

Interaction entre les colorants et les surfactifs. II*

Par Tamotsu KONDO, Kenjiro MEGURO et Hidero NITO

(Reçu le 11 février 1959)

Dans le rapport précédent¹⁾, les phénomènes de flocculation et de déflocculation de la rhodamine et de l'éosine en présence de surfactifs ont été systématiquement étudiés, et les mécanismes de ces phénomènes ont été proposés.

Nous allons essayer, dans le présent travail, d'élucider l'influence de la structure chimique de divers colorants sur les phénomènes de flocculation et de déflocculation.

Expériences

Matériels. — Les colorants que nous avons utilisés sont classifiés dans le Tableau I.

TABLEAU I. COLORANTS UTILISÉS

Classification	Valence	Nom
Colorants acides	-1	Orange de méthyle
	-1	Orange II
	-1	Na de sulfonate de <i>p</i> -hydroxyazobenzène
	-2	Orange G
	-2	Ponceau R
	-2	Tartrazine
Colorants basiques	+1	Jaune d'acridine
	+1	Bleu de méthylène
	+1	Violet de méthyle
	+1	Vert de méthyle
Colorants directs	-2	Benzopurpurine 4B
	-2	Rouge de congo
	-2	Chrysophénine G

Les surfactifs employés sont le bromure de dodécylo-pyridonium et le sodium de dodécylo-sulfate

(que nous appellerons B.D.P. et S.D.S.). Leurs préparation et purification ont été déjà décrites dans un autre article²⁾.

Méthodes expérimentales. — Les méthodes adaptées pour observer les phénomènes de flocculation et de déflocculation des colorants sont les mêmes que nous avons écrites précédemment¹⁾.

Résultats

Flocculation et déflocculation des colorants par le B.D.P. — L'addition d'un peu de B.D.P. aux solutions de colorants acides a généralement causé la flocculation des colorants. Dans le cas de la tartrazine, cependant, on n'a pas observé la flocculation, mais on a trouvé seulement l'apparition de la turbidité.

Les flokulés colorés ainsi formés étaient solubles dans le chloroforme qui ne dissout pas les colorants acides employés dans ce travail. On a pu extraire un corps coloré dans le chloroforme du mélange de tartrazine et de B.D.P. en solution. On doit alors penser que les flokulés et le corps coloré sont des complexes formés entre les colorants et le B.D.P.

On a vu que les flokulés ont été remis en solution en présence d'une quantité supérieure de B.D.P. Les concentrations de B.D.P. auxquelles les flokulés commencent à déflocculer étaient indépendantes de la C.C.M. (concentration critique micellaire) de cet agent cationique.

La valeur de flocculation et celle de déflocculation du B.D.P. étaient définies comme le minimum des concentrations nécessaires de cet agent pour flocculer le colorant, et pour déflocculer complètement le flokulé¹⁾, respectivement. Celle-là

* Une partie de ce rapport a été présentée à la réunion de chimie colloïdale de la société chimique du Japon qui s'est tenue à Kanazawa, au mois d'octobre 1957.

1) T. Kondo et K. Meguro, Ce Bulletin, 32, 267 (1959).

2) O. Yoda, K. Meguro, T. Kondo et T. Ino, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 75, 1272 (1954).

était presque indépendante de la structure chimique du colorant et celle-ci ne l'était pas. La différence de ces deux valeurs, que nous appellerons désormais la largeur de la zone de flocculation, s'est accrue lorsqu'on a augmenté la concentration de colorant en solution. La Fig. 1 représente la relation entre la largeur de la zone de flocculation et la concentration de colorant.

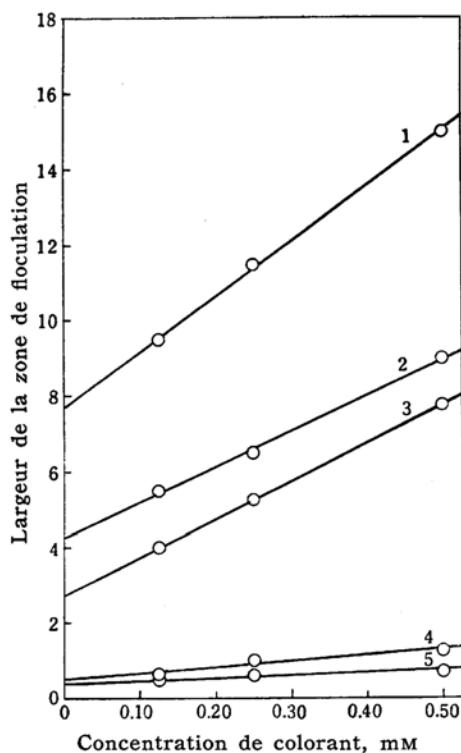


Fig. 1. Relation entre la largeur de la zone de flocculation et la concentration de colorant. (1).

TABLEAU II. VALEURS DU N_d DU B.D.P.

Colorant	N_d
Orange de méthyle	14.8
Orange II	9.6
Na de sulfonate de <i>p</i> -hydroxyazobenzène	1.6
Orange G	10.2
Ponceau R	0.5

Le talus des lignes droites est caractéristique de chaque colorant et donne le nombre minimum des ions de surfactif qui est nécessaire pour disperser une molécule de complexe. Ce nombre a été nommé le nombre de déflocculation, N_d , du surfactif¹⁾. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau II.

Flocculation et déflocculation des colorants

basiques par le S.D.S.—La flocculation du jaune d'acridine et du bleu de méthylène s'est effectuée par le S.D.S., tandis que celle du violet de méthyle et du vert de méthyle n'a jamais lieu par cet agent.

La formation d'un complexe coloré a été vérifiée par l'essai d'extraction dans le chloroforme ou l'acetate d'éthyle pour chaque cas de ces colorants. On a observé la déflocculation du floqué en présence d'une quantité supérieure de S.D.S. La Fig. 2 fournit le diagramme qui indique la relation de la largeur de la zone de flocculation avec la concentration de colorant.

On obtient la valeur du N_d du S.D.S. qui est de 9.8 et 8.1 pour le jaune d'acridine et le bleu de méthylène, respectivement, en utilisant le talus des lignes droites dans la Fig. 2.

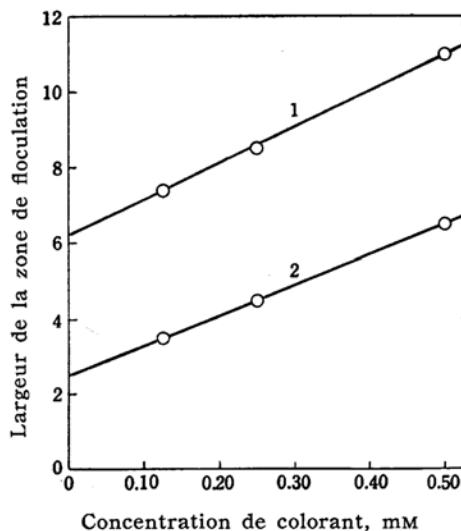


Fig. 2. Relation entre la largeur de la zone de flocculation et la concentration de colorant. (2).

Flocculation et déflocculation des colorants directs.—Tous les colorants directs utilisés ont été floqués par un peu de B.D.P. Les concentrations de B.D.P. qui sont nécessaires pour la flocculation des colorants étaient presque égales. Malgré l'addition d'une grande quantité de B.D.P., la déflocculation de la benzopurpurine 4B n'a jamais été observée. Dans le cas du rouge de congo, le floqué a dispersé d'abord et ensuite refloqué, lorsque la concentration en agent cationique croît graduellement. On a trouvé pour la chrysophénine G que la zone de flocculation et celle de déflocculation ont paru deux fois alternativement quand on a graduellement

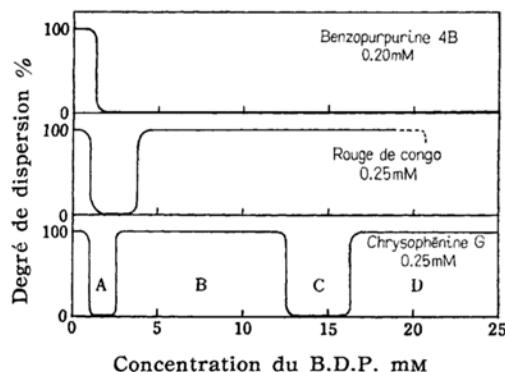


Fig. 3. Schéma de flocculation des colorants directs.

- A, Première zone de flocculation;
 B, Première zone de déflocculation;
 C, Deuxième zone de flocculation;
 D, Deuxième zone de déflocculation.

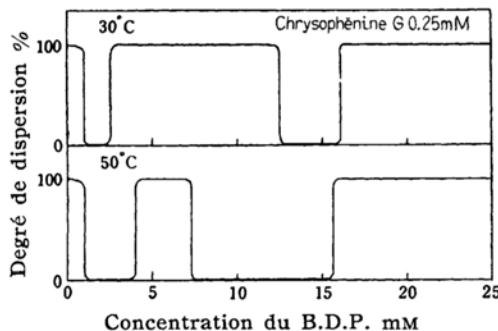


Fig. 4. Influence de la température sur la flocculation de la chrysophénine G.

augmenté la de quantité B.D.P. en solution. Lorsqu'on a centrifugé les solutions de la première zone de déflocculation, on a constaté qu'il y a eu la précipitation d'un corps coloré. La Fig. 3 donne le schéma de flocculation de ces colorants directs.

L'élevation de la température a été accompagnée par la contraction de la première zone de déflocculation de la chrysophénine G. Cela est indiqué dans la Fig. 4.

Considérations

Nous avons conclu précédemment¹⁾ que la déflocculation d'un complexe est due à la combinaison d'un certain nombre des ions de surfactif avec ce complexe et que le N_d n'y est pas nécessairement égal. A ce point de vue, nous allons examiner les résultats expérimentaux de la déflocculation, car la flocculation ne dépend pas rigoureusement de la structure chimique des colorants.

L'influence de la structure chimique du colorant sur le N_d .—Comparons d'abord

les valeurs du N_d des colorants acides monovalents l'une à l'autre. Ces valeurs sont de 14.8, 9.6 et 1.6 pour l'orange de méthyle, l'orange II et le sodium de sulfonate de *p*-hydroxyazobenzène respectivement. Ces trois colorants ne diffèrent dans leur structure chimique que par le groupe nonionique lié au radical azoïque, comme le montre la Fig. 5.

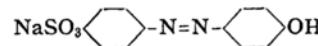
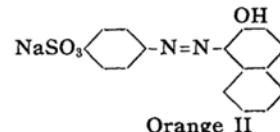
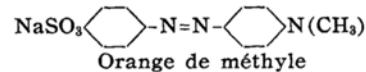
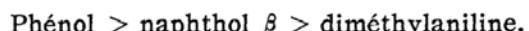


Fig. 5. Structures chimiques des colorants acides.

On doit, par suite, attribuer la différence de la valeur du N_d à celle de la structure du groupe nonionique du colorant.

Les affinités du phénol, du naphthol β et de la diméthylaniline pour l'eau diminuent dans l'ordre suivant:



On pourra conclure, en conséquence, que la valeur du N_d dépend profondément de l'affinité du groupe nonionique du colorant pour l'eau. C'est-à-dire, plus grande est l'affinité du groupe nonionique pour l'eau, plus petite est la valeur du N_d . L'ordre des valeurs du N_d pour ces colorants acides est en accord avec celui de leurs solubilités dans l'eau. En ce qui concerne des colorants acides bivalents, on peut aussi constater qu'un petit N_d de colorant amène une grande solubilité dans l'eau. La valeur du N_d du ponceau R, par exemple, est moins grande que celle de l'orange G qui est moins soluble que celui-là.

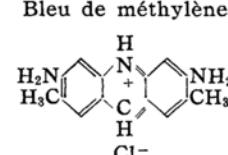
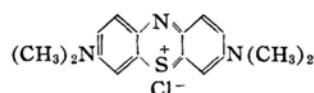


Fig. 6. Structures chimiques des colorants basiques (1).

Le jaune d'acridine et le bleu de méthylène ont les structures chimiques semblables l'une à l'autre comme le montre la Fig. 6. Le fait que les valeurs du N_d pour ces deux colorants sont presque égales sera du à la similarité des structures chimiques de ces colorants.

Floculation et défloculation des colorants de triphénylméthane.—On a déjà décrit que le violet de méthyle et le vert de méthyle, colorants de triphénylméthane, ne sont pas floclés par le S.D.S. La comparaison des résultats expérimentaux concernant le vert de malachite, qui est floqué et déflocqué par le S.D.S.³⁾, à ceux du violet de méthyle et du vert de méthyle nous amène à examiner de l'influence de la structure chimique de ces colorants sur leur comportement dans les solutions du S.D.S. La Fig. 7 fournit les structures chimiques de ces trois colorants.

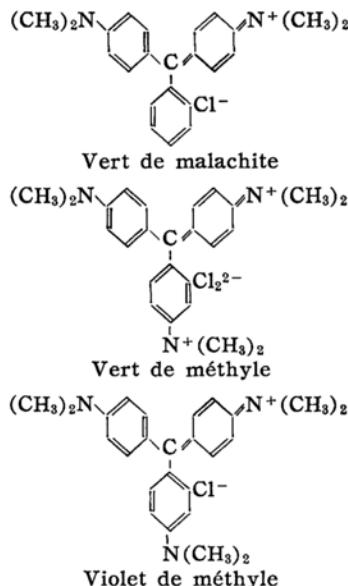


Fig. 7. Structures chimiques des colorants basiques (2).

Notons, par exemple, la différence de la structure entre le vert de malachite et le violet de méthyle. Comme le montre cette figure, le vert de malachite et le violet de méthyle ont, respectivement, deux et trois groupes diméthylaminés entre lesquels une charge électrique positive est mise en résonance. Ce fait empêche la localisation d'une charge électrique et amènera, par conséquence, la diminution du pouvoir de la combinaison du colorant avec un ion de sulfate de dodécylique. En outre, plus les structures mises en réson-

ance sont nombreuses, plus le degré de localisation d'une charge sera faible. Alors, le complexe se forme suffisamment en solution pour que l'on puisse observer sa flocculation dans le cas du vert de malachite et ne l'est pas dans le cas du violet de méthyle.

Lorsque la quantité de S.D.S. augmente davantage en solution, la combinaison de l'ion de sulfate de dodécylique au complexe a lieu et ce complexe commence à se disperser.

Floculation et défloculation des colorants directs.—Il est bien connu que les molécules de colorant direct se forment l'agrégat dans l'eau, donc l'interaction entre le colorant et le surfactif doit être, dans ce cas, celle entre l'agrégat des molécules de colorant, que nous appellerons la micelle de colorant, et les ions de surfactif.

Cette considération nous amène à conclure que le mécanisme de la flocculation du colorant direct sera le même que celui qui a été proposé par les présents auteurs pour la flocculation des particules colloïdales par le surfactif⁴⁾. C'est-à-dire, la surface du micelle de colorant perd l'affinité pour l'eau, et il en résulte la flocculation.

La tendance vers l'agrégation dépend de la structure chimique du colorant. Pour des colorants directs employés dans ce travail, cette tendance augmente dans l'ordre suivant⁵⁾:

Chrysophénine G < rouge de congo
< benzopurpurine 4B.

On pourra expliquer plausiblement les résultats expérimentaux obtenus pour la défloculation, si l'on présume qu'un micelle de colorant est partagé en certains submicelles ou en molécules individuelles par l'addition d'une grande quantité de surfactif et que le micelle de la benzopurpurine est partageable le moins facilement. En d'autres termes, on présume que la défloculation du colorant direct succède au partage du micelle de colorant par le surfactif.

La dispersion du submicelle, correspondant à celle dans la première zone de défloculation, sera due à l'adsorption des ions de surfactif, orientant leur groupe ionique vers l'eau, sur la surface hydrophobe du submicelle floqué.

Lorsque la concentration de surfactif

4) K. Meguro et T. Kondo, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 76, 642 (1955).

5) T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Oxford Univ. Press, London (1954).

croît de plus en plus, le submicelle commence à se diviser. Les charges électriques qui ont été cachées apparaîtront alors et les ions de surfactif se déposeront sur ces charges. La deuxième zone de flocculation paraît ici.

L'élévation de la température accélère le partage du micelle du colorant⁵⁾. Ce fait causera la contraction de la première zone

de déflocculation, qui a été observée dans le cas de la chrysophénine G.

Le mécanisme de la déflocculation dans la deuxième zone sera le même que celui suggéré pour les colorants acides ou basiques.

*Laboratoire de Chimie de Nezu
Université de Musashi
Nerima-ku, Tokyo*
