

Caractérisation de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice

Le phénomène d'adsorption des tensioactifs est abordé dans ce troisième et dernier chapitre.

La première partie est consacrée à une étude bibliographique concernant l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice et justifie le choix de la silice pour modéliser les réservoirs pétroliers.

La deuxième partie est consacrée à l'adsorption sur la silice du système caractérisé dans le 2^{ème} chapitre (AOT en milieu saumure) pour des faibles concentrations en tensioactifs (de 0CVC à ~3CVC). Le mécanisme d'adsorption, la cinétique d'adsorption ainsi que la structure de la couche adsorbée formée sur la silice seront caractérisés par la combinaison de trois techniques expérimentales : la méthode des restes, la microbalance à cristal de quartz ainsi que la réflectivité de neutrons.

3.1. Etude de l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice

3.1.1. Choix de la silice comme surface modèle

Les roches réservoirs sont constituées d'une grande variété de minéraux [133]. Les roches les plus représentatives sont :

- les roches carbonatées : principalement constituées de carbonate et de sodium de type calcite CaCO_3 ou dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- les roches silicatées : principalement constituées de silice de type quartz SiO_2 et d'aluminium
- les argiles : principalement constituées d'aluminium, de fer mais peuvent aussi contenir de la silice (de type kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, bentonite (silicate d'aluminium) ou illite $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$)
- les oxydes de fer : de type goethite $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$

Le quartz est le minéral le plus répandu dans les réservoirs gréseux. Afin de représenter le réservoir, nous avons choisi la silice, dioxyde de silicium amorphe, comme surface modèle car son utilisation comme substrat est possible dans la plupart des techniques de caractérisation de l'adsorption.

3.1.2. Description de la silice

La silice amorphe, composée d'un arrangement géométrique irrégulier d'atomes de silice, contient à sa surface des groupements hydroxyles hydrophiles de type silanol $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ (sous plusieurs formes) et des groupements hydrophobes de type siloxane $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ (Figure 43). La présence ainsi que l'abondance de ces différents groupes dépend de la préparation de la surface et de la nature de la solution au contact.

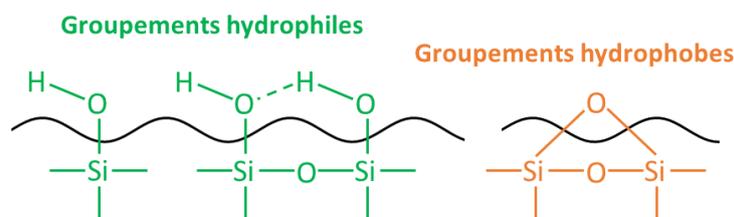


Figure 43 : Groupes fonctionnels possibles à la surface de la silice ; groupements hydrophiles (silanols) et groupements hydrophobes (siloxanes) [63,134]

La chimie de surface de la silice est caractérisée par la nature des espèces présentes à sa surface et notamment le comportement des groupements silanols $\equiv\text{Si-OH}$, qui peuvent capter (groupement $\equiv\text{Si-OH}_2^+$) ou perdre (groupement $\equiv\text{Si-O}^-$) un proton en fonction du pH du milieu (Figure 44). Cependant, les trois états $\equiv\text{Si-OH}_2^+$, $\equiv\text{Si-OH}$ et $\equiv\text{Si-O}^-$ coexistent toujours à la surface.

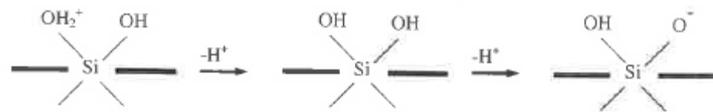


Figure 44 : Espèces de surfaces possibles

La charge de surface de la silice provient donc de la distribution et de la nature des groupements hydroxyles ($\equiv\text{Si-OH}$) présents à la surface (charge positive, négative ou nulle selon l'ionisation des sites hydroxyles). La silice est négativement chargée dans des conditions normales (pH neutre $\sim 6/7$), le point isoélectrique de la silice étant situé vers pH 2 [63]. La charge de surface de la silice est définie par la concentration relative des groupements SiOH_2^+ et SiO^- présents sur la surface à un pH donné :

- pH < 2 : densité de surface de $\equiv\text{Si-OH}_2^+$ > densité de surface de $\equiv\text{Si-O}^-$
- pH > 2 : densité de surface de $\equiv\text{Si-OH}_2^+$ < densité de surface de $\equiv\text{Si-O}^-$

Dans la plupart des cas, la densité de charge négative sur la surface reste faible jusqu'à environ pH 6 mais augmente rapidement entre pH 6 et 11 [63,135].

3.1.3. Etat de l'art sur l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice

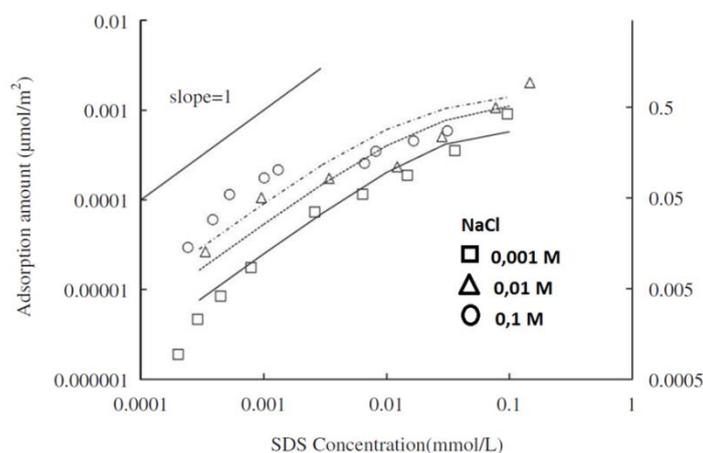
De nombreuses études portant sur l'adsorption de tensioactifs anioniques sur les roches sédimentaires telles que le grès composé majoritairement de silice ont été effectuées [31,136–138] démontrant une adsorption très faible, voire négligeable dans la plupart des cas.

Très peu d'études traitant de l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice ont été répertoriées mais toutes en sont arrivées à la même conclusion : les tensioactifs anioniques ne s'adsorbent pas ou très peu sur la silice dans les conditions normales du fait de la répulsion électrostatique existant entre les tensioactifs et la silice [29,47,135,139–141]. En effet, les interactions hydrophobes entre les chaînes carbonées des tensioactifs et les groupements hydrophobes superficiels de la silice ne sont en général pas suffisantes pour contrebalancer les répulsions électrostatiques.

Néanmoins, l'adsorption peut être favorisée par la modification des conditions initiales expérimentales :

- diminution du pH [135,139,141]
- augmentation de la force ionique par l'ajout de sel [8,135,140]
- ajout de co-tensioactif [29]
- changement du contre-ion du tensioactif (ex : Ca^{2+}) [47]
- modification de la structure de la silice (ex : en prenant une silice cristalline lamellaire (structure sous forme de feuillets pouvant intercaler dans les espaces interfoliaires des paires d'ions) à la place d'une silice amorphe [142] ou par exemple en prenant du quartz [143])

L'ajout de sel de type NaCl permet la neutralisation des charges superficielles par les ions Na^+ . Li et *al.* [135] ont étudié l'adsorption du tensioactif anionique, SDS (dodécylsulfate de sodium), sur la silice. Sur la *Figure 45* sont présentées les isothermes d'adsorption du SDS sur la silice à pH constant (~ 4.5) : pour une concentration en NaCl inférieure à 0.0001 M aucune adsorption n'a été mesurée car les répulsions électrostatiques sont plus fortes que les interactions hydrophobes attractives. Ils ont supposé que le SDS s'adsorbait sur la silice en présence de sel du fait des interactions hydrophobes entre les chaînes hydrophobes du tensioactif et les groupements hydrophobes de la silice (siloxanes).



*Figure 45 : Adsorption du SDS à pH 4.5 à différentes salinités sur la silice amorphe [135].
Reprinted with permission of Taylor & Francis Group.*

Ainsi, l'adsorption sur la silice de tensioactifs anioniques est favorisée par l'augmentation de la concentration en sel et par l'abaissement du pH du fait de l'affaiblissement des répulsions électrostatiques.

Huang et *al.* [29] ont montré que l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice était possible en présence de tensioactifs cationiques. Dans le cas des mélanges cationiques/anioniques, l'adsorption est améliorée par la formation de paires d'ions entre les deux entités du fait de leur attraction électrostatique. Le tensioactif anionique sera alors co-adsorbé avec le tensioactif cationique sur le gel de silice, les paires d'ions s'adsorbant sur les sites non chargés de la silice par interactions attractives de van der Waals. Wang et *al.* [47] ont étudié l'adsorption du NaAOT et CaAOT sur wafers de silicium. Les résultats avec des ions monovalents (NaAOT) ne montrent pas de preuve de l'existence d'une couche adsorbée contrairement à l'adsorption avec des ions divalents (CaAOT) : une adsorption en bicouche est alors identifiée. Ainsi, ils ont montré qu'il est possible de lier des surfactants anioniques à des surfaces anioniques par l'ajout d'ions multivalents de charge opposée à la surface grâce à un effet de pontage (« bridging effect »).

Enfin, Tummala et *al.* [144] ont simulé l'adsorption du SDS sur différents substrats de silicium comportant des degrés d'hydroxylation différents. Ils ont montré que la charge de surface, la densité de charge de surface ainsi que la distribution (hétérogène ou pas) de ces charges affectait la quantité mais aussi la morphologie des agrégats formés à la surface.

D'après ces études, l'hypothèse la plus probable concernant l'agrégation des tensioactifs anioniques sur la silice, dans les conditions où l'adsorption est observée, est la suivante : les tensioactifs anioniques s'adsorbent sur la silice par interactions hydrophobes de type dispersion (van der Waals) dans la plupart des cas puisque la silice possède une partie hydrophobe par la présence de groupements siloxanes [135,141,142].

3.2. Mesure et caractérisation de la couche adsorbée

Dans cette partie, l'adsorption sur la silice du système tensioactif (AOT dans la saumure) décrit dans le deuxième chapitre est étudiée. La cinétique d'adsorption ainsi que la structure de la couche adsorbée seront analysées par la combinaison de diverses techniques expérimentales : la méthode des restes, la microbalance à cristal de quartz (QCM-D) et la réflectivité de neutrons.

La microbalance à cristal de quartz est une technique de mesure dynamique : la couche adsorbée est formée sous écoulement. Elle donnera accès à la cinétique d'adsorption et peut dans certains cas permettre d'accéder à la structuration de la couche adsorbée au cours du

temps. A l'obtention de l'équilibre, il est possible d'obtenir des informations sur l'organisation globale de la couche.

La méthode des restes et la réflectivité de neutrons sont des méthodes statiques et fournissent des informations sur la couche adsorbée à l'équilibre thermodynamique. La méthode des restes, technique classique de mesure de la quantité adsorbée à une interface solide/liquide permettra de tracer les isothermes d'adsorption et d'obtenir un ordre de grandeur de la quantité adsorbée de l'AOT sur la silice. La réflectivité de neutrons permettra de caractériser la structure interne de la couche adsorbée par la détermination de son épaisseur, de sa composition chimique ainsi que de sa rugosité de surface.

3.2.1. Etude de l'adsorption avec la microbalance à quartz (avec dissipation)

3.2.1.1. Principe et méthode de la microbalance à quartz (avec dissipation)

3.2.1.1.1. Principe

La piézoélectricité

Pour certains matériaux, l'application d'une contrainte mécanique entre les deux faces du matériau engendre l'apparition d'un champ électrique dans ce matériau : c'est l'effet piézoélectrique. Le principe de la microbalance à quartz (dite QCM) repose sur les propriétés piézoélectriques d'un cristal de quartz, appelé résonateur à quartz. Le fonctionnement de la QCM est basé sur l'effet piézoélectrique inverse. L'application d'un champ électrique entre les deux faces du cristal de quartz engendre une déformation mécanique de ce cristal.

Le résonateur à quartz est constitué d'un disque de quartz dont les deux faces sont recouvertes d'une couche d'or qui constitueront les électrodes (*Figure 46*).

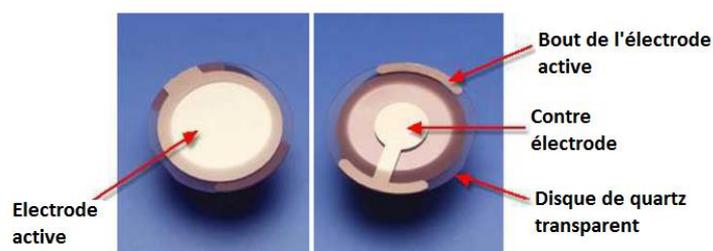


Figure 46 : Schéma d'un résonateur à quartz utilisé en QCM avec les électrodes en or déposées sur chaque face du cristal (d'après Qsense, operator manual)

Toute application d'une différence de potentiel sinusoïdale à une fréquence appropriée entre les deux électrodes engendre le déplacement des plans cristallins du cristal qui subit alors une déformation élastique. Lorsque la fréquence associée au potentiel d'excitation est égale à la fréquence de résonance du cristal, la résonance du cristal de quartz est atteinte. Le cristal de quartz est alors traversé par une onde acoustique (onde de cisaillement) se propageant dans la direction perpendiculaire à la surface du cristal. La QCM utilise le mode de vibration du quartz en cisaillement d'épaisseur (*Figure 47a*).

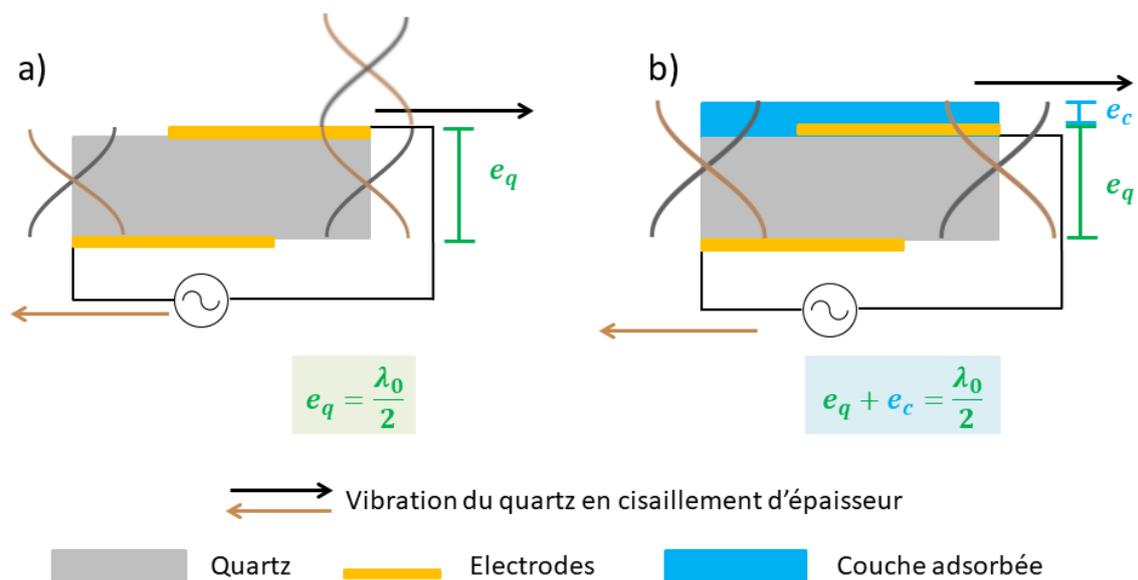


Figure 47 : Vibration du quartz en cisaillement d'épaisseur a) schéma d'un quartz d'épaisseur e_q excité à sa fréquence propre b) schéma d'un quartz d'épaisseur e_q avec une couche adsorbée rigide d'épaisseur e_c

L'amplitude des déplacements en cisaillement d'épaisseur est maximale lorsque :

$$\lambda_0 = 2e_q \quad (33)$$

avec λ_0 la longueur d'onde acoustique associée à l'excitation et e_q l'épaisseur du cristal de quartz.

Étude de l'adsorption avec la microbalance à quartz

La QCM permet de suivre de très faibles variations de masse (gamme du ng) à la surface du résonateur à quartz. Plus concrètement, l'évolution de la fréquence de résonance du cristal de quartz est suivie en fonction du temps.

Tout dépôt sur la face active du cristal de quartz est traversé par l'onde acoustique issue de la résonance du quartz (*Figure 47b*) et cela se traduit par une variation de la fréquence de résonance f_0 du quartz :

$$f_0 = \frac{v_q}{\lambda_0} = \frac{v_q}{2(e_q + e_c)} \quad (34)$$

avec v_q la vitesse de l'onde de cisaillement dans le quartz (3340 m.s^{-1}), λ_0 la longueur d'onde acoustique et e_c l'épaisseur de la couche adsorbée. Une diminution de la fréquence de résonance du cristal f_0 est alors observée pour tout ajout de matière sur la face active du cristal et une augmentation de cette fréquence dans le cas d'une dissolution. Cette relation n'est valide que si la couche adsorbée e_c est fine, rigide, attachée fortement au quartz et qu'elle possède les mêmes propriétés acoustiques que celles du résonateur à quartz (même vitesse de propagation de l'onde de cisaillement).

L'acquisition des données peut être effectuée simultanément à plusieurs harmoniques n ($n = 3, 5, 7, 8, 11$ et 13) de la fréquence fondamentale f_0 . Les nouvelles fréquences de résonance $f_n = nf_0$ permettent d'accroître la sensibilité de la mesure. Plus on inclut d'harmoniques dans le modèle, plus on a d'informations pour caractériser au mieux le système étudié (augmentation de la sensibilité du résonateur à quartz avec n).

Expression de la quantité adsorbée à la surface du quartz

Sauerbrey (en 1959) a considéré le cas où la couche adsorbée à la surface du cristal correspond à une extension du quartz (*Figure 47b* : on suppose que la couche adsorbée a les mêmes caractéristiques physiques et acoustiques que celles du quartz). Sauerbrey a montré que la variation de la fréquence de résonance mesurée à plusieurs harmoniques $\Delta f_n/n$ était fonction de la masse Δm_n adsorbée rigidement sur la face active du cristal [32,145] :

$$\Delta m_n = -K \frac{\Delta f_n}{n} \quad (35)$$

avec K , la constante de sensibilité gravimétrique du quartz :

$$K = \frac{e_q \rho_q}{f_0} = \frac{v_q \rho_q}{2f_0^2} \quad (36)$$

avec ρ_q la densité du quartz (2650 kg.m^{-3}). K est égal à $17.7 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$ pour un cristal oscillant à 5 MHz. La relation de Sauerbrey n'est valide que si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- il n'y a pas de discontinuité de l'onde acoustique à l'interface résonateur / couche adsorbée (pas de glissement)
- la couche adsorbée est rigide et suit parfaitement le mouvement du résonateur
- la couche est suffisamment fine (Δm_n inférieure à 2% de la masse du cristal)
- la couche est distribuée de façon homogène sur la surface active du cristal

⇒ Dans le cas où les hypothèses de Sauerbrey sont vérifiées, les variations temporelles de $\Delta f_n(t)/n$ se superposent car $\Delta f_n(t)/n$ est égal à une constante ($-\Delta m_n/K$) indépendante de n .

Mesure en milieu liquide

Effet d'un liquide

Au contact d'un liquide, la propagation dans le milieu de l'onde issue de la résonance du quartz est amortie exponentiellement par la dissipation de l'énergie de vibration du quartz. L'amortissement de l'onde acoustique dépend des propriétés du liquide (densité ρ_L et viscosité dynamique η_L).

La perte d'énergie provoquée par la mise en contact de la surface du quartz avec un liquide peut être quantifiée par l'acquisition du paramètre de dissipation D .

Paramètre de dissipation

Le paramètre de dissipation D représente l'énergie perdue par le système oscillant durant une période d'oscillation du résonateur à quartz et quantifie l'amortissement de l'onde acoustique associé à l'énergie dissipée par le système [146]. Ce paramètre de dissipation s'écrit :

$$D = \frac{E_{perdue}}{2\pi E_{totale}} \quad (37)$$

E_{perdue} est l'énergie perdue durant une période d'oscillation et E_{totale} est l'énergie totale emmagasinée dans le résonateur. D fournit des informations sur l'ensemble des mécanismes qui dissipent l'énergie dans le système oscillant. La relation de Sauerbrey n'est valide que si $\Delta D_n/n < 2 \times 10^{-6}$ [88].

Profondeur de pénétration de l'onde acoustique dans le liquide

L'épaisseur du liquide détectée par l'onde acoustique est limitée par la profondeur de pénétration de l'onde dans ce liquide δ_n qui dépend de n :

$$\delta_n = \sqrt{\frac{\eta_L}{\pi n f_0 \rho_L}} \quad (38)$$

La mesure à plusieurs harmoniques permet de mieux caractériser le système puisque chaque harmonique a une sensibilité différente au liquide (δ_n décroît avec n). Les valeurs absolues de $\Delta f_n/n$ et de $\Delta D_n/n$ diminuent quand le rang de l'harmonique augmente. Plus n augmente, moins l'onde devient sensible aux conditions extérieures. Cette remarque justifie la représentation des données expérimentales en $\Delta f_n/n$ et $\Delta D_n/n$ en fonction du temps afin de visualiser la dépendance en n des réponses obtenues.

Variations de $\Delta f_n/n$ et de $\Delta D_n/n$ suite à la mise en contact de la surface du quartz avec un liquide

Kanazawa et Gordon ont prédit les variations de la fréquence de résonance Δf_n (39) du résonateur à quartz ainsi que de la dissipation ΔD_n (40) lors de la mise en contact de la face active du quartz avec un liquide sans qu'aucune adsorption n'ait lieu [147,148] :

$$\Delta f_n = -\sqrt{n} f_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \mu_q \rho_q}} \quad (39)$$

$$\Delta D_n = \frac{\sqrt{n}}{\rho_q e_q} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{2\pi f_0}} \quad (40)$$

avec ρ_L la densité du liquide, η_L la viscosité dynamique du liquide, μ_q le module de cisaillement élastique du quartz ($2.947 \times 10^{11} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$) et e_q l'épaisseur du quartz (0.33 mm pour un quartz oscillant à 5 MHz). Dans ce modèle, le quartz est analysé comme un solide élastique (pas de perte d'énergie) et le liquide comme un fluide Newtonien purement visqueux.

Cette sensibilité à la viscosité du liquide est importante et l'utilisation de la QCM-D (« Quartz Crystal Microbalance with Dissipation monitoring ») comme un viscosimètre classique en considérant essentiellement des liquides Newtonien vérifiant les équations de Kanazawa et Gordon a été exploitée dans la littérature en considérant par exemple des

solutions de NaCl [149] de concentrations croissantes ou divers mélanges eau/glycérol [150]. Ces solutions ne s'adsorbent pas sur la surface des résonateurs à quartz.

⇒ Dans le cas où les conditions de Kanazawa et Gordon sont vérifiées, les variations temporelles de $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$ d'une part, et de $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$ d'autre part, se superposent.

Adsorption d'une couche non rigide homogène à la surface du quartz

Dans le cas de l'adsorption d'une couche non rigide (couche molle et flexible) ne suivant pas parfaitement le mouvement de vibration du quartz, la relation de Sauerbrey n'est plus valide. La propagation de l'onde acoustique est alors amortie à l'intérieur de la couche adsorbée et il existe une discontinuité de l'onde acoustique à l'interface résonateur / couche adsorbée (Figure 48b).

⇒ Dans le cas de l'adsorption d'une couche non rigide, les variations temporelles de $\Delta f_n(t)/n$ ainsi que de $\Delta D_n(t)/n$ ne se superposent plus.

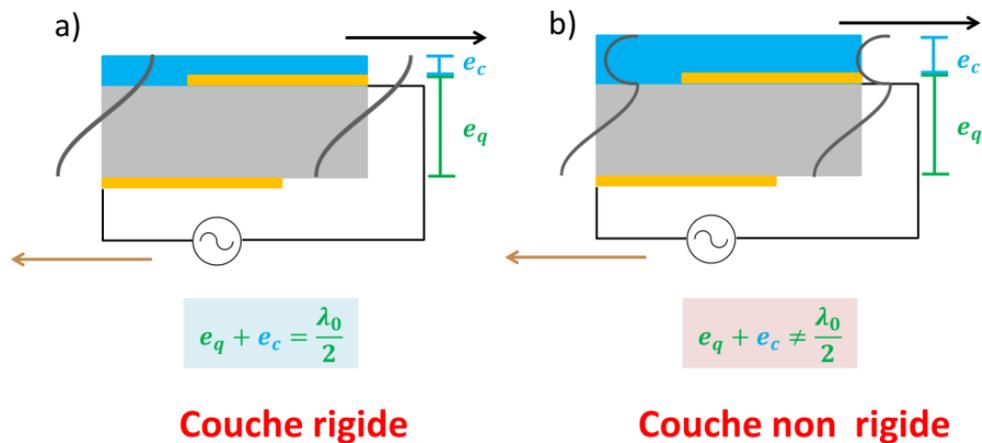


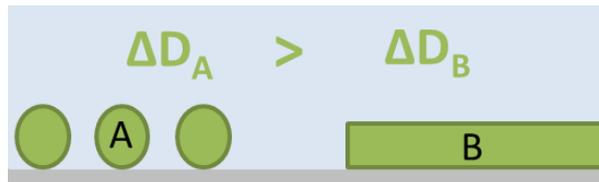
Figure 48 : Vibration du quartz en cisaillement d'épaisseur a) adsorption d'une couche rigide à la surface du quartz b) adsorption d'une couche non rigide à la surface du quartz

Dans le cas d'une couche non rigide mais plane, mince (< 250 nm = profondeur de pénétration de l'onde dans le liquide pour $n = 3$) et latéralement homogène, des modèles viscoélastiques (comme par exemple le modèle de Kelvin-Voigt) appliqués à des ondes acoustiques permettent d'interpréter les variations de Δf_n ainsi que de ΔD_n selon les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée.

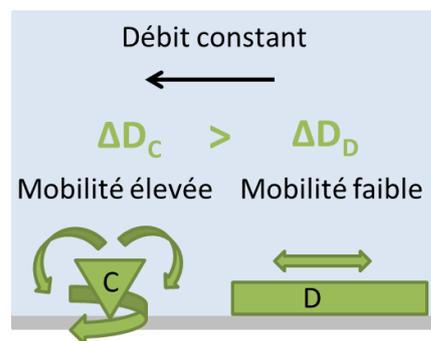
Adsorption d'une couche non rigide hétérogène à la surface du quartz

Dans le cas d'une couche adsorbée spatialement hétérogène, l'interprétation des données est plus complexe du fait de la présence d'interactions d'origine hydrodynamique. Il est alors important de bien comprendre les deux points suivants :

- une couche composée de particules individuellement adsorbées sur la surface (cas A) dissipe plus d'énergie qu'une couche homogène de propriétés viscoélastiques équivalentes (cas B)



- en conditions dynamiques (écoulement du liquide au-dessus de la couche adsorbée + cisaillement induit par la vibration du quartz), l'énergie dissipée sera plus importante autour des particules faiblement accrochées à la surface (cas C : faible zone de contact \rightarrow grande mobilité de la particule) par rapport à une couche fermement accrochée à la surface (cas D)



Johannsmann et *al.* [151] ont étudié l'adsorption de particules suivant différents modes d'attachement de ces particules à la surface afin de déterminer comment et où était dissipée l'énergie. Ils en ont déduit que ce n'étaient pas les propriétés intrinsèques des particules adsorbées qui étaient principalement responsables de la dissipation mais les propriétés mécaniques des zones de contact de ces particules avec la surface. La dissipation est donc liée au degré de mobilité des particules sur la surface (suite à l'écoulement du fluide ainsi qu'au cisaillement du quartz). La plupart de l'énergie est dissipée directement dans le liquide mais aussi dans la zone de contact.

On définira alors un terme de couplage χ caractérisant le degré d'attachement de la particule adsorbée avec la surface.

Il en résulte alors deux cas :

- si les particules sont fermement en contact avec la surface (couplage χ élevé) : dissipation faible dans le liquide
- si la zone de contact particules/surface est étroite et molle (couplage χ faible) : dissipation importante dans le liquide du fait de la grande mobilité des particules (mouvement de balancements et de glissements à la surface)

⇒ En conclusion, dans le cas de l'adsorption d'une couche non rigide et non homogène, la dissipation (majoritairement dans le liquide ainsi qu'une petite partie dans la couche adsorbée et dans la zone de contact) est liée à la manière dont la couche est couplée à la surface.

Un résumé des différents cas décrits précédemment est présenté sur la *Figure 49* : ces cas sont directement appliqués à l'adsorption de tensioactifs qui est le sujet de ce troisième chapitre.

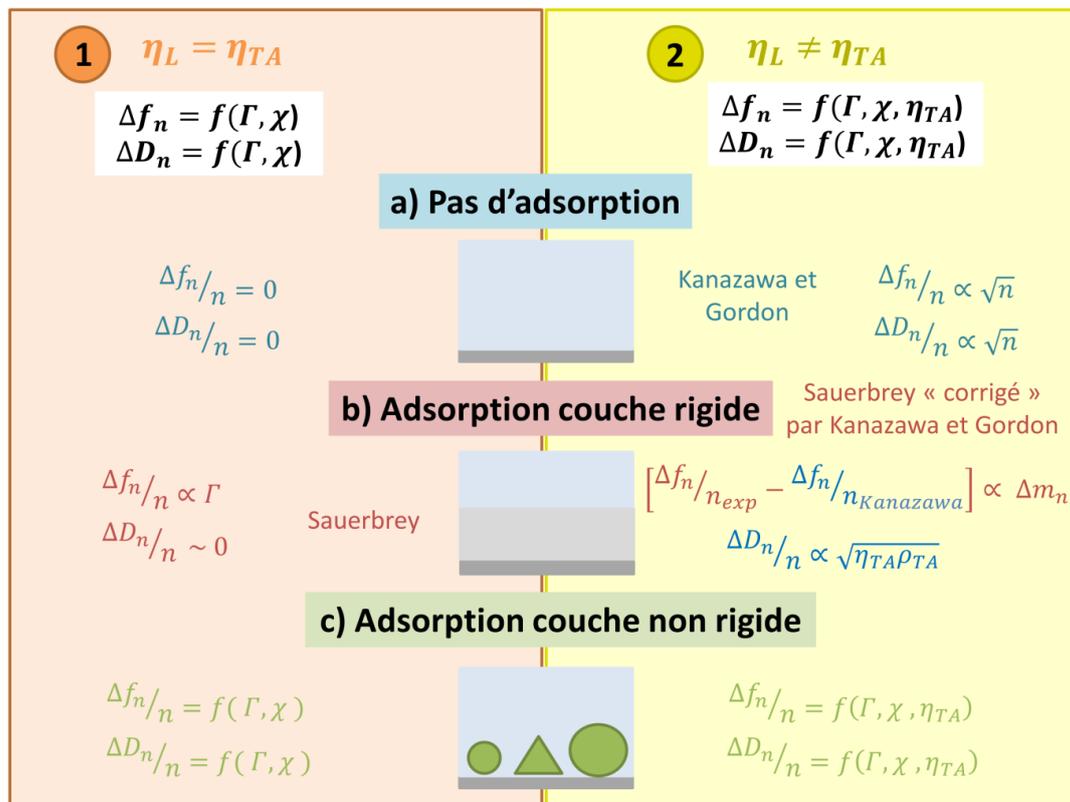


Figure 49 : Résumé des différents cas possibles avec η_L et η_{TA} la viscosité du liquide (solvant) et de la solution tensioactive dans ce même solvant respectivement, Γ la quantité adsorbée sur le quartz et χ le couplage caractérisant la zone de contact entre la couche adsorbée et la surface

La mesure est également sensible à d'autres paramètres (température, pression, contraintes exercées sur le quartz ...) qui seront contrôlés.

Une description plus détaillée de la technique est donnée dans la littérature [33,152–155].

3.2.1.1.2. Méthode expérimentale

Les mesures avec la QCM-D (modèle E1, de la marque Qsense - Biolin Scientific, Suède) sont effectuées à 20°C à un débit constant de 0.2 mL/min.

Montage

Le montage expérimental est représenté sur la *Figure 50* : un « tubing » en PTFE (Polytétrafluoroéthylène) relie la solution d'étude à une cellule contenant le résonateur à quartz relié à un dispositif électronique. Cette dernière est placée dans une chambre régulée en température. La solution d'étude est acheminée jusqu'à la cellule grâce à une pompe péristaltique. Les données (variations temporelles de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$) sont acquises via le logiciel QSoft. Le module d'écoulement en titane contient le résonateur à quartz.

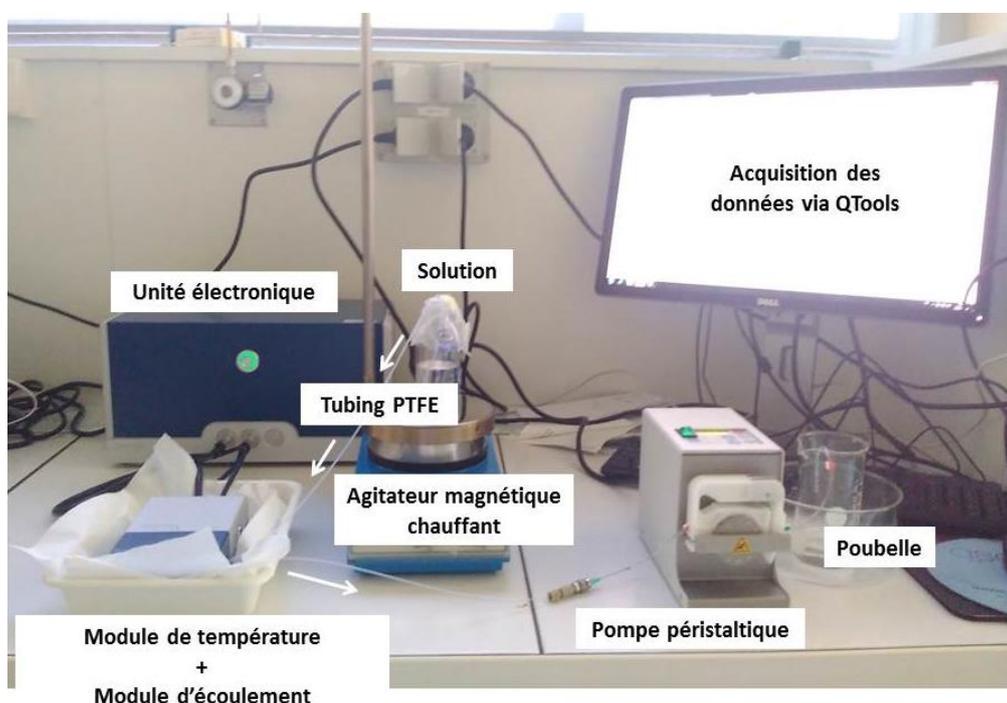


Figure 50 : Montage expérimental de la QCM-D

Principe de la mesure

Durant l'expérience, la tension alternative imposée au résonateur à quartz est coupée par intermittences : l'amplitude du système oscillant décroît alors dans le temps (*Figure 51*). C'est au cours de la phase d'arrêt de l'alimentation que sont mesurées les fréquences de résonance ainsi que les dissipations. La sinusoïde s'amortit exponentiellement suite à l'arrêt de l'application de la différence de potentiel entre les deux électrodes et est ajustée numériquement avec l'équation suivante :

$$A_n(t) = A_n e^{-\pi f_n D_n t} \sin(2\pi f_n t + \varphi_n) \quad (41)$$

avec t le temps, A_n l'amplitude maximale de l'oscillation à $t = 0$ quand la tension est coupée, f_n la fréquence de résonance du cristal exposé à la solution d'étude ($f_{(\text{solvant})_n}$ ou $f_{(\text{tensioactif+solvant})_n}$) et φ_n le déphasage.

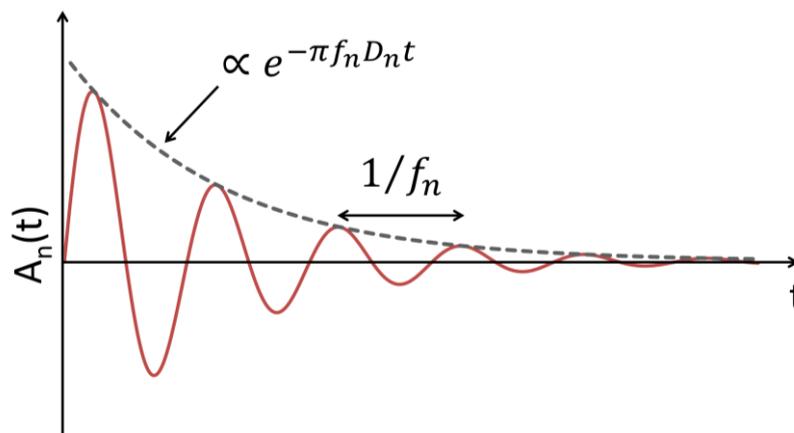


Figure 51 : Décroissance temporelle de l'amplitude d'oscillation du cristal lorsque la tension alternative imposée au résonateur à quartz est coupée

Réalisation d'une expérience

Initialement les trois solutions suivantes sont injectées à la suite pendant 30 min chacune afin de nettoyer la surface active du quartz d'éventuelles impuretés :

- Balayage : eau mQ
- Nettoyage : solution de tensioactifs peu concentrée (concentration AOT ~ CVC)
- Rinçage : eau mQ

Une ligne de base stable est premièrement obtenue avec le solvant approprié (solution sans tensioactifs). La solution de tensioactifs est ensuite injectée et les décalages en fréquences $\Delta f_n/n$ et dissipations $\Delta D_n/n$ par rapport à la ligne de base sont alors mesurés. Une fois la stabilisation des valeurs obtenues (valeurs dites *plateau*) sur 1h (variations dans l'eau de $\Delta f_3/3 < 1.5$ Hz et de $\Delta D_3/3 < 2 \times 10^{-7}$ entre t_0 (le début du plateau) et $t_0 + 1h$), le même solvant que celui de la ligne de base est alors injecté. Le phénomène de désorption est correct si les $\Delta f_n/n$ et $\Delta D_n/n$ reviennent à zéro (valeurs initiales). Un exemple est présenté *Figure 52*. Les résolutions en fréquence et dissipation en milieu liquide sont de l'ordre de 0.1 Hz et 1×10^{-7} respectivement [156].

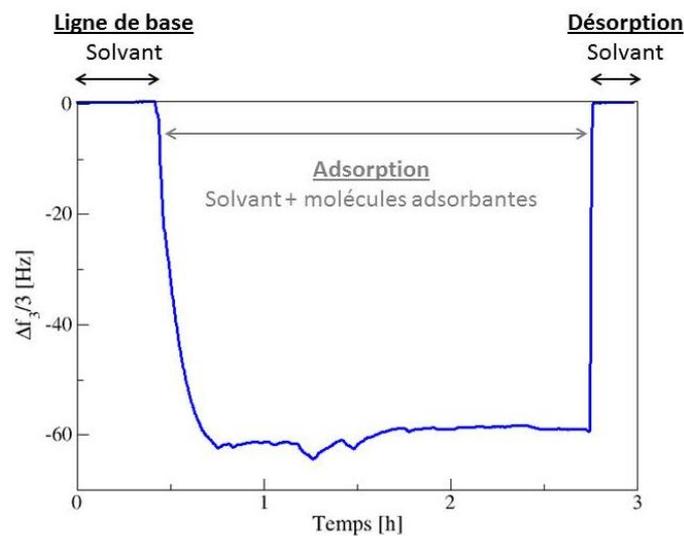


Figure 52 : Exemple de courbe obtenue avec la QCM-D

Acquisition des données expérimentales

Les variations $\Delta f_n/n$ correspondent à :

$$\frac{\Delta f_n}{n} = \frac{f_{(\text{tensioactif}+\text{solvant})_n}}{n} - \frac{f_{(\text{solvant})_n}}{n} \quad (42)$$

avec $\frac{f_{(\text{solvant})_n}}{n}$ et $\frac{f_{(\text{tensioactif}+\text{solvant})_n}}{n}$, les fréquences de résonance du cristal exposé au liquide (solution sans tensioactifs) et à la solution tensioactive respectivement. Le raisonnement est le même pour les variations de $\Delta D_n/n$.

Remarque : dans la suite de ce travail, les résultats obtenus pour la fréquence fondamentale f_0 ne seront pas pris en compte car le signal obtenu n'est pas stable.

Toute la méthodologie mise en place pour l'utilisation de la QCM-D a été validée en reproduisant trois expériences issues de la littérature. Les résultats sont présentés en Annexe 6.

3.2.1.1.3. Analyse du substrat de la surface des résonateurs à quartz utilisés

La QCM-D propose un large choix de substrats : tous les matériaux pouvant être déposés en une fine couche (~ nm jusqu'au μm) peuvent recouvrir la surface du résonateur à quartz.

Deux résonateurs à quartz ont été sélectionnés pour la suite de ce travail : QSX 303 SiO_2 (couche de 50 nm de silice) et QSX 309 Al_2O_3 (couche de 100 nm d'alumine) provenant de Qsense. Les principales caractéristiques des résonateurs à quartz utilisés sont présentés *Tableau 9*.

Tableau 9 : Caractéristiques des résonateurs à quartz

| | Caractéristiques |
|--|--|
| Diamètre du résonateur à quartz | 14 mm |
| Epaisseur du résonateur à quartz | 0.33 mm |
| Volume au-dessus du résonateur à quartz dans la cellule | 40 μL |
| Rugosité de surface du dépôt sur le résonateur à quartz | Surface lisse < 3 nm RMS (« Roughness Mean Square ») |
| Surface nominale active | 0.79 cm^2 |

Une caractérisation complète (AFM, MEB, EDX, XPS et angle de contact) des substrats utilisés (couche de silice et couche d'alumine) est présentée en Annexe 7. Les résultats obtenus sont en accord avec les informations fournies par Qsense (composition chimique et rugosité de surface) et ne montrent pas de contamination de la surface des résonateurs à quartz.

En considérant l'adsorption en bicouche d'un tensioactif cationique (CTAB) sur la silice (résultats présentés dans l'Annexe 6b), la densité de groupements silanols réactifs de la silice est calculée à $\sim 1.7 \text{ OH par nm}^2$ à pH neutre, ce qui est faible et confère à la surface un caractère peu hydrophile (en général, pour une silice amorphe totalement hydroxylée il y a $\sim 4.6 \pm 0.5 \text{ OH par nm}^2$ [134,157,158]). En effet, le caractère hydrophile de la silice est principalement contrôlé par le nombre de groupements silanols par unité de surface (*Figure 53*).

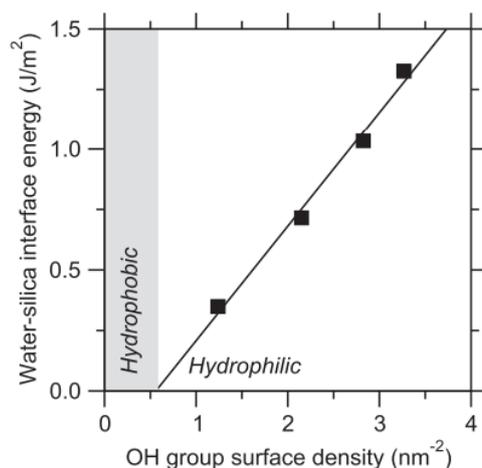


Figure 53 : Energie de surface en fonction de la densité de surface des groupements silanols [159]. Reprinted with permission of AIP Publishing.

3.2.1.2. Etudes préliminaires

Trois systèmes sont présentés dans la suite de ce travail afin d'illustrer trois situations particulières de la Figure 49 et se familiariser avec les différents modèles cités. Les trois situations illustrées sont :

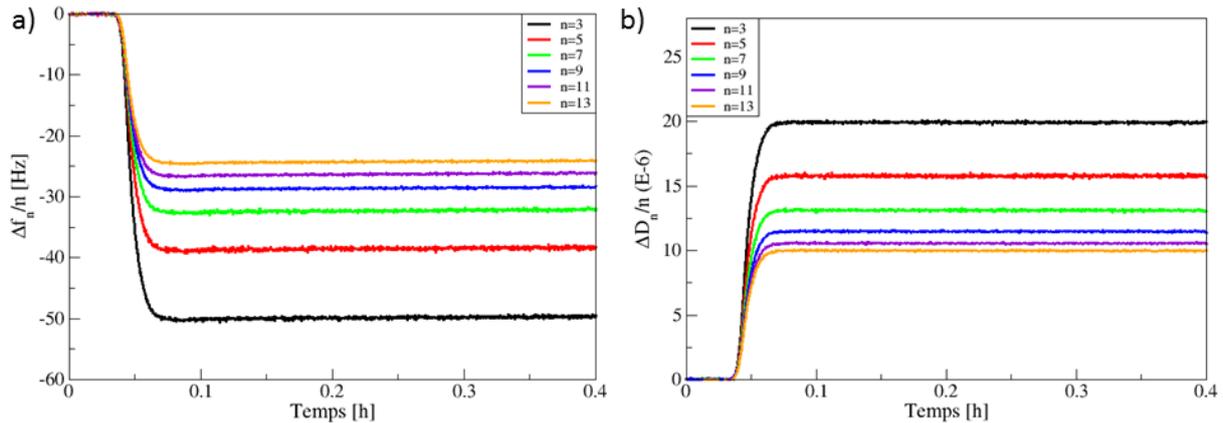
- Etude 1 : cas **2a** de la Figure 49 : variation de la viscosité du liquide ($\eta_L \neq \eta_{TA}$)
- Etude 2 : cas **1b** de la Figure 49 : formation d'une couche rigide sans variation de la viscosité du liquide ($\eta_L = \eta_{TA}$)
- Etude 3 : cas **2b** de la Figure 49 : formation d'une couche rigide avec variation de la viscosité du liquide ($\eta_L \neq \eta_{TA}$)

3.2.1.2.1. Changement de la viscosité du liquide à la surface du résonateur à quartz

La première situation présentée correspond au cas **2a** de la Figure 49 : il s'agit d'étudier l'influence de la variation de la viscosité du liquide sans qu'aucune adsorption n'ait lieu à la surface du résonateur à quartz ($\eta_L \neq \eta_{TA}$). Le cas **2a** a été étudié avec le liquide Newtonien suivant : une solution de glycérol à 10% m ($\eta_{TA} \equiv \eta_{glycérol}$)¹². La ligne de base a été effectuée avec une solution de même densité que la solution de glycérol (solution de NaCl à 34 g/L de densité égale à 1.02 g.cm⁻³) afin de s'affranchir de l'influence de la variation de la densité du liquide.

¹² % m correspond au pourcentage massique.

Les variations temporelles de $\Delta f_n(t)/n$ et $\Delta D_n(t)/n$ sont présentées *Figure 54a* et *Figure 54b* respectivement¹³. Comme attendu, ces variations dépendent du rang de l'harmonique n avec une cinétique très rapide. La variation de viscosité se fait sentir quasi-immédiatement et la cinétique est attribuable au remplissage de la chambre de mesure de la cellule.



*Figure 54 : Etude du passage d'une solution de glycérol à 10%*m* sur la couche de silice déposée sur le résonateur à quartz à 20°C a) évolution de $\Delta f_n(t)/n$ b) évolution de $\Delta D_n(t)/n$*

Les variations mesurées vérifient les équations (39) et (40) de Kanazawa et Gordon. En effet, les variations temporelles de $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$ (ainsi que celles de $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$) sont indépendantes du rang de l'harmonique n (*Figure 55*) démontrant une contribution ne provenant que de la variation de la viscosité liquide.

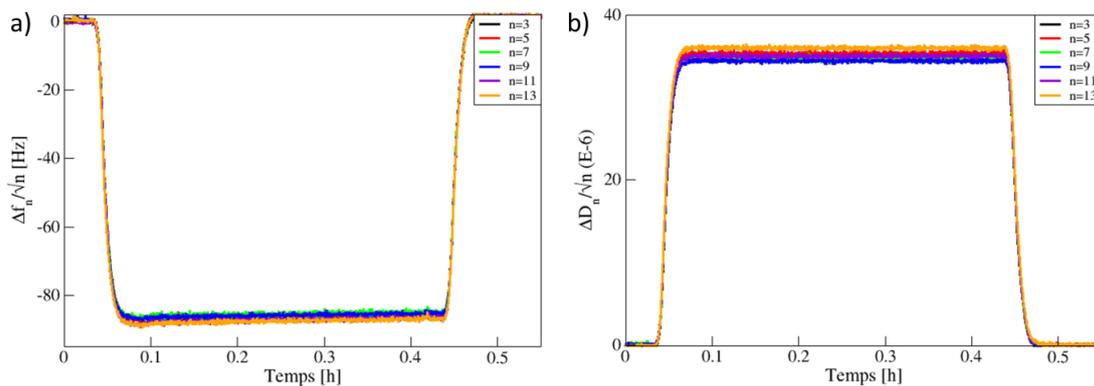


Figure 55 : Application du modèle de Kanazawa et Gordon a) évolution de $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$ b) évolution de $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

¹³ Les mesures ont été effectuées trois fois avec la même solution de glycérol (Annexe 8a) : les résultats démontrent une parfaite répétabilité des variations de fréquences et de dissipations ainsi que de la cinétique.

Ces résultats mettent en évidence que la viscosité d'un fluide Newtonien est indépendante de la contrainte appliquée donc de la fréquence de résonance étudiée (f_n). Ce résultat montre que notre dispositif de mesure QCM-D fonctionne parfaitement avec des liquides de type Newtonien.

3.2.1.2.2. Adsorption d'une couche rigide sur la surface d'un résonateur à quartz sans variation de la viscosité du liquide

La deuxième situation présentée correspond au cas **1b** de la *Figure 49* : il s'agit d'étudier l'adsorption d'une couche rigide sur la surface du résonateur à quartz avec $\eta_L \approx \eta_{TA}$.

L'adsorption de tensioactifs anioniques sur l'alumine a été étudiée dans la littérature mettant en évidence la formation d'une bicouche [28,66,68,160,161] si le pH de la solution tensioactive est inférieur au point de charge nulle de l'alumine (PCN¹⁴ de α -Al₂O₃ autour de 8.5 [68] - 9.1 [66]). Aux pH neutres, l'isotherme d'adsorption est généralement une isotherme de type « Somasundaran–Fuerstenau » et le plateau d'adsorption est atteint généralement à la CMC. La bicouche résulte des interactions électrostatiques attractives entre les têtes hydrophiles négatives du tensioactif anionique et la surface de l'alumine chargée positivement (si pH < PCN) ainsi que des interactions hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées du tensioactif. L'AOT forme une bicouche sur l'alumine de ~3.7 nm d'épaisseur [45,161].

L'adsorption de l'AOT dans l'eau mQ à 1.5CMC sur l'alumine a été étudiée avec la QCM-D¹⁵. Les variations de $\Delta f_n(t)/n$ correspondant à la formation d'une bicouche d'AOT sur un résonateur à quartz sont présentés sur la *Figure 56a* : nous observons que la cinétique de formation de la bicouche est instantanée (< 1 min). Comme attendu, les courbes de $\Delta f_n/n$ sont superposées ($\eta_L = \eta_{TA}$). La réponse en fréquence de la QCM-D relative à la formation d'une bicouche d'AOT est donc de ~11.9 Hz.

Les variations de $\Delta D_n/n$ correspondantes sont présentées sur la *Figure 56b* et sont peu dépendantes du rang de l'harmonique. Les faibles valeurs de dissipations¹⁶ ($\Delta D_n/n < 1 \times 10^{-6}$)

¹⁴ PCN : Point de Charge Nulle ou PZC (« Point of Zero Charge ») en anglais.

¹⁵ Les mesures ont été effectuées trois fois avec la même solution d'AOT et sont répétibles (Annexe 8b).

¹⁶ Thavorn et al. [114] ont également mesuré des dissipations non nulles lors de l'étude de l'adsorption de l'AOT sur l'or (Annexe 6a) même si $\Delta D_n/n < 2 \times 10^{-6}$. Ils ont suggéré que ces faibles valeurs de dissipations étaient dues

confirment la formation d'une couche rigide. La quantité adsorbée de tensioactifs $\Gamma_{bicouche}$ peut donc être calculée avec la relation de Sauerbrey (35) : $\Gamma_{bicouche} \approx 210.6 \text{ ng.cm}^{-2}$.

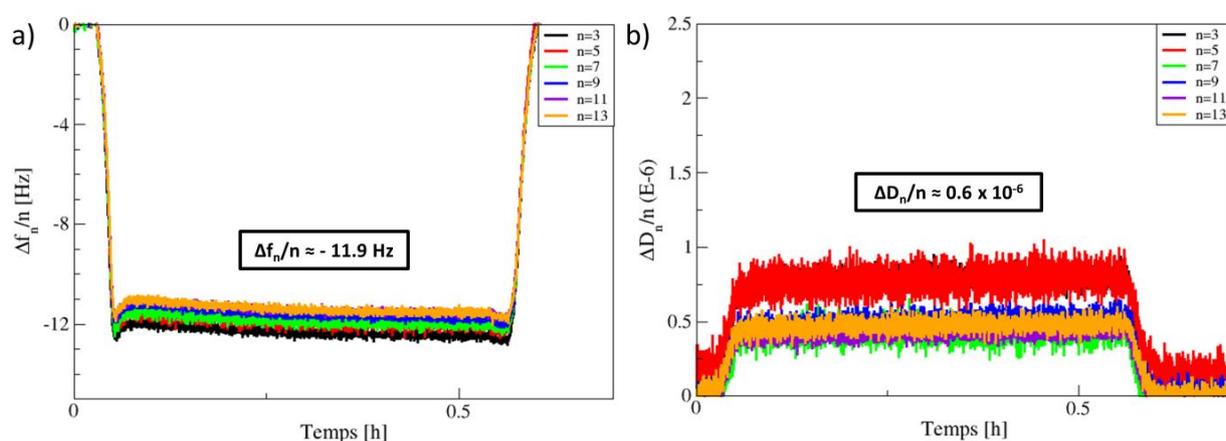


Figure 56 : Adsorption d'une couche rigide sur l'alumine à 20°C avec une solution d'AOT (1.5CMC=1.5g/L) dans l'eau mQ a) variations de $\Delta f_n(t)/n$ b) variations de $\Delta D_n(t)/n$

En prenant $a_0 = 80 \text{ \AA}^2$ (aire occupée par la tête polaire dans *Tableau 2* du Chapitre 2), nous pouvons estimer une masse théorique de tensioactifs correspondant à la formation d'une monocouche sur un résonateur à quartz : 92.3 ng.cm^{-2} soit une variation de $\Delta f_n/n$ de 5.2 Hz. Ainsi, le $\Delta f_n/n$ théorique correspondant à une bicouche d'AOT est de 10.4 Hz. La valeur mesurée au plateau (11.9 Hz) est donc en bon accord avec la valeur calculée (10.4 Hz).

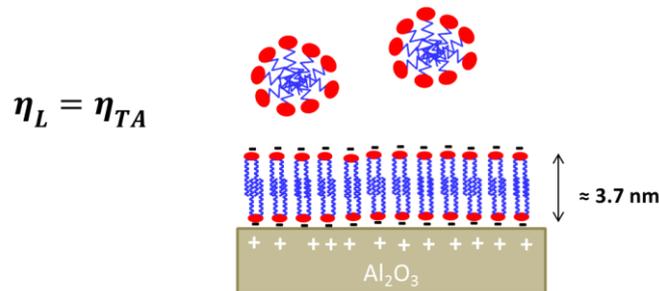
Enfin, la quantité finale d'AOT adsorbée au plateau d'adsorption ($\Gamma=210.6 \text{ ng.cm}^{-2} = 4.7 \text{ \mu mol.m}^{-2}$) est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature concernant l'adsorption de tensioactifs anioniques sur l'alumine (*Tableau 10*).

Tableau 10 : Quantités de tensioactifs anioniques adsorbées sur l'alumine au plateau d'adsorption Γ

| | Denoyel et al. [68] | Denoyel et al. [68] | Somasundaran et al. [66] | Koopal et al. [162] |
|--|--|--|--|---------------------------------------|
| Système étudié | Octylbenzene sulfonate de sodium pH 5 25°C 0.3% NaCl | Octylbenzene sulfonate de sodium pH 7 25°C 0.3% NaCl | Dodecyl sulfonate de sodium pH 6.9 25°C 0.01% m | Dodecyl sulfonate de sodium pH 6.5 |
| Γ [$\mu\text{mol.m}^{-2}$] | 7 | 5 | 1 | 10 |

à la présence d'impuretés dans la couche adsorbée (tensioactif utilisé directement sans purification préalable), la rendant plus flexible. Par ailleurs, les mesures de DLS (*Figure 38*) ont montré que même sans sels, l'AOT forme quelques vésicules en solution : ces faibles valeurs de dissipations pourraient s'expliquer aussi par une très faible variation de la viscosité de la solution tensioactive.

⇒ Ainsi, dans le cas de systèmes micellaires peu concentrés, nous pouvons considérer que $\eta_L \approx \eta_{TA}$. La formation d'une bicouche rigide d'AOT sur le quartz produit des variations en fréquences ne dépendant pas du rang de l'harmonique (courbes $\Delta f_n/n$ superposées) et les variations de dissipation sont négligeables ($\Delta D_n/n < 2 \times 10^{-6}$).



3.2.1.2.3. Influence de la viscosité des solutions tensioactives lors de la formation d'une couche rigide sur la surface d'un résonateur à quartz

Dans la plupart des cas, on observe des variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ dépendantes du rang de l'harmonique avec des valeurs de dissipation non négligeables ($\Delta D_n/n > 2 \times 10^{-6}$). Ce type de réponse peut être interprété de deux manières : soit par l'adsorption d'une couche non rigide [32] soit par une variation non négligeable de la viscosité du liquide [163,164]. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au 2^{ème} cas en distinguant le cas d'un liquide Newtonien et non Newtonien.

Fluide Newtonien

La QCM-D étant très sensible à tout changement de densité $\Delta\rho$ et de viscosité $\Delta\eta$ entre deux solutions, les quantités de tensioactifs adsorbées peuvent être alors surestimées, si les réponses obtenues en $\Delta f_n/n$ et $\Delta D_n/n$ ne sont pas corrigées de ces écarts en $\Delta\rho$ et $\Delta\eta$ [34,164].

Bordes et *al.* [163] ont étudié l'influence de l'augmentation de la viscosité du liquide avec la concentration en tensioactifs lors de l'adsorption du C₁₂MaINa₂ (disodium N-lauroylaminomalonate, tensioactif dianionique) sur l'or. Dans ce cas, il est important de distinguer les contributions liées à la masse adsorbée sur le cristal et à la variation de la viscosité du liquide dans les réponses obtenues. Sans cela, ils auraient observé une augmentation linéaire de la quantité adsorbée au-dessus de la CMC et n'auraient pas été

capable de visualiser le plateau d'adsorption obtenu normalement à la CMC. Bordes et *al.* ont proposé trois manières de quantifier la contribution de la variation de la viscosité du liquide :

- mesurer les $\Delta f_n/n$ et $\Delta D_n/n$ suite à la mise en contact du liquide avec une surface non-adsorbante → obtention d'une courbe de calibration des réponses de la QCM-D avec la concentration en tensioactifs
- en supposant l'existence d'un liquide purement Newtonien, la mesure indépendante de la viscosité η_{TA} et de la densité ρ_{TA} des solutions tensioactives permet de calculer la contribution théorique du liquide avec l'équation (39) de Kanazawa et Gordon
- si les mesures de η_{TA} et ρ_{TA} ne sont pas accessibles, nous pouvons supposer que la couche rigide adsorbée ne contribue pas aux variations de la dissipation. Les $\Delta D_n/n$ proviennent alors essentiellement de la contribution du liquide → on peut donc calculer $\sqrt{\eta_{TA} \rho_{TA}}$ grâce à l'équation (40) de Kanazawa et Gordon.

Fluide non-Newtonien

La dernière situation présentée correspond au cas **2b** de la *Figure 49* : il s'agit de former la même couche rigide que celle présentée partie 3.2.1.2.2. mais avec $\eta_L \neq \eta_{TA}$. La concentration en micelles a donc été considérablement augmentée. Comme détaillé auparavant, le plateau d'adsorption est supposé atteint à la CMC : au-dessus de la CMC, l'adsorption ne dépend donc plus de la concentration.

L'adsorption de l'AOT dans l'eau mQ à 10CMC (10 g/L) sur l'alumine a donc été étudiée (*Figure 57*). La bicouche formée est supposée la même que celle obtenue avec la solution diluée (AOT 1.5CMC : *Figure 56*). L'obtention du plateau est ralentie par rapport au cas de la *Figure 56* mais reste tout de même rapide (~ 1 min). Les courbes de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ ne sont plus superposées au plateau d'adsorption et les valeurs de dissipation ne sont plus négligeables ($\Delta D_n/n > 2 \times 10^{-6}$).

Le modèle de Kanazawa et Gordon n'est pas valide pour les variations de $\Delta D_n(t)/n$: les courbes de $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$ ne se superposent pas (Annexe 9b). Du fait de la forte augmentation de η_{TA} (concentration importante en micelles), on a supposé que la solution micellaire à 10CMC ne se comportait plus comme un fluide Newtonien et donc les équations de Kanazawa et Gordon ne sont plus valides. La variation de la viscosité du liquide implique

des $\Delta f_n/n$ aux valeurs plateau dépendants du rang de l'harmonique¹⁷ et des $\Delta D_n/n$ non nuls¹⁸ dépendants également du rang de l'harmonique.

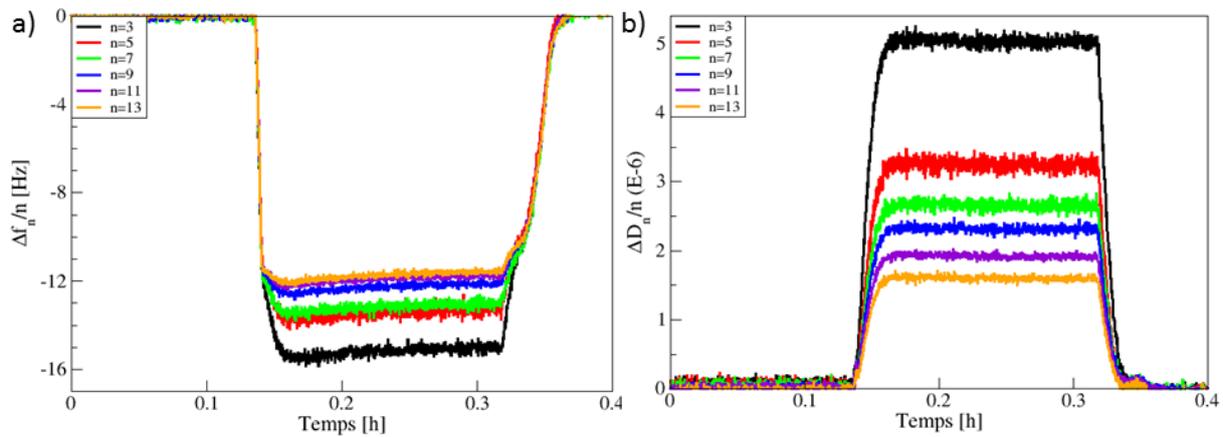


Figure 57 : Adsorption de l'AOT à 10CMC (10 g/L) dans l'eau mQ sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)/n$ b) variations de $\Delta D_n(t)/n$

Exploitation de la cinétique de désorption :

Dans le cas de l'adsorption d'une couche rigide, les interactions de la couche avec la surface étant fortes, la cinétique de désorption est moins rapide que le temps nécessaire pour remplacer le liquide surnageant la couche adsorbée. L'exploitation de la cinétique de désorption (Figure 58) permet de séparer les contributions de la masse adsorbée sur la surface de la variation de la viscosité du liquide dans les $\Delta f_n/n$ mesurés. La cinétique de désorption se divise en deux étapes :

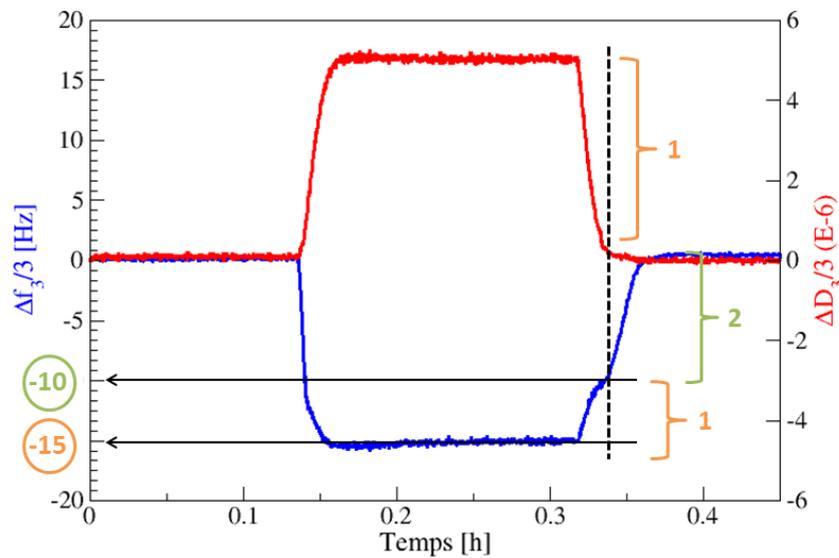
- **Étape 1 :** remplacement de la solution de viscosité η_{TA} par l'eau mQ de viscosité η_L (ligne de base) → la fin de cette étape correspond à une dissipation nulle
- **Étape 2 :** désorption de la couche rigide adsorbée sur la surface du quartz

A l'étape 2, il ne reste plus que la contribution liée à la masse rigide adsorbée sur la surface : les courbes $\Delta f_n/n(t)$ sont alors superposées. On mesure donc un $\Delta f_n/n$ lié à la couche adsorbée de ~ -10 Hz, en accord avec la valeur calculée théorique (10.4 Hz) et similaire aux variations expérimentales obtenues précédemment ($\Delta f_n/n \sim -11.9$ Hz sur la Figure 56). Ce petit écart en $\Delta f_n/n$ peut s'expliquer par l'existence d'une très faible variation

¹⁷ $|\Delta f_n/n|$ en Hz au niveau du plateau : 15.1 pour n=3 ; 13.3 pour n=5 ; 13.1 pour n=7 ; 12.2 pour n=9 ; 11.8 ; pour n=11 et 11.6 pour n=13.

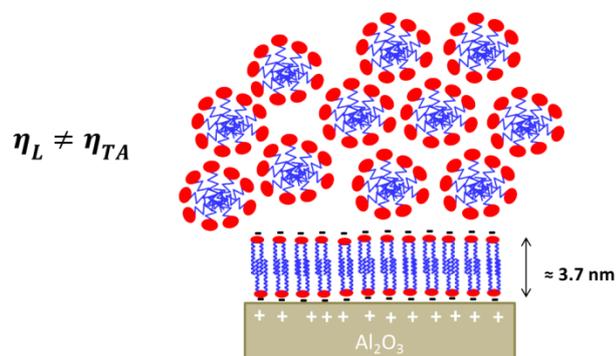
¹⁸ $|\Delta D_n/n| \times 10^{-6}$ au niveau du plateau : 5.0 pour n=3 ; 3.2 pour n=5 ; 2.6 pour n=7 ; 2.3 pour n=9 ; 1.9 pour n=11 et 1.6 pour n=13.

de la viscosité du liquide η_{TA} non prise en compte dans le calcul de la quantité adsorbée dans le cas de la *Figure 56*, les dissipations n'étant pas totalement nulles.



*Figure 58 : Variations de $\Delta f_3/3$ (en bleu) et de $\Delta D_3/3$ (en rouge) en fonction du temps. Exploitation de la cinétique de désorption (pour $n=3$) de la bicouche d'AOT adsorbée sur l'alumine : **1** = remplacement de la solution de viscosité η_{TA} par la solution de viscosité η_L ; **2** = désorption des tensioactifs adsorbés*

⇒ Ainsi, lors de l'étude de l'adsorption d'une couche rigide (présentant des interactions fortes avec la surface) dans un liquide de viscosité élevée (par rapport au liquide de la ligne de base), il est possible de caractériser la couche adsorbée en déterminant la part de $\Delta f_n/n$ liée à la variation de la viscosité du liquide par l'exploitation de la cinétique de désorption, que le fluide soit Newtonien ou pas.



L'étude de ces trois cas particuliers a permis de mettre en pratique les modèles les plus classiques pouvant être utilisés dans la suite de ce travail.

Avant de s'intéresser à l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice qui est l'objectif principal de ces travaux de thèse, un résumé de l'étude bibliographique concernant l'adsorption de vésicules sur des surfaces solides étudiée au moyen de la QCM-D est présenté ci-dessous.

3.2.1.3. Etat de l'art sur l'étude de l'adsorption de vésicules sur une surface solide au moyen d'une microbalance à quartz de type QCM-D

L'adsorption de vésicules sur des surfaces solides a largement été étudiée dans la littérature avec la QCM-D mais essentiellement pour des applications en biologie [75,76,78,82–86,89,165,166]. La QCM-D est une technique de choix pour ce type de mesure car elle donne accès à la cinétique d'adsorption ainsi qu'à des informations sur la structure de la couche adsorbée. En effet, les deux principaux mécanismes répertoriés dans la littérature peuvent être caractérisés avec la QCM-D (pour plus de détails voir la partie 1.2.3.3.) :

- 1) Rupture des vésicules à la surface et étalement en bicouche
- 2) Adsorption de vésicules à la surface

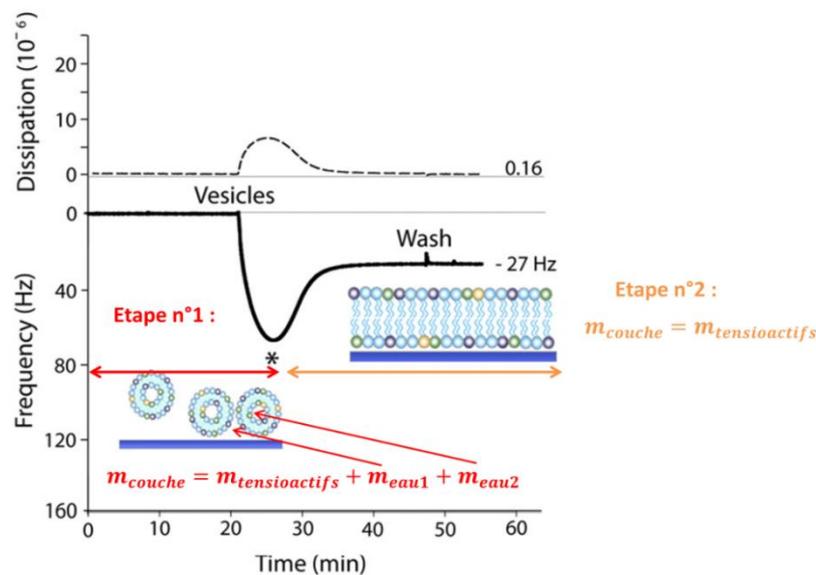
La QCM-D permet de discriminer ces deux mécanismes possibles par la mesure simultanée de la fréquence de résonance du quartz et de la dissipation.

1) Rupture des vésicules à la surface et étalement en bicouches

Un exemple type de courbes obtenues lors de l'adsorption de vésicules à la surface du quartz suivi de leur rupture et de leur étalement en bicouche est présenté sur la *Figure 59*. Un processus en deux étapes est observé :

- Etape n°1 : adsorption de vésicules sur la surface entraînant une forte variation de $\Delta f_3/3$ et de $\Delta D_3/3$. La forte variation de $\Delta f_3/3$ (~72 Hz) s'explique par l'augmentation de la masse adsorbée à la surface comprenant les tensioactifs composant la bicouche des vésicules ($m_{tensioactifs}$) ainsi que l'eau piégée à l'intérieur (m_{eau2}) et entre les vésicules adsorbées (m_{eau1}). La grande valeur de $\Delta D_3/3$ (~ 8×10^{-6}) observée provient d'une combinaison des propriétés intrinsèques des vésicules adsorbées (les vésicules sont composées de tensioactifs et d'une grande quantité d'eau) mais surtout de la nature de l'interaction avec la surface (faible degrés d'attachement des vésicules flexibles à la surface créant une forte dissipation) [83].

- Etape n°2 : une fois un recouvrement suffisant de la surface atteint à une concentration critique (* sur la *Figure 59*), les vésicules fusionnent et se rompent spontanément pour former une bicouche plane. La diminution de la variation de $\Delta f_3/3$ (~ 27 Hz) est due à la libération de l'eau piégée dans la couche (m_{eau1} et m_{eau2}) lors de la rupture des vésicules. La diminution de la dissipation s'explique par la formation d'une couche rigide fermement attachée à la surface du quartz ($\sim 0.16 \times 10^{-6}$).



*Figure 59 : Rupture des vésicules de POPC¹⁹ sur une surface de silice et formation d'une bicouche – variations de $\Delta f_3(t)/3$ et de $\Delta D_3(t)/3$ – * indique la concentration critique de recouvrement de la surface de vésicules [167]. Reproduced with permission of RSC.*

La QCM-D permet donc d'observer les transitions structurales dans la couche adsorbée (passage d'une couche « flexible » à une couche rigide). Nous remarquons que la cinétique d'adsorption des vésicules à la surface est plus rapide que la cinétique de rupture.

2) Adsorption de vésicules à la surface

Un autre exemple type de courbes obtenues lors de l'adsorption de vésicules de manière compacte (monocouche de vésicules) à la surface du quartz est présenté sur la *Figure 60*. Une forte variation de $\Delta f_3/3$ (~ 147 Hz) ainsi qu'une grande variation de $\Delta D_3/3$ ($\sim 8.2 \times 10^{-6}$) est observée indiquant l'adsorption d'une couche non rigide. Ces grandes variations s'expliquent de la même manière que l'étape 1 de la *Figure 59*.

¹⁹ POPC : 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine – vésicules zwitterioniques de phosphatidylcholine

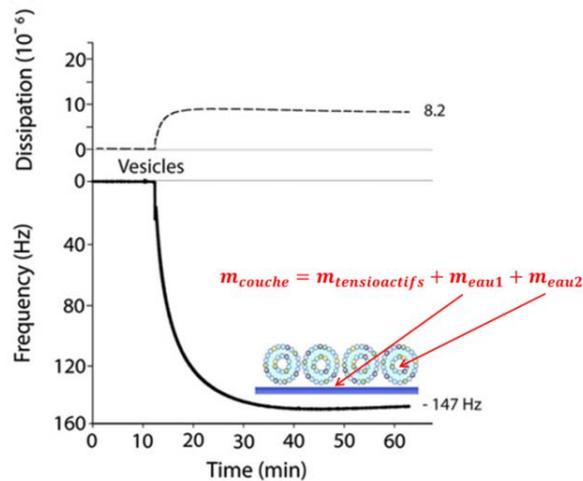


Figure 60 : Adsorption de vésicules HIV-1²⁰ intactes sur une surface de silice - variations de $\Delta f_3(t)/3$ et de $\Delta D_3(t)/3$ [167]. Reproduced with permission of RSC.

Il est important de noter que l'adsorption d'une couche compacte de vésicules gardant leur forme sphérique est rarement observée : la couche adsorbée peut présenter des « défauts » et les vésicules peuvent s'aplatir sur la surface. Reimhult et *al.* [84] a montré que la déformation des vésicules adsorbées augmentait avec la taille de celles-ci.

Dans le cas où les interactions vésicules/substrat sont suffisamment fortes (interactions électrostatiques fortement attractives par exemple), la formation de bicouche devient un processus en une seule étape (et non en deux étapes comme sur la Figure 59) : une rupture spontanée des vésicules à la surface est observée directement [76].

Les deux cas présentés Figure 59 et Figure 60 sont des cas « idéaux » : la plupart du temps, des bicouches « imparfaites » sont obtenues, présentant quelques vésicules co-adsorbées à la surface en équilibre avec des bicouches locales ou co-adsorbées au-dessus d'une bicouche plane [84]. Il devient alors difficile de prouver la formation d'une bicouche dans la mesure où une quantité non négligeable de vésicules sont co-adsorbées avec la bicouche induisant de fortes variations de fréquences et de dissipations [85]. Les réponses de la bicouche sont alors masquées par celles des vésicules co-adsorbées²¹.

²⁰ HIV-1 : système SLB composé de 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (POPC), 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine (POPE), 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phospho-L-serine (POPS), brain sphingomyelin (SM), and cholesterol (Chol) dans le rapport molaire suivant 9.35 : 19.25 : 8.25 : 18.15 : 45.00, modélisant l'enveloppe lipidique du Virus de l'Immunodéficience Humaine (VIH ou HIV en anglais).

²¹ Lind et *al.* [86] ont montré que si la couche adsorbée contient plus de 60% de vésicules co-adsorbées, les réponses en fréquences et dissipations ne permettent pas d'indiquer ou non la présence de bicouches adsorbées.

De plus, il est important de maîtriser la distribution en taille des vésicules en solution, car s'il existe des grosses vésicules parmi des plus petites, elles peuvent s'attacher à la bicouche et causer une grande variation de la fréquence de résonance ainsi que de la dissipation compliquant ainsi l'interprétation des données.

Ainsi selon la structure finale de la couche adsorbée, la QCM-D n'est pas toujours suffisante pour la caractériser et des techniques complémentaires comme la réflectivité de neutrons doivent être alors utilisées.

3.2.1.4. Résultats : étude de l'adsorption de l'AOT en milieu saumure sur la silice

3.2.1.4.1. Isothermes d'adsorption

De nombreuses méthodes existent pour déterminer les isothermes d'adsorption. La plus connue et certainement la plus utilisée est la « méthode des restes ». L'isotherme d'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice obtenue avec la microbalance à quartz est comparée avec celle élaborée par la méthode des restes. Dans la littérature, il a été observé que les quantités adsorbées déterminées avec la QCM-D sont supérieures à celles trouvées avec la « méthode des restes » [32,168]. Cette « surestimation » s'explique du fait qu'avec la microbalance on mesure un « poids » adsorbé sur le cristal prenant en compte les molécules d'eau intégrées à la couche d'adsorption alors qu'avec la « méthode des restes » on ne dose que la quantité de tensioactifs adsorbée « sèche ».

3.2.1.4.1.1. Résultats obtenus avec la méthode des restes

Les isothermes d'adsorption en statique de l'AOT dans la saumure sur deux types de silices amorphes en poudre et sur une poudre de quartz ont été réalisées par la méthode des restes dont le protocole détaillé est présenté en Annexe 10. Le principe consiste à mettre en contact une solution tensioactive de concentration connue C_i avec une poudre de silice. L'ensemble est ensuite placé sous agitation jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La solution de tensioactifs de concentration C_{eq} est ensuite récupérée puis dosée. Par la méthode des restes, par différence entre la concentration initiale C_i et la concentration à l'équilibre C_{eq} , la quantité de tensioactifs adsorbée C_{ads} sur la poudre est déterminée.

Le *Tableau 11* présente les principales caractéristiques des poudres utilisées.

Tableau 11 : Caractéristiques des poudres de silice utilisées

| | Silice amorphe 1 | Silice amorphe 2 | Quartz |
|--|------------------|------------------|----------------|
| Fournisseur | Merck Millipore | Sigma-Aldrich. | Sibelco France |
| Référence | 113126 | S5505 | C600 |
| Taille des particules [µm] | 0.5 | 0.2 – 0.3 | 1-10 |
| BET²² [m².g⁻¹] | 195 +/- 10 | 195 +/- 10 | 4.2 ± 0.42 |
| Densité [g.cm⁻³] | 0.2 – 1.4 | 2.3 | 2.65 |

La Figure 61 présente les isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure obtenues sur les deux types de silices amorphes et sur le quartz (dosage par HPLC des tensioactifs)²³. On observe une adsorption environ deux fois plus élevée sur le quartz que sur les silices amorphes : on a supposé que cette différence était due à un nombre plus important de sites OH par nm² pour le quartz (~ 8 OH par nm² valeur moyenne d'après Mielczarski et al. [169], ce nombre dépendant de l'orientation cristallographique) par rapport à la silice amorphe (~ 4.5 OH par nm² d'après Zhuravlev et al. [157]).

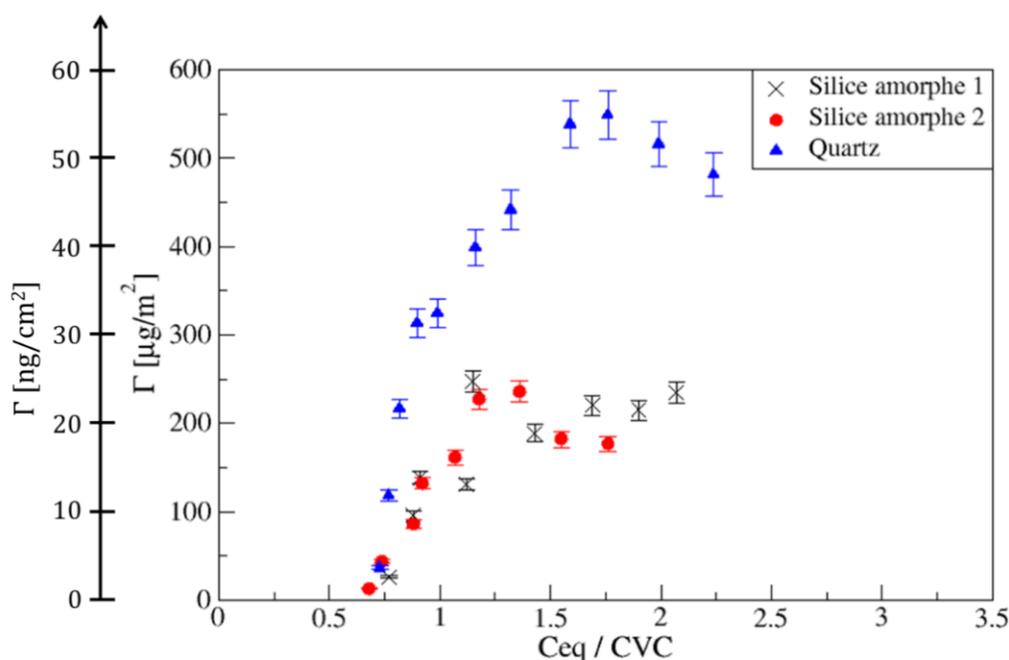


Figure 61 : Isothermes d'adsorption à 20 °C de l'AOT dans la saumure obtenues sur deux types de silices amorphes et sur le quartz (dosage HPLC)

²² Détermination de la surface BET (méthode Brunauer, Emmet et Teller) par adsorption d'azote pour les deux silices amorphes et par adsorption du krypton pour le quartz. La surface spécifique donnée par le fabricant est de 200 +/- 25 m²/g pour les silices amorphes 1 et 2. Pour le quartz, la valeur obtenue est en accord avec celle obtenue par Denoyel et al. [68] qui est de 4.3 m²/g.

²³ Les isothermes obtenues avec le dosage à la hyamine pour la silice amorphe 1 et le quartz sont données en Annexe 10d. Les isothermes obtenues par les deux méthodes de dosage sont similaires et permettent de valider la méthodologie mise en place.

Dans les trois cas, l'adsorption débute à une concentration à l'équilibre proche de la CVC, vers $0.7CVC$. Pour $C_{eq}/CVC \ll 1$, aucune adsorption n'est mesurée : il est difficile d'affirmer qu'il n'y pas d'adsorption dans cette gamme de concentration. En effet, les concentrations en tensioactifs à doser étant extrêmement faibles (pour $C_{eq}/CVC \ll 1$), il devient alors difficile de différencier de manière significative les concentrations initiales et à l'équilibre. Les principales caractéristiques des isothermes obtenues sont données dans le *Tableau 12*.

Tableau 12 : Caractéristiques des isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure sur différentes silices

| | C_{eq}/ CVC plateau d'adsorption | Γ plateau d'adsorption [$\mu\text{g.m}^{-2}$] |
|-------------------------|------------------------------------|--|
| Silice amorphe 1 | ≈ 1.3 | ≈ 220 |
| Silice amorphe 2 | ≈ 1.3 | ≈ 220 |
| Quartz | ≈ 1.5 | ≈ 500 |

Les quantités adsorbées au plateau d'adsorption ne sont pas négligeables. En effet, sur le quartz le plateau d'adsorption est atteint vers $500 \mu\text{g.m}^{-2}$ ($1.1 \mu\text{mol.m}^{-2}$). Or Denoyel et *al.* [68] ont mesuré les isothermes d'adsorption pour des systèmes où les interactions sont plus favorables vis-à-vis de l'adsorption. Le plateau d'adsorption pour le TX100 (tensioactif non ionique) sur le même quartz à 25°C à pH 7 est donné à environ $1 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

Malgré l'existence d'interactions défavorables à leur adsorption, l'AOT s'adsorbe sur la silice en présence de sel. Une adsorption non négligeable est mesurée à partir du moment où il existe des vésicules en solution dans la solution tensioactive. En l'absence de sel (AOT sous forme micellaire), on a vérifié que l'AOT ne s'adsorbait pas sur la silice.

Les isothermes obtenues avec la méthode des restes ont ensuite été comparées à celles obtenues avec la QCM-D. Cette technique fournit des informations complémentaires concernant la cinétique d'adsorption et donne dans certains cas des informations sur la réorganisation de la structure de la couche adsorbée au cours du temps.

3.2.1.4.1.2. Résultats obtenus avec la microbalance à cristal de quartz (QCM-D)

Solutions d'AOT : $C < CVC$

A des fins de clarté, la *Figure 62* présente les réponses obtenues avec la QCM-D seulement pour la 5^{ème} harmonique à différentes concentrations d'AOT inférieures à la CVC.

Les courbes obtenues pour chacune des harmoniques pour chaque concentration sont présentées en Annexe 11. Nous observons une couche adsorbée de faible masse jusqu'à 0.6CVC ($\Delta f_5/5 < -6$ Hz) qui est rigide ($\Delta D_5/5 \approx 0$). A partir de 0.7CVC, l'adsorption devient importante ($\Delta f_5/5 \approx -15.7$ Hz) avec une légère augmentation de la flexibilité de la couche adsorbée (correspondant à une augmentation de la dissipation $\Delta D_5/5 \approx 1.07 \times 10^{-6}$). Cette brusque augmentation de la quantité adsorbée est en accord avec le début d'une quantité adsorbée mesurable par la méthode des restes (Figure 61) pour une concentration $C_{eq}/CVC \approx 0.7$. En effet, pour la QCM-D nous considérons que $C_i \approx C_{eq}$ car l'adsorption est mesurée à débit continu.

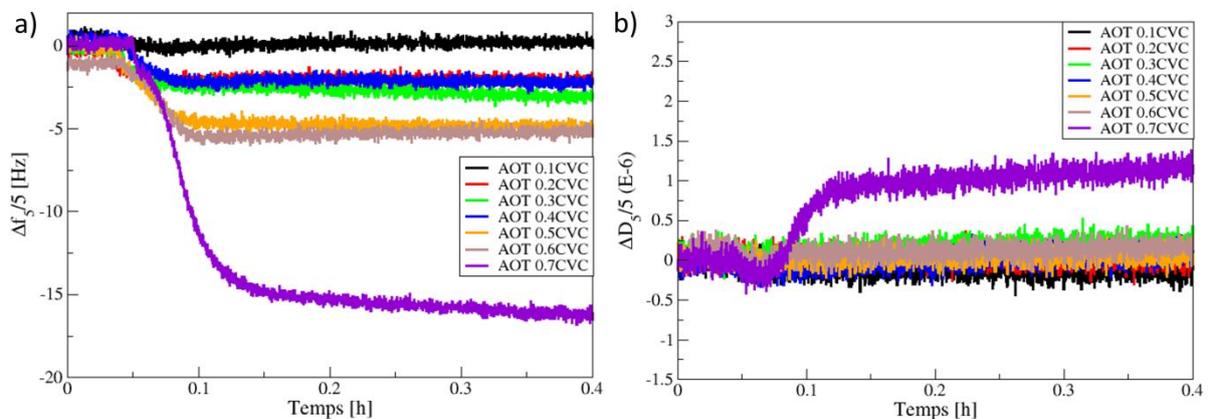


Figure 62 : Etude de l'adsorption de l'AOT pour des concentrations inférieures à la CVC sur la silice à 20°C a) comparaison des variations de $\Delta f_5(t)/5$ b) comparaison des variations de $\Delta D_5(t)/5$

Les quantités adsorbées mesurées à $C_{eq}/CVC \approx 0.7$ par la méthode des restes (~ 3 ng.cm⁻²) et la QCM-D (~ 278 ng.cm⁻² avec la relation de Sauerbrey) ne sont pas du même ordre de grandeur. Cependant, pour la QCM-D, nous observons que les courbes de $\Delta f_n(t)/n$ et $\Delta D_n(t)/n$ pour $C_{eq}/CVC \approx 0.7$ (Figure 123 en Annexe 11g) ne sont pas superposées, démontrant une déviation par rapport au modèle de Sauerbrey. La couche adsorbée n'est pas alors totalement rigide et la masse adsorbée calculée avec le modèle de Sauerbrey est alors surestimée.

On suppose qu'au vu des faibles concentrations utilisées, la viscosité des solutions d'AOT en-dessous de la CVC est peu affectée par l'ajout de tensioactifs par rapport à la saumure (Figure 19) : la non superposition des $\Delta f_n(t)/n$ ne peut donc être due qu'à l'existence d'une couche non rigide.

Les divergences entre les quantités adsorbées calculées à $C_{eq}/CVC \approx 0.7$ par la méthode des restes et la QCM-D peuvent s'expliquer par les différences expérimentales existant au niveau de la mesure de l'adsorption répertoriées dans le *Tableau 13*, en plus de la nature différente de la silice (fonctions de surface différentes) utilisée.

Tableau 13 : Différences expérimentales au niveau des deux méthodes utilisées

| | Débit | Géométrie surface | Mesure quantité adsorbée Γ | Temps équilibre |
|---------------------------|----------------------|---|-----------------------------------|-----------------|
| Méthode des restes | Nul (statique) | Surface courbée mais taille particules silice grande devant taille vésicules → surface plane à l'échelle des vésicules | Masse « sèche » | 2 jours |
| QCM-D | Constant (dynamique) | Surface plane | Masse tensioactifs + masse eau | < 1h |

Solutions d'AOT : C > CVC

Des concentrations supérieures à la CVC ont ensuite été étudiées et les « isothermes » finales représentant les variations de la fréquence de résonance $-\Delta f_n/n$ (ou de la dissipation $\Delta D_n/n$) à différentes harmoniques (valeurs moyennes calculées au plateau) en fonction de la concentration en AOT sont présentées *Figure 63a* (*Figure 63b* respectivement). Les isothermes sont représentées de cette manière car pour $C > CVC$, le modèle de Sauerbrey n'est plus valide (courbes à différentes harmoniques non superposables et valeurs de dissipation élevées).

Remarque : nous observons que les réponses obtenues avec la QCM-D pour une concentration en AOT de $0.8CVC$ sont similaires à celles obtenues au-dessus de la CVC. Nous en déduisons que la CVC mesurée par la QCM-D est inférieure à celle mesurée avec la méthode de la lame de Wilhelmy et est comparable à celle mesurée par la méthode DLS (voir Chapitre 2 partie 2.3.2.2.3.). En effet, la DLS et la QCM-D permettent directement de caractériser l'apparition de vésicules en solution alors que la méthode de la lame de Wilhelmy fournit une mesure de CVC à partir d'informations collectées sur la tension de surface.

L'isotherme de la *Figure 63a* ($-\Delta f_n/n$ est relié en partie à la masse adsorbée) présente une allure similaire à celles obtenues avec la méthode des restes (*Figure 61*). Le plateau d'adsorption semble être atteint à $0.8CVC$ correspondant à l'apparition de vésicules en

solution. Les $\Delta f_n/n$ ne semblent pas dépendre de la concentration en AOT à partir de 0.9CVC : nous supposons alors que la surface est saturée en tensioactifs dès 0.9CVC.

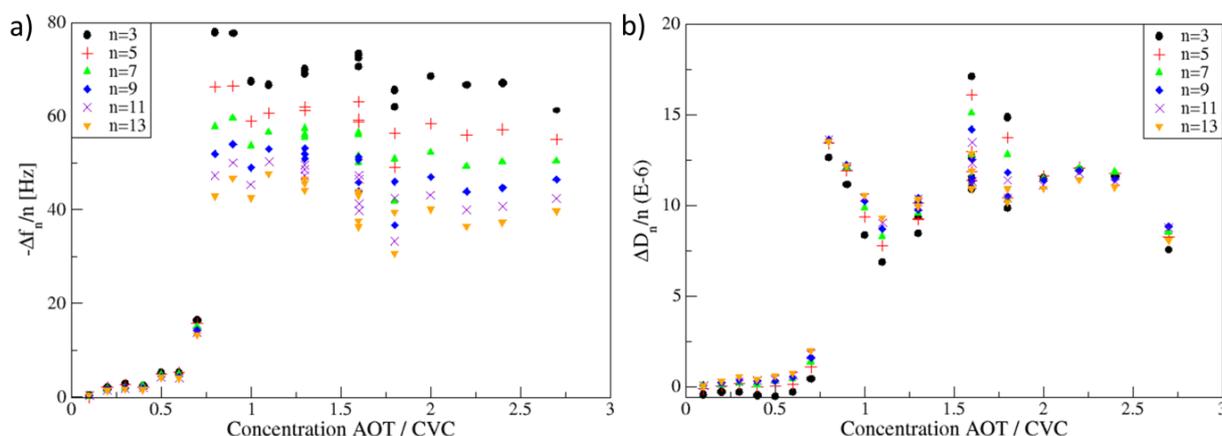


Figure 63 : Deux « types » d'isothermes d'adsorption obtenues avec la QCM-D lors de l'étude de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice à 20°C a) variations de $-\Delta f_n/n$ en fonction de la concentration b) variations de $\Delta D_n/n$ en fonction de la concentration

L'isotherme de la Figure 63b présente une allure plus désordonnée. Comme présenté sur la Figure 49, la dissipation est liée à la variation des propriétés (ρ_{TA} et/ou η_{TA}) du liquide et/ou à la structure de la couche adsorbée (force de la liaison de la couche avec la surface et quantité d'eau piégée à l'intérieur de la couche adsorbée). Au vu des valeurs de dissipations élevées, nous supposons l'existence d'une couche non rigide adsorbée à la surface.

Les hypothèses du modèle de Sauerbrey ne sont pas valides au plateau d'adsorption, et par conséquent le modèle n'est plus applicable. De plus, le modèle de Kanazawa et Gordon ne s'applique pas non plus : ni une réconciliation des données en \sqrt{n} (Annexe 9d), ni une soustraction de la contribution du liquide par la mesure de la viscosité et de la densité des solutions de tensioactifs (Annexe 12) ne sont applicables.

Aucun des modèles « classiques » présentés précédemment n'étant utilisable, nous sommes alors intéressés aux courbes obtenues à une concentration fixée afin d'interpréter les variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ en y associant les caractéristiques mécaniques de la couche adsorbée et afin d'établir un modèle.