

# Étude de la modélisation de l'adsorption de l'acide polyacrylique sur le dioxyde de titane par ses oligomères

S. Aouadj <sup>a,\*</sup>, H. Balard <sup>b</sup>, L. Dupont <sup>c</sup>, A. Foissy <sup>c</sup>, T. Aouak <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire, Faculté des Sciences, Université de Blida, B.P. 270, Blida 09000, Algérie*

<sup>b</sup> *Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI), 5, rue Jean Starcky, B.P. 2478, F-68057 Mulhouse Cedex, France*

<sup>c</sup> *Laboratoire des Matériaux et Interfaces, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté, 16, route de GRAY, 25030 Besançon Cedex, France*

Reçu le 26 février 2001; accepté le 3 octobre 2001

## Résumé

L'adsorption des oligomères de l'acide polyacrylique sur le dioxyde de titane (anatase) a été effectuée dans une solution saline et à pH 4. Nous avons étudié l'influence du degré de polymérisation et de la force ionique sur l'adsorption. Les résultats ont montré que les isothermes présentent une marche qui est plus marquée à une faible force ionique. Alors que les isothermes de l'acide polyacrylique sont de type de Langmuir. Nous avons également étudié l'influence des groupes terminaux des chaînes hydrocarbonées sur l'adsorption. Ainsi les groupes méthyles augmentent l'hydrophobie de la chaîne carbonée ce qui explique la faible adsorption des oligomères. La désorption des ions chlorures et la consommation des protons correspondent à un taux de recouvrement plus élevé de la surface par les unités monomère. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Mots-clé:** Adsorption; Dioxyde de Titane; Echange ionique; Force ionique; Ionisation; Oligomères acryliques

## Abstract

The adsorption of oligomers of polyacrylic acid on dioxide of titane (anatase) was conducted in saline solution and pH 4. We have studied the influence of polymerisation degree and ionic strength on the adsorption. The results have shown that the isotherm presents a progress (march) which is more marked at a weak ionic strength. Although the isotherms of polyacrylic acid are Langmuir types. We also have studied the influence of terminal groups of hydrocarbon chains on the adsorption. Thus, the methyl groups increase the hydrophobicity of the carbon chain which explains the weak adsorption of oligomers. The adsorption of chloride ions and the consumption of protons correspond to a higher rate of overlapping of surface by the monomer unities. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Adsorption; Acrylic oligomers; Ionisation; Ionic strength; Ionic exchange; Titanium dioxide

## 1. Introduction

L'utilisation des polymères pour la récupération de l'huile résiduelle dans les gisements pétroliers présente deux inconvénients majeurs:

- Le premier est leur adsorption sur la roche réservoir et celle-ci est l'origine d'une consommation importante qui obère la rentabilité économique du procédé.
- Le deuxième est lié aux réactions de dégradation [1] par voie chimique ou thermique, qu'en abaissant la masse moléculaire diminue ses propriétés épaississantes et donc son efficacité.

\* Corresponding author. Fax: +213-21-24-21-35.

E-mail address: saouadj@yahoo.fr (S. Aouadj).

La compréhension et par voie de conséquence la minimisation de ces deux phénomènes, ne peuvent qu'augmenter la rentabilité économique au procédé de récupération assistée du pétrole piégé dans la roche-mère.

Du point de vue de l'adsorption, la compréhension des processus thermodynamiques intéressants entre la surface de la roche et les unités monomère au contact est fondamental.

Leur nombre est relativement faible eu égard à la totalité des unités de toute une macromolécule rend difficile l'interprétation des résultats découlant de l'étude de l'adsorption d'un acide polyacrylique pour lequel coexistent des traînes (unités monomère) au contact, de boules et des queues (unités monomère dans le rouleau environnant). De plus la conformation de la chaîne joue un rôle important, ainsi que les interactions électrostatiques à longue distance.

Au contraire, pour les oligomères, il ne se forme que des traînes, et le contrôle de la conformation de la chaîne est possible, ainsi que celui de la nature des extrémités de la chaîne.

Pour résoudre ce problème, le recours à la modélisation par des molécules que sont les oligomères [2,3] répondant à la formule chimique générale ci-dessous, devrait permettre de mieux comprendre le phénomène:



où M est l'unité monomère et  $R_1$ ,  $R_2$  sont les extrémités de la chaîne qui ne sont pas nécessairement identiques.

Ceux sont des produits que l'on peut considérer comme homologues de la chaîne macromoléculaire. Nous étudierons l'adsorption des oligomères sur le dioxyde de titane. Cette étude se fera en présence de chlorure de sodium pour se rapprocher des conditions de la récupération sur le champ pétrolier.

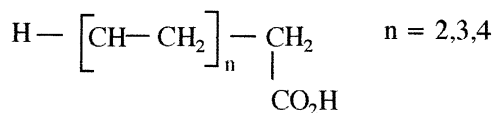
Nous étudierons l'influence de la longueur de la chaîne carbonée et la force ionique sur l'adsorption à pH 4. Nous verrons également l'influence des extrémités de la chaîne hydrocarbonée sur l'adsorption.

En premier nous exposerons la synthèse des oligomères retenus comme modèle, puis nous décrirons le solide utilisé le dioxyde de titane ainsi que les protocoles d'analyses utilisées pour l'étude de la coadsorption des oligomères et des ions. Enfin, nous discuterons les résultats obtenus et nous proposerons un modèle.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Synthèse des oligomères

Les oligomères préparés répondent à la formule générale ci-après:



Par la suite pour plus de commodité, nous désignerons les oligomères à l'aide de la nomenclature suivante: un nombre qui donne son degré de polymérisation (DP) et deux lettres qui indiquent la nature des extrémités de la chaîne. Un "H" pour un hydrogène, un "M" pour un groupe méthyle, exemple "2HH".

La synthèse des oligomères a été décrite par un certain nombre d'auteurs [4–6], elle s'effectue en deux étapes principales, une synthèse malonique suivie d'une réaction d'hydrolyse et de décarboxylation.

Les deux principales étapes de cette synthèse sont décrites ci-après:

#### 2.1.1. Synthèse malonique

Par mono ou dicondensation de Michaël [7] d'un ester insaturé (monomère ou dimère) sur le malonate de méthyle qui mène à l'obtention des esters précurseurs des oligomères. Les esters précurseurs bruts sont purifiés par distillation moléculaire sous vide poussé.

#### 2.1.2. Hydrolyse et décarboxylation

De l'ester précurseur qui permet d'accéder aux oligomères acryliques acides recherchés. Les oligomères sont purifiés par recristallisation dans des solvants appropriés, caractérisés par FTIR, RMN du proton et GPC de leurs esters méthyliques.

### 2.2. Adsorbant

Dans cette étude, nous avons choisi le dioxyde de titane comme support d'adsorption. C'est un matériau modèle, vu sa bonne pureté et son insolubilité dans l'eau. Le dioxyde de titane utilisé, est un produit commercial DEGUSSA P 25 (anatase 95%), avec une surface spécifique de 52 m<sup>2</sup>/g.

Les autres produits chimiques ont été utilisés sans purification au préalable.

Pour notre étude, nous avons utilisé l'eau déionisée ayant une résistivité supérieure à 10<sup>7</sup> Ω cm.

### 2.3. Mesure de l'adsorption

La préparation des échantillons s'effectue en mélangeant une suspension de TiO<sub>2</sub> à une solution d'oligomère, chacune préparée séparément à pH désiré.

Le pH des mélanges est rajusté en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou la soude selon la valeur du pH affichée.

Après sédimentation, on récupère la solution surnageante, et l'on mesure le carbone résiduel. La quantité d'oligomère résiduelle est déterminée par analyse du

carbone organique dans la solution avec un appareil DORMANN DC-8 (Techmation).

Les mesures d'adsorption ont été effectuées à la température ambiante.

L'excès de surface  $\Gamma$  est calculé à partir de la relation suivante:

$$\Gamma = \frac{V(C_i - C_{eq})}{A \cdot m \cdot M}$$

où,

$\Gamma$ : excès de surface ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ),

$V$ : volume de la solution (en litre),

$C_i$ : concentration de l'oligomère initial dans le mélange (g/l),

$C_{eq}$ : concentration de l'oligomère à l'équilibre déterminée à partir de la droite d'étalonnage (g/l),

$A$ : l'aire spécifique de  $\text{TiO}_2$  ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ),

$m$ : masse de  $\text{TiO}_2$  (1 g),

$M$ : masse molaire de l'oligomère (g/ $\mu\text{mol}$ ).

Pour une exploitation plus "moléculaire" des résultats expérimentaux, nous avons aussi calculé le taux de recouvrement  $n_{UM}$  de la surface par les unités monomères (UM), exprimé en  $\text{UM}/\text{nm}^2$  est donné par:

$$n_{UM} = 0,6\Gamma \cdot DP \quad (DP = \text{degré de polymérisation}).$$

#### 2.4. Dosage des ions chlorures

La détermination des déplacement d'ions est réalisée selon un protocole expérimental proche de celui décrit pour l'adsorption des oligomères. La quantité des ions chlorures captés ou cédés par la surface est calculée par différence entre la quantité totale introduite dans le système et celle qu'on calcule par titrage de la solution en équilibre.

Nous avons procédé au titrage des ions chlorures par chromatographie ionique. Les analyses sont effectuées avec un appareil WATERS.

#### 2.5. Dosage des protons

Lorsqu'on mélange une solution d'oligomère avec une dispersion de dioxyde de titane, chacune est rajustée initialement au même pH et composition saline. Le pH varie de sa valeur initiale  $\text{pH}_i$  à une valeur finale  $\text{pH}_m$ . Le  $\text{pH}_m$  augmente quand le  $\text{pH}_i$  est égal à 4, nous avons donc consommé des protons. Nous avons mesuré la quantité de réactif d'acide chlorhydrique nécessaire pour ramener le mélange de  $\text{pH}_m$  à  $\text{pH}_i$  pour déterminer cette consommation.

### 3. Résultats

#### 3.1. Isothermes d'adsorption

Nous avons étudié l'adsorption des oligomères sur le dioxyde de titane en fonction des paramètres suivants:

- Influence du DP et de la force ionique,
- Influence des groupes terminaux et de la force ionique.

#### 3.2. Influence du DP et de la force ionique

Les figs. 1 et 2 représentent l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre des oligomères de la série HH à deux forces ioniques  $10^{-1}$ ;  $10^{-3}$  M à pH 4.

On remarque toute de suite que les isothermes obtenues présentent toutes une "marche". Alors que pour le polymère (polyacide acrylique); EL-ATTAR [8]; l'isotherme est de type de Langmuir. Nous notons que la pente initiale des courbes (oligomères) augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. Ainsi que les isothermes des oligomères 3 HH; 4HH sont plus distinctes à force ionique plus faible et la marche apparaît à une concentration à l'équilibre plus faible.

#### 3.3. Influence des groupes terminaux et de la force ionique

Il est raisonnable d'imaginer que les groupes terminaux de l'oligomère puissent avoir une influence sur l'adsorption. Les Figs. 3 et 4 représentent l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre

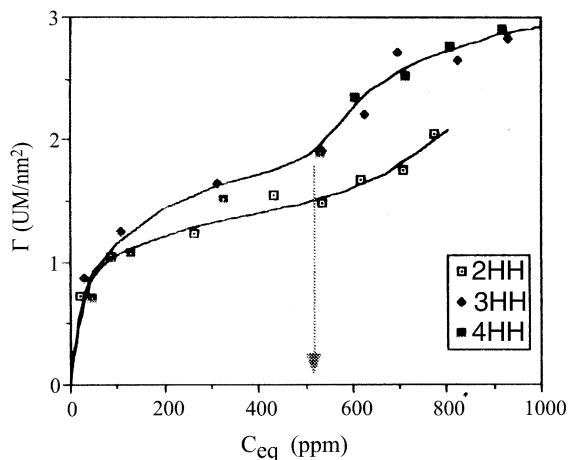


Fig. 1. Isothermes d'adsorption des oligomères 2HH, 3HH, 4HH sur le  $\text{TiO}_2$  à pH = 4 et  $[\text{NaCl}] = 10^{-1}$ .

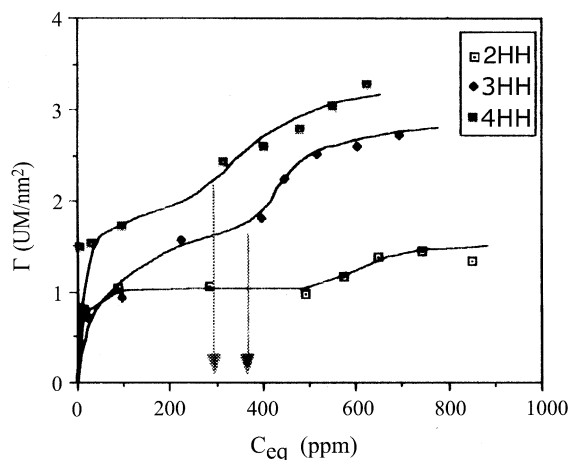


Fig. 2. Isothermes d'adsorption des oligomères 2HH, 3HH, 4HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

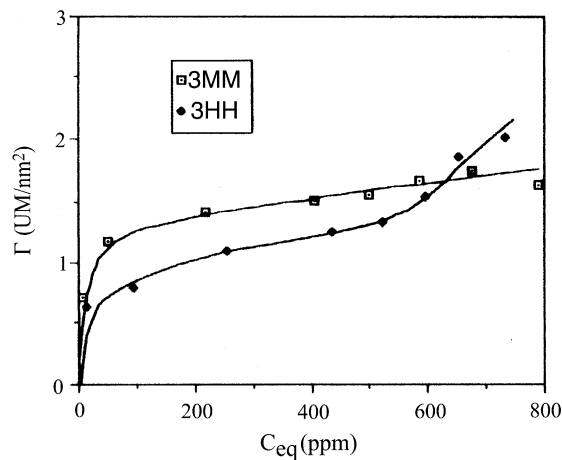


Fig. 4. Isothermes d'adsorption des oligomères 3MM et 3HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-1}$ .

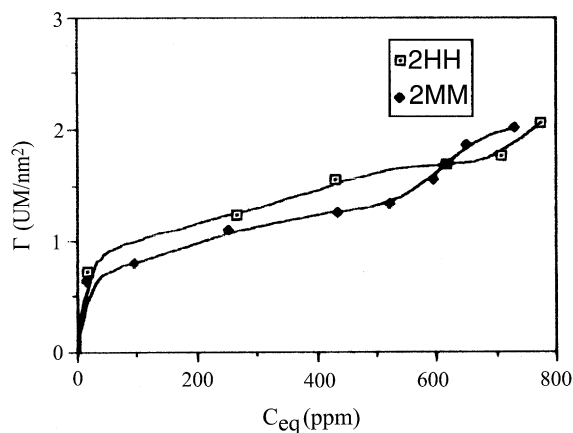


Fig. 3. Isothermes d'adsorption des oligomères 2MM et 2HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-1}$ .

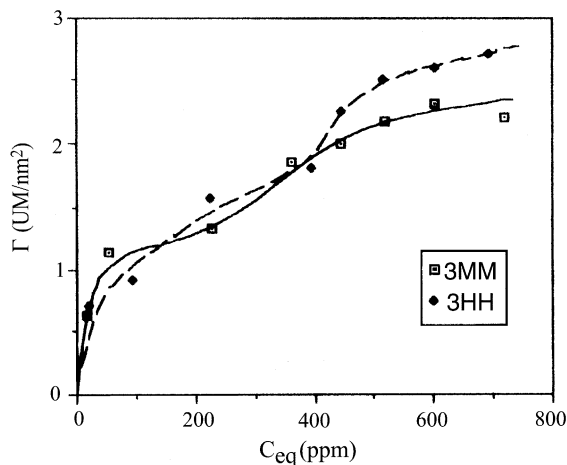


Fig. 5. Isothermes d'adsorption des oligomères 3MM et 3HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

des oligomères 2HH; 2MM; 3HH et 3MM à une force ionique  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  et à  $\text{pH } 4$ .

De ces courbes, nous observons une nette diminution de l'adsorption en passant de l'oligomère sous la forme HH à celle de MM.

Les groupements méthyles augmentent l'hydrophobie de la chaîne carbonée ce qui explique la plus faible adsorption de ces oligomères. Sur les Figs. 4 et 5; nous avons reporté l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre des oligomères 3HH et 3MM à des forces ioniques  $\text{NaCl } 10^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ M}$  à  $\text{pH } 4$ .

La présence de la marche dépend à l'évidence, pas uniquement des extrémités de la chaîne mais surtout de la force ionique. Plus la force ionique est faible plus la marche est marquée. tous ces résultats seront repris et développés dans le paragraphe discussion.

### 3.4. Déplacement des ions chlorures

On sait que l'adsorption d'un polyacide acrylique sur le dioxyde de titane s'accompagne d'une désorption des chlorures comme l'a montré EL-ATTAR [8]. Nous avons représenté sur les Figs. 6 et 7, la couche de déplacement des ions chlorures en fonction de la concentration à l'équilibre des oligomères 3HH et 4HH à une force ionique  $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$  et à  $\text{pH } 4$ .

Il est remarquable de constater que le minimum de coadsorption de  $\text{Cl}^-$  coïncide avec la marche de l'isotherme. Avant la marche, nous avons une coadsorption des  $\text{Cl}^-$ . Après la marche, les molécules d'oligomère qui s'adsorbent chassent les ions chlorures de la surface.

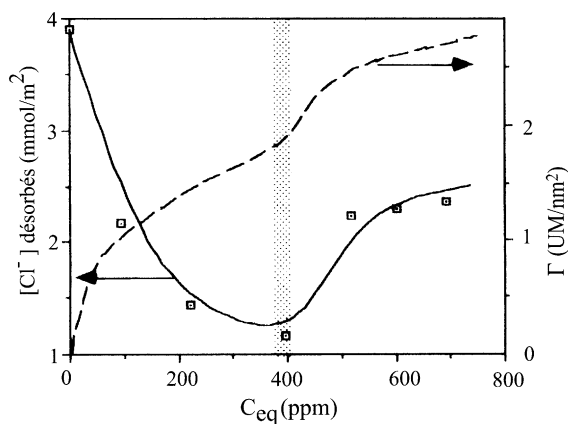


Fig. 6. Déplacement des  $\text{Cl}^-$  en fonction de la concentration à l'équilibre et Isotherme d'adsorption du 3HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

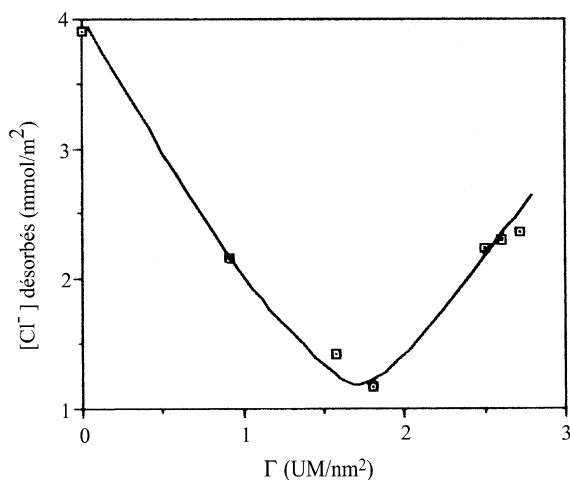


Fig. 8. Déplacement des  $\text{Cl}^-$  en fonction du nombre d'Unités Monomère du 3HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

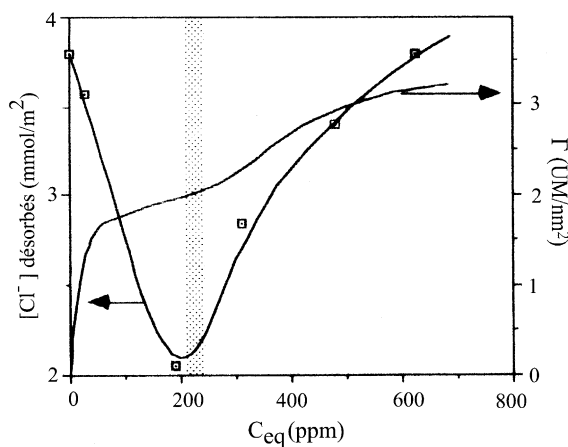


Fig. 7. Déplacement des  $\text{Cl}^-$  en fonction de la concentration à l'équilibre et Isotherme d'adsorption du 4HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

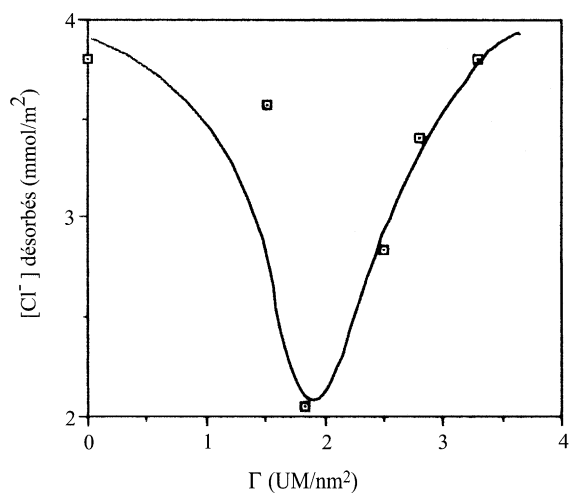


Fig. 9. Déplacement des  $\text{Cl}^-$  en fonction du nombre d'Unités Monomère du 4HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

Sur les figs. 8 et 9, nous avons reporté la désorption des ions  $\text{Cl}^-$  en fonction du taux de recouvrement en unités monomère des oligomères 3HH et 4HH à une force ionique  $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$  et à  $\text{pH } 4$ .

La désorption des ions  $\text{Cl}^-$  correspond effectivement à un taux de recouvrement élevé de la surface par les unités monomère.

### 3.5. Consommation des protons

Cette expérience, nous permettra de déterminer la quantité de protons consommés en rajustant le  $\text{pH}$  du mélange à 4. Sur la Fig. 10, nous avons représenté la quantité des protons consommés en fonction de la

concentration initiale de l'oligomère 3HH à une force ionique  $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$  et à  $\text{pH } 4$ .

Nous constatons que le minimum de consommation des protons coïncide avec la marche de l'isotherme. Avant la marche, la quantité des protons diminue. Après la marche, cette quantité augmente rapidement ceci est liée à la forte concentration de l'oligomère dans la suspension.

La fig. 11 montre l'évolution de la consommation des protons en fonction du taux de recouvrement en unités monomère du 3HH à  $\text{pH } 4$  et à une force ionique  $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ .

La forte consommation des protons correspond à un taux de recouvrement en unités monomère assez élevée.

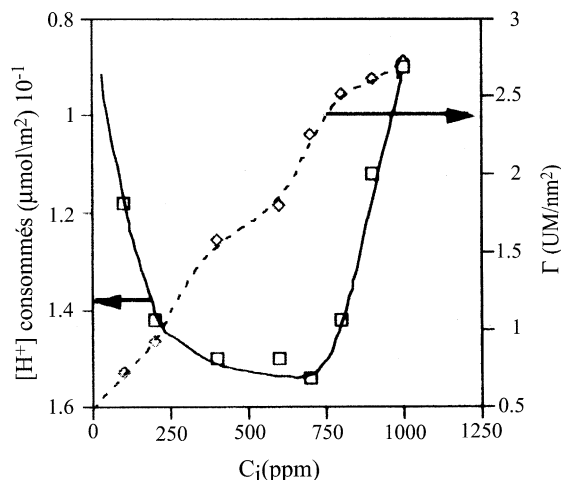


Fig. 10. Consommation des protons en fonction de la concentration initiale et isotherme d'adsorption du 3HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

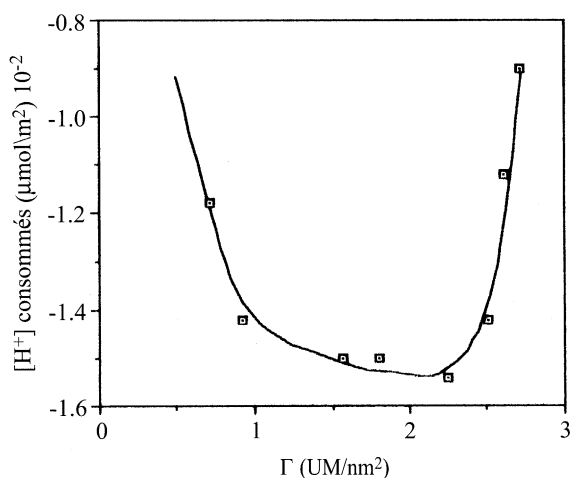


Fig. 11. Consommation des protons en fonction du nombre d'Unités Monomère du 3HH sur  $\text{TiO}_2$  à  $\text{pH} = 4$  et  $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ .

#### 4. Discussion

Afin de mieux appréhender le phénomène d'adsorption, nous avons préféré choisir une représentation différente, à savoir le taux de recouvrement en unités monomère par  $\text{nm}^2$ , en fonction de la concentration à l'équilibre.

Il apparaît un phénomène inattendu et fort intéressant, manifestement les isothermes déterminées pour le trimère et le tétramère (Fig. 1) se recouvrent et présentent une marche à environ 500 ppm. Le premier palier correspond à un taux de recouvrement de  $2 \text{ UM/nm}^2$ , le deuxième à un taux de  $3 \text{ UM/nm}^2$ .

Dans une moindre, ce même phénomène est observable dans le cas du dimère.

L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer ce phénomène et que les molécules adsorbées changent de conformation au-delà d'un taux de recouvrement critique, passant d'une conformation à plat à la configuration debout dans laquelle les chaînes hydrocarbonées sont susceptibles d'interagir fortement (Fig. 12).

Trois arguments soutiennent cette interprétation: Le premier est purement géométrique, il consiste à comparer les aires occupées par une UM adsorbée à plat et son aire projetée lorsqu'on la place perpendiculairement à la surface. Pour ce faire, nous avons eu recours au logiciel Chemdraw 3D pour obtenir les représentations de l'UM acrylique qui sont représentées sur la Fig. 13.

Les aires occupées ont été estimées par mesure du rectangle dans lequel peut s'inscrire cette représentation. Elles sont respectivement de  $28,9 \text{ Å}^2$  pour l'UM à plat et de  $17,9 \text{ Å}^2$  pour l'UM debout.

Il est à remarquer que cette dernière valeur rejoint celle que l'on peut calculer à partir du volume molaire de l'acide acrylique liquide et ce que l'on sait de la section occupée par un acide gras incorporé dans une couche dense de Langmuir–Boglet [9] soit  $21 \text{ Å}^2$  et que le rapport des aires, obtenu pour configurations, est voisine de celle déterminée à partir de ces isothermes à marche, c'est à dire de  $2/3$ .

Toutefois ces aires doivent être sous-estimées puisqu'elles mèneraient à des taux de recouvrement respectivement de 2,8 et  $4,1 \text{ UM/nm}^2$ , contre 2 et

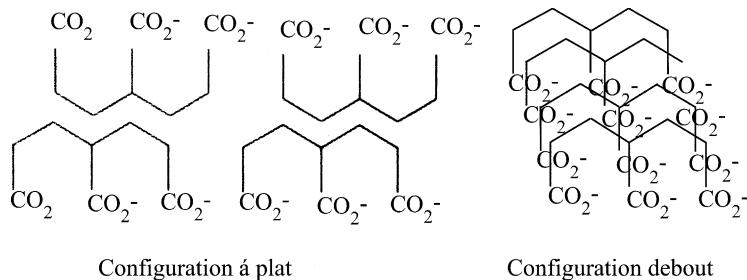


Fig. 12. Configurations possibles d'une unité monomère acrylique à la surface d'un solide.

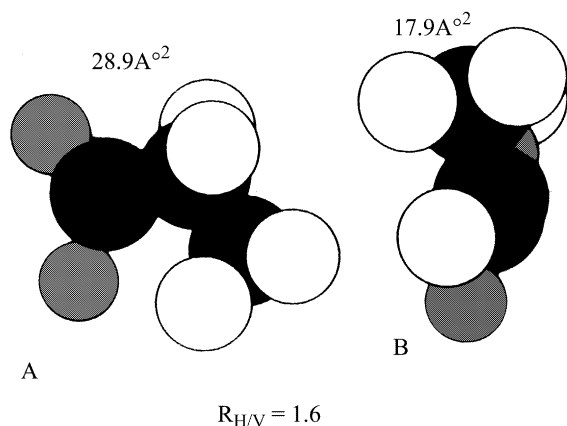


Fig. 13. Projection d'une UM acide acrylique à la surface du solide, selon qu'elle est adsorbée parallèlement A et perpendiculaire B.

3 UM/nm<sup>2</sup> obtenues expérimentalement, mais il est connu que les méthodes choisies mènent toujours à des aires moléculaires trop faibles.

Le deuxième argument est basé sur le fait que dans le cas du dimère, ce changement de configuration paraît moins évident. La longueur plus faible de la chaîne hydrocarbonée ne permettrait pas de construire une couche dense comme dans le cas du trimère et du tétramère.

Enfin un troisième argument soutient cette interprétation. Considérons les isothermes d'adsorption des dimère 2MM et trimère 3MM comparées à celles des trimère et tétramère HH telle qu'elle est donnée par les figs. 3 et 4.

Il apparaît que le phénomène d'isotherme à marche ne se produit plus pour ces oligomères qui mènent à des taux de recouvrement au plateau de l'ordre de 2 UM/nm<sup>2</sup>, soit le taux de recouvrement attendu pour les UM adsorbées à plat et en tout cas bien inférieur à celui de 3 UM/nm<sup>2</sup> mesuré pour les trimère et tétramère de la série HH.

Là encore, l'explication la plus plausible est d'ordre stéréochimique, la présence des groupes méthyles terminaux en créant une gêne stérique empêcherait l'association de chaînes hydrocarbonées entre elles pour mener à la formation d'une couche dense de molécules adsorbées perpendiculairement à la surface du solide.

Nous remarquons sur les Figs. 1 et 2 que les isothermes du 3HH et 4HH se recouvrent à une force ionique de 10<sup>-1</sup> M, alors qu'elles sont bien distinctes à 10<sup>-3</sup> M.

A une faible force ionique, l'interaction entre les charges diminue ce qui favorise la formation d'une couche dense d'oligomère en surface entraînant une

nette augmentation de l'adsorption. Ce phénomène se confirme aussi pour la série MM comme le montre les Figs. 4 et 5.

Sur les figs. 4 et 5, nous notons une cassure sur la courbe des chlorures qui coïncide avec la marche de l'isotherme. Ceci peut s'expliquer qu'à faible concentration en oligomère, on favorise l'interaction entre TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>–Cl<sup>-</sup> diminuant ainsi la quantité de Cl<sup>-</sup> désorbés en solution.

Par contre en augmentant la concentration de l'oligomère, nous favorisons l'interaction entre TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>–COO<sup>-</sup> en surface ce qui explique la nette augmentation de la quantité de Cl<sup>-</sup> désorbée dans le surnageant.

Pour le polymère, la désorption des chlorures suit l'allure de l'isotherme. L'interaction prédominante en surface est de type TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>–PAA<sup>-</sup> qui augmente les Cl<sup>-</sup> en solution.

Pour la consommation des protons, nous observons le même phénomène que pour les chlorures, un minimum sur la courbe (Fig. 10) qui coïncide avec la marche de l'isotherme. L'augmentation de la quantité des protons correspond à un taux de recouvrement élevé de la surface.

## 5. Conclusion

Les résultats obtenus sont originaux et très prometteurs. Ils montrent clairement que le comportement à l'adsorption de ces molécules ne dépend pas uniquement des interactions de nature électrochimique entre la surface et les molécules adsorbées, mais que l'interaction des chaînes hydrocarbonées est susceptible d'intervenir dans le processus d'adsorption et qu'elle doit donc être prise en compte.

Le comportement différent observé entre les oligomères des séries HH et MM prouve que les effets stériques jouent dans cette association inter-moléculaire un rôle essentiel.

## Références

- [1] Catherin G, Marchal J. *Revue de l'IFP* 1976;34(5):719.
- [2] Salvin R, Balard H, Meybeck J. *CR Acad Sci Paris C* 1976;283:569.
- [3] Balard H, Meybeck J. *Bull Soc Chim* 1977;(11):1147.
- [4] Feit BA. *Eur Polym J* 1967;3:523.
- [5] Feit BA. *Eur Polym J* 1972;8:321.
- [6] Baiser MM, Anderson JD. *J Org Chem* 1965;30:1357.
- [7] Salvin R. Thèse de Doctorat d'état, UHA Mulhouse, 1976.
- [8] Elattar Sofi Y. Thèse de Doctorat d'état, UFR Besançon, 1993.
- [9] Chopin, Thèse de Doctorat d'état, UHA Mulhouse, 1986.