



ADSORPTION COMPETITIVE DE SURFACTANTS ET DE BLEU DE METHYLENE A L'INTERFACE COTON / EAU♦

**Elena Irina Moater*, Cristiana Rădulescu,
Ionica Ioniță, Ana-Maria Hossu**

*Université „Valahia“ Târgoviște; Faculté des Sciences; Département de
Chimie; Rue Unirii, no.18-22, Târgoviște, Roumanie*

* Correspondance : irinamoater@gmail.com

Abstract: The adsorption study of surfactant-dye aqueous solutions on the cellulosic materials is very important, knowing that the mixed surfactant-dye micelle can reach in the surface waters, while through adsorption the surfactants can be accumulate in soil and they can influence the normal development of the plants and live organisms.

It has been studied the competitive adsorption between: biodegradable nonionic surfactants, cationic surfactants with antiseptic properties, germicides and the methylene blue, a vital dye on cotton/water interface. By UV-VIS spectrophotometric and tensiometric measurements it was determinate the form of adsorption isotherms on cotton for methylene blue-micellar surfactant aqueous solutions. The classic quantitative methods (Langmuir, Fowler-Guggenheim) that describe the surfactant adsorption on solid/liquid interface have been tested, allowing the description of the interaction type and the accumulation mode of mixed surfactant-dye micelles on cotton/water interface.

Keywords: *adsorption, cotton, methylene blue, alkylpolyglucosides, alkylpyridinium chloride.*

♦ Paper presented at COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

INTRODUCTION

L'étude d'adsorption des systèmes mixtes surfactant – colorant sur les fibres naturelles est très important pour le processus de lavage et nettoyage, détergence, usinage textile, ainsi que la solution des unes problèmes dermatologiques [1]. Les colorants, les savons ou les surfactants sont adsorbés sur les surfaces des fibres dans les processus de coloration et lavage, l'adsorption des colorants et surfactants ayant lieu compétitive, préférentiel ou concomitant [2, 3]. L'utilisation large des surfactants non ioniques à formulation des détergents de lavage des fibres fait comme ces qu'ils aient une influence sur la garde d'un environnement sans polluants [4].

En général, les isothermes d'adsorption obtenues pour les surfactants ioniques à interface solide/liquide sont complexes étant caractérisés de plusieurs régions. La morphologie des structures adsorbées, associées avec chacune région, est décrite pour la première fois des auteurs [5]. Systèmes qui ont présentées plus de régions sur les isothermes d'adsorption sont : les surfactants anioniques sur alumine [6], surfactants cationiques sur silicagél [7] et surfactants cationiques sur oxydes métalliques [8].

Par les techniques de visualisation moderne s'a mis en évidence la formation des uns agrégats colloïdaux à interface solide/liquide nommées *admicelles* qui ne sont pas uniformes en grandeur et forme [9, 10].

Le scope de ce travail est de comparaison les isothermes d'adsorption, le type d'interaction et le mode d'organisation des molécules de surfactant non ionique, type alkylpolyglucoside, respectif surfactant cationique, type chlorure d'alkyl pyridinium, dans les solutions aqueuses de bleu de méthylène, un colorants avec les propriétés désinfectantes, bactériologiques et très forte adsorbante à interface coton/eau.

Pour un modelage quantitatif de procès compétitif d'adsorption de surfactant et colorant dans diverses étapes d'adsorption, à interface coton/eau, ont été vérifiées les models spécifiques d'adsorption des surfactants sur solide (Langmuir, Fowler-Guggenheim).

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

S'a utilisée un surfactant non ionique par la classe des alkylpolyglycosides avec chaîne alkylique contenu entre 8 - 16 atomes de carbone qui est abrégée $C_{8/14}APG$, avec un grade de polymérisation $x = 1,4$; produit de firme Henkel-Cospha – Europa (avec 51-53% substance active) obtenu par source végétale. Le surfactant non ionique a été choisi tenant compte des ses propriétés moins agressives face de fibres naturelles ainsi qu'il est biodégradable. La formule structurale d'une alkylpolyglycoside est présentée dans la figure 1.

Les surfactants cationiques, grâce au charge portés d'ion superficiel actif ne sont pas utilisées comme détergents, mais ils possèdent des structures qui leur confère divers applications comme: agents germicides, antiseptiques et désinfectants. S'a utilisée un surfactant cationique par la classe de chlorures d'alkylpyridinium, abrégé C_mP_yCl , où $m = 16$ avec une concentration critique micellaire $0,9 \cdot 10^{-3}$ moles/L à $25^\circ C$.

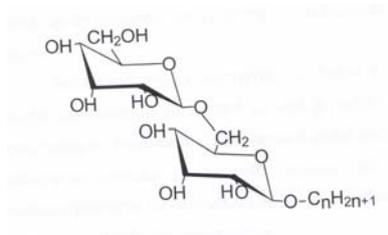


Figura 1. La structure générale d'une alkylpolyglucoside

Le colorant utilisé dans cet étude est bleu de méthylène dichlorure avec trois molécules d'eau, avec $M = 373,9$ g/mole (abrégé - AM), qui est choisi grâce à d'adsorption forte de cet colorant sur le fibres naturelles et ses propriétés bactériostatiques et désinfectants. S'a étudié adsorption sur le fibre de coton hydrophile d'use médicinale – type BC qui est produit par Rompel Surgical Products, S.T. 01/1999, SREN ISO 9002. Pour la fibre de coton utilisée s'a déterminée la surface spécifique par la méthode d'adsorption de bleu de méthylène [11].

La fibre de coton a été conditionnée à 20°C ayant une humidité relative $65 \pm 2\%$ à 24 heures. Les dates d'adsorption ont été déterminées par la méthode spectrophotométrique UV-VIS, les mesurages étant réalisées avec un spectrophotomètre SECOMAN S750 et un spectrophotomètre UNICAM-HELIOS- α , qui sont couplées „on-line” à un ordinateur.

L'étude des spectres d'absorption dans le visible et ultraviolet fournit des informations concernant la structure et la qualité des molécules, et aussi, la quantité de substance par un mélange ; cette chose donne la possibilité de la recherche des équilibres dans le solution par le point de vue qualitatif et quantitatif.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude adsorption des surfactants non ioniques $\text{C}_{8/14}\text{APG}$ și $\text{C}_{12/14}\text{APG}$ à interface coton/eau a indiqué que à la concentrations sous micellaire de surfactant dans le solution, par le point de vue énergétique se préfère la formation des micelles dans le solution en compétition avec l'adsorption de surfactant à interface, mais à concentrations micellaire, l'adsorption croît grâce à des interactions hydrophobes parmi les chaînes hydrocarbonates, conduisant à la formation des agrégats superficielles [12]. Les isothermes d'adsorption des alkylpolyglucosides étudiées à interface coton/eau sont de type „S”, conforme de la classification générale des isothermes [13].

Pour l'étude d'adsorption des solutions aqueuses mixtes d'alkylpolyglucoside - $\text{C}_{8-16}\text{APG}$, bleu de methylene –AM, à interface coton/eau, a été étudiée l'interaction parmi le surfactant et le colorant cationique par la méthode spectrophotométrique UV-VIS.

Les spectres d'adsorption des systèmes mixtes $\text{C}_{8-16}\text{APG-AM}$ ($1 \cdot 10^{-4}$ moles/L) par le domaine UV, n'ont permis pas la indication de la formation des complexes entre le surfactant non ionique et bleu de méthylène ; mais, par les dates spectrales obtenues pour le domaine visible s'a observée une croissance d'intensité d'absorbance à 650 nm

avec la croissance de concentration de surfactant par mélange et l'apparition d'un maxime à 660 nm (figures 2 et 3).

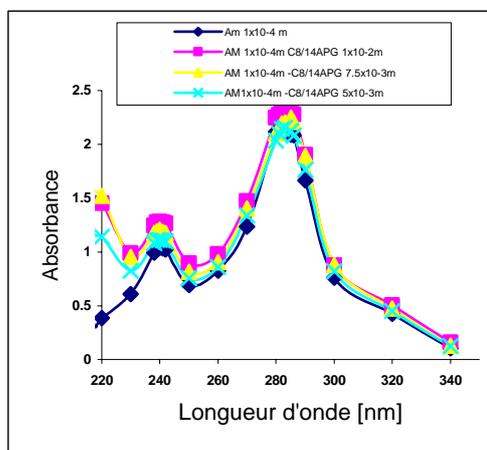


Figure 2. Spectres d'absorption à 20⁰C:
 1. AM (1·10⁻⁴ moles/L); 2. AM (1·10⁻⁴ moles/L) – C_{8/14}APG (1·10⁻² moles/L); 3. AM (1·10⁻⁴ moles/L) – C_{8/14}APG (7,5·10⁻³ moles/L); 4. AM (1·10⁻⁴ mol/L) – C_{8/14}APG (5·10⁻³ moles/L)

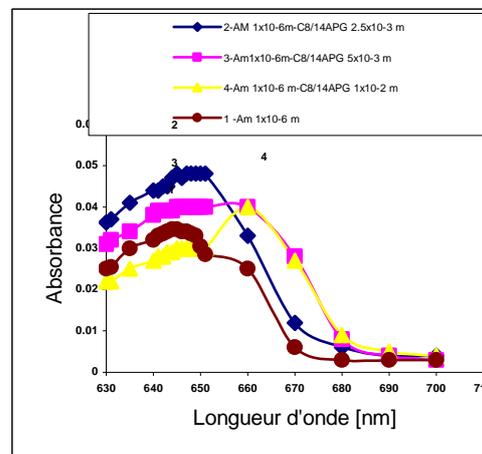


Figure 3. Spectres d'absorption des solutions aqueuses mixte de AM – C_{8/14}APG par le domaine visible à 20⁰C

À concentrations réduites de colorant (1·10⁻⁶ moles/L) la présence de surfactant non ionique modifie le spectre d'absorption de colorant sur le domaine visible, même si le surfactant n'absorbe pas sur ce domaine.

Après le même en évidence de l'équilibre à interface coton/eau pour les solutions aqueuses C_{8/14}APG (5·10⁻⁴ moles/L) et AM [0,1 x 10⁻⁵ - 10⁻⁴ moles/L], (24 heures) ont été lues des absorbances à 650 nm (20⁰C).

Le calcul de quantité adsorbée s'a effectuée avec l'équation :

$$a = [(c_i - c) \cdot V] / m \quad (\text{mol/g}) \quad (1)$$

où :
 a – quantité adsorbée sur coton;
 c_i – la concentration initiale de colorant;
 c – la concentration à l'équilibre;
 V – le volume de solution;
 m – masse de solide.

Par la comparaison des valeurs des absorbances pour les concentrations d'équilibre des solutions aqueuses de bleu de méthylène et des concentrations d'équilibre de système AM-C_{8/14}APG s'a observée une grande quantité de colorant dans la solution à l'équilibre. Les concentrations d'équilibre ont été calculées par la courbe d'étalonne de bleu de méthylène.

L'isotherme d'adsorption de bleu de méthylène monomérique sur coton fait part par classe L, conforme la classification Giles, et s'observe une croissance de la quantité adsorbée sur coton avec la croissance de concentration de colorant dans le solution (figure 4). L'affinité du bleu de méthylène pour les fibres de coton est décrite par force van der Waals, adsorption croît avec la croissance de concentration de colorant ; par la

mesure que les centres de surface sont occupés, la croissance de concentration de colorants n'influence pas l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sur coton obtenues pour systèmes mixtes C₈₋₁₆APG-AM sont type Langmuir, la quantité adsorbée croît avec la concentration de bleu de méthylène jusqu'à le contact de point de saturation (figure 4).

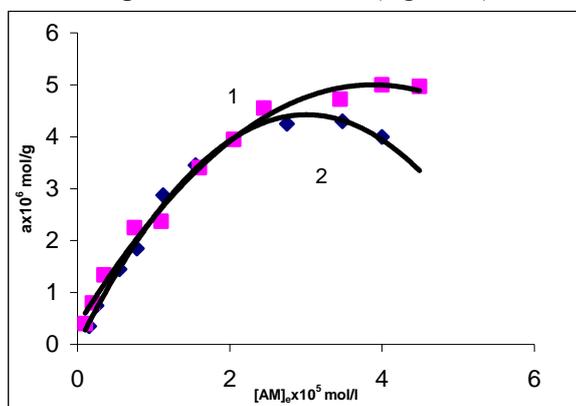


Figure 4. Les isothermes d'adsorption:

1. solutions aqueuses AM ; 2. solutions mixtes AM- C_{8/14}APG (5·10⁻⁴M) a 20 °C

L'adsorption est associée avec la formation d'une monocouche d'interface coton/eau. S'a démontré que à une certaine concentration de colorant dans solution, le procès de solubilisation de colorant dans les micelles de surfactant est plus favorable énergétique que l'interaction bleu de méthylène – coton et aussi le colorant se desorbe.

Pour mettre en évidence l'importance et l'influence des propriétés de surfactant dans le procès d'adsorption sont présentées, en suite, les dates d'adsorption pour les solutions aqueuses mixtes de surfactant cationique type chlorure d'alkylpyridinium et bleu de méthylène à interface coton/eau.

Les isothermes d'adsorption des surfactants cationiques type chlorure d'alkylpyridinium à interface coton/eau font part par la classe L, sous-classe 4, des isothermes d'adsorption préférentielle [14]. Dans les premiers stades d'adsorption le surfactant cationique s'adsorbe sur la surface de coton par les interactions électrostatiques, mais dans le voisinage de CCM apparaît un maximum qui indique que se préfère la formation des micelles dans le solution en compétition avec la formation d'un bicouche à interface, ainsi que la comportement équilibrée des surfactants cationiques avec certaines classes de sous-couches.

Pour l'étude d'adsorption des solution aqueuses mixtes chlorure d'alkylpyridinium (C₁₆PyCl) et bleu de méthylène (AM) sur coton, s'a préparée plusieurs probes avec les concentrations différentes de colorant monomérique [0,5·10⁻⁵-10⁻⁴ moles/L] et surfactant C₁₆PyCl de concentration constante 10⁻³ moles/L. Les probes ont été mis en contact avec les fibres de coton un temps de 24 heures à 20 °C. Le volume de mélange a été de 30 mL, mais la masse de sous-couche a été 0,3 g coton.

La présence de surfactant cationique conduit à modification d'intensité de la valeur d'absorbance de bleu de méthylène dans le domaine visible, en fonction de la rapport de combineur AM : C₁₆PyCl. Par les dates spectrales résulte que à un rapport AM : C₁₆PyCl ≤ 1 : 50 apparaît une intensification d'absorption, donc de couleur, l'effet hyperchrome pour le mélange surfactant-colorant dans le domaine visible où le

surfactant n'absorbe pas. Cet chose indique une modification structurale dans les molécules de colorants qui croît la possibilité d'une transition, donc la formation d'unes micelles mixtes surfactant – colorant (figure 5a). À rapports AM : C₁₆P_yCl ≥ 1 : 50 la valeur d'absorbance de bleu de méthylène dans la présence de surfactant cationique décroît, ce que indique une solubilisation de colorant dans les micelles de surfactant (figure 5b).

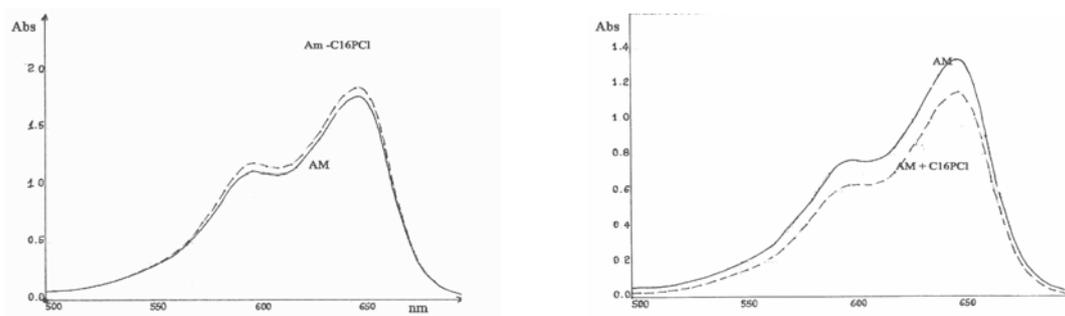


Figure 5. Les spectres d'absorption pour les solutions aqueuses:

a). AM $4 \cdot 10^{-5}$ moles/L - C₁₆P_yCl $12 \cdot 10^{-4}$ moles/L; ----- AM $4 \cdot 10^{-5}$ moles/L rapport AM : C₁₆P_yCl = 1:30, **b)** ----- AM $2,4 \cdot 10^{-5}$ moles/L - C₁₆P_yCl $14 \cdot 10^{-4}$ moles/L; AM $3 \cdot 10^{-5}$ moles/L rapport AM :C₁₆P_yCl = 1:58

L'adsorption sur le coton de système mixte chlorure d'alkylpyridinium (C₁₆P_yCl) - bleu de méthylène (AM) a été étudiée, comparative avec l'adsorption de bleu de méthylène seul. L'isotherme des solutions aqueuses mixte AM-C₁₆P_yCl indique une adsorption compétitive, le colorant est solubilisé dans les micelles de surfactant cationique (figure 6).

Le surfactant empêche l'adsorption de colorant à interface coton/eau. La surface minimale occupée d'une molécule à interface coton/eau pour les systèmes AM-C₁₆P_yCl est $2,59 \text{ nm}^2/\text{molécule}$, comparative avec les solutions aqueuses de surfactant où la surface occupée d'une molécule est de $1,5 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ [14].

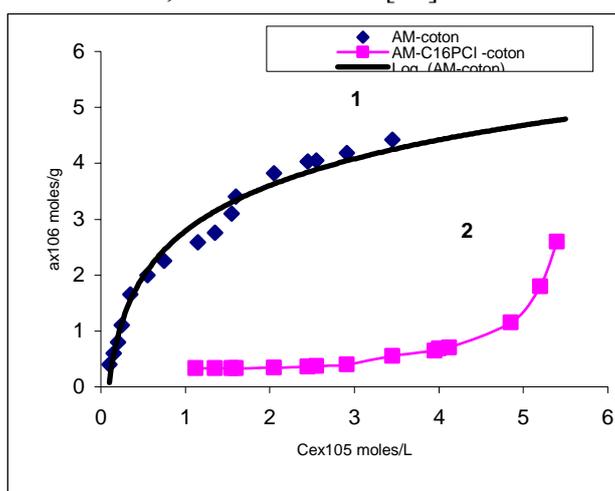


Figure 6. Les isothermes d'adsorption

1. solutions aqueuses de bleu de méthylène sur le coton; 2. solution mixte chlorure d'alkylpyridinium (C₁₆P_yCl) - bleu de méthylène (AM) sur coton, à 20 °C

Pour a démontré le type d'interaction et mode d'orientation de surfactants cationiques, type chlorure d'alkylpyridinium, par la solution aqueuse sur coton, ont été utilisées les modèles classiques par littérature, développées pour l'adsorption des surfactants ioniques sur les surfaces solides.

Le modèle *Langmuir* est un modèle qui explique les interactions électrostatiques parmi molécules de surfactant cationique et la surface de coton qui est chargée avec les charges négatives (tableau 1).

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\max}} \quad (2)$$

où: Γ – coefficient d'adsorption correspondant de concentration d'équilibre "c" ;

Γ_m – coefficient maximale d'adsorption;

K – constante qui caractérise l'interaction parmi les molécules adsorbées et surface solide.

Tableau 1. Paramètres calculés avec l'équation Langmuir

Système étudié	$a_{\max} \cdot 10^5$ [mol/g]	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$ [mol/m ²]	$k \cdot 10^5$	nm ² / molécule	ln K	$F_{\text{ads}} =$ - RT.lnK [kJ/mol]	R ²
C ₁₆ P _v Cl	3,35	1,056	2,58	1,57	-10,56	-26,45	0,998
AM	0,684	0,215	1,580	0,775	-11,05	-27,71	0,923
AM-C ₁₆ P _v Cl	0,203	0,640	4,63	2,59	-9,97	-24,99	0,995

Le modèle *Fowler-Guggenheim* est un modèle qui explique les interactions latérales parmi les molécules adsorbées sur la surface solide. Avec l'équation Fowler-Guggenheim s'a calculée les valeurs des énergies d'adsorption ΔG_{ads} et d'interaction ΔG_{int} (Tableau 2).

Tableau 2. Les valeurs des énergies d'adsorption et d'interaction parmi les molécules adsorbées à interface coton/eau à 25 °C (Modèle Fowler-Guggenheim).

Surfactant	ln K	K · 10 ³	α	ω	ΔG_{ads} kJ/mol	ΔG_{int} kJ/mol	R ²
C ₁₆ P _v Cl	-5,20	5,5	-2,01	-2,31	-12,99	-5,81	0,984
AM- C ₁₆ P _v Cl	-8,33	0,23	-1,32	-1,52	-20,9	-3,80	0,987

CONCLUSIONS

Ont été obtenues les dates originales concernant la capacité et le mécanisme d'adsorption à interface coton/eau d'unes systèmes mixtes surfactant-colorant avec l'implication bioactifs.

Les isothermes d'adsorption sur coton, pour les systèmes mixtes alkylpolyglucosides – bleu de méthylène (C_{8/14}APG- AM), colorant vital avec le propriétés bactériostatiques et désinfectantes, font part par la classe L, conforme le classification générale des isothermes. La quantité adsorbée croît avec la concentration de bleu de méthylène par solution, jusqu'à le contact de point de saturation, l'adsorption étant associée avec la formation d'une monocouche d'interface coton/eau.

À une certaine concentration de colorant dans solution, le procès de solubilisation de colorant dans les micelles de surfactant est très favorable énergétiquement que l'interaction de bleu de méthylène – coton et aussi le colorant se desorbe.

Ont été déterminées les isothermes d'adsorption des solutions aqueuses mixtes chlorure d'alkylpyridinium - bleu de méthylène (C₁₆PyCl-AM) qui ont été indiquées une adsorption compétitive parmi surfactant et colorant. Le surfactant cationique empêche l'adsorption de bleu de méthylène à interface coton/eau, le colorant étant solubilisé dans les micelles de surfactant.

Les études ont indiquées que si le surfactant est cationique, le colorant solubilisé dans les micelles de surfactant est très facile adsorbé sur fibre, la profondeur de coloration étant proportionnelle avec la capacité de change cationique ou avec la croissance d'adsorption des ions couples.

Une partie des informations obtenues par ces études explique pourquoi certaines domaines des concentrations, dans les systèmes mixtes, sont obligatoires de respect, soit que se désire la fixation des colorants sur les surfaces solides, soit l'éloignement des taches par lavage avec les surfactants. Les études ont présentées les données qui démontrent l'existence des phénomènes synergétiques ou antagonistes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Bilke–Krause, C. GmbH, K.: *Wissenschaft laborgerate- Application lab.*, **2003**, **1**, 22453.
2. Simu, G.S., Funar-Timofei, S. Hora: *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **2004**, **416**, 97[353]; 104 [360].
3. Ceyhan, O., Demet, B.: *Turk. J. Chem.*, **2001**, **25**, 193-200.
4. Kissa, E.: *Detergency : Theory and Technology*, W. G. Cutler and E. Kissa, eds., Marcel Dekker, New York, **1987**, 1-331.
5. Somasundaran, P., Fuerstenau, D.W. : *J. Phy. Chem.*, **1966**, **70**, 90.
6. Wang, W., Kwak, J.C.T: *Colloids Surf. A*, **1999**, **156**, 95.
7. Huang Z., Yan, Z., Gu T.: *Colloids Surf.*, **1989**, **36**, 353.
8. Koopal L.K., Lee, E.M., Böhmer, M.R.: *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, **170**, 85.
9. Lee S.Y., Kim, S.J: *Geosciences Journal*, **2003**, **7**, 3, 203-208.
10. Atkin, R., Craig, V.S.J., Biggs, S.: *Langmuir*, **2001**, **17**, 6155-6163.
11. Moater E.I., Olteanu, M.: *Buletinul Universității Petrol-Gaze Ploiesti*, vol. **LVII**, **2005**, **2**, 170-175 ISSN1221-9371.
12. Moater E.I., Olteanu, M., Rădulescu, C., Ioniță, I.: *Revista de Chimie*, **2005**, **56**(11), 1160-1163
13. Giles, G.H., Smith, D., Huitson, A.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **1974**, **47**(3), 755-759.
14. Moater E.I., Olteanu, M., Rădulescu, C., Ioniță, I.: *Revista de Chimie*, **2006**, **57**(2), 143-147.