

# ETUDE PAR LA METHODE ELECTROCHIMIQUE DU TRANSFERT DE MASSE AU VOISINAGE D'UN DISQUE TOURNANT DANS UNE SOLUTION DE TENSIOACTIF

M.S. BOUTOUDJ<sup>1</sup>, A. OUIBRAHIM<sup>1</sup>, C. DESLOUIS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire d'Energétique, Mécanique et Matériaux - LEMM, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie*

<sup>2</sup> *Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques - LISE, UPR 15 du CNRS, Université P. et M. Curie, France.*

## Résumé

Il a été récemment montré que les solutions de surfactants réductrices de frottement hydrodynamique présentent dans un écoulement laminaire élongationnel engendré par un disque tournant une transition de premier ordre semblable à celle observée dans des solutions de polymères.

Le présent travail montre cette transition dans le cas d'un contre ion différent, à plusieurs concentrations de manière à faire varier le rapport contre ion / surfactant. L'aspect qualitatif de la réduction de frottement en écoulement turbulent est montré à l'aide d'une microélectrode excentrée insérée dans un disque de grandes dimensions.

Les solutions de surfactant étudiées sont constituées de l'hexadecyltriméthylammonium de nom commercial Arquad 16-29 auquel on associe un contre ion qui est le salicylate de sodium (Nasal). La technique de mesure utilisée est la méthode polarographique.

**Mots clefs:** Electrochimie, Elongationnel, Réduction de frottement, Tensioactif, Viscoélasticité

## 1. Introduction

En écoulement turbulent les solutions de polymères et de surfactants possèdent la propriété de réduire significativement la traînée de frottement [1 et 2] comparativement à la solution newtonienne de référence ; avec un taux de réduction de frottement plus important pour les surfactants [3].

Un des principaux intérêts pratiques de la réduction de frottement est aussi l'inhibition de la corrosion localisée [4 et 5] qui résulte de la diminution de l'échange de quantité de mouvement de l'écoulement turbulent au voisinage de la paroi. L'ajout de tensioactifs ou de polymères est particulièrement intéressant dans le cas des écoulements dans les conduites pour à la fois atténuer la corrosion érosion et réduire les pertes de charge régulières.

Les solutions de polymères sont fortement affectées et de manière irréversible par la dégradation mécanique qui réduit considérablement leur efficacité et leur durée de vie. Par contre, pour les solutions de surfactant, cette dégradation est réversible ; les molécules amphiphiles s'associent en micelles qui peuvent se casser sous l'effet de contraintes de cisaillement ou élongationnelles puis se régénérer indéfiniment à la disparition de ces contraintes [6]. La propriété de cassure-recombinaison permet de qualifier les tensioactifs de « polymères vivants » et leur confèrent des possibilités d'applications pratiques.

En écoulement laminaire, on sait par ailleurs que les solutions de polymères manifestent, relativement à un fluide newtonien, des anomalies de comportement résultant des propriétés viscoélastiques [7 et 8].

Il a été récemment montré que les solutions de surfactants réductrices de frottement hydrodynamique présentent également dans un écoulement laminaire élongationnel engendré par un disque tournant une transition de premier ordre semblable à celle observée dans des solutions de polymères [9]. Le présent travail montre cette transition dans le cas d'un contre ion différent, à plusieurs concentrations de manière à faire varier le rapport contre ion / surfactant. L'aspect qualitatif de la réduction de frottement en

écoulement turbulent est montré à l'aide d'une microélectrode excentrée insérée dans un disque de grandes dimensions.

## 2. Conditions expérimentales

Les solutions de surfactant étudiées sont constituées de l'hexadecyltriméthylammonium de nom commercial Arquad 16-29 auquel on associe un contre ion qui est le salicylate de sodium (Nasal). La solution newtonienne de référence contient seulement le contre ion en solution dans de l'eau distillée à pH 7. Lorsque le surfactant est rajouté à la solution de contre ion, on obtient un gel viscoélastique avec un réseau de micelles cylindriques qui s'avèrent efficaces en réduction de frottement. Différentes concentrations en contre ion et en surfactant ont été considérées.

En écoulement laminaire, on utilise une électrode tournante de 5 mm de diamètre. Les mesures du transport de masse se font par la méthode polarographique consistant à mesurer le courant d'un système rédox dans un domaine de potentiel tel que le courant à l'électrode est uniquement contrôlé par le flux de diffusion-convection. Il s'agit ici de la réduction de l'oxygène dissous sur la surface du disque selon la relation :



Le couple rédox habituellement utilisé (ferri-ferrocyanure de potassium) est dans le cas des surfactants cationiques inadapté car il interagit avec les différentes molécules empêchant ainsi la formation des micelles.

Le disque tournant générant l'écoulement turbulent mesure 85 mm de diamètre ; il est muni de microélectrodes de 100 microns de rayon situées à 3,9 cm de son centre. Ces microélectrodes sont polarisées au potentiel correspondant au palier de diffusion.

Les deux dispositifs expérimentaux sont décrits en détail dans [9] et [10].

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Comportement en écoulement laminaire au voisinage du disque

La figure 1 indique un comportement typique de courbes (potentiel, courant) tracées au taux de 20 mVs<sup>-1</sup> pour une vitesse de rotation du disque égale à 500 tr/mn dans le cas de la solution de référence et en présence de l'Arquad 16-29 à une concentration de 1,5 mM. Elle montre un palier de diffusion allant de -950 mV/ECS à -1,25 V/ ECS dans le cas de la solution de référence ; ce palier est plus large en présence de surfactant. Par la suite, le potentiel est maintenu égal à -1050 mV/ECS et le courant limite de diffusion  $I$  est mesuré en fonction de la vitesse angulaire  $\omega$  de l'électrode.

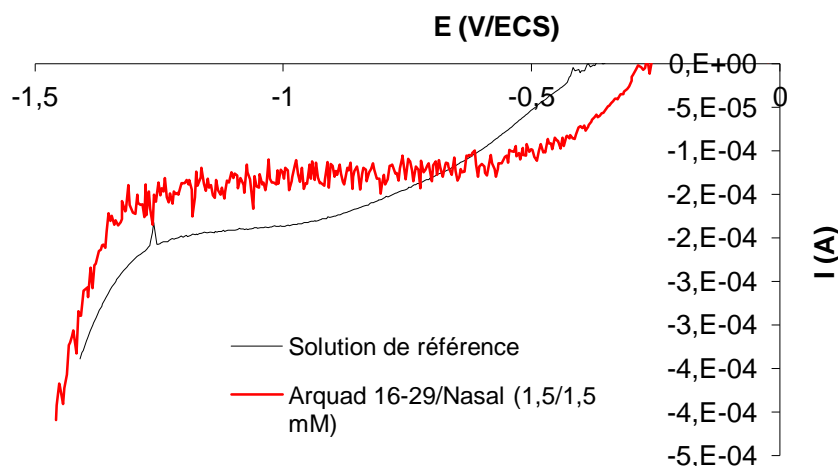


Figure 1 : Courbes de polarisation obtenues à une vitesse de rotation de l'électrode de 500 tr/mn avec la solution de référence et le surfactant à 1,5 mM

La figure 2 montre l'évolution de  $I$  en fonction de  $\omega$  pour la solution de référence (Nasal) et en présence de surfactant (Arquad 16-29) à différentes concentrations. Dans le cas de la solution newtonienne de référence, la variation obtenue est linéaire et vérifie bien la relation de Levich :

$$I = 0.62nSFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_{\infty} \quad (2)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés (ici 4),  $F$  le nombre de Faraday égal à 96480 coulombs,  $c_{\infty}$  la solubilité de l'oxygène ( $0,2 \text{ M/m}^3$ ),  $\nu$  la viscosité cinématique,  $\omega$  la vitesse angulaire,  $S$  la surface de l'électrode et  $D$  le coefficient de diffusion qui est de  $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [11].

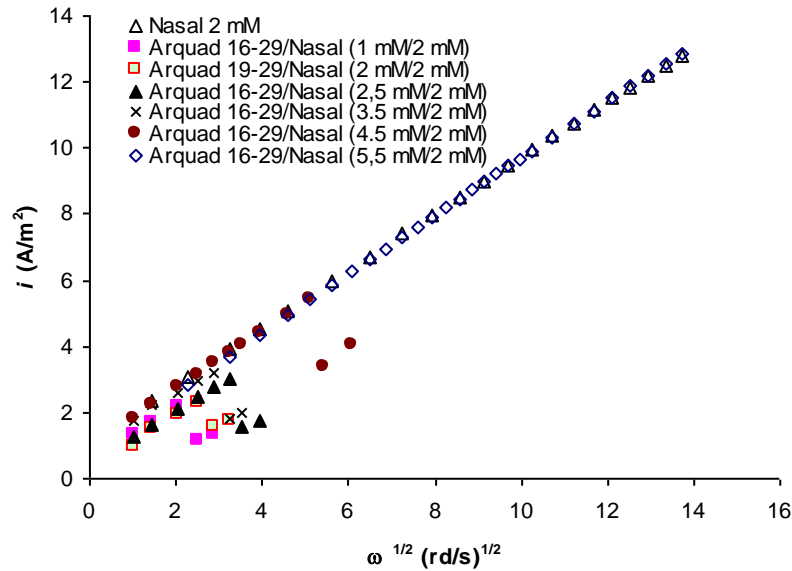


Figure 2 : Courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de l'électrode pour les solutions de surfactant Arquad 16-29 / Nasal à 2 mM

Lorsque le surfactant est rajouté à la solution de référence, on constate que le courant limite de diffusion présente une transition de premier ordre à une vitesse critique  $\omega_1^*$  tel que déjà montré dans le cas de deux surfactants (Arquad 16-29 et Arquad S 50) associés à de l'acide para-chlorobenzoate de sodium [9]. Cette transition se traduit par une chute du courant de diffusion, une apparition d'instabilités associée à un cycle d'hystérésis à vitesse angulaire décroissante. Ces instabilités cessent à une vitesse critique  $\omega_2^* < \omega_1^*$  [9]. La figure 2 montre que ce résultat est ainsi vérifié pour toutes les concentrations de surfactant variant de 1 mM à 4,5 mM. A une concentration de 5,5 mM, le courant de diffusion est confondu avec celui de la solution de référence et la solution montre un comportement newtonien. Le tableau 1 résume les valeurs critiques  $\omega_1^*$  et  $\omega_2^*$ .

Tableau 1 : Vitesses angulaires critiques pour le système Nasal 2 mM/Arquad 16-29

Concentration Arquad 16-29 (mM)	Nasal 2 mM					
	1	2	2,5	3,5	4,5	5,5
$\omega_1^*$ (tr/mn)	60	80	120	100	280	ST
$\omega_2^*$ (tr/mn)	0	20	20	60	250	—

ST : Sans transition

La figure 3 est relative à une concentration fixée en surfactant (1,5 mM) et trois valeurs de concentrations en contre ion. Pour la concentration de 1 mM, le courant de diffusion évolue de manière analogue à celui

de la solution de référence. Lorsque la concentration en Nasal devient supérieure ou égale à 1,5 mM, la transition apparaît aux valeurs critiques indiquées sur le tableau 2. Le courant de diffusion est instable dès les faibles vitesses de rotation de l'électrode lorsque la concentration en contre ion est de 2,5 mM.

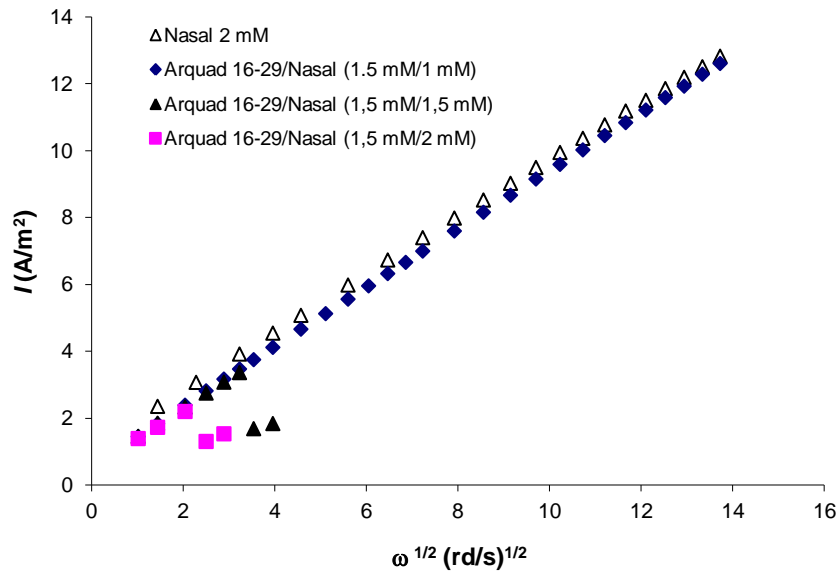


Figure 3 : Courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de l'électrode pour les solutions de surfactant Arquad 16-29 à 1,5 mM / Nasal

Tableau 2 : Vitesses angulaires critiques pour les systèmes Nasal /Arquad 16-29 à 1,5 mM

	Arquad 16-29 1,5 mM			
Concentration Nasal (mM)	1	1,5	2	2,5
$\omega^*_1$ (tr/mn)	ST	120	60	instable
$\omega^*_2$ (tr/mn)	—	20	10	

### 3.2. Réduction de frottement en régime turbulent

On utilise une microélectrode circulaire de diamètre  $d$  montée à fleur de la surface du disque tournant. Le courant moyen de diffusion  $I$  est relié à la contrainte pariétale par la relation de Lévêque :

$$I = 0,678nFC_{\infty}D^{2/3}d^{5/3}\left(\frac{\tau_p}{\mu_a}\right)^{1/3} \quad (3)$$

où  $\tau_p$  est la contrainte pariétale et  $\mu_a$  la viscosité apparente.

La figure 4 montre l'évolution du courant de diffusion de l'oxygène en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode pour la solution newtonienne de référence et les différentes solutions de surfactants considérées en régime laminaire et montrées dans la figure 1. Dans le cas de la solution de référence, le courant de diffusion varie suivant 2 droites de pentes différentes correspondant aux régimes laminaire et turbulent dont la transition se situe au voisinage de  $\Omega = 1100$  tr/mn soit à un nombre de Reynolds de  $1,75 \cdot 10^5$ .

En présence de surfactant, on constate que :

- En régime laminaire, on remarque également l'apparition de la transition de premier ordre comme déjà constaté précédemment à une concentration de surfactant égale à 2 mM
- En régime turbulent et pour les concentrations de 1 et 2 mM en surfactant, le courant de diffusion est plus faible que celui mesuré avec la solution de référence. Il évolue suivant une droite unique comme si on extrapolait celle en régime laminaire, montrant ainsi une efficacité à réduire le frottement sachant que la contrainte de frottement pariétal  $\tau_p$  est fonction du courant de diffusion. Augmentant la concentration en Arquad 16-29 à 2,5 mM, on constate une augmentation du courant de diffusion, donc une diminution de l'efficacité du système à réduire le frottement. Cette efficacité est totalement perdue lorsque la concentration atteint la valeur de 3,5 mM ; le courant de diffusion devient alors identique à celui de la solution de référence.

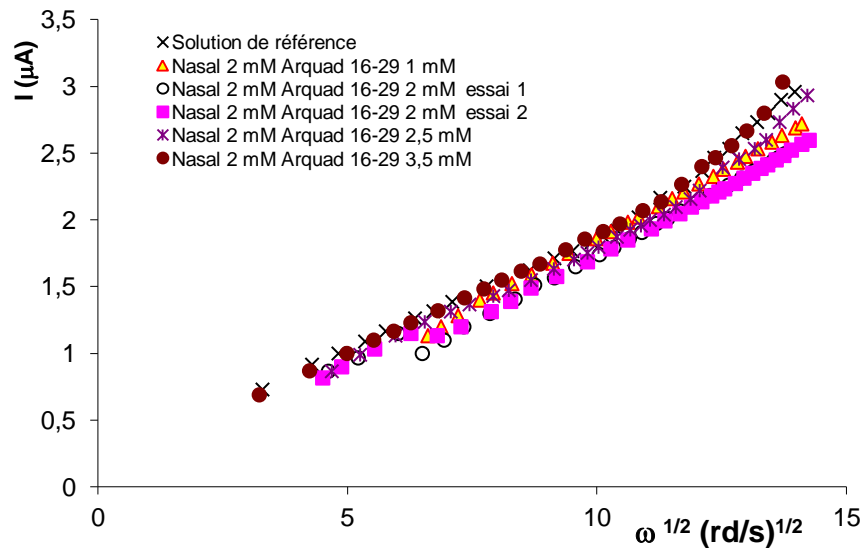


Figure 4 : Courant de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire pour une concentration de contre ion fixée (2 mM) et variable en surfactant

La figure 5 est relative à une concentration fixée de surfactant (1,5 mM) et trois concentrations en contre ion. Elle montre que le système est efficace pour les concentrations de 1,5 et 2 mM contrairement à la concentration de 1 mM.

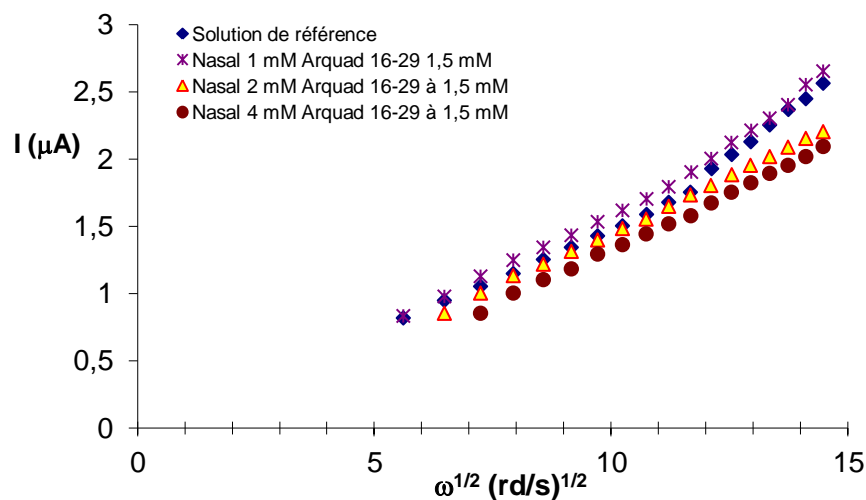


Figure 5 : Courant de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire pour une concentration de surfactant fixée (1,5 mM) et variable en contre ion

## 4. Conclusion

En écoulement laminaire, le transfert de masse montre une transition de premier ordre à une vitesse angulaire critique qui dépend des valeurs des concentrations en surfactant et en contre ion ainsi que du rapport de ces concentrations. Ainsi, à concentration fixée de contre ion, la vitesse angulaire critique augmente avec la concentration en surfactant.

L'absence de cette transition montre que la solution en écoulement turbulent n'est pas efficace en réduction de frottement. La réciproque n'est cependant pas clairement établie.

## Références

- [1] A. WHITE , Flow characteristics of complex soap systems, Nature, 214 (1967) 585.
- [2] P. S. VIRK, Drag reduction fundamentals , Aiche journal vol 21 n°4, 1975
- [3] J. L. ZAKIN , J. MYSKA , Z.CHARA, New limiting Drag Reduction and Velocity Profile Asymptotes for Non polymeric Additives Systems AICHE Journal, Vol 42, N°12, December 1996
- [4] G. SCHMITT, C BOSCH, M. MUELLER, Drag reduction- A widely neglected property of corrosion inhibitors, Proceedings of the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S. , Sez. V, Suppl. N. 11, 2000
- [5] C. DESLOUIS, Microscopic aspects of surfactants action on flow induced corrosion, Electrochemica Acta 48, 2003
- [6] J. MYSKA, J.L. ZAKIN, Differences in the Flow Behaviors of Polymeric and Cationic Surfactant Drag-Reducing Additives, Ind & Eng. Chem. Res., 36(N°12) (1997) 5483
- [7] E. BILGEN, On the orifice flow of dilute polymer solutions, Journal de Mécanique, Vol 12, N°3, (1973).
- [8] A. OUIBRAHIM, Rheology of polymer solutions in laminar capillary tube flows Phys. Fluids 21 (1) , January 1978
- [9] M. S. BOUTOUDJ , A. OUIBRAHIM, C. DESLOUIS, Mass transfer in a laminar elongational flow of a drag reducing surfactant, J. Non Newtonian Fluid Mech. 103 (2002)
- [10]. M. S. BOUTOUDJ , A. OUIBRAHIM, C. DESLOUIS, Transfert de masse en écoulement élongationnel d'un surfactant cationique réducteur de frottement, 10<sup>ème</sup> Congrès de Mécanique, Avril 2011 – Oujda
- [11] C. DESLOUIS, O. GIL, B. TRIBOLET, G. VLACHOS and B. ROBERTSON, Oxygen as a tracer for measurements of steady and turbulent flow, Journal of Applied Electrochemistry 22, 1992