioactifs plus riches en surfactif non ionique qu'anionique parce que la CMC des composés non ioniques est généralement plus faible que celle des composés ioniques.

Il est important de noter, et on y reviendra, que l'interprétation des phénomènes de surface prend le plus souvent pour base les résultats connus en solution. C'est particulièrement vrai pour la formation de micelles mixtes qui a fait l'objet d'un grand nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques [1]. Or, il semble bien que les modèles utilisés pour rendre compte de la formation de micelles mixtes en solution (en particulier les adaptations du modèle des solutions régulières) ne s'appliquent pas ou mal aux agrégats mixtes de surface. Les raisons de ces échecs ne sont pas élucidées actuellement.

Le phénomène d'adsolubilisation a été également mis à profit pour incorporer des polymères non ioniques aux interfaces solide/eau. Un certain nombre de travaux récents montrent que des tensioactifs anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium adsorbé sur l'alumine peuvent incorporer des polymères non ioniques hydrosolubles tels que le poly(vinylpyrrolidone) [15].

Quelques exemples d'applications de l'adsolubilisation

On citera ici quelques domaines d'application récents de l'adsolubilisation.

1. Environnement

Les hydrocarbures et de nombreux pesticides s'adsorbent sur les sols, les roches ou sur des colloïdes naturels. Le lavage des sols à l'aide de composés tensioactifs est une technique directement liée à l'adsolubilisation. C'est la situation décrite plus haut pour le naphthalène (figure 4). De très nombreux travaux concernent actuellement cet effet ou les acides naturels humiques jouent parfois le rôle des composés tensioactifs [16].

2. Vectorisation du médicament

Les composés tensioactifs interviennent dans de nombreuses formulations pharmaceutiques en présence d'excipients divers (souvent des oxydes minéraux). Ces composés ont un rôle important dans la biodisponibilité des molécules actives [17].

3. Chromatographie micellaire

La technique de la HPLC s'est diversifiée et les composés tensioactifs micellisés sont utilisés pour éluer par solubilisation micellaire des composés divers. A côté de la chromatographie micellaire se développe actuellement une chromatographie admicellaire ou c'est l'adsolubilisation qui est le phénomène porteur [18].

4. Catalyse admicellaire

De même qu'il existe une catalyse micellaire, terme un peu usurpé impliquant que des espèces chimiques peu solubles dans l'eau et donc ne pouvant facilement se rencontrer peuvent être concentrées dans le volume micellaire et interrager selon des cinétiques parfois rapides, une catalyse admicellaire a été proposée avec les mêmes buts que la précédente, présentant l'avantage important de l'utilisation du pH du milieu comme variable d'exploitation puisque, une réaction ayant eu lieu, les produits de la réaction peuvent être récupérés par désorption du tensioactif en se plaçant dans une zone de pH adéquate pour le solide considéré [19].

5. Formation de films ultra-minces

La formation de films ultra-minces sur des substrats solides a été l'objet d'un grand nombre de travaux. On a cherché à former des films organiques conducteurs utilisant, par exemple, le polypyrrole avec pour application la fabrication d'électrodes, des lubrifiants solides pour l'industrie électronique, en microlithographie, pour modifier les propriétés des poudres inorganiques tels que les oxydes minéraux afin de les rendre compatibles avec les matériaux composites auxquels ils sont souvent mélangés (caoutchoucs).

Les couches de tensioactifs organisées sur des surfaces solides peuvent être utilisées pour concentrer des composés susceptibles de se polymériser permettant la formation de films ultra-minces. Ainsi des composés tels que le styrène [20], le pyrrole [21] ou le tétrafluoroéthylène [22], relativement peu solubles dans l'eau, peuvent être adsolubilisés et polymérisés *in situ*. L'épaisseur du film formé est alors sensiblement égale à celle de la double couche de tensioactif dans laquelle la polymérisation a eu lieu. Des mesures de microscopie à champ proche permettent de confirmer la structure de ces films. On distingue 4 étapes essentielles :

- 1. Formation d'admicelles sur le

substrat solide, ce qui suppose une connaissance du point de charge nulle du solide et des conditions optimales pour la formation d'une bicouche aussi continue que possible.

- 2. Addition du monomère à polymériser ; c'est l'étape d'adsolubilisation.

- 3. Polymérisation *in situ* par l'addition d'un initiateur tel que le persulfate de sodium.

- 4. Récupération des films par des procédés de lavage ou par variation du pH du milieu.

Ce procédé admicellaire est actuellement appliqué à de nombreux systèmes polymérisables ainsi que l'atteste brevets et articles fondamentaux

Conclusions

La formation d'agrégats de surface à l'interface solide/eau pour des concentrations en composé tensioactif inférieures à la CMC induit parallèlement l'incorporation d'espèces moléculaires ou ioniques, molécules peu solubles dans l'eau. Ce phénomène a pris les noms d'adsolubilisation ou de coadsorption. Il dépend de manière fondamentale de la quantité de tensioactif adsorbée et, en ce sens, il est fonction de l'état de surface du solide. Pour des concentrations d'équilibre en tensioactif supérieures à la CMC, les solutés se partagent entre les agrégats adsorbés et les micelles libres.

L'adsolubilisation présente des similitudes avec la solubilisation micellaire. Les travaux récents semblent indiquer que les constantes d'adsolubilisation sont proches des constantes de solubilisation micellaire. Ce résultat pourrait indiquer que les structures admicellaires sont voisines de celles de micelles libres en solution. Les constantes d'adsolubilisation de solutés neutres semblent indépendantes de la force ionique et du pH du milieu, ainsi que de l'état de surface dans le cas de solides minéraux.

Le phénomène d'adsolubilisation permet d'envisager des applications spécifiques dans des milieux très divers. Le lavage des sols pollués par les hydrocarbures ou certains pesticides, la fabrication de films ultra-minces et la catalyse admicellaire sont actuellement parmi les voies d'application les plus prometteuses.

Remerciements, à des titres divers : V. Monticone, P. Favoritti, F. Brosset.

Références

- [1] *Solubilization in surfactant aggregates*, Eds Christian S.D., Scamehorn J.F., Surfactant Science Series n° 55, M Dekker, N.Y., 1995.
- [2] Rennie A.R., Lee E.M., Simister E.A., Thomas R.K., *Langmuir*, 1990, 6, p. 1031-1034.
- [3] Manne S., Cleveland J.P., Gaub H.E., Stucky G.D., Hansma P.K., *Langmuir*, 1994, 10, p. 4409-4413.
- [4] Levitz P., Van Damme H., Keravis D., *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, p. 2228-2235.
- [5] Wangnerund P., Olofsson G., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1992, 153, p. 392-398.
- [6] Kunjappu J.T., Somundaran P., *Colloid Interf. Sci.*, 1995, 175, p. 520-521.
- [7] *Coagulation and flocculation*, Ed., Dobias B., Surfactant Science Series, vol. 47, 1993.
- [8] Stigter D., Williams R.J., Mysels K.J., *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, p. 330-336.
- [9] Nun C.C., Schechter R.S., Wade W.H., *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, p. 3271-3272.
- [10] a) Monticone V., Mannebach M.H., Treiner C., *Langmuir*, 1994, 10, p. 2395-2398 ; b) Monticone V., Treiner C., *Langmuir*, 1995, 11, p. 1753-1759.
- [11] Park J.W., Jaffé P.R., *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, p. 2559-2565.
- [12] Monticone V., Treiner C., *Colloids, Surf. A.*, 1995, 104, p. 285-293.
- [13] Favoritti P., Monticone V., Treiner C., *J. Colloid Interf. Sci.*, (in press) 1996.
- [14] Lee C., Yeskie M.A., Harwell J.H., O'Rear E.A., *Langmuir*, 1990, 6, p. 1758-1762.
- [15] Esumi K., Yamanaka Y., *J. Colloid Inter. Sci.*, 1995, 172, p. 116-120.
- [16] Fabre B., Ayele J., Mazet M., Lafrance P., *Revue des Science de l'eau*, 1990, 3, p. 277-292.
- [17] Bernard R., Fuchs, Strnadova M., Sigg J., Vitzhum J., Rupprecht H., *Progress Coll. Polym. Sci.*, 1990, 83, p. 110-117.
- [18] Barton J.W., Fitzgerald T.P., Lee C., O'Rear E.A., Harwell J.H., *Sep. Sci. Tech.*, 1988, 23, p. 637-643.
- [19] Scamehorn J.F., Harwell J.H., *Surfactant-based separation processes*, Surfactant Science Series, vol 33, M Dekker, N.Y., 1989, p. 155-171.
- [20] O'Haver J.H., Harwell J.H., O'Rear E.A., Snodgrass L.J., Waddell, *Langmuir*, 1994, 10, p. 2588-2593.
- [21] Funkhauser G., Arévalo M.P., Glatzhofer D.T., O'Rear E.A., *Langmuir*, 1987, 3, p. 531-537.
- [22] Lai C.L., Harwell J.H., O'Rear E.A., *Langmuir*, 1995, 11, p. 905-911.