

# Sommaire

<b>Remerciements.....</b>	<b>1</b>
<b>Sommaire .....</b>	<b>7</b>
<b>Abréviations .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>13</b>
<b>Objectifs de la thèse.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.    Généralités sur les tensioactifs en solution aqueuse.....</b>	<b>20</b>
1.1.1.    Les grandes classes de tensioactifs.....	20
1.1.2.    Propriétés des tensioactifs .....	21
1.1.2.1.    Effet des tensioactifs sur la tension de surface et sur la tension interfaciale	21
1.1.2.2.    La micellisation en solution .....	22
1.1.2.3.    Structures des agrégats de tensioactifs possibles en solution aqueuse [16] .	23
<b>1.2.    Généralités sur l'adsorption des tensioactifs à l'interface solide/liquide .....</b>	<b>28</b>
1.2.1.    Interactions intervenant dans le processus d'adsorption .....	28
1.2.1.1.    Interactions principales associées à l'adsorption de tensioactifs .....	28
1.2.1.2.    La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey, and Overbeek).....	31
1.2.2.    Isothermes et modèles d'adsorption .....	33
1.2.3.    Structure de la couche adsorbée sur la surface solide .....	35
1.2.3.1.    Mécanismes d'adsorption sur une surface solide à partir d'une solution micellaire .....	35
1.2.3.2.    Adsorption de tensioactifs ioniques sur une surface de charge opposée : mécanisme général [63] .....	37
1.2.3.3.    Mécanismes d'adsorption de vésicules sur une surface solide .....	38
<b>Chapitre 2 : Caractérisation des solutions de tensioactifs .....</b>	<b>43</b>
<b>2.1.    Choix du système modèle.....</b>	<b>44</b>
2.1.1.    Choix du tensioactif anionique modèle : AOT.....	44
2.1.2.    Choix de la nature et de la concentration de la saumure .....	47
2.1.3.    Préparation des solutions.....	47
<b>2.2.    Propriétés physico-chimiques des solutions de tensioactifs utilisées .....</b>	<b>47</b>
2.2.1.    Mesure de la Concentration Micellaire Critique (CMC) .....	47
2.2.1.1.    Principe et méthode .....	47
2.2.1.2.    Résultats .....	48
2.2.2.    Mesure de la viscosité des solutions de tensioactifs .....	49
2.2.2.1.    Méthode.....	49

2.2.2.2. Résultats .....	49
<b>2.3. Caractérisation des agrégats de tensioactifs formés par l'AOT dans la saumure</b>	
<b>50</b>	
2.3.1. Observation directe des agrégats par Cryo-Microscopie Electronique à Transmission (Cryo-MET).....	50
2.3.1.1. Principe et méthode du Cryo-MET .....	50
2.3.1.2. Analyse des échantillons d'AOT dans la saumure.....	51
2.3.2. Caractérisation des agrégats de tensioactifs formés par l'AOT dans la saumure par interactions rayonnement/matière .....	54
2.3.2.1. Caractérisation de la structure des agrégats d'AOT formés dans la saumure à différentes échelles par MALS et SAXS [118] .....	58
2.3.2.1.1. La diffusion statique de la lumière (MALS) .....	58
2.3.2.1.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) .....	61
2.3.2.1.3. Résultats obtenus pour le MALS et pour le SAXS .....	63
2.3.2.2. La Diffusion dynamique de la Lumière (DLS) .....	71
2.3.2.2.1. Principe .....	71
2.3.2.2.2. Méthode .....	74
2.3.2.2.3. Etude de l'agrégation de l'AOT en présence de sel .....	76
<b>2.4. Synthèse.....</b>	<b>81</b>
<b>Chapitre 3 : Caractérisation de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice.....</b>	<b>83</b>
<b>3.1. Etude de l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice .....</b>	<b>84</b>
3.1.1. Choix de la silice comme surface modèle .....	84
3.1.2. Description de la silice .....	84
3.1.3. Etat de l'art sur l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice .....	85
<b>3.2. Mesure et caractérisation de la couche adsorbée .....</b>	<b>87</b>
3.2.1. Etude de l'adsorption avec la microbalance à quartz (avec dissipation).....	88
3.2.1.1. Principe et méthode de la microbalance à quartz (avec dissipation).....	88
3.2.1.1.1. Principe .....	88
3.2.1.1.2. Méthode expérimentale .....	96
3.2.1.1.3. Analyse du substrat de la surface des résonateurs à quartz utilisés.....	99
3.2.1.2. Etudes préliminaires .....	100
3.2.1.2.1. Changement de la viscosité du liquide à la surface du résonateur à quartz .....	100
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 .....	102
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 .....	104
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.....	108

3.2.1.4. Résultats : étude de l'adsorption de l'AOT en milieu saumure sur la silice	111
3.2.1.4.1. Isothermes d'adsorption .....	111
3.2.1.4.2. Etude de l'adsorption de l'AOT en milieu saumure à une concentration fixée supérieure à la CVC .....	117
3.2.1.4.3. Discussion.....	120
3.2.2. La réflectivité des neutrons .....	133
3.2.2.1. Principe.....	134
3.2.2.2. Méthode.....	142
3.2.2.3. Résultats .....	144
3.2.2.3.1. Solutions d'AOT : $C < CVC$ .....	144
3.2.2.3.2. Solutions d'AOT : $C > CVC$ .....	145
3.2.2.4. Synthèse .....	152
3.2.3. Conclusion générale sur l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice à pH neutre .....	152
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>155</b>
<b>References .....</b>	<b>163</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>175</b>
Annexe 1 : Formation des Winsor I, II et III .....	177
Annexe 2 : Structure des tensioactifs utilisés en EOR .....	178
Annexe 3 : Détails des trois étapes de la préparation de l'échantillon en Cryo-MET	180
Annexe 4 : Description des principales théories de la diffusion de la lumière .....	182
Annexe 5 : Théorie de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	185
Annexe 6 : QCM-D – Validation de la méthodologie mise en place par comparaison avec la littérature.....	187
Annexe 7 : Caractérisation des substrats de la surface des résonateurs à quartz ....	191
Annexe 8 : Répétabilités des mesures obtenues avec la QCM-D .....	195
Annexe 9 : Applications des équations de Kanazawa et Gordon à différents systèmes .....	197
Annexe 10 : La méthode des restes .....	200
Annexe 11 : Etude de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice à 20°C avec la QCM-D - Courbes expérimentales complètes pour des concentrations inférieures à la CVC .....	205
Annexe 12 : Exploitation des équations de Kanazawa et Gordon afin de s'affranchir de l'effet de la variation de la viscosité du liquide lors de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice.....	208
Annexe 13 : Courbes de désorption obtenues lors de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice .....	210

<b>Annexe 14 : Influence de la concentration en AOT (en milieu saumure) sur la contribution liée à la variation de la viscosité du liquide dans les courbes de QCM-D obtenues lors de la formation d'une couche rigide.....</b>	<b>212</b>
<b>Annexe 15 : Illustration de la présence de vésicules à pH acide et à pH basique pour « Sol_1 ».....</b>	<b>214</b>
<b>Annexe 16 : Le modèle de Kelvin-Voigt - propagation de l'onde acoustique à travers deux couches viscoélastiques .....</b>	<b>216</b>
<b>Annexe 17 : Comparaison de la qualité des courbes d'ajustements obtenues avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt pour les 3 cas testés .....</b>	<b>219</b>
<b>Annexe 18 : Théorie de la réflectivité spéculaire de neutrons.....</b>	<b>221</b>
<b>Annexe 19 : Paramètres des modèles testés en réflectivité de neutrons .....</b>	<b>226</b>
<b>Annexe 20 : Distribution en taille des vésicules formées dans les solutions utilisées en réflectivité de neutrons.....</b>	<b>228</b>
<b>Annexe 21 : Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice .....</b>	<b>230</b>
<b>Annexe 22 : Expériences AFM sur l'adsorption de l'AOT dans la saumure à pH neutre sur la silice.....</b>	<b>236</b>
<b>Annexe 23 : Adsorption du mélange AOT/SDBS dans la saumure sur la silice à 20°C .....</b>	<b>243</b>
<b>Table des illustrations .....</b>	<b>250</b>
<b>Table des tableaux .....</b>	<b>258</b>

## Abréviations

AFM	Atomic Force Microscope (microscope à force atomique)
AOT	Bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium (tensioactif anionique)
BET	méthode Brunauer, Emmet et Teller
CMC	Concentration Micellaire Critique
Cryo-MET	Cryo-Microscopie Electronique à Transmission
CTAB	Bromure de cétrimonium (tensioactif cationique)
CVC	Concentration Vésiculaire Critique
DLS	Dynamic Light Scattering (diffusion dynamique de la lumière)
DLVO	Théorie Derjaguin, Landau, Vervey, and Overbeek
EOR	Enhanced Oil Recovery
GISANS	Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering
GUV	Giant Unilamellar Vesicles
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (chromatographie en phase liquide à haute performance)
LLB	Laboratoire Léon Brillouin
LUV	Large Unilamellar Vesicles
MALS	Multi-Angle Light Scattering (diffusion statique de la lumière)
MEB-EDX	Microscopie Electronique à Balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X
MLV	Multilamellar Large Vesicles
PCN	Point de Charge Nulle
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
QCM	Quartz Crystal Microbalance (microbalance à cristal de quartz)
QCM-D	Quartz Crystal Microbalance with Dissipation monitoring (microbalance à cristal de quartz avec dissipation)
RAP	Récupération Assistée du Pétrole
RGD	théorie de Rayleigh-Gans-Debye
RMS	Roughness Mean Square
SAXS	Small Angle X-ray Scattering (diffusion des rayons X aux petits angles)
SDBS	dodécylbenzènesulfonate de sodium (tensioactif anionique)
SDS	dodécylsulfate de sodium (tensioactif anionique)
SLB	Supported Lipid Bilayers
SOLEIL	Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE
SUV	Small Unilamellar Vesicles
SWING	Small and Wide angle X-ray scattering
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry (spectrométrie photoélectronique X)



# Introduction générale

Première source d'énergie dans le monde, le pétrole s'est imposé depuis les années 50 comme un élément incontournable de nos vies quotidiennes. Du fait de ses caractéristiques physico-chimiques incomparables, particulièrement sa forte densité énergétique, il est utilisé dans de nombreux secteurs comme l'industrie (pour la production d'électricité), les transports (matière première des carburants) et la pétrochimie (matières plastiques, peintures, cosmétiques...).

Une fois les gisements de pétrole identifiés et leur exploitation décidée, le forage d'un puits pétrolier dans le réservoir permet de débuter l'étape d'extraction du pétrole. Différentes techniques sont alors mises en place. La récupération primaire permet de récupérer entre 10 et 20% du gisement, ce taux dépendant fortement de la densité du pétrole. Son principe repose sur une remontée naturelle du pétrole à la surface. En effet, la pression souterraine élevée à laquelle sont soumis les gisements est responsable de la migration du pétrole à la surface suite au forage du puits pétrolier [1]. Lorsque la pression souterraine dans le réservoir de pétrole n'est plus suffisante, celle-ci est augmentée par l'injection de fluides externes (injections d'eau ou ré-injection de gaz naturel) pour forcer le déplacement du pétrole vers la surface. Cette étape, dite de récupération secondaire, permet d'extraire entre 20 et 50% du réservoir [2].

Dans certains cas, les techniques de récupération primaires et secondaires sont insuffisantes pour extraire une quantité raisonnable de pétrole. La demande en pétrole étant de plus en plus importante, il devient alors nécessaire d'optimiser ces techniques de production. Advient alors la « Récupération Assistée du Pétrole » (RAP) ou « Enhanced Oil Recovery » (EOR) permettant l'extraction de 40-60% du réservoir [3].

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la récupération assistée du pétrole par voie chimique tensioactive. Il s'agit ici d'injecter dans le puits une formulation aqueuse contenant divers additifs chimiques afin de mobiliser le pétrole piégé dans le réservoir en raison de la pression capillaire. Celle-ci est définie comme étant la différence de pression existant en amont et en aval d'une interface délimitée par un fluide non mouillant (pétrole) et un fluide mouillant (formulation aqueuse injectée). Un ganglion de pétrole piégé dans un pore en raison de la pression capillaire est représenté sur la *Figure 1*.

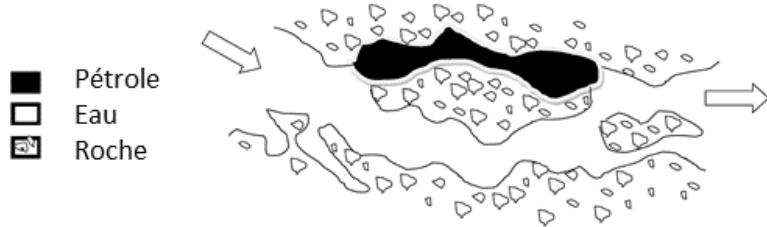


Figure 1 : Schéma d'un ganglion de pétrole piégé dans un pore [4]

La pression capillaire est décrite par l'équation de Young-Laplace [5] :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (1)$$

avec  $\Delta P$  la différence de pression de part et d'autre de l'interface formée entre les deux fluides non miscibles,  $\gamma$  la tension interfaciale eau injectée/pétrole,  $r_a$  et  $r_b$  les rayons de courbure de cette interface. Pour que ce ganglion de pétrole puisse être dépiégé, il faut appliquer une pression supérieure à la valeur absolue de la différence de pression en amont et en aval du ganglion de pétrole piégé dans le sens de l'écoulement [4]. Des expériences menées sur des carottes de réservoirs ont montré que la saturation résiduelle en huile (ratio entre le volume de pétrole resté piégé et le volume de pore) est liée au nombre capillaire,  $Ca$ , nombre adimensionnel défini à partir des forces visqueuses et capillaires [6,7].

$$Ca = \frac{\nu \eta}{\gamma} \quad (2)$$

avec  $\nu$  la vitesse d'injection,  $\eta$  la viscosité de la phase aqueuse.

L'étude de l'influence de divers paramètres sur la saturation résiduelle en huile a montré que les plus faibles valeurs de saturation résiduelle, permettant la production maximale de pétrole, sont obtenues pour les nombres capillaires les plus élevés [6,7]. L'augmentation de la viscosité de la formulation injectée  $\eta$  ou de la vitesse d'injection  $\nu$  sont techniquement limitées. C'est donc la diminution de la tension interfaciale  $\gamma$ , par l'ajout de tensioactifs, qui permet le meilleur dépiégeage du pétrole puisqu'on peut l'abaisser de trois à quatre ordres de grandeurs. En effet, la tension interfaciale entre l'eau et le pétrole est comprise entre 15 et 40 mN.m<sup>-1</sup> alors que celle entre les formulations EOR injectées et le pétrole est inférieure ou égale à 10<sup>-2</sup> mN.m<sup>-1</sup>, permettant la mobilisation du pétrole résiduel [8]. De telles valeurs ne sont possibles que par l'obtention de microémulsions de type Winsor III qui sont définies en Annexe 1.

Les formulations EOR injectées sont multi-composantes afin de maintenir ses propriétés optimales tout au long de l'injection. Dans les formulations EOR, ce sont des mélanges de tensioactifs anioniques qui sont le plus couramment utilisés du fait de leur efficacité physico-chimique mais aussi économique [8,9] :

- forte réduction de la tension interfaciale par rapport aux autres familles de tensioactifs [10]
- stabilité thermique : les tensioactifs ayant une tête sulfonate,  $R-SO_3^-$ , sont stables à des températures supérieures à 200°C [11]
- tensioactifs les moins chers et les plus performants
- faible adsorption sur les grès (roche globalement chargée négativement composant la plupart des réservoirs ayant recours au procédé EOR)

En pratique, les formulations EOR ont recours à des sulfonates de pétrole (petroleum sulfonates), des sulfonates d'oléfines  $\alpha$  (AOS,  $\alpha$ -olefin sulfonates), des alkylarylsulfonates ou encore des sulfonates d'oléfines internes (IOS, internal olefin sulfonates). Leur structure est présentée en Annexe 2.

Les réservoirs sont naturellement en milieu salé. Ainsi pour ne pas déstabiliser les formations existantes, il est important que la formulation EOR injectée lors de la récupération assistée du pétrole ait une salinité proche de celle du réservoir ou bien qu'un premier balayage du réservoir à l'eau salée soit effectué afin de fixer la salinité du réservoir à celle de la formulation injectée. Les eaux de formation contiennent divers ions et certains peuvent provenir de la dissolution des minéraux comme le baryum, calcium, fer, chlore, sodium, magnésium ou encore le soufre. Les ions majoritaires restent tout de même  $Na^+$  et  $Cl^-$ .

Cependant, lors de sa migration dans le réservoir, la formulation EOR de tensioactifs injectée peut voir son efficacité diminuer à cause de la modification de sa composition au cours de son déplacement [9]. Cette variation de composition peut être due à la précipitation du tensioactif par des cations plurivalents présents dans le réservoir, au transfert du tensioactif dans l'huile non mobilisée ou bien à l'adsorption des tensioactifs sur la roche réservoir. Ce dernier point est une cause majeure de la rétention des tensioactifs au sein du réservoir. L'adsorption abaisse alors la proportion de tensioactifs disponibles pour le déplacement du pétrole, au détriment de l'économie du procédé.



## Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est de définir les mécanismes d'adsorption des tensioactifs anioniques sur les roches réservoirs, notamment les réservoirs gréseux, comportant une charge globale de surface négative. L'adsorption observée malgré des conditions défavorables, rend nécessaire une caractérisation multi-échelles du phénomène.

Dans le cadre de cette thèse, cette problématique a été traitée d'un point de vue purement expérimental. En général, ce sujet est abordé par la réalisation d'expériences statiques (méthode des restes) et dynamiques (circulation d'une formulation dans une carotte de réservoir et caractérisation de la composition du fluide injecté en amont et en aval). Ces deux méthodes donnent accès à une analyse quantitative de la perte de tensioactifs. Celle-ci est ensuite caractérisée par l'ajustement des isothermes d'adsorption obtenues avec des modèles mathématiques permettant de modéliser ces isothermes. Cependant, ces méthodes statique et dynamique ne permettent pas de séparer les différents mécanismes de pertes, à savoir l'adsorption, la précipitation ou encore la rétention des tensioactifs. Par ailleurs, ces expériences ne sont pas suffisantes pour comprendre pourquoi les tensioactifs s'adsorbent sur les roches réservoirs. Le but de cette thèse est donc de caractériser le phénomène d'agrégation des tensioactifs à l'interface avec la roche. De ce fait, nous avons étudié l'adsorption d'un tensioactif anionique modèle, l'AOT (bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium), dans une saumure, et sur un minéral, la silice modélisant le réservoir. Le système étudié ne comporte pas d'huile afin de se concentrer essentiellement sur l'interface silice / solution tensioactive.

La première partie de ce document présente l'état de l'art effectué sur les principales propriétés physico-chimiques des tensioactifs en solution ainsi que sur le phénomène d'adsorption de tensioactifs.

La deuxième partie est focalisée sur la caractérisation de la solution de tensioactifs choisie. Différentes techniques expérimentales sont utilisées afin de décrire au mieux la structure des agrégats de tensioactifs obtenus dans la saumure.

Enfin, la troisième partie est consacrée à l'adsorption de la solution tensioactive (décrise dans le deuxième chapitre) sur la silice, choisie pour modéliser le réservoir pétrolier. La structure de la couche adsorbée sera analysée par la combinaison de diverses techniques expérimentales.



## **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

L'état de l'art présenté dans ce chapitre est focalisé sur la description des principales propriétés physico-chimiques des solutions de tensioactifs ainsi que sur les principaux mécanismes à l'origine du phénomène d'adsorption des tensioactifs à l'interface solide/liquide.

## 1.1. Généralités sur les tensioactifs en solution aqueuse

Les tensioactifs possèdent deux propriétés physico-chimiques remarquables expliquant leur utilisation dans de très nombreux domaines, comme détergents, agents mouillants, moussants ou dispersants pour de nombreuses applications. Ils ont d'une part la propriété de s'adsorber aux interfaces provoquant un abaissement de la tension interfaciale et d'autre part la capacité de s'auto-agréger en solution, phénomène appelé micellisation.

### 1.1.1. Les grandes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils comportent deux parties de polarité différente : une tête polaire hydrophile et une chaîne carbonée apolaire hydrophobe (*Figure 2*). Du fait de leur double affinité pour l'eau et les phases apolaires, ils contribuent à la diminution de la tension interfaciale et rendent possible le mélange de fluides initialement non miscibles [12].



*Figure 2 : Schéma d'une molécule amphiphile*

Il existe quatre grandes familles de tensioactifs, classés selon la nature de leur tête polaire hydrophile :

- les tensioactifs cationiques : tête polaire chargée positivement (ex : sels d'ammonium quaternaire)
- les tensioactifs anioniques : tête polaire chargée négativement (ex : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate). Ces derniers sont les plus utilisés dans l'industrie.
- les tensioactifs zwitterioniques : composés de deux parties ioniques, l'une cationique et l'autre anionique (ex : bétaines)
- les tensioactifs non ioniques : tête polaire non chargée mais contenant des groupements hydrophiles (ex : alcool, éther, ester, amide) comportant des hétéroatomes comme l'azote ou l'oxygène [12]

## 1.1.2. Propriétés des tensioactifs

### 1.1.2.1. Effet des tensioactifs sur la tension de surface et sur la tension interfaciale

Placés en solution aqueuse, les monomères de tensioactifs s'adsorbent spontanément à l'interface eau/air afin de minimiser le contact de leur partie hydrophobe avec l'eau : la partie hydrophile reste dans l'eau alors que la partie hydrophobe se retrouve dans l'air. Ce phénomène est spontané car le potentiel chimique<sup>1</sup> du système diminue. Le remplacement à l'interface des molécules d'eau initialement présentes par des monomères de tensioactifs entraîne une diminution de la tension de surface (eau/air), également appelée énergie de surface<sup>2</sup>. L'équation d'adsorption de Gibbs [13] décrit le processus général d'adsorption à une interface par la formation d'une monocouche de tensioactifs :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3)$$

avec  $\gamma$  la tension de surface,  $\Gamma_i$  la quantité de tensioactifs adsorbée à l'interface et  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'espèce  $i$ .

Pour une interface eau/air, dans le cas de solutions diluées, l'équation d'adsorption (3) s'écrit :

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \quad (4)$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température du système et  $C$  la concentration en tensioactifs dans l'eau. Cette équation relie alors la tension de surface à la quantité de tensioactifs adsorbée à l'interface eau/air.

Dans le cas d'une interface liquide/liquide (par exemple eau/huile), l'équation de Gibbs (3) est appliquée dans chaque phase et une relation plus complexe est obtenue [14] mais le principe est le même. Les tensioactifs vont s'adsorber à l'interface afin de satisfaire leurs deux parties de polarité différente : les parties hydrophiles et hydrophobes iront dans les phases avec lesquelles elles ont la plus grande affinité. Un équilibre est alors créé entre interface et volume dans chaque phase.

---

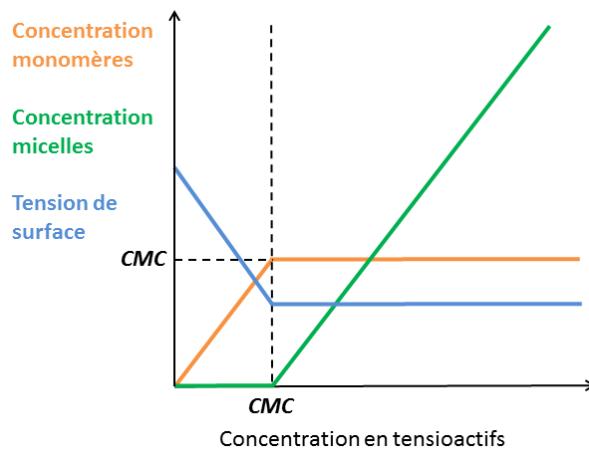
<sup>1</sup> Potentiel chimique : modification de l'énergie d'un système thermodynamique en raison de la fluctuation du nombre de moles de l'espèce chimique étudiée dans le système.

<sup>2</sup> Energie de surface : force localisée au niveau de toute interface.

### 1.1.2.2. La micellisation en solution

A partir d'une certaine concentration, appelée CMC (« Concentration Micellaire Critique »), qui dépend de la nature et de la géométrie du tensioactif, des auto-assemblages, nommés micelles, apparaissent dans l'eau par l'agrégation des monomères de tensioactifs.

Sur la *Figure 3* est montrée l'évolution de trois paramètres (**concentration en monomères**, **concentration en micelles** et **tension de surface**) en fonction de la concentration totale en tensioactifs dans la solution aqueuse. En dessous de la CMC, les monomères s'adsorbent à l'interface eau/air : un environnement favorable est alors présenté pour chacune des deux parties polaires et apolaires du tensioactif. Cette adsorption à l'interface entraîne une diminution de la tension de surface. A la CMC, l'interface est saturée en tensioactifs, la tension de surface ne diminue plus. Au-dessus de la CMC, la concentration en monomères ne varie plus (elle est fixée à la valeur de la CMC) et l'ajout de tensioactifs conduit à une augmentation de la concentration en micelles (ou de la taille des micelles) afin de réduire les contacts entre les parties hydrophobes du tensioactif et l'eau. Les micelles sont alors en équilibre thermodynamique avec les monomères en solution. Les micelles sont des assemblages dynamiques, il existe en permanence un échange de monomères, le temps de résidence d'un monomère dans une micelle étant de l'ordre de la microseconde [15].



*Figure 3 : Evolution des différents paramètres (tension de surface, concentrations en monomères et micelles) en fonction de la concentration totale en tensioactifs*

Les ordres de grandeurs des CMC pour les différents types de tensioactifs sont les suivants :  $10^{-2}$  M pour les tensioactifs ioniques,  $10^{-3}$  M dans le cas des zwitterioniques et enfin  $10^{-4}$  M pour les non-ioniques (valeurs indicatives dans le cas d'une chaîne de type C<sub>12</sub>) [13].

Pour les tensioactifs ioniques, l'ajout de sels dans la solution tend à diminuer fortement la CMC à cause de l'écrantage des charges portées par les têtes polaires.

En conclusion, la micellisation est un phénomène spontané, favorable énergétiquement. Le gain d'énergie lié à l'interaction hydrophobe (gain lié à la non organisation des molécules d'eau autour des parties hydrophobes) compense la perte d'entropie du système due au confinement des tensioactifs dans les micelles.

### 1.1.2.3. Structures des agrégats de tensioactifs possibles en solution aqueuse [16]

En solution aqueuse, différentes formes d'assemblages de tensioactifs, autres que des micelles, peuvent se former dans le cas des systèmes dilués selon les conditions expérimentales (température, pH, nature du tensioactif, force ionique, concentration en tensioactifs, additifs...). Ces derniers paramètres influencent la taille, le nombre d'agrégation (nombre de monomères formant l'agrégat) ainsi que la structure des agrégats obtenus. Leur structure est le reflet des interactions entre les tensioactifs eux-mêmes en solution. Deux interactions en compétition sont à l'origine du phénomène d'agrégation des tensioactifs [17] :

- les interactions attractives hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées du tensioactif
- les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif de types électrostatiques (pour les tensioactifs ioniques) ou stériques (pour les non ioniques)

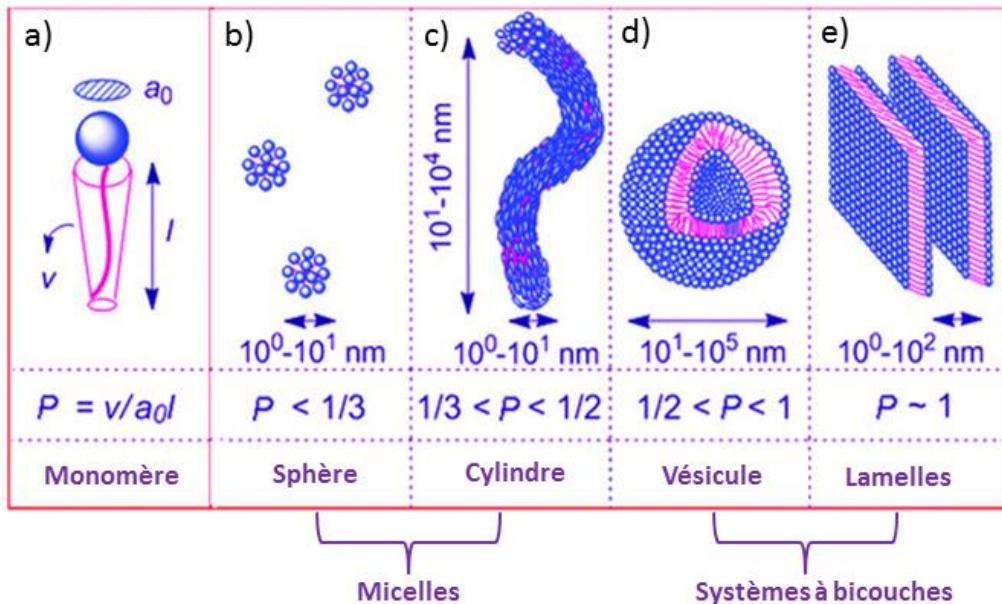
La première favorise l'agrégation des tensioactifs afin d'exclure les chaînes hydrocarbonées de l'eau alors que la seconde s'y oppose : c'est la théorie des forces opposées énoncée par Tanford et *al.* [17]. Ainsi les forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées tendent à diminuer l'aire occupée par les têtes polaires exposées au solvant alors que les forces répulsives entre les têtes polaires tendent à l'augmenter.

La taille des agrégats de tensioactifs peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres et différents modes d'agrégations sont possibles [15] en fonction de la valeur du paramètre d'empilement  $p$  :

$$p = \frac{V_H}{a_0 l_c} \quad (5)$$

avec  $V_H$  et  $l_c$ , le volume effectif et la longueur de la partie hydrophobe respectivement et  $a_0$  la surface de la tête polaire. Ce paramètre rend compte de la géométrie du monomère de

tensioactif, comme montré sur la *Figure 4a*. Il définit le meilleur arrangement à l'interface hydrophile/hydrophobe du monomère de tensioactif.



*Figure 4 : Paramètre d'empilement et morphologie des agrégats de tensioactifs [18]. Reproduced with permission of RSC.*

Pour les systèmes dilués, la structure des agrégats de tensioactifs peut être prédite grâce à ce paramètre d'empilement  $p$ . On peut obtenir différentes morphologies : des micelles sphériques dites « directes » ( $p < 0.33$ ), des micelles allongées (cylindriques) flexibles ( $0.33 < p < 0.5$ ), des vésicules ( $0.5 < p < 1$ ), des lamelles ( $p = 1$ ) ou encore des micelles inverses ( $p > 1$ ).

Dans le cas des systèmes plus concentrés, les structures décrites précédemment s'agrègent pour former de nouveaux arrangements géométriques organisés nommés phase de type cristal liquide (ex : phase cubique, hexagonale ou encore lamellaire) [13].

En général, les structures citées précédemment surviennent les unes après les autres dans les diagrammes de phase en variant un paramètre (par exemple la température, la force ionique ou encore l'ajout d'un co-tensioactif) à concentration donnée en tensioactifs. En augmentant la concentration en tensioactifs, on observe généralement des micelles sphériques en début du diagramme de phase puis des micelles cylindriques et finalement des bicouches ou des phases lamellaires plus complexes. Un exemple illustrant ces transitions est donné sur

la Figure 5 dans le cas d'un mélange d'un tensioactif anionique (AOT) et d'un tensioactif non-ionique ( $C_{12}E_4$ ).

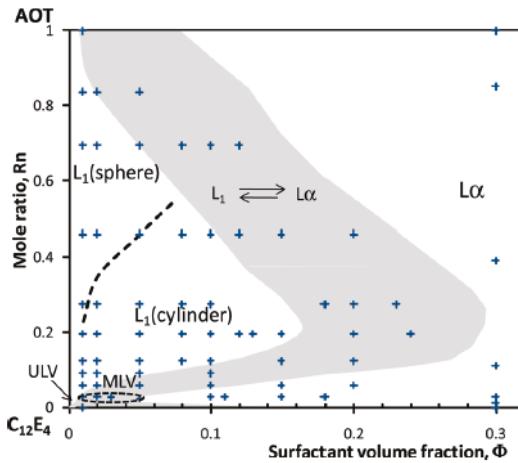


Figure 5 : Diagramme de phase du système binaire AOT/ $C_{12}E_4$  dans le  $D_2O$  -  $L_1$  : micelles sphériques ou cylindriques ;  $L_\alpha$  : phase lamellaire ; MLV : large multilamellar vesicles ; ULV : small unilamellar vesicles ; zone grise : échantillon turbide - séparation des phases après quelques jours [19]. Reprinted with permission of ACS.

En général, la transition entre micelle et phase lamellaire passe par un état intermédiaire de vésicules. Grillo et al. [20] ont montré que l'ajout de sel dans un système micellaire de tensioactif anionique AOT induit la formation de vésicules, formés à partir des micelles, du fait de la modification de la valeur du paramètre d'empilement  $p$  (diminution de  $a_0$ ). La taille des vésicules augmente dans le temps jusqu'à se rompre pour former des bicouches planes, précurseurs des phases lamellaires.

### **Structure des micelles (Figure 4b et c) en solution aqueuse [21,22]**

Les micelles directes sont des agrégats sphéroïdaux de tensioactifs de 3 à 50 nm de diamètre environ, présentant les têtes hydrophiles dirigées vers la phase aqueuse et les parties hydrophobes à l'intérieur de la sphère. Différents types de micelles existent et sont présentés sur la Figure 6 [13] : structures sphériques (nombre d'agrégation inférieur à 100), ellipsoïdes allongés (*prolate* – en forme de « bâtonnets ») ou encore ellipsoïdes aplatis (*oblate* – en forme de « disques »). La forme la plus répandue dans la littérature est le modèle de micelles sphériques mais de nombreuses études démontrent que la structure en forme d'ellipsoïde est plus représentative de la forme réelle des micelles en solution [22,23]. La formation de micelles ( $p < 0.3$ ) est favorisée par la présence d'une tête polaire volumineuse ( $a_0$  grand).

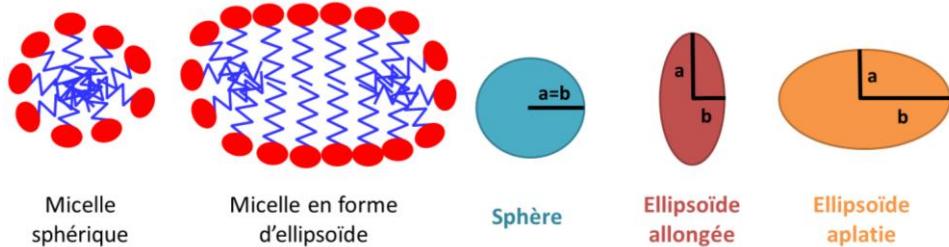


Figure 6 : Représentations schématiques des micelles sphériques ou en forme d'ellipsoïdes

#### Structures en bicouches des tensioactifs (Figure 4d et e) en solution aqueuse [24]

Dans la phase des bicouches, les têtes hydrophiles du tensioactif font face à la phase aqueuse alors que les chaînes hydrophobes sont regroupées à l'intérieur de la bicouche. Une bicouche, caractérisée par son énergie élastique (propension de la bicouche à se courber localement), peut se retrouver sous différents états afin de minimiser l'énergie de courbure de l'interface. Dans les systèmes dilués, on retrouve la phase des vésicules (bicouches refermées sur elles-mêmes – forme sphérique) et la phase lamellaire étendue (bicouches infinies – structure plane) est présente dans les systèmes plus concentrés. Si on augmente suffisamment la concentration on obtient une phase L<sub>3</sub>, dite « phase éponge » (ou « structure bicontinue »).

Les vésicules sont des sphères creuses composées d'une bicouche de tensioactifs agissant comme une « membrane » séparant la solution aqueuse intérieure de la solution aqueuse à l'extérieur de la vésicule. Les vésicules sont des systèmes dynamiques avec d'importantes fluctuations temporelles de tailles et de formes. On peut obtenir différentes classes de vésicules selon leur taille et leur nombre de bicouches [25] : SUV (« Small Unilamellar Vesicles ») : < 50 nm de diamètre), LUV (« Large Unilamellar Vesicles ») : entre 50 nm et 10 µm), GUV (« Giant Unilamellar Vesicles ») : > 10 µm) ou encore MLV (« Multilamellar Large Vesicles »). Les vésicules unilamellaires (Figure 7) sont le plus couramment obtenues dans le cas des systèmes dilués alors que les MLV se forment dans des systèmes plus concentrés en tensioactifs [24].

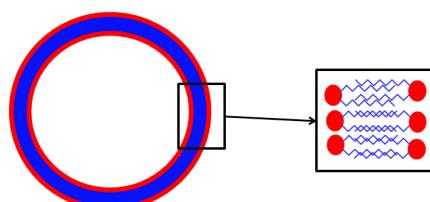
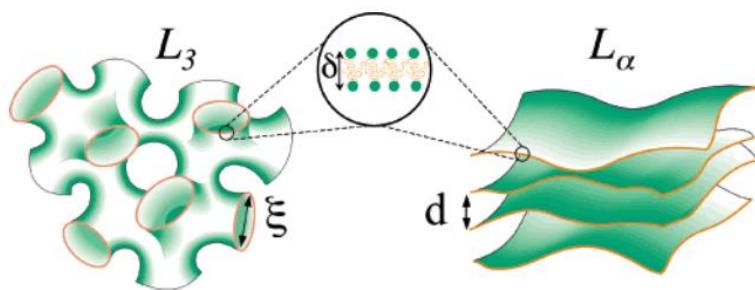


Figure 7 : Schéma d'une vésicule unilamellaire

Les vésicules se forment en général à partir de micelles sphériques et la transition peut être plus ou moins longue (en général de l'ordre de la milliseconde à la seconde) par la formation intermédiaire de micelles en forme d'ellipsoïdes aplatis qui vont finir par se refermer sur elles-mêmes [26]. La formation peut être spontanée ou induite par une énergie externe comme une agitation physique extérieure (ex : ultrasons à partir d'une phase lamellaire).

La phase lamellaire  $L_\alpha$  est quant à elle composée d'un empilement successif régulier de bicouche infinies planes et de couches de solvant (*Figure 8*). Enfin, la phase éponge  $L_3$  est une bicouche unique multi-connectée dite « bicontinu » (*Figure 8*).



*Figure 8 : Schéma d'une phase lamellaire  $L_\alpha$  et d'une phase éponge  $L_3$  [27]. Reprinted with permission of ACS.*

En général, pour les tensioactifs ayant une forte propension à former des bicouche (soit des tensioactifs possédant une double chaîne hydrocarbonée et une tête polaire volumineuse ;  $p > 0.5$ ), on observe les transitions suivantes en augmentant la concentration en tensioactifs : vésicules unilamellaires puis vésicules multilamellaires et finalement des bicouche planes.

Comme présenté dans cette partie, les tensioactifs peuvent s'adsorber à l'interface solide/liquide et la structure de la couche adsorbée à la surface solide est fortement influencée par la morphologie des agrégats de tensioactifs formés en solution.

## 1.2. Généralités sur l'adsorption des tensioactifs à l'interface solide/liquide

### 1.2.1. Interactions intervenant dans le processus d'adsorption

#### 1.2.1.1. Interactions principales associées à l'adsorption de tensioactifs

En fonction du système tensioactif / solide étudié, les interactions présentées par la suite peuvent intervenir dans le processus d'adsorption et dépendent du type de tensioactif et de solide étudié mais aussi des conditions expérimentales (concentration en tensioactifs, force ionique, pH, température, etc.) [16,28].

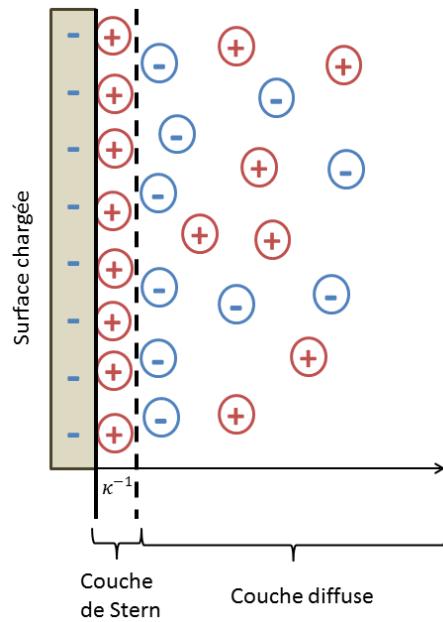
##### Les interactions électrostatiques

Dans le cas des tensioactifs ioniques chargés et d'une surface solide présentant une charge de surface, les interactions électrostatiques jouent un rôle important dans le processus d'adsorption. Les interactions électrostatiques peuvent être attractives si les tensioactifs ioniques en solution possèdent une charge opposée à celle de la surface, ou répulsives si la charge de surface est de même charge. Si on considère l'interaction d'un tensioactif ionique avec une surface chargée, deux mécanismes peuvent se produire :

- Echange d'ions : les contre-ions adsorbés à la surface du solide sont remplacés par des tensioactifs ioniques de même charge
- Formation de paires d'ions : les tensioactifs ioniques chargés s'adsorbent sur des sites de charge opposée non-occupés par des contre ions

La théorie de la double couche électrique implique un changement de la charge de surface des agrégats ou de la surface solide lorsque ceux-ci sont plongés dans un milieu de constante diélectrique élevée comme l'eau. La charge de surface joue un rôle prédominant dans le processus d'adsorption dans la mesure où elle favorise certaines interactions par rapport à d'autres. En solution, une surface devient chargée soit par ionisation soit par adsorption d'ions : la charge finale de la surface sera compensée par des contre-ions de charge totale identique. La densité de charges de surface dépend fortement du pH : on nomme « Point de Charge Nulle » (PCN) le pH auquel la charge globale de surface est nulle. Une répartition des charges en fonction de la distance à la surface proposée par Stern est présentée

sur la *Figure 9* [13]. Cette répartition des charges donne lieu à un potentiel à travers l'interface et la double couche électrique.



*Figure 9 : Représentation schématique de la double couche électrique*

La double couche électrique est composée d'une couche dense (couche de Stern) et d'une couche diffuse. La couche dense est composée d'ions adsorbés à la surface écrantant la charge de la surface solide. La longueur de la couche diffuse est égale à la longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$ . Dans le cas d'une solution aqueuse de sel monovalent à température ambiante (20°C), elle peut être calculée par :

$$\kappa^{-1} = \frac{0.3}{\sqrt{C_{sel}}} \quad (6)$$

avec  $C_{sel}$  la concentration en sel monovalent comme par exemple le chlorure de sodium. La couche diffuse comprend les ions liés de façon purement électrostatique à la surface.

### Les interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals sont des interactions électriques et correspondent à des attractions entre dipôles. Il en existe trois types :

- les interactions de Keesom (dipôle/dipôle) : deux molécules polaires possédant des moments dipolaires permanents s'orientent de manière à maximiser leur attraction
- les interactions de Debye (dipôle/dipôle induit) : interactions entre une molécule possédant un moment dipolaire permanent et une molécule non polaire : le nuage électronique de la molécule apolaire est déformé sous l'action du champ électrique généré par la molécule polaire
- les interactions de dispersion de London (dipôle induit/dipôle induit) : entre deux molécules apolaires et supposent l'existence d'interactions électrostatiques instantanées du fait de l'apparition de deux dipôles électriques instantanés

## **Les interactions hydrophobes**

### Les interactions latérales hydrophobes

A partir d'une certaine concentration, les molécules tensioactives s'agrègent à l'interface induisant une forte augmentation de la quantité adsorbée. Les différentes morphologies des agrégats de surface possibles sont présentées plus tard dans la partie 1.2.3.1.

### Interactions hydrophobes tensioactifs / surface

L'interaction hydrophobe entre les chaînes hydrophobes du tensioactif et les sites hydrophobes présents sur la surface solide est non négligeable en présence de surfaces partiellement ou totalement hydrophobes. Les tensioactifs s'adsorbent alors à plat sur la surface à faible concentration et perpendiculairement à la surface dans le cas de concentrations plus élevées.

## **Les liaisons hydrogènes**

Les liaisons hydrogènes impliquent un atome électronégatif (O, N, F, Cl) et un atome d'hydrogène. Ce sont des liaisons non-covalentes de type dipôle/dipôle. Du fait de sa particularité à être facilement polarisé positivement et de sa petite taille, l'atome d'hydrogène peut interagir fortement avec un atome électronégatif voisin résultant en une liaison hydrogène X-H---Y entre deux atomes électronégatifs X et Y. Il est important de noter que lorsque l'adsorption est initiée par la création de liaisons hydrogènes, la liaison formée entre le groupement fonctionnel du tensioactif et la surface minérale doit être plus forte que les liaisons formées entre la surface minérale et les molécules d'eau présentes à l'interface.

## Les interactions de répulsion stérique

Les interactions de répulsion stérique apparaissent par la présence d'un encombrement ou d'une gêne stérique lorsqu'une portion d'une molécule empêche le rapprochement avec la surface.

### 1.2.1.2. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey, and Overbeek)

La théorie DLVO [16] permet de prédire la stabilité d'une suspension colloïdale en considérant le potentiel d'interaction total  $V(r)$  entre deux particules sphériques identiques en fonction de leur distance inter-particulaire  $r$  :

$$V(r) = V_{VdW}(r) + V_{el}(r) \quad (7)$$

Cette théorie est transposable à l'interaction entre une surface solide et un agrégat de tensioactifs en solution. Nous détaillerons seulement la théorie pour le cas de deux particules sphériques identiques. Le potentiel  $V(r)$  (7) est décrit comme la somme d'un potentiel attractif dispersif de van der Waals ( $V_{VdW}(r) \propto \frac{1}{r^6}$ ) et d'un potentiel répulsif de double couche électrique ( $V_{el}(r) \propto \frac{e^{-kr}}{r}$ ) et varie avec la distance  $r$  entre les particules en interaction (*Figure 10*). A courte distance entre les particules, les interactions de van der Waals prédominent, et on considère que les interactions électrostatiques répulsives prédominent à longue distance mais qu'elles sont négligeables dès que  $r$  est supérieure à la longueur de Debye de particules. La stabilité d'une suspension colloïdale dépend de l'équilibre entre ces deux interactions.

Lorsque deux particules se rapprochent, une interaction attractive apparaît entre les deux couches diffuses menant à un premier minimum dans la courbe de potentiel (*Figure 10*), appelé minimum secondaire  $W_s$ . Si la barrière d'énergie potentielle totale est suffisamment basse (de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique), les particules peuvent alors atteindre le minimum primaire  $W_P$  (à très faible distance). La hauteur de cette barrière énergétique dépend de nombreux paramètres dont la concentration ainsi que la charge des ions de l'électrolyte (imposant la longueur de Debye) et la charge de surface des particules. L'augmentation de la force ionique implique une diminution de la contribution de l'interaction répulsive électrostatique.

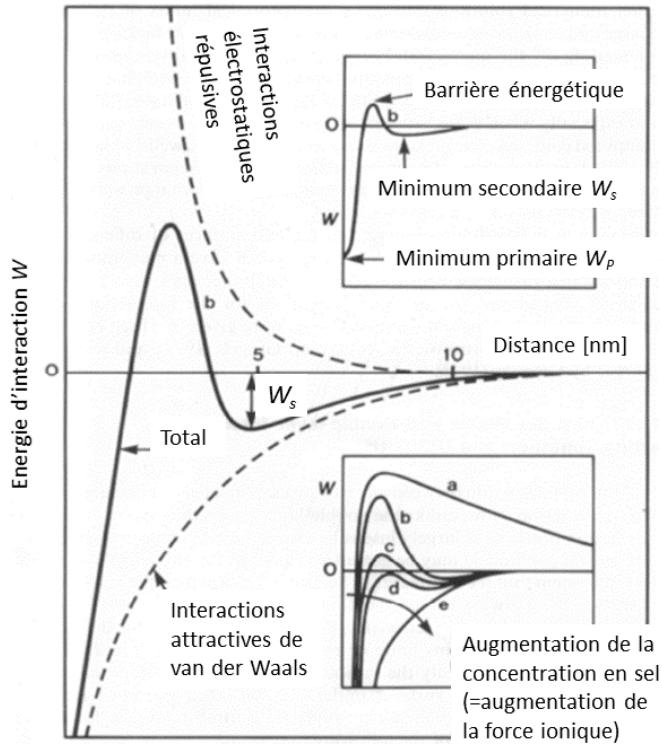


Figure 10 : Théorie DLVO : Evolution du potentiel d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation [16]

Différentes situations sont présentées sur la Figure 10 :

- « a » (faible force ionique) : les répulsions électrostatiques prédominent et le minimum primaire n'est pas atteignable
- « b » à « d » (augmentation progressive de la force ionique) : la barrière énergétique diminue et un minimum secondaire apparaît. Les particules restent dans ce minimum secondaire tant que la hauteur de cette barrière énergétique reste supérieure à l'énergie d'agitation thermique. Si elles sont du même ordre de grandeur, les particules coagulent lentement.
- « e » (concentration ionique critique) : la hauteur de la barrière énergétique est inférieure à l'énergie d'agitation thermique et les particules s'agrègent (coagulation irréversible)

Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en électrolyte, la courbe de potentiel devient de plus en plus similaire à une courbe d'interaction de van der Waals pure. Ainsi, pour favoriser l'attraction entre deux particules de même charge, on peut augmenter la concentration en sel (la longueur de Debye diminue lorsque la concentration en sel augmente).

Pour conclure : en considérant l'interaction entre des particules de même charge : à faible salinité, les interactions répulsives de la double couche électrique dominent alors qu'à forte salinité, ce sont les interactions de van der Waals attractives qui prédominent.

En fonction du type d'interaction tensioactifs/surface mis en jeu, la quantité de tensioactifs adsorbée varie et différentes structures de couche adsorbée peuvent être obtenues suite à l'agrégation des tensioactifs à l'interface.

### **1.2.2. Isothermes et modèles d'adsorption**

De nombreuses techniques permettent de rendre compte de la quantité de tensioactifs adsorbée à une interface : méthode des restes [29,30], mesures de tensions superficielles [31], ellipsométrie [32], résonance plasmonique de surface [32], microbalance à cristal de quartz [32–34], etc.

#### **Définition des isothermes d'adsorption**

La manière la plus représentative d'analyser un système adsorbat/adsorbant est de tracer les isothermes d'adsorption. Celles-ci permettent de caractériser les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat/adsorbant donné à une température fixée, ainsi que de qualifier les interactions adsorbat/adsorbant. En général, plus la concentration en adsorbat est élevée, plus la quantité adsorbée est importante. Dans le cas d'un système solide/liquide, on trace la quantité de molécules adsorbées,  $\Gamma$ , à l'équilibre thermodynamique en fonction de la concentration restante dans la phase liquide (concentration à l'équilibre  $C_{eq}$ ). La forme de l'isotherme obtenue dépend du mécanisme d'adsorption des molécules sur la surface solide.

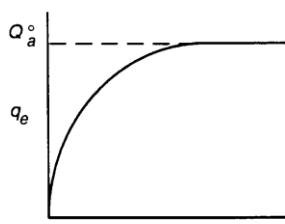
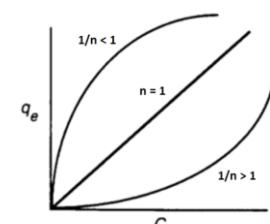
#### **Classification des isothermes d'adsorption**

Giles et *al.* [35,36] ont développé une théorie permettant de classifier les isothermes d'adsorption solide/liquide en fonction de leur forme. Trois grandes classes existent : S, L (« type Langmuir ») et LS dites « deux-plateaux » combinaison de L et S. Alors que l'isotherme de type L peut être modélisée avec l'équation de Langmuir (définie ci-dessous), les isothermes de type S et LS sont beaucoup plus complexes.

## Modélisation des isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'adsorption obtenues dans le cas de l'adsorption de tensioactifs sur un solide dépend de nombreux paramètres, notamment du type de tensioactif, de substrat et d'électrolyte utilisés. Il existe de nombreux modèles mathématiques dans la littérature permettant de modéliser les isothermes [37]. Les deux modèles à l'équilibre d'isothermes les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich du fait de leur simplicité et de leur concordance avec la plupart des études effectuées. Ceux-ci sont présentés dans le *Tableau 1*. Les processus d'adsorption peuvent ainsi être évalués à partir des différents paramètres estimés des modèles.

*Tableau 1 : Modèles à l'équilibre d'isothermes d'adsorption*

	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>
<b>Equation</b>	$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$\Gamma = K_F C_{eq}^{1/n}$
<b>Paramètres</b>	$\Gamma_{max}$ : plateau d'adsorption $K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir	$K_F$ : constante d'adsorption relative à la capacité d'adsorption $1/n$ : constante d'adsorption relative à l'intensité de l'adsorption
<b>Hypothèses</b>	Adsorption en monocouche Surface homogène Equiprobabilité des sites d'adsorption Pas d'interaction entre les molécules adsorbées	Décroissance exponentielle de la distribution énergétique des sites d'adsorption Surface hétérogène Adsorption en multicouche
<b>Courbes</b>		 <p>0.1 &lt; 1/n &lt; 0.5 : adsorption favorable 0.5 &lt; 1/n &lt; 1 : adsorption facile 1/n &gt; 1 : adsorption défavorable</p>

Le modèle de Langmuir permet souvent d'ajuster les résultats expérimentaux du fait de sa simplicité mathématique mais les hypothèses sont rarement vérifiées. Dans le modèle de Freundlich, la constante  $1/n$  permet de caractériser le processus d'adsorption. Contrairement à l'isotherme de Langmuir où il existe un plateau d'adsorption ( $\Gamma_{max}$ ), on observe dans le modèle de Freundlich une augmentation continue de la quantité adsorbée et il n'y a pas de

saturation de la surface (recouvrement de la surface infini en multicouches possibles). Ce dernier point est souvent critique du fait qu'il existe pour la majorité des cas un plateau d'adsorption. Les hypothèses liées aux équations de Langmuir et Freundlich limitant souvent leurs applications, de nouveaux modèles ont émergé [37]. Les modèles de Redlich-Peterson [38], de Sips [39] ou encore de Langmuir-Freundlich sont des combinaisons des modèles de Langmuir et de Freundlich [37].

### **1.2.3. Structure de la couche adsorbée sur la surface solide**

De nombreuses techniques permettent de rendre compte de la structure de la couche adsorbée : microscope à force atomique [40–44], réflectivité de neutrons [45–50] ou des rayons X [51,52], spectroscopie de fluorescence [28,53], spectroscopie par résonance électronique de spin [53], les spectroscopies Raman [54,55] ou infra-rouge [56,57], etc.

Le mécanisme d'adsorption à l'interface solide/liquide dépend de nombreux facteurs : d'une part de la nature des groupements présents à la surface solide (groupements chargés ou apolaires) ; d'autre part de la nature du tensioactif s'adsorbant sur la surface (structure moléculaire, nature de la tête polaire et propriétés de la chaîne hydrophobe) et enfin des autres conditions expérimentales (pH, électrolyte, température, etc.).

Même si la géométrie du tensioactif joue un rôle important dans le processus d'adsorption, la chimie de surface influence aussi la structure finale de la couche adsorbée. Des surfaces hydrophobes vont principalement interagir avec les chaînes hydrophobes du tensioactif impliquant une adsorption à plat des molécules (ex : formation d'agrégats en forme de demi cylindres à la surface) ; alors que des surfaces hydrophiles de charge opposée au tensioactif vont interagir principalement avec les têtes hydrophiles chargées du tensioactif par interactions électrostatiques.

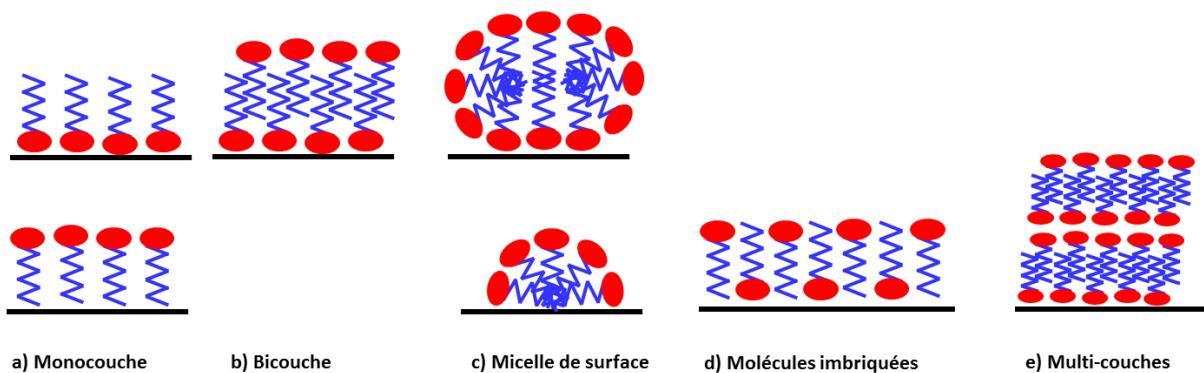
#### **1.2.3.1. Mécanismes d'adsorption sur une surface solide à partir d'une solution micellaire**

Dans le cas de solutions micellaires, l'adsorption des tensioactifs sur une surface solide implique la plupart du temps les monomères seuls et non les micelles [13]. La surface est généralement saturée à la CMC : les micelles fixant le potentiel chimique, tout ajout de monomères ira dans les micelles et non à la surface [13,58]. Les monomères adsorbés s'organisent sur la surface et peuvent former différents types de structure.

Différentes structures plus ou moins ordonnées peuvent être obtenues (*Figure 11*): des structures périodiques (sphères, cylindres) ou des structures en multi-couches sur des surfaces hydrophiles ; des demi-sphères, des demi-cylindres ou des monocouches sur des surfaces hydrophobes [59,60].

En général pour les systèmes dilués, ces agrégats de surface peuvent être de type :

- « monocouche » *Figure 11a* : le tensioactif est adsorbé perpendiculairement à la surface soit par la tête polaire soit par la chaîne hydrophobe
- « bicouche » *Figure 11b* : certaines têtes polaires sont au contact de la surface et d'autres dirigées vers le liquide
- « micelles de surface » *Figure 11c* : structures sphériques et globulaires semblables aux micelles en solution adsorbées sur la surface [61]
- « molécules imbriquées » *Figure 11d* : la surface interagit avec les têtes polaires et les chaînes hydrophobes du tensioactif de manière alternative
- « multi-couches » *Figure 11e* : succession de bicouches de tensioactifs



*Figure 11 : Structures des agrégats de surface possibles obtenus sur une surface hydrophile ou hydrophobe [61]*

Des structures plus complexes comprenant des degrés de courbures plus élevés par rapport à de simples monocouches ou bicouches peuvent se former à la surface solide en fonction des conditions expérimentales, notamment en augmentant la concentration en tensioactifs [60]. Par exemple, au sujet de l'adsorption d'un sel d'ammonium quaternaire, on peut obtenir des agrégats sphériques sur la silice ou sous forme de cylindres sur le mica [62].

### 1.2.3.2. Adsorption de tensioactifs ioniques sur une surface de charge opposée : mécanisme général [63]

L'étude de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration permet de diviser les isothermes d'adsorption en régions distinctes correspondant à des conformations précises de molécules à la surface. L'adsorption de tensioactifs sur une surface de charge opposée a été largement étudiée dans la littérature. La prédition des mécanismes d'adsorption peut être effectuée à travers l'obtention des isothermes d'adsorption en essayant de concilier l'allure de l'isotherme ainsi que les quantités adsorbées avec un modèle de structure des agrégats formés sur la surface (monocouche, bicouche, agrégats locaux).

Une description des deux approches (le modèle en deux étapes [58,60,63,64] et le modèle à 4 régions [63,65,66]) les plus couramment utilisées dans la littérature pour interpréter le mécanisme d'adsorption de tensioactifs sur une surface de charge opposée et expliquer la morphologie des agrégats formés sur la surface est donnée ci-dessous.

Dans le modèle en deux étapes (*Figure 12a*), l'isotherme d'adsorption présente deux plateaux et une brusque augmentation de la quantité adsorbée est observée entre l'étape II et IV. Cette augmentation correspond à un changement dans la structure des agrégats formés sur la surface (transition monocouche → agrégats de surface de type micelles) provient d'une modification des interactions mises en jeu : interactions électrostatiques entre le tensioactif et la surface → interactions latérales entre les chaînes hydrophobes du tensioactif.

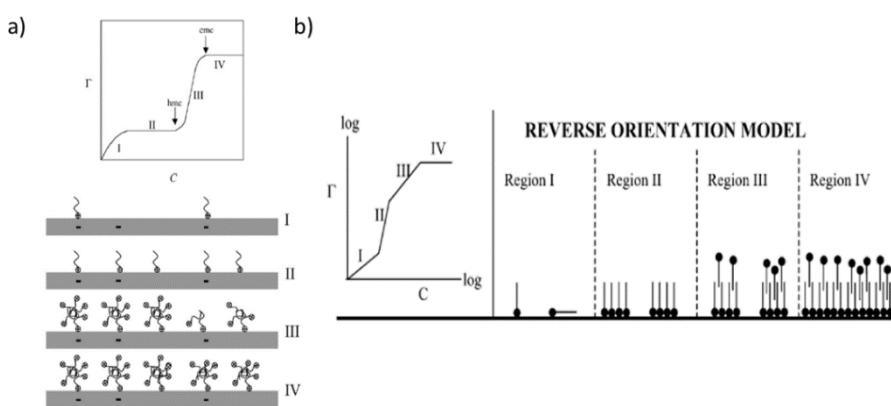


Figure 12 : a) Modèle en deux étapes [58]. Reproduced with permission of the Faraday Division of the Chemical Society b) Modèle à 4 régions [67]. Reprinted with permission of ACS.

Dans le modèles à 4 régions (*Figure 12b*), la courbe appelée « isotherme de Somasundaran–Fuerstenuau » est caractérisée par une adsorption en quatre étapes [66]. Les différentes pentes observées correspondent à l'ajout ou à la réduction des interactions tensioactifs / surface prises en compte. La structure finale formée équivaut à une bicouche.

Ainsi, les interactions électrostatiques et les interactions latérales hydrophobes sont les deux forces motrices dans le cas de l'adsorption de tensioactifs ioniques sur des surfaces de charges opposées. Les isothermes obtenues sont caractérisées par une forme en S. Le premier modèle permet d'expliquer la plupart des formes des isothermes obtenues dans la littérature (adsorption de tensioactifs cationiques sur la silice [58,63,64,68] ou sur le mica [60,69]) mais le second a permis d'interpréter les isothermes d'adsorption de tensioactifs cationiques sur l'alumine [63,66–68,70] ou encore sur le rutile [71]. Ces deux modèles ont de nombreux points communs comme l'existence de 4 étapes distinctes ainsi que des orientations des molécules tensioactives similaires dans chaque étape.

La formation de bicouches sur une surface solide est souvent obtenue par l'agrégation des monomères de tensioactifs sur un substrat mais peut également être produite à partir de solutions contenant des vésicules.

#### 1.2.3.3. Mécanismes d'adsorption de vésicules sur une surface solide

L'adsorption de vésicules sur des surfaces solides a été largement étudiée dans la littérature mais essentiellement en biologie [72–81] par la caractérisation de la formation de bicouches lipidiques sur des surfaces solides ainsi que des différentes structures intermédiaires formées. En effet, les vésicules lipidiques (en général des phospholipides) permettent de modéliser les membranes des cellules biologiques et de leurs interactions par la formation de SLB (« Supported Lipid Bilayers »). L'obtention de bicouches homogènes sur un support solide dépend des propriétés physico-chimiques des vésicules mais aussi de la qualité (plane et propre), des propriétés physico-chimiques (hydrophile, hydrophobe) ainsi que de la nature (ex : mica, silice fondue, silicium oxydé...) du support solide.

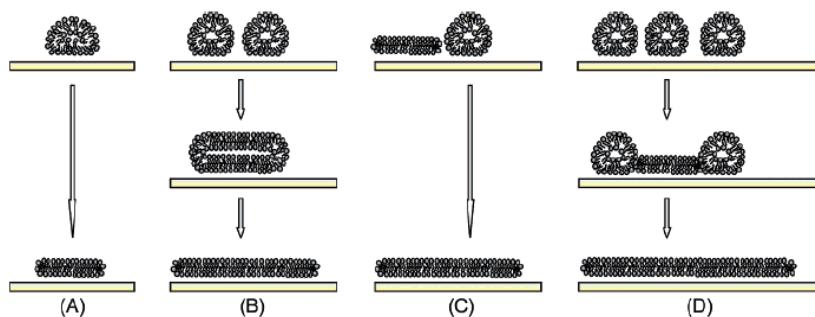
Lorsque des vésicules interagissent avec une surface solide, elles peuvent former une bicouche si les interactions avec la surface sont fortement attractives ou bien garder leur forme sphérique dans le cas de faibles interactions d'adhésion avec le substrat [82]. Le processus d'adsorption donc est un compromis énergétique entre l'énergie d'adhésion à la

surface (favorable à la rupture des vésicules en bicouche) et l'énergie de courbure des vésicules (favorable à l'adsorption de vésicules intactes). Le mécanisme de formation de bicouches à partir de SUV en solution a été largement décrit dans la littérature [72,75,76,81] mais les différentes étapes ne sont pas encore clairement identifiées de nos jours. Le mécanisme le plus couramment cité suggère un processus d'auto-structuration des vésicules à la surface en trois étapes [76] :

- Etape 1 : adsorption spontanée ou induite des vésicules sur la surface
- Etape 2 : fusion des vésicules pour former des vésicules plus grosses et plus déformables
- Etape 3 : rupture des vésicules et étalement sur la surface

Différents mécanismes de rupture des vésicules initialement adsorbées sur la surface sont présentés sur la *Figure 13*. La rupture des vésicules peut être :

- soit spontanée à partir d'une vésicule isolée si les interactions avec la surface induisent une déformation suffisante de la vésicule : *Figure 13a*
- soit survenir suite à la fusion de vésicules voisines adsorbées sur la surface donnant lieu à une vésicule plus large et plus déformable : *Figure 13b*
- soit induite par interaction avec une bicouche locale : *Figure 13c*
- soit lié à un effet coopératif (recouvrement critique de la surface) : *Figure 13d*



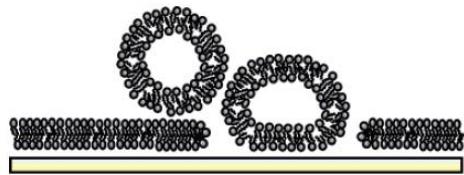
*Figure 13 : Bilan des différents mécanismes de rupture des vésicules (SUV) adsorbées sur une surface solide reporté dans la littérature [76]. Reprinted with permission of ACS.*

La rupture des vésicules implique la formation de bicouches « locales » présentant des bords énergétiquement non favorables. Ces bicouches isolées se regroupent ensuite pour former des bicouches planes et homogènes. En général, il existe une fine couche d'eau de 10-20 Å entre la surface et la bicouche [72,74] lui conférant une certaine fluidité et mobilité.

De nombreuses études ont montré que la fusion des vésicules pour former des bicouches planes n'était pas un processus simple et pouvait être favorisé par la modification de nombreux paramètres physico-chimiques :

- pH (modification de la charge de surface) : les interactions électrostatiques attractives favorisent la rupture des vésicules [83,84]
- température : l'augmentation de la température favorise la fusion des vésicules [75,78,85]
- force ionique : dans un environnement globalement répulsif, l'ajout de sel de type NaCl favorise l'adsorption et la fusion de vésicules [83]
- type d'ions : les ions divalents de type  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  sont des promoteurs de fusion de vésicules lipidiques présentant une charge négative adsorbées sur une surface anionique (silice ou mica) [83,86–88]
- concentration en vésicules : une concentration trop faible peut ralentir l'adsorption et la fusion des vésicules mais une trop forte concentration peut induire la présence de « défauts » dans la bicouche (co-adsorption de vésicules) [86]
- taille des vésicules : les petites vésicules (< 90 nm de diamètre) ont une plus grande propension à fusionner que les grosses [83,86,89]. Seifer et Lipowsky [90,91] ont montré que la rupture des vésicules n'était possible qu'à partir d'une certaine taille critique
- agents fusogènes : par exemple, le polyéthylène glycol est un agent qui va favoriser la fusion des vésicules via l'augmentation du coefficient d'élasticité de la membrane des vésicules [75,78]
- rugosité de surface : peut empêcher dans certains cas la propagation des bicouches mais rarement pour une rugosité de l'ordre du nanomètre

On peut obtenir dans certains cas, une situation intermédiaire lorsque les conditions expérimentales ne sont pas bien contrôlées (*Figure 14*). Par exemple, 80% de la surface peut être recouverte par des bicouches et les 20% restantes par des vésicules résiduelles [92].



*Figure 14 : Etat intermédiaire possible d'adsorption de vésicules sur une surface solide [76].*  
*Reprinted with permission of ACS.*

L'étude bibliographique effectuée a permis de mettre en évidence les liens existants entre la structure des agrégats de tensioactifs dans le volume et la structure de la couche adsorbée sur une surface solide.



## Chapitre 2 : Caractérisation des solutions de tensioactifs

Ce deuxième chapitre explique le choix des solutions de tensioactifs utilisées au cours de ce travail et s'attache à décrire leurs propriétés physico-chimiques. Les formulations EOR sont multi composantes (tensioactif, co-tensioactif, ions, co-solvants, polymères...). Etant donné leur complexité, nous avons simplifié le système en nous concentrant essentiellement sur des solutions aqueuses contenant un tensioactif anionique « modèle », l'AOT (bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium), et du sel (chlorure de sodium) afin de se rapprocher des conditions réservoirs.

La première partie de ce chapitre est focalisée sur les principales propriétés physico-chimiques des solutions d'AOT utilisées.

La deuxième partie de ce chapitre traite de la caractérisation de la structure des agrégats d'AOT formés en solution en présence de sel ou non, par une approche multi-techniques (Cryo-MET, DLS, MALS et SAXS).

## 2.1. Choix du système modèle

### 2.1.1. Choix du tensioactif anionique modèle : AOT

#### Principales caractéristiques et diagramme de phase de l'AOT

L'Aerosol-OT, appelé AOT, ( $C_{20}H_{37}O_7SNa$ , bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium), est un tensioactif anionique monovalent composé d'une partie hydrophobe formée d'une double chaîne hydrocarbonée ramifiée (deux chaînes  $C_8H_{15}$ ) et d'une partie hydrophile ( $C_4H_7NaO_7S$ ) composée d'une tête polaire sulfonate chargée négativement et de deux groupements esters. La longueur de l'AOT avec les chaînes hydrophobes complètement étirées est comprise entre 16 Å [93] et 18 Å [47,49,94] et son volume moléculaire est compris entre 648 Å<sup>3</sup> [93] et 654 Å<sup>3</sup> [20]. La structure de l'AOT est présentée *Figure 15*.

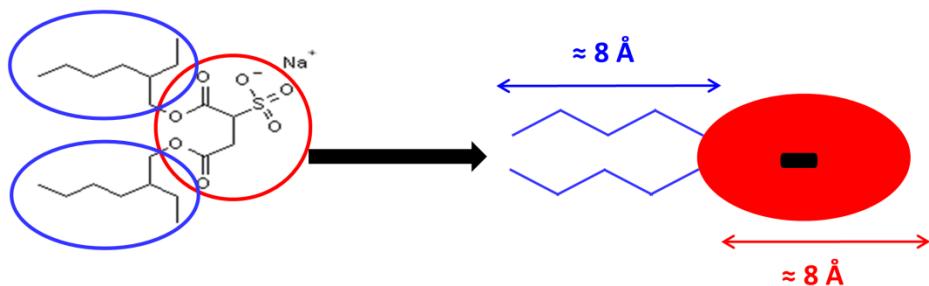


Figure 15 : Représentation et schéma d'une molécule d'AOT

Les principales caractéristiques moléculaires des parties hydrophobes et hydrophiles de l'AOT sont résumées dans le *Tableau 2* ci-dessous :

Tableau 2 : Caractéristiques moléculaires de l'AOT dans l'eau mQ<sup>3</sup> à 20°C

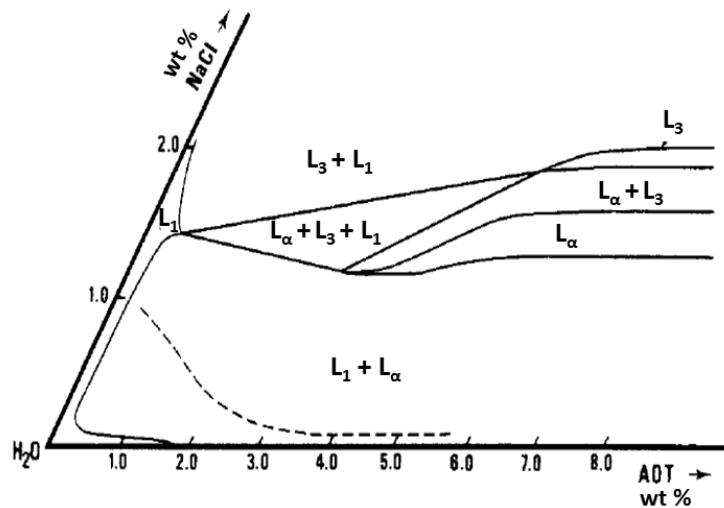
	Longueur [Å]	Volume moléculaire [Å <sup>3</sup> ]	Aire occupée par la tête polaire $a_0$ [Å <sup>2</sup> ] si concentration proche CMC
Partie hydrophile	~ 8 [94]	236 [45]	~ 80 [46,49,93]
Chaîne hydrophobe	8-10 [94]	200 [45]	

A partir de ces valeurs, on peut en déduire le paramètre d'empilement  $p$  de l'AOT dans l'eau mQ à 20°C pour des solutions diluées (proche de la CMC) à partir de l'équation ( 5 ) :  $p \approx 0.65$ . Cette valeur de  $p$  étant comprise entre 0.5 et 1, elle indique une formation préférentielle de vésicules en solution.

<sup>3</sup> Eau mQ : l'eau Milli-Q® sera nommée eau mQ dans ce rapport et fait référence à une eau ultra-pure.

Le système AOT/NaCl/H<sub>2</sub>O a été largement caractérisé dans le domaine des faibles concentrations en tensioactifs et en sel [95–101]. Gosh et *al.* [96] ont défini le diagramme de phase dans ce domaine de faibles concentrations par microscopie en lumière polarisée en distinguant les phases isotropes et anisotropes (*Figure 16*). Le diagramme de phase du système AOT/NaCl/H<sub>2</sub>O est donc dominé par les phases lamellaires L<sub>α</sub> et éponges L<sub>3</sub>. En effet, Balinov et *al.* [95] ont montré qu'en raison de la géométrie de l'AOT ( $0.5 < p < 1$ ), la phase L<sub>1</sub> (phase optiquement isotrope, nommée phase micellaire) est faiblement répandue (jusqu'à une concentration en AOT de  $\sim 1.8\% \text{m}$ ) car elle ne permet la solubilisation que d'une faible quantité de tensioactifs.

Les transitions de phase de l'AOT dans la saumure ont été caractérisées par Regev et *al.* [102] : vésicules unilamellaires → vésicules multilamellaires → vésicules tubulaires multilamellaires → phase lamellaire de type cristal liquide. Dans la littérature, les différentes structures des agrégats formés par l'AOT en présence de sel ont été caractérisées : micelles [103–105], vésicules [20,101–103,106–108], phase lamellaire [96–100,109,110], phase éponge [95,111].



*Figure 16 : Diagramme de phase AOT/NaCl/H<sub>2</sub>O à 30°C - L<sub>1</sub> : phase optiquement isotrope ; L<sub>α</sub> : phase lamellaire ; L<sub>3</sub> : phase éponge - la ligne en pointillée sépare les régions correspondant à une dispersion instable (en-dessous) et stable (au-dessus) de sphérolites (vésicules multi-lamellaires) [96]. Reprinted with permission of ACS.*

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux concentrations ultra-faibles en tensioactifs correspondant au domaine de la phase L<sub>1</sub> de la *Figure 16*. Ce domaine du diagramme de phase a été peu caractérisé dans la littérature. La formation de vésicules en

présence de sel plutôt que de micelles a été mis en évidence pour de très faibles concentrations en tensioactifs [102,107,108,112,113] par des techniques microscopiques (cryo-MET et microscopie optique) ne permettant pas une caractérisation multi-échelles de ces vésicules. Sheu et *al.* [104] ont montré par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles la formation de micelles pour des concentrations entre 0.2%*m* et 1%*m* en AOT dans des solutions sans sels. Ils ont observé un changement de morphologie de ces micelles avec la concentration (micelles sphériques → micelles en forme d'ellipsoïdes aplatis). L'existence de micelles en solution est limitée et rapidement apparaît un équilibre entre micelles et vésicules pour former finalement une phase vésiculaire pure. La Concentration Vésiculaire Critique (CVC) dans une solution sans sels a été mesurée à 0.3%*m* correspondant à la transition micelles → vésicules [103,113].

Shahidzadeh et *al.* [108] ont montré que la morphologie des vésicules était modifiée par la concentration en sel : à faible salinité (< 0.2%*m* NaCl) l'AOT forme des sphérolites alors qu'à plus forte salinité (> 0.4%*m* NaCl) l'AOT forme des vésicules tubulaires. Différentes compositions ont été étudiées par Shahidzadeh et *al.* dans le domaine ultra-dilué de  $L_1$  (Figure 17) et la présence de vésicules a été mise en évidence par microscopie en lumière polarisée à contraste de phase.

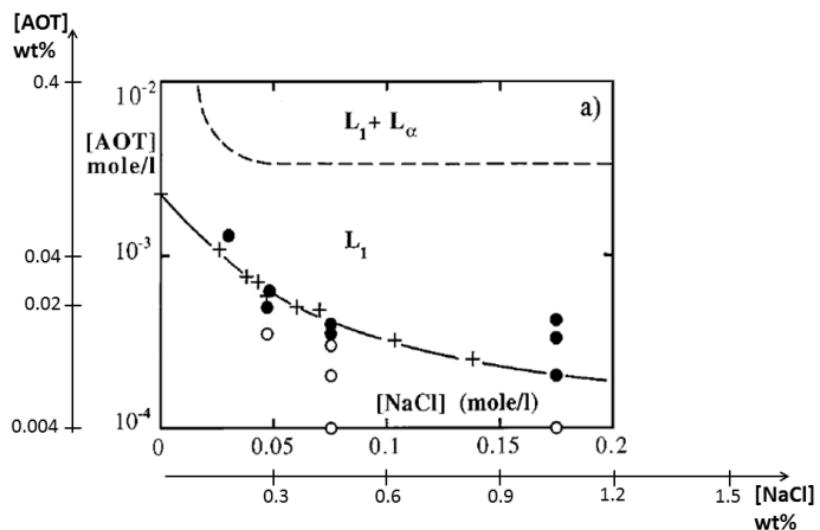


Figure 17 : Région ultra-diluée du diagramme de phase [108] : — limite monomère/ $L_1$  (CVC) ; --- limite  $L_1 / L_1 + L_\alpha$  ; • structure vésiculaire ; ○ monomères. Reproduced with permission of EDP Sciences.

Il est important de noter que le changement de lot du tensioactif AOT utilisé peut légèrement modifier les limites de séparation entre les différentes régions.

### **Nature et composition du produit utilisé**

L'AOT provient de Sigma Aldrich (BioXtra  $\geq$  99%, numéro de produit D4423, batch no. SLBL8632V) et se présente sous la forme d'une pâte blanchâtre. Les impuretés relevées (Al, Ca, Cu, Fe...) sont présentes en quantités négligeables ( $< 0.1\%$ ). Le produit est supposé contenir moins de 1% d'eau. Le tensioactif est utilisé tel quel, sans purification préalable.

#### **2.1.2. Choix de la nature et de la concentration de la saumure**

Afin de se rapprocher des conditions réservoirs (voir Introduction générale), nous avons choisi de travailler avec des solutions d'AOT à différentes concentrations dans une saumure dont la salinité est fixée à 15 g/L de NaCl.

Le chlorure de sodium provient de Fisher chemical (pureté  $\geq$  99%) et l'eau utilisée est de l'eau purifiée (Milli-Q®) nommée eau mQ.

#### **2.1.3. Préparation des solutions**

Une solution mère d'AOT à 0.26 g/L dans une saumure de 15 g/L de NaCl est initialement préparée. La dissolution de la pâte d'AOT dans la saumure est favorisée en plaçant la solution mère dans une étuve à 40°C durant  $\sim$ 15h. Les solutions tensioactives filles sont ensuite préparées par dilution de la solution mère d'AOT avec la saumure. Le pH des solutions d'AOT à 20°C a été mesuré autour de 6. Toutes les solutions tensioactives obtenues sont stables dans le temps (pas de déphasage ni d'apparition de « filaments » blancs dans la solution) à température ambiante et sont utilisées sur une durée maximum de 2 semaines.

## **2.2. Propriétés physico-chimiques des solutions de tensioactifs utilisées**

### **2.2.1. Mesure de la Concentration Micellaire Critique (CMC)**

#### **2.2.1.1. Principe et méthode**

Afin de déterminer la Concentration Micellaire Critique (CMC) de l'AOT dans l'eau, l'évolution de la tension de surface  $\gamma$  est étudiée en fonction de la concentration en tensioactifs (*Figure 3* du Chapitre 1). La CMC est déterminée en utilisant la « méthode de la lame de Wilhelmy » : une lame de platine est mise en contact avec la surface du liquide contenant les tensioactifs. La mesure de  $\gamma$  est ensuite réalisée à travers l'acquisition d'une

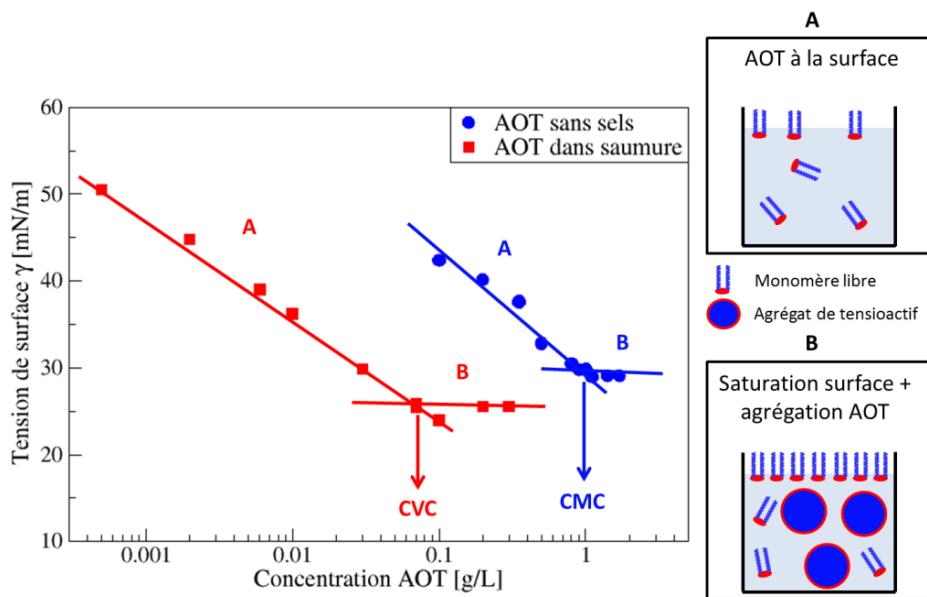
force (mesurée par une balance de précision), force d'arrachement de la lame suite à son mouillage avec le liquide. La tension de surface (solution tensioactive/air) est déterminée par :

$$\gamma = \frac{F}{P \cos \theta_1} \quad (8)$$

avec  $F$  la force d'arrachement de la lame,  $P$  la longueur de la lame mouillée (40 mm) et  $\theta_1$  l'angle de contact entre la tangente de la ligne de mouillage et la surface de la lame (mouillabilité parfaite entre le platine et l'eau :  $\theta_1 = 0$ ). La mesure est réalisée avec le tensiomètre K100(C) de la marque Krüss.

### 2.2.1.2. Résultats

En l'absence de sel, l'AOT s'organise en micelles [96] et la CMC correspond alors à l'apparition de micelles en solution. En présence de 15 g/L de NaCl (saumure), on suppose que l'AOT forme des vésicules en solution (d'après la *Figure 17*) et la structure de ces vésicules sera caractérisée dans la partie suivante (2.3). On nommera alors CVC, la concentration à partir de laquelle apparaissent les vésicules en solution. La *Figure 18* présente les courbes de variation de la tension de surface, à 20°C, en fonction de la concentration en AOT dans l'eau mQ (●) et dans la saumure (■).



*Figure 18 : Détermination de la CMC (●) ou CVC (■) par la méthode de la lame de Wilhelmy*

Le changement de pente de la courbe correspondant au début du plateau en  $\gamma$  donne la valeur de la concentration critique. Les mesures ont été doublées (reproductibilité) et les valeurs moyennes des concentrations critiques sont reportées ci-dessous :

*Tableau 3 : Valeurs de CMC ou CVC mesurées à 20°C*

	<b>AOT dans eau mQ</b>	<b>AOT dans la saumure</b>
<b>CMC ou CVC [g/L] à 20°C</b>	$1.05 \pm 0.07$	$0.09 \pm 0.01$

La CMC obtenue dans l'eau mQ (1.05 g/L) est faible du fait de la prédominance de l'effet hydrophobe (double chaîne carbonée). Elle est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature : 1.29 g/L à 25°C [114], 0.98 g/L à 30°C [115], 1.1 g/L à 25°C [116].

Comme attendu, la CVC de l'AOT dans la saumure est beaucoup plus faible (0.09 g/L) par rapport à la valeur de la CMC. En effet, l'ajout de sel conduit généralement à une diminution de la concentration critique du fait de l'écrantage des charges du tensioactif ionique (réduction des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires favorisant les interactions hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées).

⇒ Dans la suite de ce travail, nous étudierons des solutions d'AOT de 0 à 2.7CVC dans une saumure contenant 15 g/L de NaCl.

## 2.2.2. Mesure de la viscosité des solutions de tensioactifs

### 2.2.2.1. Méthode

La viscosité des solutions de tensioactifs a été mesurée avec le viscosimètre Low Shear 30 de la société Contraves. C'est un rhéomètre à vitesse imposée permettant la mesure de faibles viscosités sur des petits volumes pour des faibles cisaillements. Les mesures de viscosité sont effectuées avec la géométrie de couette.

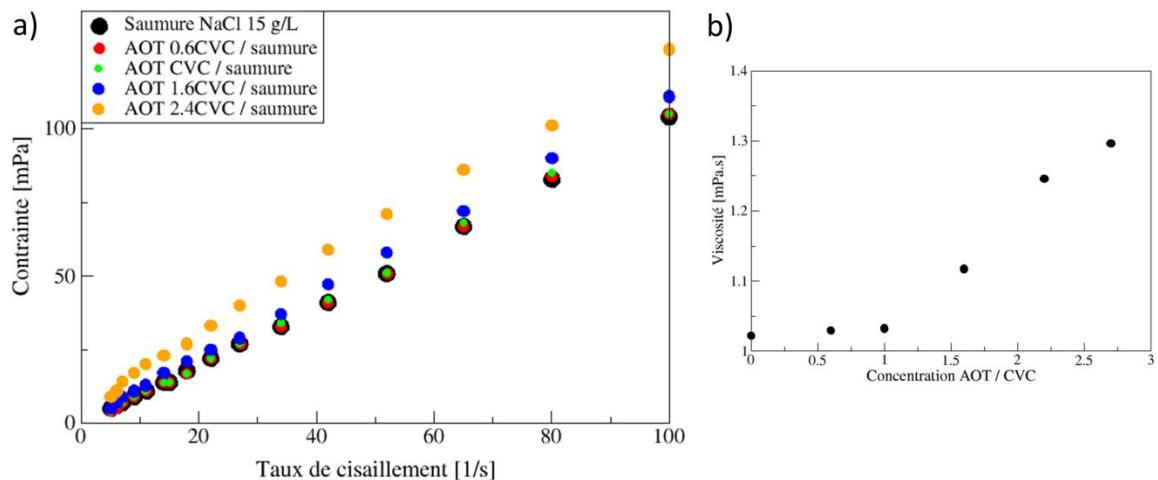
### 2.2.2.2. Résultats

La viscosité des solutions de tensioactifs a été mesurée et le comportement du fluide dans la gamme de taux de cisaillement étudiée a été analysé.

D'après la *Figure 19a*, la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement n'est pas une relation totalement linéaire pour les solutions AOT/saumure dans la gamme de taux de

cisaillement testée [6 - 100 s<sup>-1</sup>]. Entre 6 et 40 s<sup>-1</sup>, pour une concentration supérieure à la CVC, les solutions ont un comportement légèrement rhéofluidifiant.

Cependant, en supposant globalement un comportement Newtonien dans la gamme de concentration en AOT étudiée (ceci est vrai à partir d'un taux de cisaillement de ~40 s<sup>-1</sup>), on observe que la viscosité<sup>4</sup> augmente avec la concentration (*Figure 19b*) à partir de la CVC.



*Figure 19 : a) Relation entre la contrainte et le taux de cisaillement pour différentes solutions de tensioactifs b) Mesure de la viscosité des solutions de tensioactifs en supposant un comportement Newtonien*

## 2.3. Caractérisation des agrégats de tensioactifs formés par l'AOT dans la saumure

### 2.3.1. Observation directe des agrégats par Cryo-Microscopie Electronique à Transmission (Cryo-MET)

#### 2.3.1.1. Principe et méthode du Cryo-MET

##### Principe

La cryo-microscopie électronique à transmission (cryo-MET) permet d'observer directement la structure des agrégats de tensioactifs formés en solution aqueuse. Le principe consiste à congeler très rapidement des systèmes dispersés en milieu aqueux afin de conserver la structure de l'état de dispersion des agrégats dans une glace vitreuse (amorphe) pour les

<sup>4</sup> Détermination de la viscosité avec la pente de la relation « linéaire » reliant la contrainte au taux de cisaillement.

observer ensuite au MET. Le principe du MET repose sur la « transmission » d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Les effets d'interaction entre les électrons et la matière dépendent de l'épaisseur et de la densité électronique des éléments présents dans l'échantillon. Le contraste des images permettant de visualiser les agrégats en solution est indirectement lié à la différence de densité électronique entre le tensioactif et la glace vitreuse.

### **Méthode**

Les trois étapes de la préparation de l'échantillon sont données ci-dessous et détaillées en Annexe 3 :

- *Etape n°1* : Dépôt d'une goutte de solution tensioactive (~7 µL) sur une grille de cuivre de microscopie électronique hydrophilisée
- *Etape n°2* : Elaboration d'un film mince de cette goutte de solution tensioactive sur la grille (procédure VitrobotTM (FEI))
- *Etape n°3* : Trempe ultra-rapide de l'échantillon dans l'éthane liquide (point de fusion  $\approx -180^{\circ}\text{C}$ ) qui est refroidi par un bain d'azote liquide

Les préparations sont transférées sur un porte-objet maintenu à la température de l'azote liquide jusqu'à l'observation afin d'augmenter la durée de vie de la solution tensioactive au contact du faisceau d'électrons. Les observations ont été effectuées sur le MET JEM 1400 / Caméra UltraScan 1000XP 1 (Centre de Recherche & Innovation Solvay Paris Aubervilliers).

Plus de détails concernant la préparation des échantillons et la mise en œuvre de l'observation au cryo-microscope électronique à transmission sont donnés dans la littérature [117].

#### **2.3.1.2. Analyse des échantillons d'AOT dans la saumure**

##### **Analyse de la saumure**

Nous avons tout d'abord observé une solution aqueuse contenant 15 g/L de NaCl (*Figure 20*).

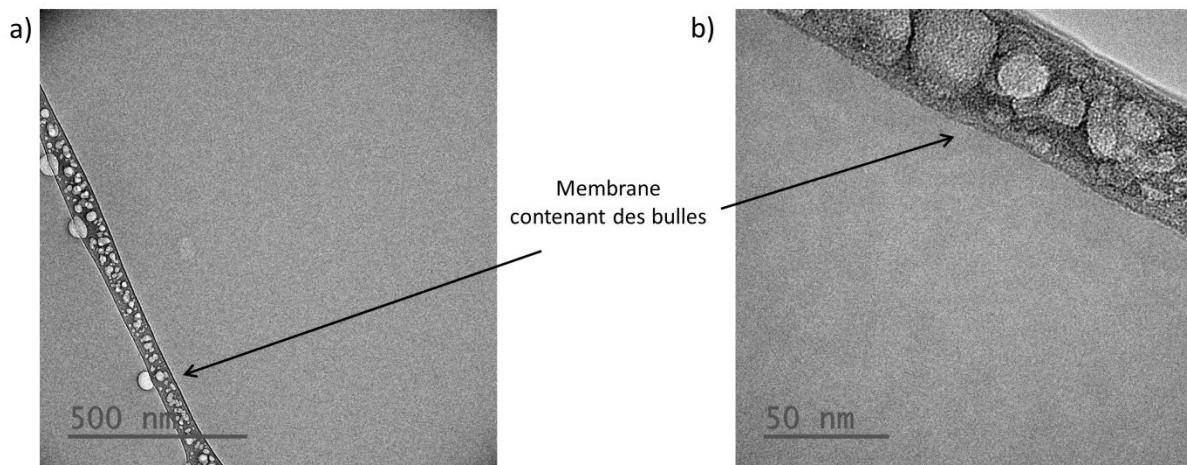


Figure 20 : Images cryo-MET d'un échantillon de saumure à différents grossissements

Nous pouvons souligner l'aspect transparent du film d'eau vitrifiée et nous n'observons pas de granulation liée à la présence de cristaux de sel.

#### Analyse d'une solution concentrée d'AOT à 55CVC (5 g/L) dans la saumure

Nous avons tout d'abord testé une concentration élevée en AOT, afin d'observer un nombre important d'agrégats en solution. Sur la *Figure 21* on visualise majoritairement des vésicules sphériques de tailles variant de quelques dizaines de nanomètres à 1  $\mu$ m environ témoignant de la présence d'une solution assez polydisperse.

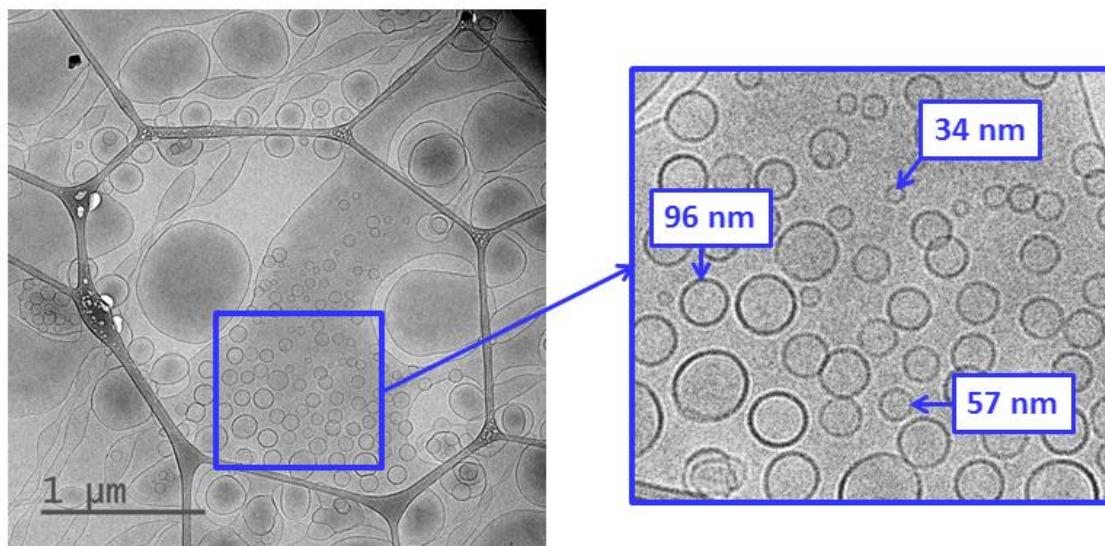
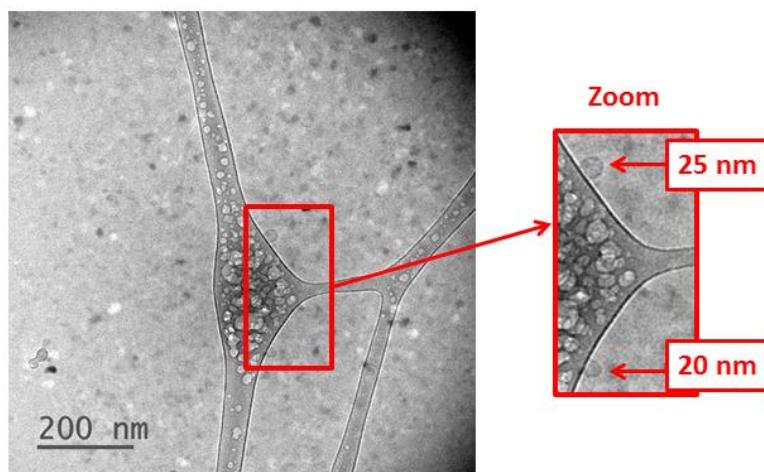


Figure 21 : Image cryo-MET d'une solution d'AOT concentrée à 55CVC (5 g/L) dans la saumure

Il est important de noter que les différentes « morphologies » observées, comme par exemple des vésicules tubulaires, ne sont pas forcément représentatives de l'échantillon : certaines vésicules peuvent avoir été déformées suite à la préparation et congélation de l'échantillon. L'étude sera focalisée sur les vésicules unilamellaires sphériques (zoom bleu de la *Figure 21*).

### **Analyse d'une solution diluée d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans la saumure**

Nous avons ensuite analysé la structure des agrégats formés par l'AOT dans la saumure pour une solution bien plus diluée (AOT 2.7CVC) située dans notre gamme de concentration d'étude (*Figure 22*). Du fait de la faible concentration en AOT, il devient alors plus difficile de repérer des agrégats d'AOT. Deux vésicules unilamellaires sont alors seulement observées.



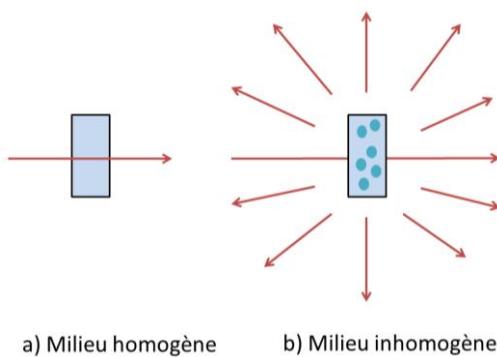
*Figure 22 : Image cryo-MET d'une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans la saumure*

L'AOT forme donc également des vésicules sphériques unilamellaires dans la saumure à plus faible concentration comme supposé dans la partie 2.2.1.

⇒ L'AOT forme donc des vésicules sphériques en présence de 15 g/L de NaCl pour des concentrations au voisinage de la CVC. Ces vésicules sont caractérisées dans la suite de ce rapport à l'aide de trois techniques reposant sur des interactions rayonnement/matière. La caractérisation est effectuée sur une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans la saumure, nommée « Sol\_1 ».

### 2.3.2. Caractérisation des agrégats de tensioactifs formés par l'AOT dans la saumure par interactions rayonnement/matière

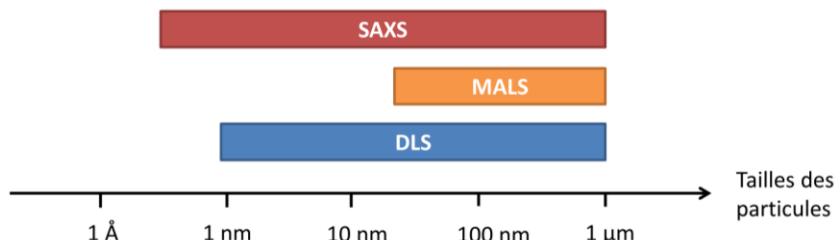
La propagation rectiligne d'un rayonnement électromagnétique incident (rayons X ou lumineux) dans un milieu homogène (*Figure 23a*) sera diffusée dans toutes les directions de l'espace si ce milieu est inhomogène, dû à la présence d'agrégats dispersés (*Figure 23b*).



*Figure 23 : Propagation du rayonnement dans un milieu a) homogène b) inhomogène*

Dans cette partie, nous analyserons le phénomène de diffusion produit par la présence d'agrégats d'AOT dispersés (des vésicules) dans un milieu continu (une saumure contenant 15 g/L de NaCl). Les techniques de diffusion sont des techniques de choix pour l'analyse de systèmes dispersés car elles permettent de décrire de manière précise ces agrégats dispersés (interactions, composition, géométrie, polydispersité, etc.). La combinaison des trois techniques de diffusion citées ci-dessous, permet une caractérisation multi-échelles de la structure des vésicules d'AOT formés dans la saumure ainsi que de la distribution en taille de ces vésicules (*Figure 24*).

- **MALS** « *Multi-Angle Light Scattering* » : diffusion statique de la lumière
- **SAXS** « *Small Angle X-ray Scattering* » : diffusion des rayons X aux petits angles
- **DLS** « *Dynamic Light Scattering* » : diffusion dynamique de la lumière



*Figure 24 : Domaines en tailles accessibles par les trois techniques (performances idéales)*

Il s'agit de méthodes non destructives de l'échantillon. Les interactions rayonnement-matière étudiées sont de nature purement élastique (sans changement de longueur d'onde).

Une tentative de regroupement des trois techniques de diffusion citées précédemment est présentée sur la *Figure 25*. L'interaction d'un rayonnement monochromatique (lumière ou rayons X), de longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$  et d'intensité  $I_0$ , avec l'échantillon sera décrite par l'analyse de la répartition spatiale de l'intensité diffusée  $\langle I_d \rangle$ . Les directions des flux incidents et diffusés sont représentés respectivement par les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ . L'échantillon diffuse dans toutes les directions de l'espace et l'intensité diffusée varie en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  défini par  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ . Cette analyse de la distribution angulaire de l'intensité diffusée permet de sonder différentes échelles de tailles : cette distribution angulaire est caractéristique des propriétés de la solution ainsi que de la distribution des agrégats en solution.

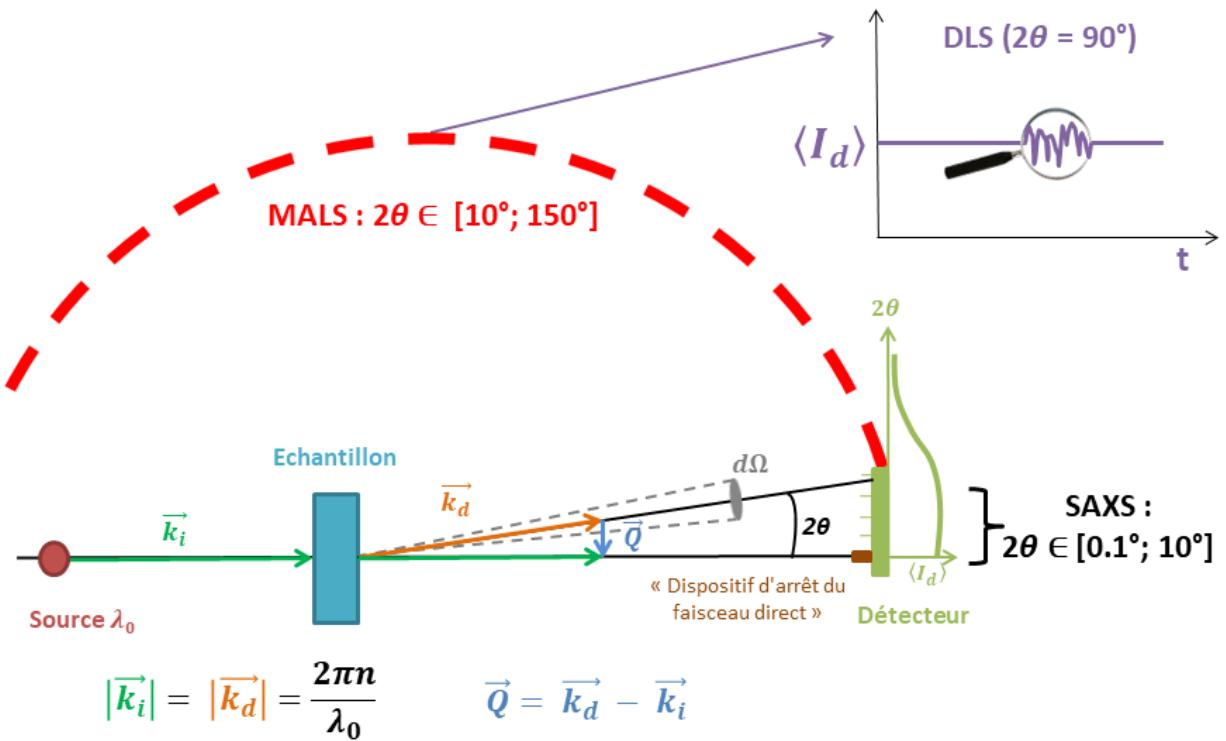


Figure 25 : Principe des techniques de diffusion utilisées : SAXS, MALS et DLS<sup>5</sup>

<sup>5</sup> L'angle solide  $d\Omega$  de détection est égal à la surface de comptage du détecteur  $S_{\text{déetecteur}}$  ramenée au carré de la distance échantillon-détecteur  $d_{\text{ech/det}}$ :  $d\Omega = S_{\text{déetecteur}} / (d_{\text{ech/det}})^2$ .

Par relation triangulaire, on définit le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  de module  $|\vec{Q}|$  :

$$\vec{Q} = (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \quad (9)$$

$$|\vec{Q}| = Q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \theta \quad (10)$$

avec  $n = 1$  (indice de réfraction du vide) pour les rayons X et  $n = 1.33$  (indice de réfraction du milieu continu donc de l'eau) pour la lumière.

### **Différenciations entre la diffusion de la lumière et la diffusion des rayons X**

Les rayons X ( $\lambda_0 \in [0.001 \text{ nm} - 10 \text{ nm}]$ ) interagissent avec le cortège électronique des atomes et engendrent des faibles oscillations des électrons. Les rayons X sont donc sensibles aux fluctuations spatiales de densités électroniques.

La lumière ( $\lambda_0 \in [500 \text{ nm} - 800 \text{ nm}]$ ) est sensible aux fluctuations spatiales d'indice de réfraction entre les agrégats dispersés et le milieu.

### **Diffusion statique**

Dans le cas du MALS et du SAXS dont les données peuvent être traitées de la même manière, on réalise la mesure de la moyenne temporelle de l'intensité diffusée  $\langle I_d \rangle$  en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  et plus particulièrement en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Alors que les propriétés d'intérêt des agrégats dispersés dans l'échantillon se situent dans l'espace direct, l'analyse des données s'effectue dans l'espace réciproque des vecteurs de diffusion (*Figure 26*).

$Q$  représente l'inverse de la taille de la « boîte d'analyse » de l'échantillon dans l'espace direct ( $2\pi/Q$ ). Il devient alors pertinent de comparer  $(2\pi/Q)$  aux tailles caractéristiques des agrégats étudiés. Ainsi, en fonction de la gamme de  $Q$  étudiée, on exalte différentes structures à différentes échelles. A petit  $Q$  (1) le système dispersé est vu dans son ensemble alors qu'à grand  $Q$  (3) sont révélées les interfaces des agrégats dispersés.

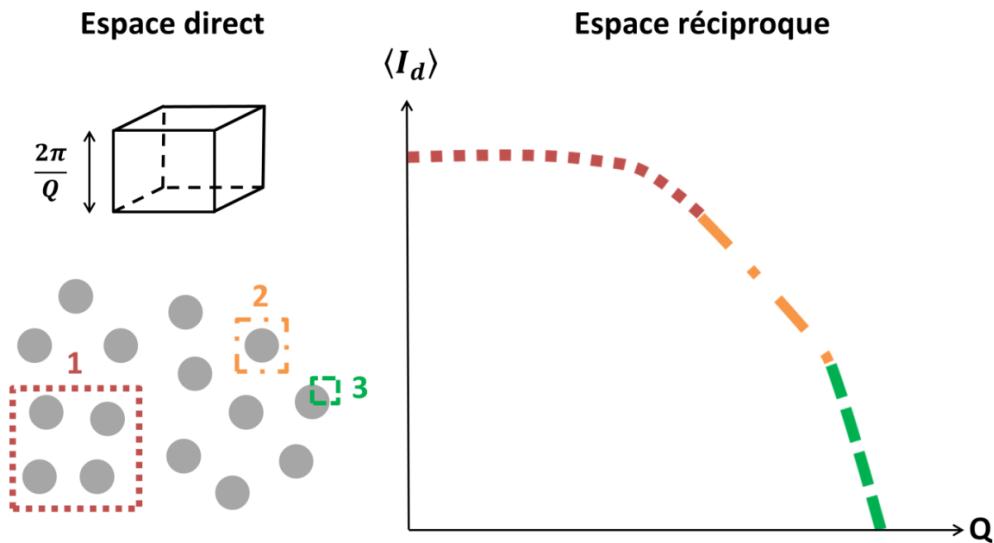


Figure 26 : Schéma général de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de  $Q$  (espace réciproque) pour des agrégats dispersés dans un milieu homogène (espace direct). Domaines de tailles de l'agrégat sondés en fonction de  $Q$  : **1** = arrangement structural des agrégats dans le milieu ; **2** = taille caractéristique de l'agrégat ; **3** = interface agrégat / milieu continu

Les variations de  $Q$  sont effectuées de la manière suivante :

- **MALS** : variation de l'angle de diffusion  $2\theta$  (déplacement circulaire du détecteur pour une distance échantillon/détecteur fixe)
- **SAXS** : variation de la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) ainsi que du domaine angulaire  $2\theta$  par la variation de la distance échantillon/détecteur (déplacement horizontal du détecteur)

### Diffusion dynamique

En DLS, la mesure est effectuée à un angle de diffusion fixé (donc à un  $Q$  donné) et on s'intéresse alors aux fluctuations temporelles de l'intensité diffusée. On suppose que celles-ci proviennent essentiellement de la mobilité brownienne des vésicules dispersées dans l'échantillon dans la boîte d'analyse de dimension  $2\pi/Q$  (pas d'autres contributions comme la fusion/défusion des vésicules, etc.). Cette technique sera détaillée dans la partie 2.3.2.2.

⇒ Dans la suite de ce travail, la structure des vésicules d'AOT sera caractérisée sur plusieurs échelles en analysant l'évolution de la moyenne temporelle de l'intensité diffusée par ces vésicules en fonction du vecteur de diffusion en combinant le MALS avec le SAXS. La DLS permettra d'obtenir un ordre de grandeur de la taille des vésicules d'AOT par l'obtention de leur rayon hydrodynamique.

### 2.3.2.1. Caractérisation de la structure des agrégats d'AOT formés dans la saumure à différentes échelles par MALS et SAXS [118]

La Figure 27 présente un spectre classique de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion ainsi que des différentes échelles de la vésicule sondée accessibles par les techniques utilisées.

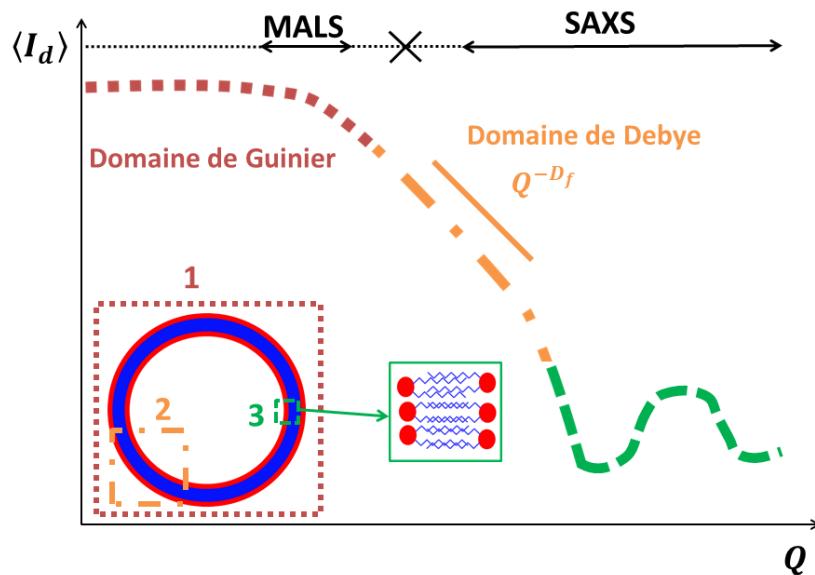


Figure 27 : Dimensions sondées de la vésicule dans l'espace direct et correspondance des domaines d'intensité dans l'espace réciproque dans la gamme de  $Q$  explorée par MALS et SAXS : 1 → taille de la vésicule ; 2 → facteur de forme de la vésicule ( $D_f$  : dimension fractale) ; 3 → bicouches des vésicules

Le SAXS fournira les intensités diffusées aux valeurs intermédiaires et élevées de  $Q$ . Le MALS permettra de prolonger en partie la courbe aux faibles valeurs de  $Q$ . Chaque domaine en  $Q$  sera explicité dans les parties suivantes.

#### 2.3.2.1.1. La diffusion statique de la lumière (MALS)

##### 2.3.2.1.1.1. Principe

Le rapport de Rayleigh<sup>6</sup>  $R(Q)$  est une grandeur dépendant uniquement des propriétés du système étudié (indépendante des caractéristiques du montage expérimental). On définit

<sup>6</sup> Le rapport de Rayleigh est égal à la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ . La section efficace différentielle de diffusion est définie par le ratio entre le flux de photons diffusé sur le flux incident :  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{N_\theta A_0}{d\Omega N_0}$  avec  $N_0$  et  $N_\theta$  le nombre de photons incidents et diffusés par unité de temps et  $A_0$  la section du faisceau incident.

l'excès du rapport de diffusion de Rayleigh de l'échantillon analysé  $\Delta R(Q)$  par rapport à celui du solvant pur :

$$\Delta R(Q) = KC_m M_W P(Q) S(Q) \quad (11)$$

avec  $C_m$  la concentration massique en vésicules d'AOT,  $M_W$  leur masse molaire moyenne en masse,  $P(Q)$  le facteur de forme et  $S(Q)$  le facteur de structure. Le facteur de forme décrit la « forme » des agrégats dispersés (sphère, coquille sphérique, vésicule unilamellaire, vésicule multilamellaire, ellipsoïde, micelle, cylindre, etc.) alors que le facteur de structure rend compte de l'organisation spatiale des agrégats dispersés et donc de leurs interactions dans le volume. Dans le cas d'un système dilué, on suppose qu'il n'y a pas ou peu d'interactions entre les agrégats dispersés, on pose donc :  $S(Q) \approx 1$ .

$K$  est une constante :

$$K = \frac{2\pi^2 n_1^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (12)$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $n_1$  l'indice de réfraction de la saumure,  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$  la variation de l'indice de réfraction de la solution tensioactive en fonction de la concentration en AOT et  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide de la source lumineuse.

En posant,  $C_m = \phi_A d$  et  $M_W = d N_A V$ ,  $\Delta R(Q)$  défini en (11) s'écrit alors :

$$\Delta R(Q) = K \phi_A d^2 N_A V P(Q) \quad (13)$$

avec  $\phi_A$ ,  $d$  et  $V$ , la fraction volumique, la densité et le volume, respectivement des agrégats dispersés dans le volume sondé.

On peut alors distinguer deux cas en fonction de la taille  $L$  des vésicules :

- $L < \lambda_0 / 20$  :  $P(Q) = 1$  et l'intensité diffusée ne dépend pas de l'angle de diffusion  $2\theta$
- $L > \lambda_0 / 20$  :  $P(Q) \neq 1$  et l'intensité diffusée dépend de l'angle de diffusion  $2\theta$

### Domaine de Guinier :

Sur la *Figure 27*, on observe deux domaines dont le domaine de Guinier. A faible  $Q$ , l'échelle d'observation est supérieure à la taille des agrégats dispersés. En régime dilué,  $S(Q) = 1$  et on peut observer un plateau de l'intensité diffusée égal à  $\Delta R(Q = 0)$  car celle-ci est proportionnelle au volume  $V$  des agrégats dispersés en solution qui reste constant. Pour les faibles valeurs de  $Q$ , on utilise la représentation de Guinier [119] :

$$\Delta R(Q) \sim \Delta R(Q = 0) \exp\left(-Q^2 \frac{R_g^2}{3}\right) \quad (14)$$

avec  $R_g$  le rayon de giration de l'agrégat dispersé. Cette équation n'est valable que si  $QR_g \ll 1$ . Le rayon de giration renseigne sur la taille effective liée à la répartition spatiale de la masse de la particule diffusante par rapport à son centre de masse (deux exemples sont donnés dans le *Tableau 4*).

*Tableau 4 : Expressions du rayon de giration*

	Expression de $R_g$
<b>Sphère de rayon <math>R</math></b>	$R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$
<b>Sphère trouée de rayon interne <math>R_1</math> et externe <math>R_2</math></b>	$R_g^2 = \frac{3R_2^5 - R_1^5}{5R_2^3 - R_1^3}$

#### 2.3.2.1.1.2. Méthode

Les mesures ont été réalisées sur un photogoniодiffusomètre SEM CLASSICAL équipé d'une diode laser. Le faisceau incident ( $\lambda_0=658$  nm) est polarisé verticalement. L'intensité diffusée par la solution tensioactive  $I_{M_2}(Q)$  est mesurée à différentes valeurs de  $Q$  allant de  $3.3 \times 10^{-3}$  nm $^{-1}$  à  $1.8 \times 10^{-2}$  nm $^{-1}$  correspondant à une plage angulaire de [20°-140°]. Ces intensités sont converties en intensités absolues par une référence<sup>7</sup>, le toluène, dont le rapport de Rayleigh  $R_{toluène}$  et l'indice de réfraction ( $n_{toluène}=1.50$ ) à la longueur d'onde d'étude sont connus. On calcule alors l'excès du rapport de Rayleigh  $\Delta R_{exp}(Q)$  de la solution tensioactive (15) à partir des mesures expérimentales :

<sup>7</sup> L'accès à la valeur du volume diffusant et de la distance échantillon-détecteur dans l'expression de  $\frac{d\mathcal{E}}{d\Omega}$  est difficile expérimentalement. L'appareil est donc étalonné avec une référence dont le rapport de Rayleigh est connu. Il est difficile de mesurer avec précision le rapport de Rayleigh d'un liquide (la mesure de l'intensité diffusée est très sensible aux conditions expérimentales) : des mesures sur certains liquides purs (toluène, benzène, cyclohexane) ont été effectuées à différentes longueurs d'onde et sont répertoriées dans la littérature.

$$\Delta R_{exp}(Q) = \frac{I_{M_2}(Q) - I_{M_1}(Q)}{I_{M_{toluene}}} R_{toluène} \left( \frac{n_1}{n_{toluène}} \right)^2 \quad (15)$$

avec  $I_{M_1}(Q)$  l'intensité diffusée par la saumure et  $I_{M_{toluene}}$  l'intensité diffusée par le toluène à  $2\theta = 90^\circ$  et  $n_1 = 1.33$  l'indice de réfraction de la saumure.  $\Delta R_{exp}(Q)$  est ensuite relié à l'équation (13) afin de déterminer les paramètres de la fonction  $VP(Q)$ .

### 2.3.2.1.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

#### 2.3.2.1.2.1. Principe

L'intensité diffusée par les agrégats dispersés, définie par  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q)$  la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume, s'écrit :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \phi_A \Delta\rho_e^2 V P(Q) \quad (16)$$

avec  $\phi_A$  la fraction volumique des agrégats dispersés dans le volume sondé,  $V$  le volume des agrégats dispersés,  $\Delta\rho_e$  la différence de densité de longueur de diffusion électronique entre les agrégats dispersés et le solvant.

L'équation (16) n'est valable que dans le cas d'un système monodisperse. Dans le cas d'un système polydisperse, l'intensité diffusée s'écrit :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \phi_A \Delta\rho_e^2 V \int_0^\infty P(Q, R) f(R) dR \quad (17)$$

avec  $f(R)$  la fonction de distribution en taille.

#### Domaine de Debye :

Sur la *Figure 27*, on observe le domaine de Debye. Dans le domaine de  $Q$  intermédiaire ( $QR_g \approx 1$ ), on devient sensible au facteur de forme des agrégats. Selon la loi de puissance en  $Q$  observée, on peut définir la forme des agrégats [118,120]. L'intensité diffusée par les agrégats dispersés peut donc être proportionnelle à :

- $Q^{-1}$  : agrégats à une dimension (ex : cylindrique)
- $Q^{-2}$  : agrégats à deux dimensions (ex : disque, lamelles, objets plans)
- $Q^{-Df}$  : agrégats de dimension fractale  $D_f$

### 2.3.2.1.2.2. Méthode

Les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été effectuées sur la ligne de lumière SWING (Small and Wide angle X-ray scattering) de SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France) qui utilise le rayonnement synchrotron. Les données ont été collectées à 20°C pour deux configurations différentes (*Tableau 5*) choisies de manière à couvrir une gamme de  $Q$  allant de 0.1 nm<sup>-1</sup> à 10.7 nm<sup>-1</sup>.

*Tableau 5 : Configurations utilisées*

	Conf 1	Conf 2
<b>Faisceau incident <math>\lambda_0</math> [Å]</b>	0.78	1.24
<b>Distance échantillon / détecteur [m]</b>	0.55	6

La calibration de la distance échantillon/détecteur est effectuée avec le bélénate d'argent (AgC<sub>22</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>). On peut calculer  $I_{X,exp}$ , l'intensité absolue diffusée par les agrégats en solution :

$$I_{X,exp}(Q) = \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{exp} = \frac{I_{X,2}(Q) - I_{X,1}(Q)}{I_{X,ref}(Q)} \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{ref} \quad (18)$$

avec  $I_{X,2}(Q)$  et  $I_{X,1}(Q)$  les intensités diffusées par la solution tensioactive et la saumure respectivement. La saumure est choisie comme référence<sup>8</sup>,  $I_{X,ref}(Q)$ , pour le calcul de l'intensité absolue et  $(d\Sigma/d\Omega)_{ref} = 1.63 \times 10^{-2}$  cm<sup>-1</sup> est connu (valeur pour la saumure prise identique à celle de l'eau).  $I_{X,exp}(Q)$  est ensuite relié à l'équation (17). Une procédure standard pour le traitement des données a été appliquée, impliquant une intégration azimutale de l'image du détecteur 2D.

Les densités de longueur de diffusion électroniques des molécules impliquées (*Tableau 6*) sont calculées par :

$$\rho_e = \frac{r_e}{V_m} \sum_i N_i Z_i \quad (19)$$

<sup>8</sup> Pour les expériences SAXS, la saumure peut être choisie comme référence car du fait de leurs faibles  $\lambda_0$ , les rayons X ne sont pas sensibles aux poussières présentes dans l'échantillon pouvant perturber la mesure. Par ailleurs, même si le pouvoir diffusant de l'eau (saumure) est très faible, le flux de photons à SOLEIL est suffisamment important pour pouvoir réaliser la mesure.

avec  $r_e = 2.81 \times 10^{-13}$  cm le rayon de l'électron,  $V_m$  le volume moléculaire,  $Z_i$  le numéro atomique du  $i^{\text{ème}}$  atome et  $N_i$  le nombre d'atome  $i$ .

Tableau 6 : Densités de longueur de diffusion électroniques

	Formule	$\rho_e (\times 10^{10}) [\text{cm}^{-2}]$
<b>Solvant</b>	$\text{H}_2\text{O}$	9.42
<b>AOT</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$	10.4
<b>AOT tête polaire</b>	$\text{C}_4\text{H}_3\text{NaO}_7\text{S}$	16.2
<b>AOT chaîne hydrophobe</b>	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	7.63

### 2.3.2.1.3. Résultats obtenus pour le MALS et pour le SAXS

#### Choix des concentrations en AOT dans la saumure

Pour ces mesures, nous avons procédé de la façon suivante : analyse de « Sol\_1 »<sup>9</sup> pour le MALS et analyse d'une solution plus concentrée pour le SAXS comme détaillé ci-dessous :

- MALS : analyse de la solution « Sol\_1 ». Cette concentration est suffisante pour mesurer une réponse propre à la solution tensioactive dans un rapport signal/bruit satisfaisant.

- SAXS : analyse d'une solution d'AOT à 10 g/L dans la saumure. Le contraste entre la bicouche des vésicules et la saumure étant très faible, il a fallu augmenter considérablement la concentration en AOT par rapport à « Sol\_1 » afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Les mesures aux rayons X ont également été effectuées sur une solution d'AOT à 5 g/L dans la saumure. Le profil d'intensité est le même que pour la solution à 10 g/L mais la courbe est plus bruitée. On a donc supposé que la structure de la bicouche était inchangée quel que soit la concentration en AOT.

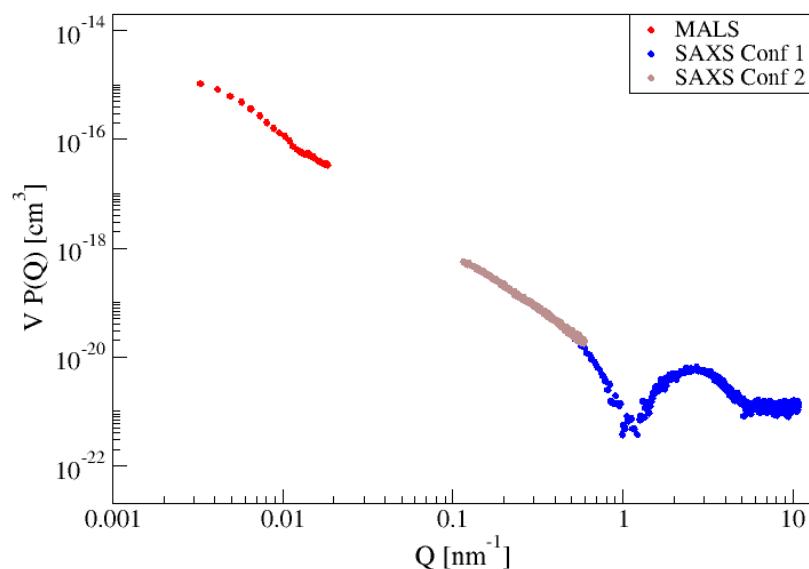
#### Présentation des données du MALS et du SAXS sur un même graphe

On remarque que  $\Delta R(Q)$  défini en ( 13 ) et  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q)$  défini en ( 16 ) sont proportionnels à  $VP(Q)$  avec  $V$  le volume des agrégats dispersés et  $P(Q)$  le facteur de forme. Pour s'affranchir des différences de concentrations et de contrastes entre les deux techniques, on a tracé l'évolution de  $VP(Q)$  en fonction de  $Q$ , à savoir :

<sup>9</sup> Pour rappel, « Sol\_1 » est une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans une saumure de 15 g/L de NaCl.

- pour le MALS : évolution de  $[\Delta R(Q) / (K\phi_A d^2 Na)]$  en fonction de  $Q$ . La valeur de  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$  a été calculée à partir des mesures d'indice de réfraction de solutions d'AOT à différentes concentrations sur un réfractomètre d'Abbe Anton Paar à la longueur d'onde de 589 nm. On a supposé que l'incrément alors mesuré est le même que pour la longueur d'onde du MALS ( $\lambda_0=658$  nm).
- pour le SAXS : évolution de  $[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) / (\phi_A \Delta\rho_e^2)]$  en fonction de  $Q$ .

Les données expérimentales présentées sur la *Figure 28* ont été ajustées en utilisant le logiciel SASfit.



*Figure 28 : Données expérimentales obtenues avec le MALS (●) et le SAXS [Conf 1 (●) et Conf 2 (●)]*

### Expression du facteur de forme d'une vésicule pour la lumière et pour les rayons X

#### Diffusion de la lumière<sup>10</sup> : $P_{lum}(Q)$

La théorie de la diffusion de la lumière étant complexe, des théories simplifiées ont émergé et ne sont valables que pour des dimensions de particules bien définies : les principales théories (Mie, Rayleigh et Rayleigh-Gans-Debye) sont détaillées en Annexe 4 [121].

<sup>10</sup> Le facteur de forme décrit en diffusion de la lumière est valable à la fois pour le MALS et la DLS.

Dans la littérature, les vésicules unilamellaires sont le plus couramment décrites en utilisant l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) [122–127]. Cette approximation suppose que la phase ainsi que l'amplitude de l'onde incidente ne sont pas modifiées à l'intérieur de la vésicule. La théorie RGD n'est valable que si les indices de réfraction de la bicouche  $n_2$  et du solvant  $n_1$  sont proches ( $\left|\frac{n_2}{n_1} - 1\right| \ll 1$ ) et que la taille des vésicules est inférieure à  $\lambda_0$  [122,123].

L'expression du facteur de forme  $P_{lum/RGD}(Q)$  d'une vésicule sphérique de rayons externe  $R_e$  et interne  $R_i$  s'écrit [125,126] :

$$P_{lum/RGD}(Q) = 9 \left( \frac{\sin(QR_e) - \sin(QR_i) - QR_e \cos(QR_e) + QR_i \cos(QR_i)}{Q^3(R_e^3 - R_i^3)} \right)^2 \quad (20)$$

Dans le cas de vésicules unilamellaires dont le diamètre est inférieur au micron et dont la bicouche est inférieure à 0.01  $\mu\text{m}$ , l'équation ( 20 ) se simplifie en utilisant l'approximation de couche mince [122] :

$$P_{lum\_approx}(Q) = \left( \frac{\sin(QR_e)}{QR_e} \right)^2 \quad (21)$$

### Diffusion des rayons X : $P_X(Q)$

Pour les rayons X, le facteur de forme  $P_X(Q)$  des vésicules s'écrit de la même façon que pour la lumière dans l'approximation RGD ( 20 ) [128–130] :  $P_{lum/RGD}(Q) = P_X(Q)$ . Les courbes expérimentales des deux techniques peuvent donc être ajustées avec le même modèle.

L'expression ( 20 ) ne rend pas compte de la possibilité qu'ont les rayons X de distinguer les différences de densités de longueur de diffusion électroniques au sein de la bicouche. Afin de déterminer les caractéristiques de la bicouche, il faut décomposer  $P_X(Q)$  suivant le profil de contraste indiqué sur la *Figure 29* (4 termes apparaissent alors, définis par les interfaces suivantes : solvant / têtes hydrophiles externes ; têtes hydrophiles externes / cœur hydrophobe ; cœur hydrophobe / têtes hydrophiles internes ; têtes hydrophiles internes / solvant).

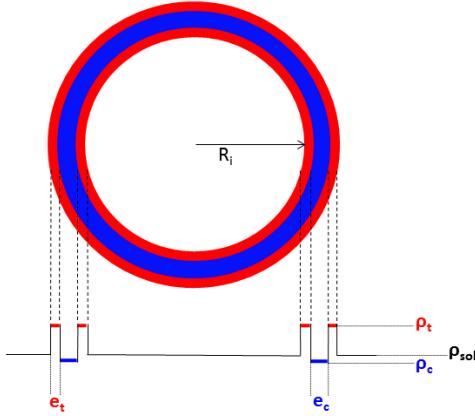


Figure 29 : Paramètres de la bicouche des vésicules :  $e_t$  et  $e_c$  épaisseurs des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe de la bicouche ;  $\rho_{sol}$ ,  $\rho_t$  et  $\rho_c$  densités de longueur de diffusion électroniques du solvant, des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe

L'expression finale de l'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I_X(Q) = (B(Q, R_i, \rho_{sol} - \rho_t) + B(Q, R_i + e_t, \rho_t - \rho_c) + B(Q, R_i + e_t + e_c, \rho_c - \rho_t) + B(Q, R_i + 2e_t + e_c, \rho_t - \rho_{sol}))^2 \quad (22)$$

avec

$$B(Q, R, \Delta\rho) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho \frac{\sin QR - QR \cos QR}{(QR)^3} \quad (23)$$

### Courbes d'ajustement des données expérimentales

La courbe orange (—) présentée sur la Figure 30 correspond au modèle de l'équation (22) avec les paramètres permettant le meilleur ajustement des données expérimentales  $[VP(Q) = [I_X(Q) / (\phi_A \Delta\rho_e^2)]$  avec  $I_X(Q)$  de l'équation (22)). Les différents paramètres du modèle sont expliqués par la suite. La fonction  $VP(Q)$  est en réalité  $V \int_0^\infty P(Q, R) f(R) dR$  avec  $f(R)$  la fonction de distribution en taille de l'équation (17) pour la courbe d'ajustement orange (—). Sur l'ensemble des graphes présentés par la suite, on gardera la notation  $VP(Q)$  par souci de simplification.

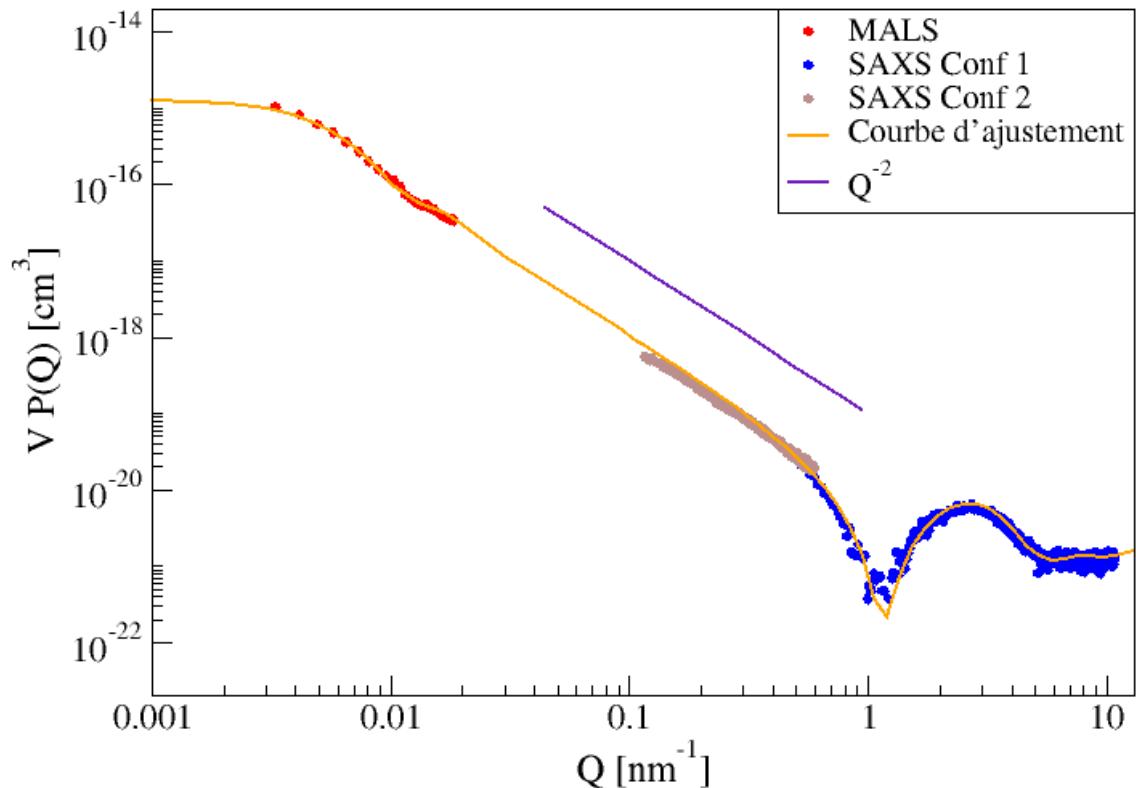


Figure 30 : Modèle présentant le meilleur ajustement des données expérimentales : évolution de  $VP(Q)$  en fonction de  $Q$

Valeurs de  $Q$  élevées [SAXS Conf 1 (•)] : caractérisation de la bicouche des vésicules

On observe une oscillation bien marquée débutant vers  $1 \text{ nm}^{-1}$  caractéristique du facteur de forme de la bicouche composant les vésicules. Habituellement une deuxième oscillation plus faible débutant vers  $3 \text{ nm}^{-1}$  est également observée dans le cas des vésicules mais elle n'apparaît pas ici du fait de sa faible amplitude devant le bruit de mesure aux valeurs de  $Q$  concernées. L'analyse de l'oscillation vers  $1 \text{ nm}^{-1}$  donne des informations sur la structure interne et la composition de la bicouche.

Au niveau de l'oscillation, l'intensité est maximale vers  $Q \approx 2.5 \text{ nm}^{-1}$ . Ce maximum est l'expression de la superposition des signaux réémis par chacune des extrémités de la bicouche (interne et externe) et donne donc l'épaisseur de la bicouche des vésicules :  $2\pi/Q \approx 2.5 \text{ nm}$  (pour rappel,  $2\pi/Q$  représente taille de la « boite d'analyse » de l'échantillon dans l'espace direct sur la Figure 26). Les principales caractéristiques de la bicouche sont présentées sur la Figure 31.

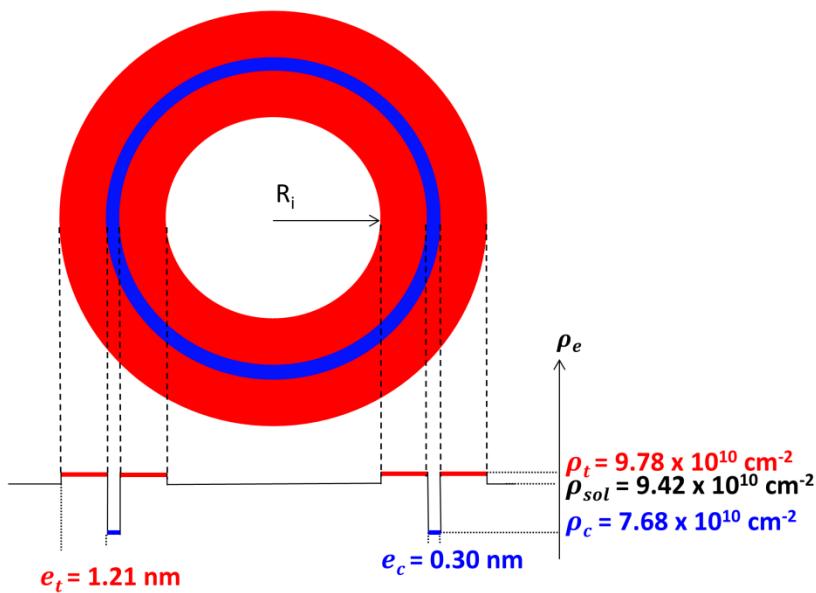


Figure 31 : Principales caractéristiques de la bicouche obtenues avec l'équation ( 22 )

Le modèle correspondant propose une bicouche fine de 2.72 nm d'épaisseur ( $e_t=1.2$  nm et  $e_c=0.29$  nm). Cette épaisseur assez faible a été comparée avec des valeurs reportées dans la littérature correspondant à des bicouches d'AOT en solution ou adsorbées sur des surfaces solides (Tableau 7). Les épaisseurs de bicouche répertoriées dans la littérature en solution salée sont également inférieures à deux fois la longueur de l'AOT étendu (~ 3.2 nm). La comparaison avec les mesures effectuées par Hellsing et al. [45] (Tableau 7) montre que l'ajout de sel diminue considérablement l'épaisseur de la bicouche d'AOT formée.

Tableau 7 : Epaisseurs de bicouches d'AOT répertoriées dans la littérature

	Bicouche en solution		Bicouche adsorbée à l'interface solide/liquide	
Référence	Grillo et al.[109]	Fontell [97] Nallet et al. [110]	Hellsing et al. [45]	Hellsing et al. [45]
Bicouche AOT	Vésicules 7.5 g/L AOT / 9.9 g/L NaCl  3.75 g/L AOT / 2.45 g/L NaCl	Phase lamellaire	AOT / saphir	AOT + NaCl (0.3 g/L) / saphir
Epaisseur [nm]	1.97	~ 2	$3.3 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.2$

Cette diminution de la taille de la bicouche peut être attribuée à la force ionique élevée de la solution. En effet, les répulsions électrostatiques entre les têtes hydrophiles s'en trouvent réduites du fait de l'écrantage des charges. Ce rapprochement des têtes hydrophiles autorise alors un arrangement beaucoup plus compact des chaînes hydrophobes au cœur de la bicouche.

Par ailleurs, on constate une hydratation importante des têtes hydrophiles<sup>11</sup>, la fraction volumique d'eau dans les têtes hydrophiles étant de  $\phi_t=0.95$ , et un cœur hydrophobe comprenant très peu d'eau ( $\phi_c=0.03$ ). En comparaison, Wang et *al.* [47] ont trouvé des valeurs similaires d'hydratation des parties hydrophiles et hydrophobes lors de la formation d'une bicouche de Ca(AOT)<sub>2</sub> sur la silice :  $\phi_t=0.85$  et  $\phi_c=0.1$ . Cela peut être relié à la présence d'un groupement hydrophile important : présence de deux groupements carbonyles fortement polaires en plus d'une tête polaire sulfonate dans l'AOT et d'un groupement hydrophobe plutôt restreint.

#### Valeurs intermédiaires de $Q$ [SAXS Conf 2 (●)] : forme des agrégats

On observe une décroissance en  $Q^{-2}$  aux valeurs de  $Q$  intermédiaires, dans le domaine de Debye. Cette décroissance en  $Q^{-2}$  est caractéristique d'agrégats localement bidimensionnels et donc d'agrégats vésiculaires unilamellaires.

#### Faibles valeurs de $Q$ [MALS (●)] : distribution en taille des vésicules

La *Figure 32* présente un agrandissement aux faibles valeurs de  $Q$  de la *Figure 30* ainsi que les courbes d'ajustement des données expérimentales testées avec des distributions log-normale différentes (monomodales ou bimodales) pour  $f(R)$  de l'équation ( 17 ). La distribution log-normale monomodale est donnée par :

$$f(R_i, \bar{R}_i, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}R_i\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{R_i}{\bar{R}_i}\right)\right) \quad (24)$$

avec  $\bar{R}_i$  la moyenne géométrique du rayon des vésicules et  $\sigma$  la déviation standard géométrique. La distribution log-normale bimodale est la somme de deux  $f(R_i, \bar{R}_i, \sigma)$ .

---

<sup>11</sup> On peut décomposer les densités de longueur de diffusion électroniques expérimentales  $\rho_{exp}$  selon :  $\rho_{exp} = \phi_{eau}\rho_{eau} + (1 - \phi_{eau})\rho_{AOT}$  avec  $\rho_{eau}$  et  $\rho_{AOT}$  les densités de longueur de diffusion électroniques de l'eau et de l'AOT respectivement ;  $\phi_{eau}$  la fraction volumique d'eau.

Une distribution log-normale est la plus adaptée car elle permet de rendre compte de la présence de quelques grosses vésicules parmi d'autres de tailles inférieures (ce qui n'est pas le cas avec une distribution gaussienne symétrique).

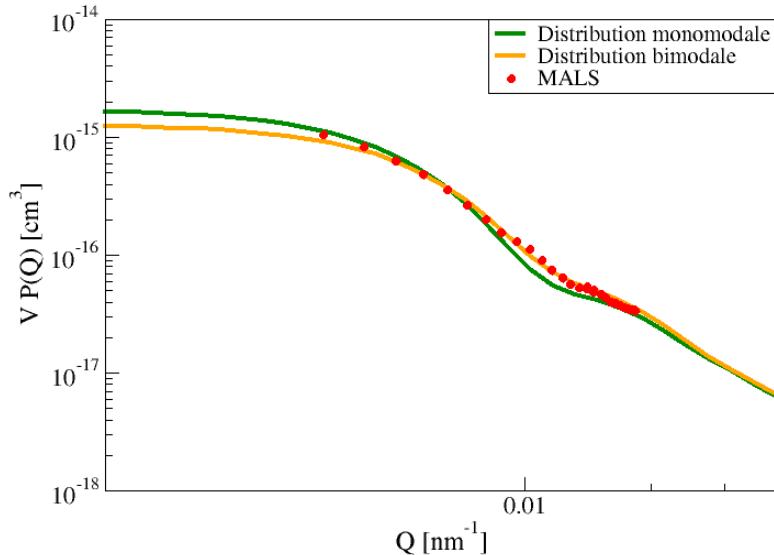


Figure 32 : Analyse des données expérimentales aux faibles valeurs de  $Q$

#### Distribution monomodale

La courbe verte (—) propose une distribution de type  $f(R_i, \bar{R}_i = 217 \text{ nm}, \sigma = 0.3)$  : ce modèle présente une bonne corrélation avec les données expérimentales sur toute la gamme de  $Q$  traitée ; mais on remarque vers  $Q = 1.3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  une deuxième petite oscillation sur les données du MALS (●) qui n'est pas bien ajustée.

#### Distribution bimodale

Afin d'améliorer le modèle, nous avons supposé que cette deuxième oscillation provenait de l'existence d'une deuxième classe de vésicules. Nous avons alors choisi une distribution correspondant à la somme de deux distributions log-normale (courbe orange (—) de la Figure 32) de type  $f(R_i, \bar{R}_1 = 220 \text{ nm}, \sigma_1 = 0.26, \bar{R}_2 = 80 \text{ nm}, \sigma_2 = 0.35)$  et la courbe d'ajustement correspondante est celle présentée sur la Figure 30. La concentration d'AOT critique nécessaire afin d'être sensible au facteur de structure pour une taille de vésicule correspondant à  $\bar{R}_1$  a été calculée à 3% m. Ainsi, l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions entre vésicules ( $S(Q) \approx 1$ ) est donc valide.

Ce modèle présente alors deux populations de vésicules de rayon moyen  $\bar{R}_1$  et  $\bar{R}_2$  (Figure 33). On note que les grosses vésicules  $\bar{R}_1$  contribuent de manière bien plus

significative à la forme de la courbe (premier plateau de Guinier). L'amplitude du deuxième plateau (vésicules  $\bar{R}_2$ ) est considérablement diminuée.

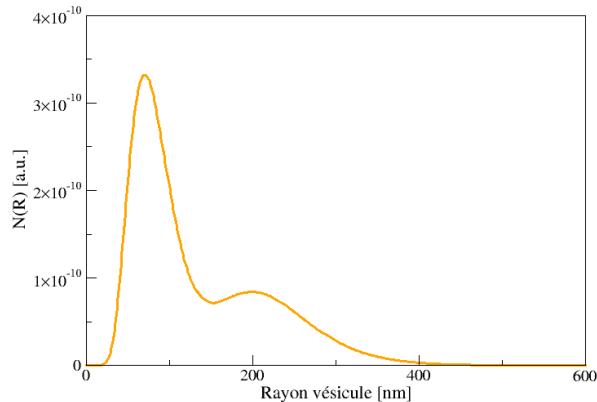


Figure 33 : Distribution bi-log-normale associée au modèle de la Figure 30 pour  $\bar{R}_1=220\text{ nm}$  et  $\bar{R}_2=80\text{ nm}$

Aux petites valeurs de  $Q$ , il s'agit du domaine de Guinier. Afin de déterminer le rayon de giration des vésicules (d'après l'équation (14)), on trace  $\ln[\Delta R(Q)]$  en fonction de  $Q^2$  : la pente de la droite obtenue est équivalente à  $\frac{R_g^2}{3}$ . On trouve alors un rayon de giration de 302 nm.

Une caractérisation complémentaire en DLS a ensuite été effectuée afin de vérifier la présence ou non de plus petites vésicules que celles trouvées précédemment ainsi que la présence ou non de micelles. En effet, l'avantage d'une méthode temporelle est qu'elle permet d'extraire dans l'intensité diffusée une classe de plus faible contribution (discrimination possible entre les différentes tailles mesurées sous réserve d'être capable de les mesurer). Au contraire, en MALS, la présence de grosses vésicules « masque » l'intensité diffusée par les plus petites vésicules (les petites tailles sont cachées derrière les grosses).

### 2.3.2.2. La Diffusion dynamique de la Lumière (DLS)

#### 2.3.2.2.1. Principe

##### Dispersion de $N$ particules monodisperses en solution

La mesure effectuée en DLS est « le reflet » du mouvement aléatoire des particules en solution, appelé mouvement Brownien. En 1905, Albert Einstein fut le premier à donner une description quantitative de ce phénomène. Il a montré que le mouvement aléatoire de

particules sans interactions entre elles, dispersées dans un solvant est décrit par le phénomène de diffusion. L'équation de Stokes-Einstein ( 25 ) permet de remonter au rayon hydrodynamique  $R_h$  d'une particule à partir de son coefficient de diffusion  $D$  :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (25)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B \approx 1.38 \times 10^{-23}$  J.K $^{-1}$ ),  $\eta$  la viscosité dynamique du solvant et  $T$  la température.

La DLS repose sur l'analyse des fluctuations autour d'une valeur moyenne de l'intensité diffusée par les particules au cours du temps. Au titre d'une illustration, considérons le cas simple de la diffusion engendrée par deux particules identiques,  $j_1$  et  $j_2$ , en suspension dans un fluide (Figure 34).

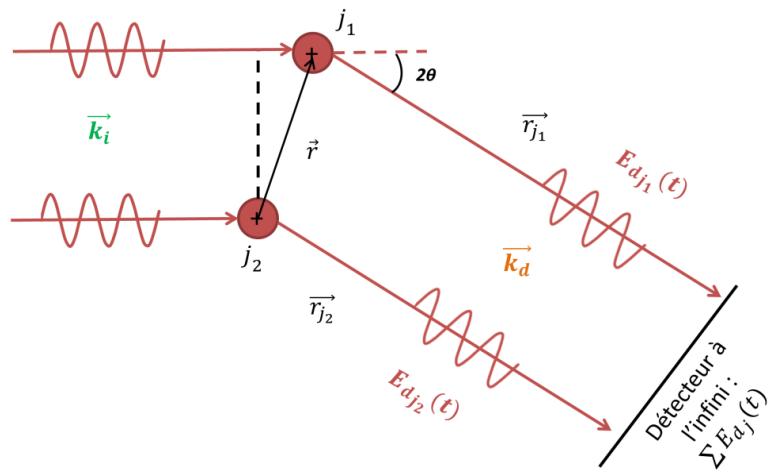


Figure 34 : Déphasage entre les ondes diffusées par les particules  $j_1$  et  $j_2$

Les deux ondes diffusées élastiquement ( $\lambda_0$  identique) par les deux particules ne parcourent pas le même chemin jusqu'au détecteur : cet écart en distance parcourue conduit à un déphasage  $\Delta\varphi$  défini en ( 26 ) entre les deux ondes.

$$\Delta\varphi = \vec{r} \cdot \vec{Q} \quad (26)$$

avec  $\vec{Q}$  le vecteur de diffusion défini en ( 9 ). Il en résulte des interférences entre les ondes diffusées. Le champ électrique total diffusé  $E_d(t)$  fluctue au cours du temps du fait de l'agitation Brownienne des  $N$  particules et s'écrit :

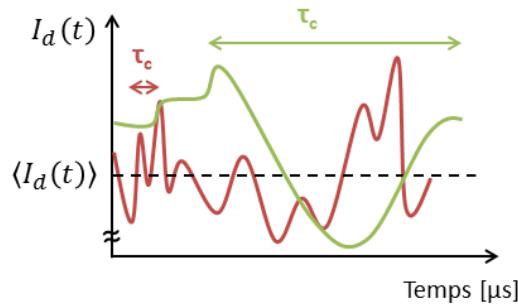
$$E_d(t) = E_S \sum_{j=j_1}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (27)$$

avec  $r_j(t)$  la position de la particule  $j$  par rapport au détecteur et  $E_S$  l'amplitude du champ diffusé.

Expérimentalement, les détecteurs (photo détecteurs) ne mesurent pas directement un champ électrique mais une intensité. L'intensité diffusée totale  $I_d(t)$  est proportionnelle au carré du module du champ électrique :

$$I_d(t) \propto |E_d(t)|^2 = |E_S|^2 \sum_{j_1, j_2}^N e^{i\vec{Q} \cdot [\vec{r}_{j_1}(t) - \vec{r}_{j_2}(t)]} \quad (28)$$

Les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par les particules sont exprimées dans le terme  $[\vec{r}_{j_1}(t) - \vec{r}_{j_2}(t)]$  qui représente le déphasage entre paires de particules (*Figure 34*). Il s'agit de variations rapides ( $\sim \mu\text{s}$ ) caractérisées par des temps de relaxations  $\tau_c$ . Comme le montre la *Figure 35*, l'intensité diffusée par les petites particules (**courbe rouge**) fluctue rapidement ( $\tau_c$  petit) et celle des grosses particules, moins mobiles (**courbe verte**), fluctue lentement ( $\tau_c$  grand).



*Figure 35 : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps pour des petites particules (courbe rouge) et des grosses particules (courbe verte)*

La fonction d'autocorrélation accessible de l'intensité diffusée  $G_2(Q, \tau)$  est donnée par:

$$G_2(Q, \tau) = \langle I_d(0)I_d(\tau) \rangle \quad (29)$$

La fonction  $G_2(Q, \tau)$  est reliée à la fonction d'autocorrélation normalisée du champ électrique  $g_1(Q, \tau)$  grâce au théorème de Siegert ( 30 ) :

$$G_2(Q, \tau) = \alpha + \beta g_1^2(Q, \tau) \quad (30)$$

avec  $\alpha$  la ligne de base et  $\beta$  le facteur de corrélation (qui dépend de la performance du détecteur, de la qualité de l'alignement optique et des propriétés de diffusion du système analysé). Dans le cas de particules monodisperses en solution, la relaxation de  $g_1(Q, \tau)$  s'écrit :

$$g_1(Q, \tau) = \exp(-DQ^2\tau) \quad (31)$$

On pose alors  $DQ^2 = 1/\tau_c$  avec  $\tau_c$ , le temps caractéristique de relaxation.

Une description détaillée des équations menant à l'expression de  $g_1(Q, \tau)$  est donnée en Annexe 5. Une description plus détaillée de la technique est donnée dans la littérature [121,131].

### **Dispersion de particules polydisperses en solution**

Dans le cas d'un système polydisperse de particules,  $g_1(Q, \tau)$  peut s'écrire comme une somme de fonctions exponentielles décroissantes (chaque classe  $i$  de particules a sa propre contribution exponentielle d'amplitude  $A_i$ ) :

$$g_1(Q, \tau) = \sum_i A_i \exp(-D_i Q^2 \tau) \quad (32)$$

avec  $A_i$ , l'amplitude de l'intensité diffusée par la classe  $i$  de particules. En supposant l'existence de particules sphériques soumises au seul mouvement Brownien, on peut calculer leur rayon hydrodynamique à partir de l'équation (25).

#### **2.3.2.2. Méthode**

##### **Montage**

Le montage expérimental utilisé provient de la société Cordouan Technologies [132] : l'échantillon placé dans une cuve en quartz est illuminé par un faisceau laser ( $\lambda_0=656$  nm). Le chronogramme d'une expérience de DLS est synthétiquement présenté sur la *Figure 36*.

L'intensité de la lumière diffusée par les particules en solution au cours du temps est collectée à un angle fixé ( $90^\circ$ ) par un détecteur de type avalanche photodiode (APD) (*Figure 36b*). L'angle de diffusion est choisi à  $90^\circ$  car il correspond à la « boite d'analyse » la plus

petite ( $2\pi/Q$ ). Dans cette configuration, l'expérience est moins sensible aux interactions entre particules (s'il y en a). Une expérience de dilution nous confirmera cette hypothèse. Le corrélateur (*Figure 36c*) construit la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée  $G_2(Q, \tau)$  à partir des données collectées par le photodéTECTeur (*Figure 36b*).

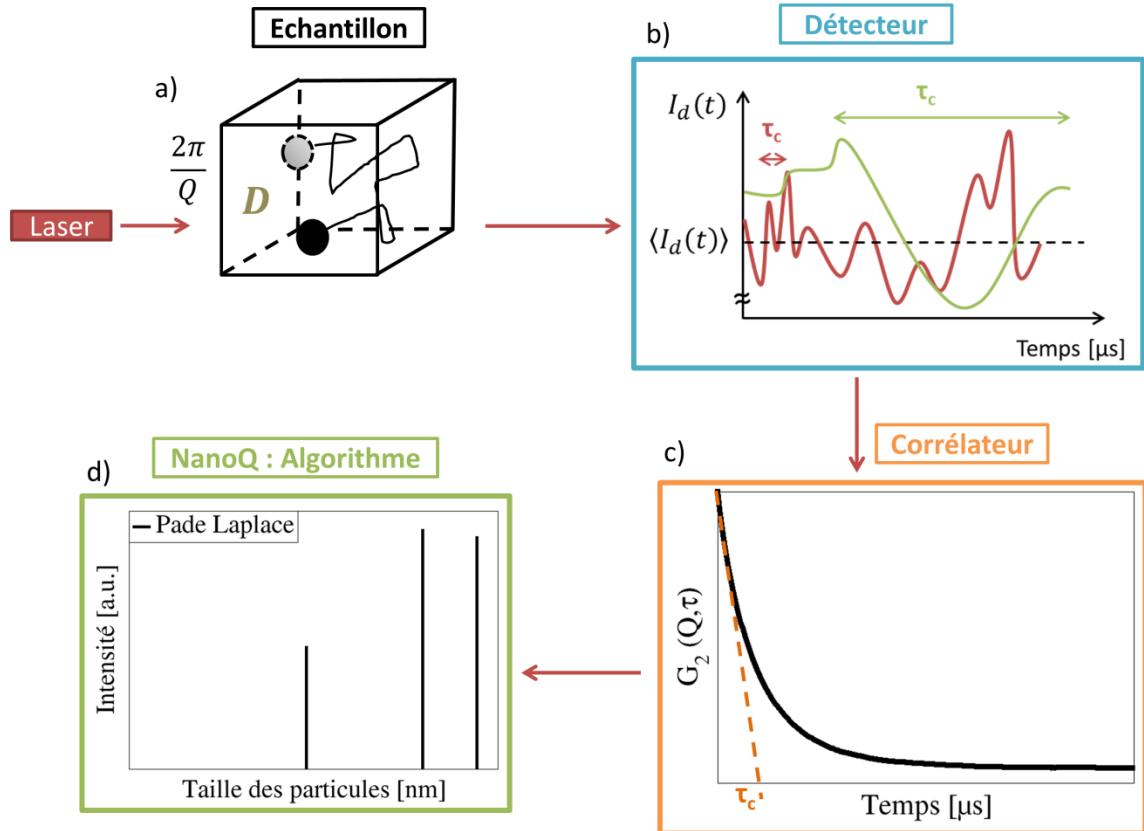


Figure 36 : Chronogramme d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière

### Inversion des données expérimentales

Les coefficients de diffusion  $D_i$  de l'équation ( 32 ) permettant la détermination de la taille des particules sont extraits par le logiciel NanoQ (*Figure 36d*) par un ajustement de la fonction d'autocorrélation  $G_2(Q, \tau)$  au moyen d'un modèle mathématique (monomodal ou polymodal).

### Modèle Cumulant : échantillons monomodaux

La méthode des cumulants suppose une distribution gaussienne autour d'une taille moyenne (*Figure 37a*). L'analyse des courbes de « résidus » correspondant à la différence entre la courbe expérimentale et la courbe de relaxation (courbe d'ajustement), permet de valider ou non la distribution obtenue. Les résidus (*Figure 37b*) ont une évolution pseudo-

périodique amortie et ne sont pas statistiquement distribués autour d'une valeur moyenne. Un modèle monomodal n'est donc pas pertinent pour traiter les systèmes AOT/saumure étudiés.

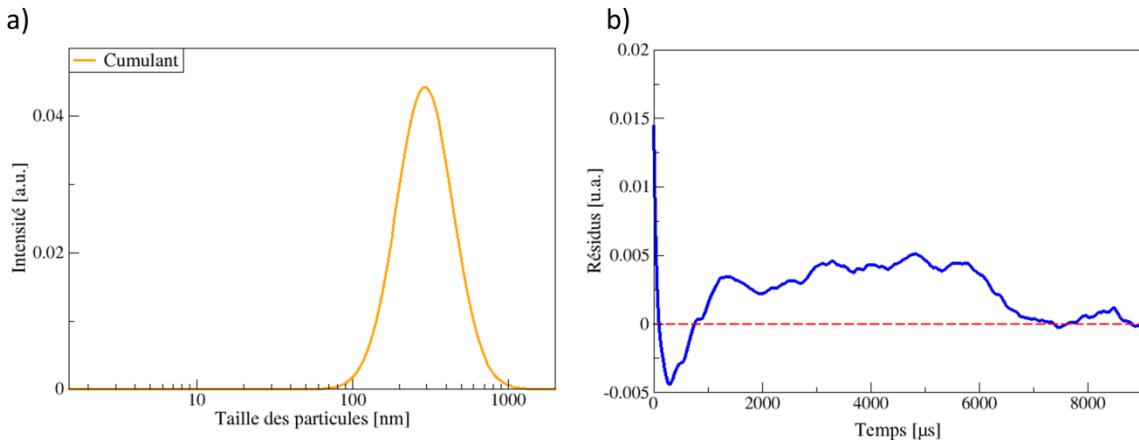


Figure 37 : Modèle des cumulants pour une solution d'AOT dans la saumure a) Distribution en intensité en fonction de la taille des particules b) Courbe des « résidus » correspondante

#### Modèle Pade-Laplace : échantillons polymodaux

La méthode de Pade-Laplace repose sur l'hypothèse d'un nombre discret de classes de particules. Cet algorithme est le plus général car il ne nécessite pas d'hypothèses sur la nature de la distribution des particules. Néanmoins, on conservera l'appellation « distribution » pour les valeurs discrètes obtenues par ce modèle (par abus de langage, dès lors que la distribution n'est pas monomodale).

#### **2.3.2.2.3. Etude de l'agrégation de l'AOT en présence de sel**

##### Existe-t-il un équilibre micelles/vésicules en solution ?

Avec le montage expérimental utilisé à IFPEN, il est difficile de caractériser de manière précise des micelles en solution dès lors qu'il existe quelques gros agrégats en solution. Nous avons alors dans un premier temps décidé de vérifier que l'on avait bien que des vésicules en solution et pas de micelles, afin de pouvoir confirmer par la suite que les petits agrégats trouvés correspondent bien à une taille de vésicules et non pas à une moyenne entre des micelles et des vésicules (correspondant à l'analyse d'une fonction d'autocorrélation présentant un rapport signal/bruit dégradé).

Pour cela, deux échantillons ont été analysés chez Cordouan Technologies au moyen de l'instrument de DLS VascoKin (DLS doté d'un laser plus puissant et d'une nouvelle génération de corrélateur). Le premier échantillon est une solution d'AOT à 10CMC (10

g/L) dans l'eau mQ : Sheu et *al.* [104] ont démontré la présence de micelles à cette concentration. Le deuxième échantillon est une solution d'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure.

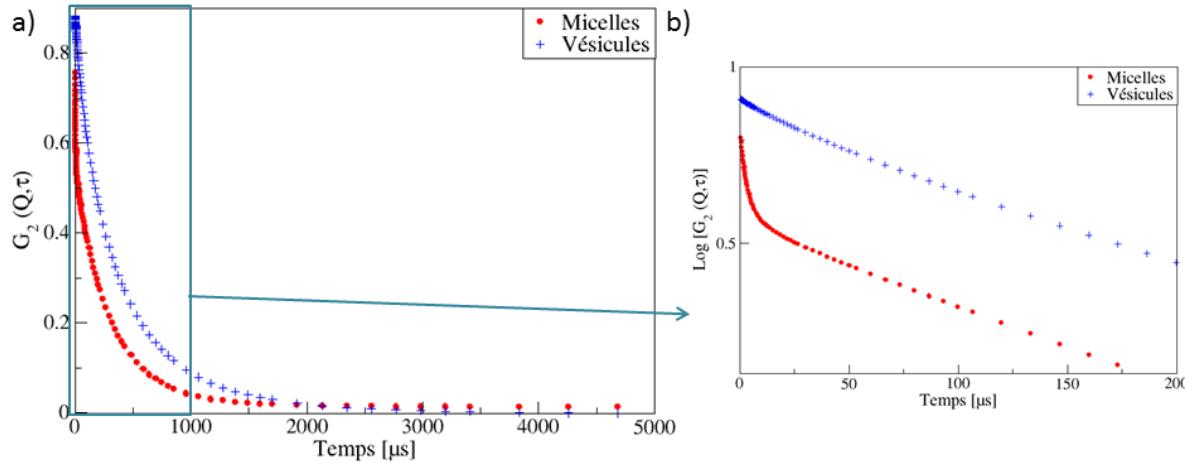


Figure 38 : Comparaison des fonctions d'autocorrélation obtenues pour des solutions d'AOT en solution aqueuse (en rouge) ou dans la saumure (en bleu)

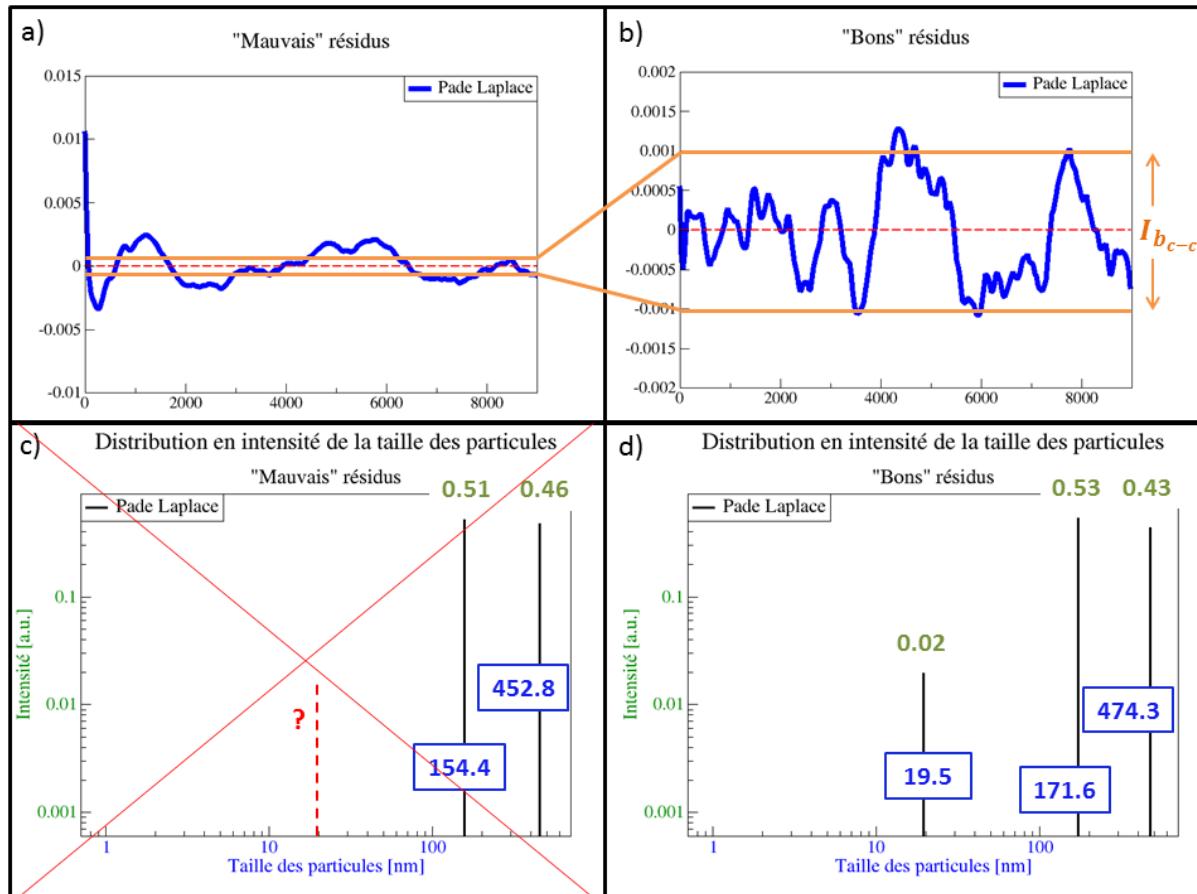
La Figure 38 présente les fonctions d'autocorrélation obtenues lors de l'analyse de la solution d'AOT contenant des micelles (en rouge) et des vésicules (en bleu). La courbe de la solution micellaire décroît beaucoup plus rapidement (entre 0 et 50  $\mu$ s : Figure 38b) que celle de la solution contenant des vésicules. Nous pouvons donc en conclure que l'AOT forme majoritairement des vésicules en présence de 15 g/L de NaCl. Les mesures présentées par la suite sont effectuées avec le montage expérimental présent à IFPEN qui est suffisant pour la qualification de vésicules.

### Critères d'analyse des résultats et validation de la distribution en taille des vésicules

Les Figure 39a et Figure 39b présentent respectivement les courbes des résidus et les Figure 39c et Figure 39d les distributions en taille des vésicules en solution obtenus avec l'algorithme de Pade Laplace pour une même solution d'AOT dans la saumure dans le cas de « mauvais » et « bons » résidus.

Dans le cas de la Figure 39b, les résidus sont distribués de façon aléatoire autour d'une valeur moyenne (sans forme d'onde). Toutes les intensités absolues obtenues (Figure 39d) sont supérieures à 5 fois l'enveloppe crête-crête de la courbe des résidus  $I_{b_{c-c}}$  (intensité

du bruit résiduel crête-crête). Dans le premier cas (*Figure 39c*), l'algorithme de Pade Laplace n'a pas convergé vers une solution optimale car la courbe des résidus (*Figure 39a*) fait apparaître une forme d'onde pseudopériodique amortie d'intensité 0.01 qui est du même ordre de grandeur que l'intensité de la plus petite classe des vésicules obtenue dans le cas d'une convergence (*Figure 39d*).



*Figure 39 : Analyse des courbes de résidus obtenues pour une même solution a) « mauvais » résidus b) « bons » résidus c) distribution en taille obtenue avec de « mauvais » résidus d) distribution en taille obtenue avec de « bons » résidus*

### Caractérisation de la taille et de la polydispersité des vésicules d'AOT formés en présence de 15 g/L de NaCl

#### Distribution en intensité de la taille des vésicules

Nous avons donc pu rendre compte de la taille et de la polydispersité des vésicules d'AOT formés en présence de sel en suivant la méthodologie présentée précédemment. La répétabilité sur l'estimation de la taille des particules en utilisant la méthode de Pade-Laplace

est de l'ordre de 10% (calculé pour le cas d'une dispersion monodisperse de billes de latex très contrastées).

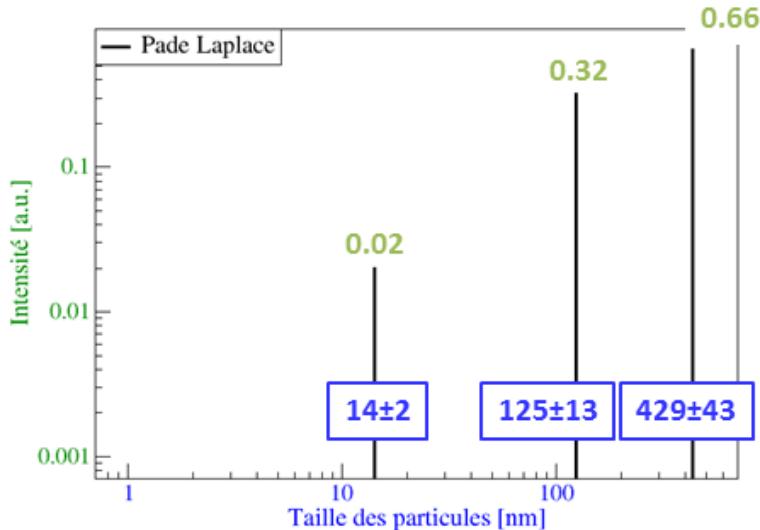


Figure 40 : Distribution en intensité de la taille des vésicules dans « Sol\_1 »

La Figure 40 présente la distribution en intensité obtenue lors de l'analyse de la solution « Sol\_1 ». On met en évidence l'existence d'une solution polydisperse de vésicules d'AOT et l'inversion de Pade Laplace donne trois tailles de vésicules de diamètres respectifs : 14 nm, 125 nm et 429 nm. En comparaison, le modèle choisi permettant d'ajuster les données du MALS/SAXS (Figure 30) propose deux populations de diamètres respectifs 160 et 440 nm. Les deux tailles correspondant aux vésicules de grandes tailles trouvées avec ces deux méthodes (DLS et MALS/SAXS) sont en accord.

⇒ Ainsi, la DLS a permis de mettre en évidence une 3<sup>ème</sup> population de vésicules beaucoup plus petite.

#### Distribution en nombre de la taille des vésicules

La Figure 41 propose des distributions en nombre de la taille des vésicules obtenues pour des sphères pleines et homogènes (théorie de Mie) et creuses (théorie RGD) respectivement obtenues à partir du matériel commercial et du calcul avec l'approximation RGD (formule ( 21 )). Les conversions en nombre par les deux théories donnent la même tendance : il y a moins de 1% de grosses vésicules dans la solution. Les différences au niveau des grosses vésicules (125 nm et 429 nm) observées sont pertinentes : il est cohérent de trouver moins de grosses vésicules avec la théorie de Mie car une vésicule produit moins de diffusion qu'une sphère solide homogène (pour un même contraste donné).

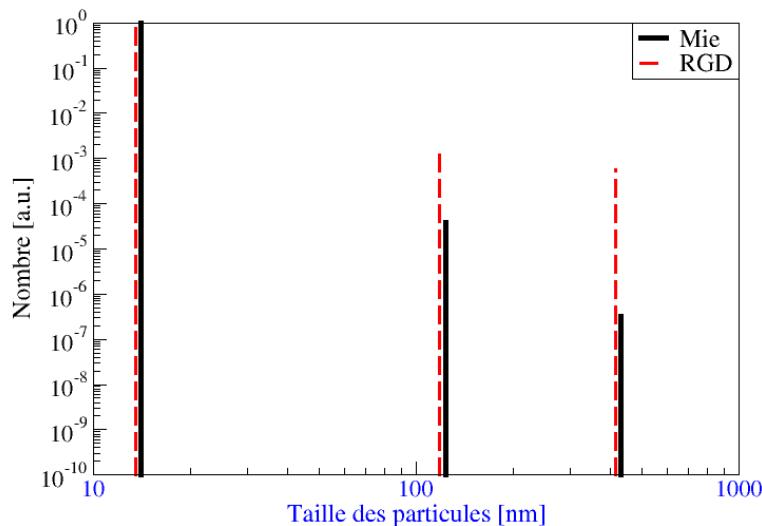


Figure 41 : Distribution en nombre de la taille des vésicules formées dans la solution «Sol\_1» à partir de la théorie de Mie (trait plein noir) ou de la théorie RGD (trait en pointillés rouge)

Il en résulte que les petites vésicules (diamètre moyen  $\approx 14$  nm) sont majoritaires en solution ( $> 99\%$ ) et qu'il existe quelques grosses vésicules en solution (moins de 1%) de tailles supérieures à la centaine de nanomètres. Il est important de noter qu'il est possible de mesurer des petites tailles en DLS dans le cas d'une solution polydisperse si et seulement si leur nombre est important, leur intensité diffusée restant très faible.

#### Etude de l'influence de la concentration sur la taille des vésicules

Nous avons ensuite étudié l'effet de la concentration en AOT à saumure fixée. La Figure 42 présente les résultats obtenus pour une solution d'AOT à 1.3CVC et une solution d'AOT à 0.8CVC dans la saumure. En comparant les trois concentrations étudiées (0.8CVC, 1.3CVC et 2.7CVC = « Sol\_1 ») on obtient globalement la même distribution en taille et en nombre de vésicules. Ce sont toujours les petites vésicules qui sont majoritaires en solution et les grosses vésicules restent négligeables.

L'intensité diffusée par les vésicules varie avec la concentration en AOT : 62 KHz pour 0.8CVC, 230 KHz pour 1.3CVC et 1117 KHz pour 2.7CVC. On mesure bien une intensité diffusée croissante mais non linéairement corrélée à la concentration en tensioactifs. On suppose alors que ce n'est pas la taille des vésicules qui varie avec la concentration mais leur nombre en solution sur la plage de concentration étudiée entre 0 et 2.7CVC. De plus, la

solution à 0.8CVC est la première à partir de laquelle une intensité diffusée suffisante est mesurée (fonction d'autocorrélation présentant un rapport signal/bruit exploitable).

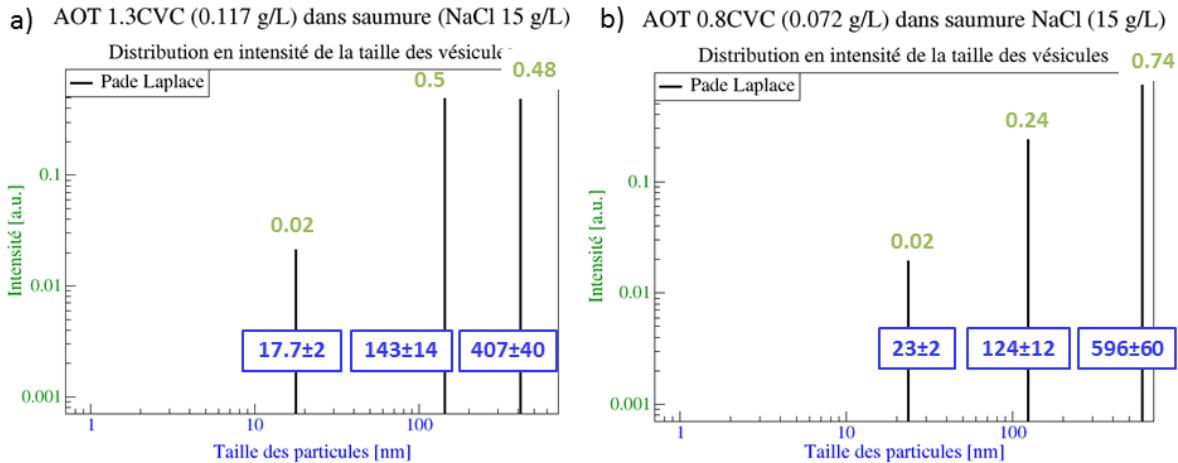


Figure 42 : Analyse de la distribution en intensité de la taille des vésicules pour une solution d'AOT dans la saumure a) AOT=1.3CVC b) AOT=0.8CVC

Remarque : nous en déduisons que la CVC mesurée par DLS ( $\sim 0.8$ CVC) est inférieure à celle mesurée avec la méthode de la lame de Wilhelmy.

## 2.4. Synthèse

En conclusion de ce chapitre, l'AOT forme majoritairement des petites vésicules unilamellaires dans la saumure dont les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8 : Caractéristiques des vésicules d'AOT formées dans la saumure ( $d_v$  diamètre des vésicules,  $e_t$  et  $e_c$  épaisseurs des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe de la bicouche,  $\phi_t$  et  $\phi_c$  fractions volumiques d'eau dans les têtes hydrophiles et dans le cœur hydrophobe)

	$d_v$ [nm]	$e_t$ [nm]	$e_c$ [nm]	$\phi_t$	$\phi_c$
Valeur	14	1.21	0.3	0.95	0.03

Les solutions d'AOT utilisées dans la suite de ce travail sont donc constituées majoritairement de SUV de  $\sim 14$  nm de diamètre et de quelques grosses vésicules ( $> 100$  nm). L'épaisseur de la bicouche des vésicules est faible ( $\sim 2.7$  nm) et la bicouche présente des têtes polaires fortement hydratées.



## **Chapitre 3 : 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<sup>ème</sup> 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  $\text{CaCO}_3$  ou dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- les roches silicatées : principalement constituées de silice de type quartz  $\text{SiO}_2$  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.

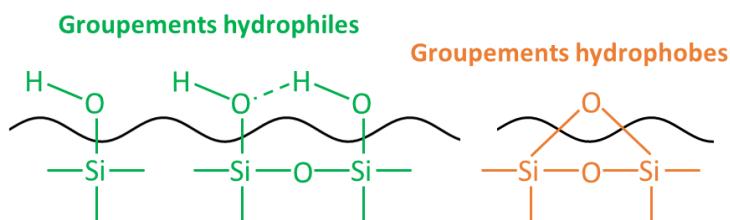
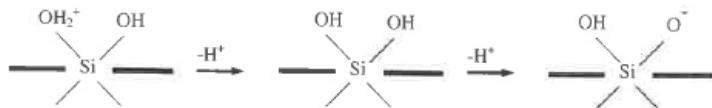


Figure 43 : Groupes fonctionnels possibles à la surface de la silice ; groupements hydrophiles (silanols) et groupements hydrophobes (siloxanes) [63,134]

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  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , qui peuvent capter (groupement  $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ ) ou perdre (groupement  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ) un proton en fonction du pH du milieu (*Figure 44*). Cependant, les trois états  $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  et  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  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 ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) 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  $\text{SiOH}_2^+$  et  $\text{SiO}^-$  présents sur la surface à un pH donné :

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

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

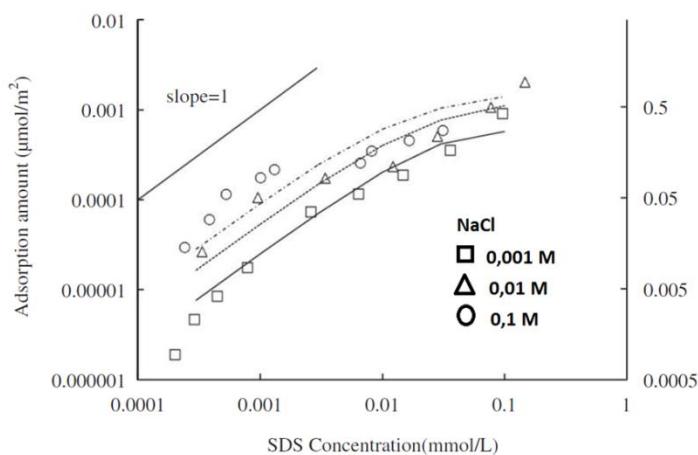
De nombreuses études portant sur l'adsorption de tensioactifs anioniques sur les roches sédimentaires telles que le grès composé majoritairement de silice ont été effectuées [31,136–138] démontrant une adsorption très faible, voire négligeable dans la plupart des cas.

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 :  $\text{Ca}^{2+}$ ) [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  $\text{Na}^+$ . 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 ( $\sim 4.5$ ) : 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)

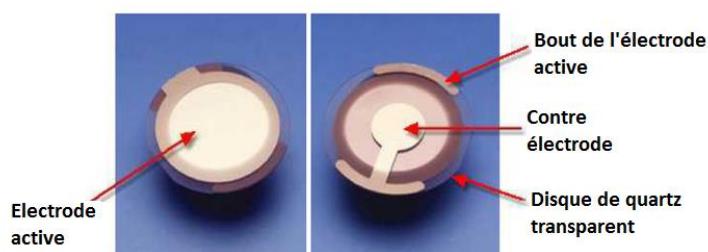
#### 3.2.1.1. Principe et méthode de la microbalance à quartz (avec dissipation)

##### 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).

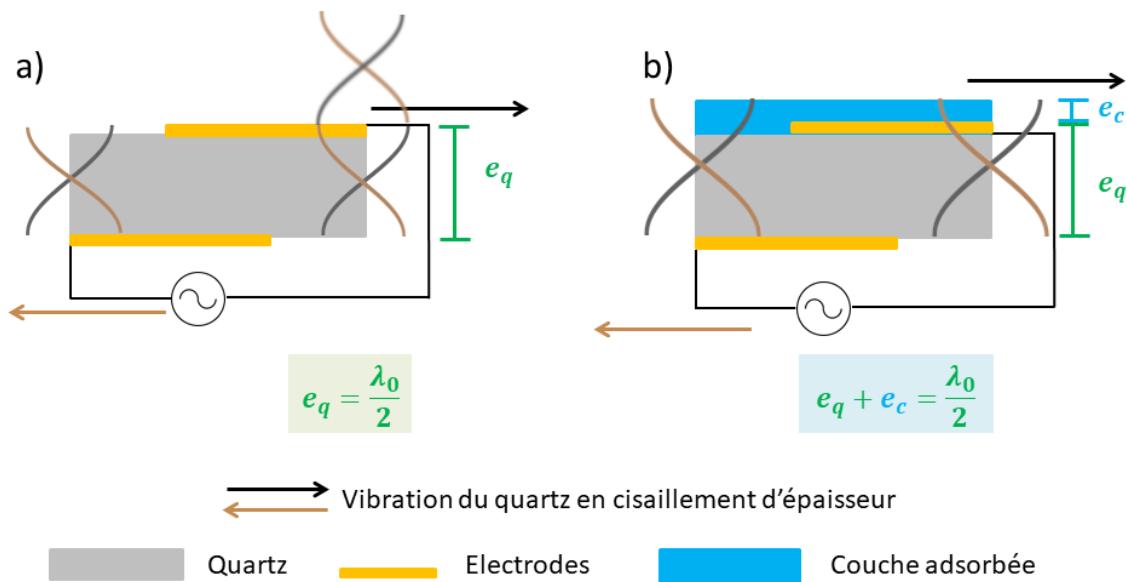


Figure 47 : Vibration du quartz en cisaillement d'épaisseur a) schéma d'un quartz d'épaisseur  $e_q$  excité à sa fréquence propre b) schéma d'un quartz d'épaisseur  $e_q$  avec une couche adsorbée rigide d'épaisseur  $e_c$

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

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

avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde acoustique associée à l'excitation et  $e_q$  l'épaisseur du cristal de quartz.

### Etude 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<sup>-1</sup>),  $\lambda_0$  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  $\Delta m_n$  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  $\rho_q$  la densité du quartz (2650 kg.m<sup>-3</sup>).  $K$  est égal à 17.7 ng.cm<sup>-2</sup>.Hz<sup>-1</sup> 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 ( $\Delta m_n$  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  $\rho_L$  et viscosité dynamique  $\eta_L$ ).

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  $\delta_n$  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 ( $\delta_n$  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  $\Delta f_n$  (39) du résonateur à quartz ainsi que de la dissipation  $\Delta D_n$  (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  $\rho_L$  la densité du liquide,  $\eta_L$  la viscosité dynamique du liquide,  $\mu_q$  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.

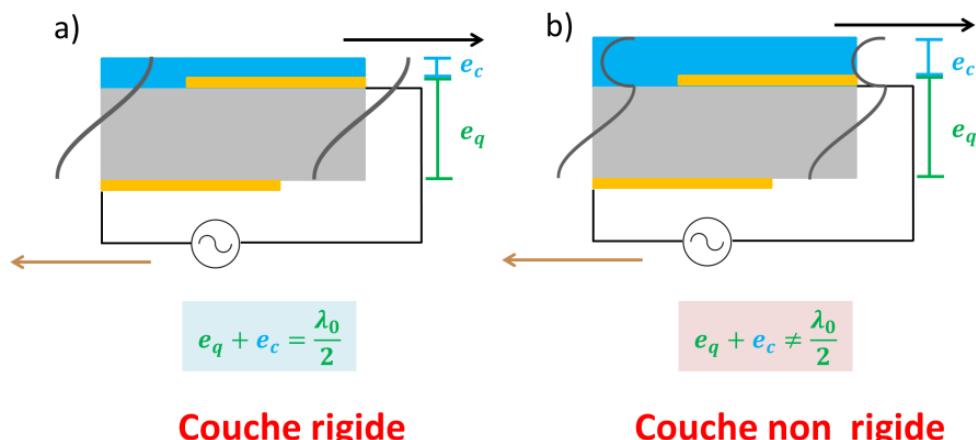


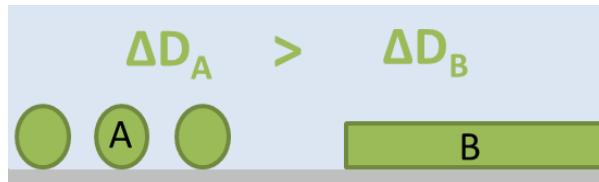
Figure 48 : *Vibration du quartz en cisaillement d'épaisseur a) adsorption d'une couche rigide à la surface du quartz b) adsorption d'une couche non rigide à la surface du quartz*

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  $\Delta f_n$  ainsi que de  $\Delta D_n$  selon les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée.

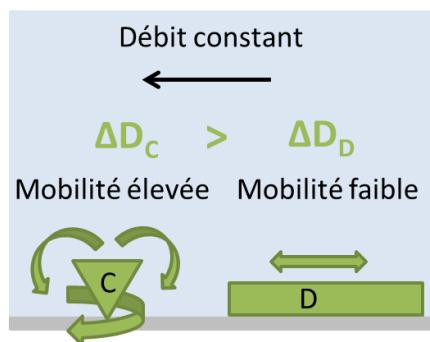
### Adsorption d'une couche non rigide hétérogène à la surface du quartz

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 → 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.

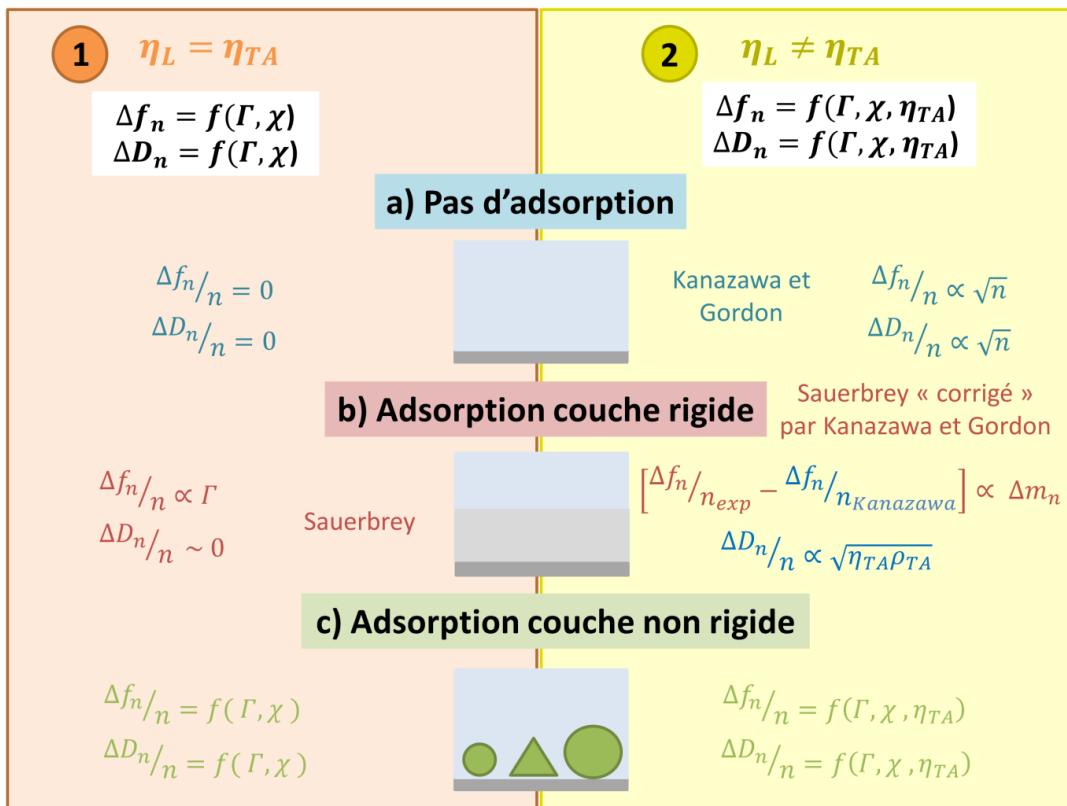
On définira alors un terme de couplage  $\chi$  caractérisant le degré d'attachement de la particule adsorbée avec la surface.

Il en résulte alors deux cas :

- si les particules sont fermement en contact avec la surface (couplage  $\chi$  élevé) : dissipation faible dans le liquide
- si la zone de contact particules/surface est étroite et molle (couplage  $\chi$  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  $\eta_L$  et  $\eta_{TA}$  la viscosité du liquide (solvant) et de la solution tensioactive dans ce même solvant respectivement,  $\Gamma$  la quantité adsorbée sur le quartz et  $\chi$  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.

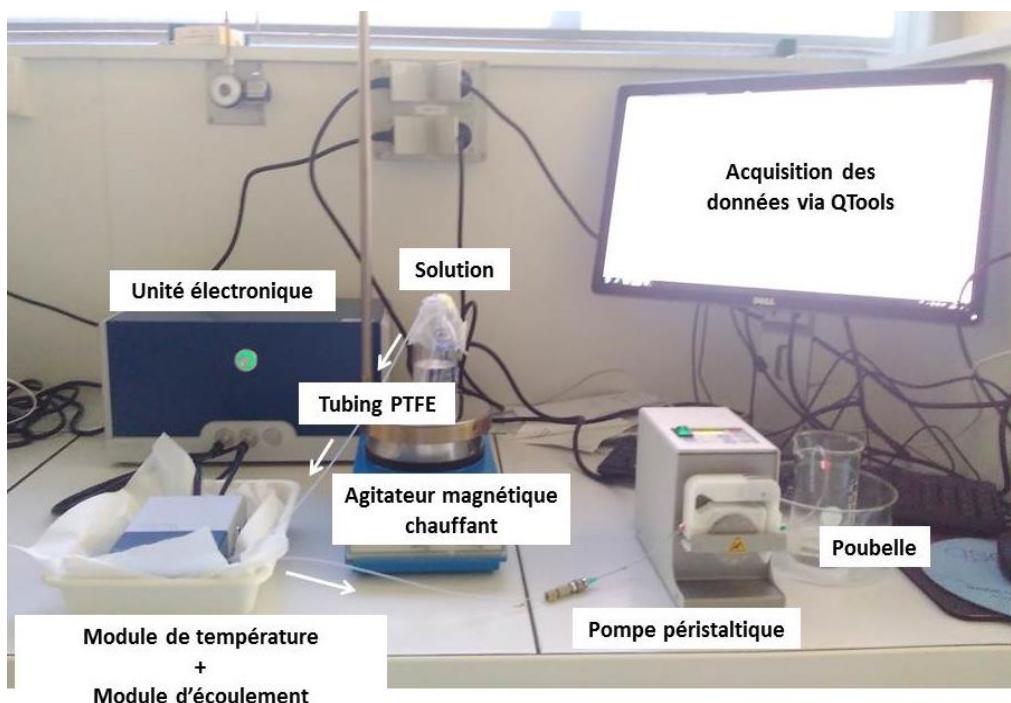
Une description plus détaillée de la technique est donnée dans la littérature [33,152–155].

### 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.

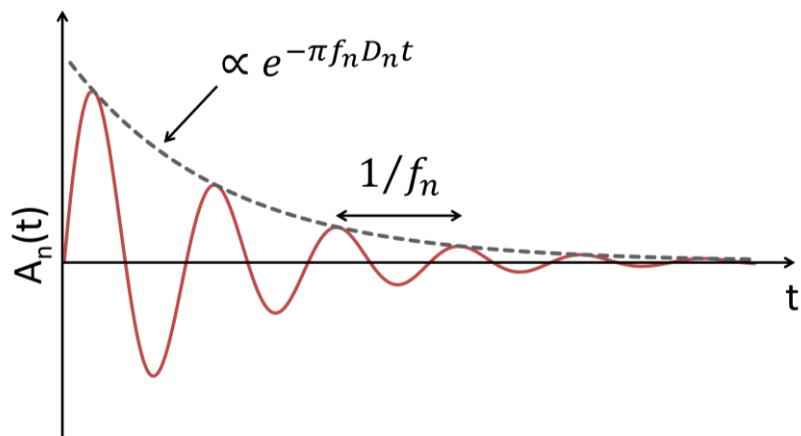


## Principe de la mesure

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 ( $f_{(solvant)_n}$  ou  $f_{(tensioactif+solvant)_n}$ ) et  $\varphi_n$  le déphasage.



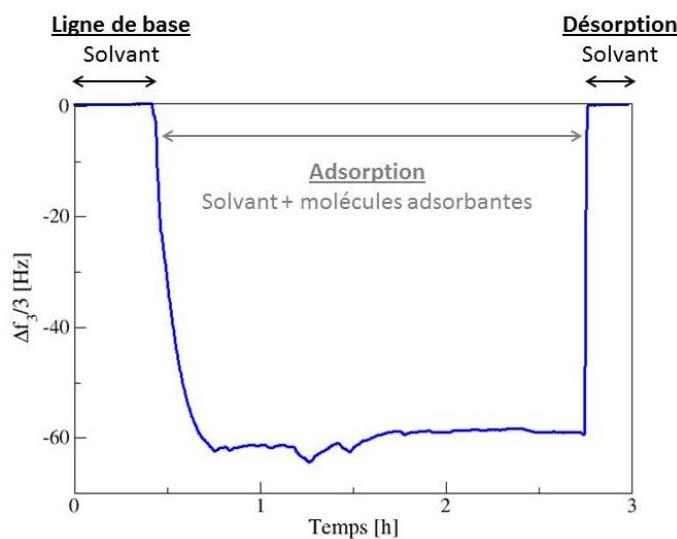
*Figure 51 : Décroissance temporelle de l'amplitude d'oscillation du cristal lorsque la tension alternative imposée au résonateur à quartz est coupée*

## 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  $1 \times 10^{-7}$  respectivement [156].



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

### Acquisition des données expérimentales

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

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

avec  $\frac{f_{(solvant)_n}}{n}$  et  $\frac{f_{(tensioactif+solvant)_n}}{n}$ , 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<sub>2</sub> (couche de 50 nm de silice) et QSX 309 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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
<b>Diamètre du résonateur à quartz</b>	14 mm
<b>Epaisseur du résonateur à quartz</b>	0.33 mm
<b>Volume au-dessus du résonateur à quartz dans la cellule</b>	40 µL
<b>Rugosité de surface du dépôt sur le résonateur à quartz</b>	Surface lisse < 3 nm RMS (« Roughness Mean Square »)
<b>Surface nominale active</b>	0.79 cm <sup>2</sup>

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 ~ 1.7 OH par nm<sup>2</sup> 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 ~ 4.6 ± 0.5 OH par nm<sup>2</sup> [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*).

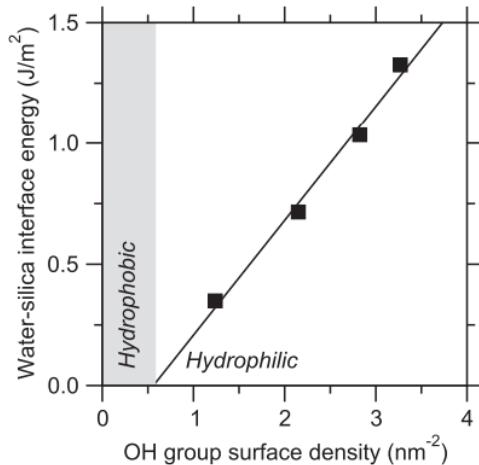


Figure 53 : Energie de surface en fonction de la densité de surface des groupements silanols [159]. Reprinted with permission of AIP Publishing.

### 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 :

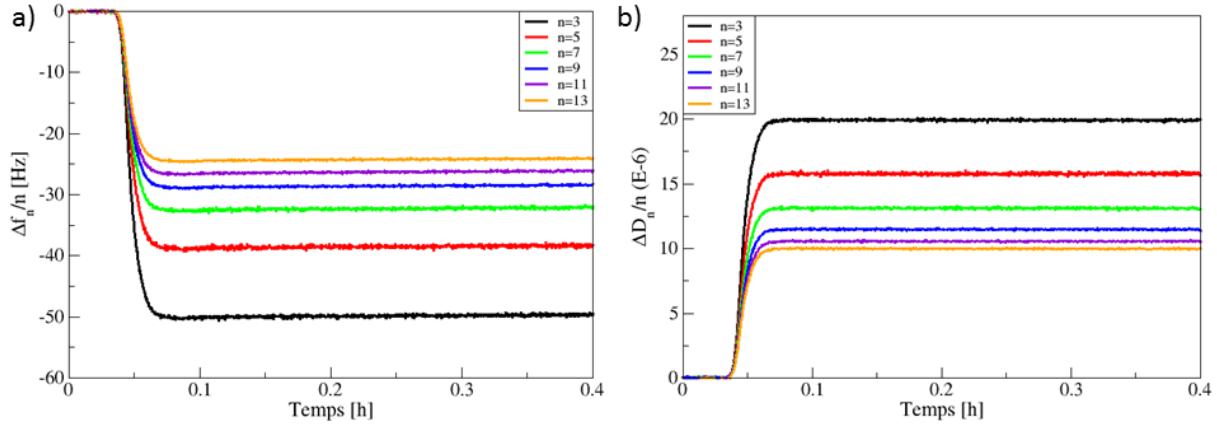
- Etude 1 : cas **2a** de la *Figure 49* : variation de la viscosité du liquide ( $\eta_L \neq \eta_{TA}$ )
- Etude 2 : cas **1b** de la *Figure 49* : formation d'une couche rigide sans variation de la viscosité du liquide ( $\eta_L = \eta_{TA}$ )
- Etude 3 : cas **2b** de la *Figure 49* : formation 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 ( $\eta_{TA} \equiv \eta_{glycérol}$ )<sup>12</sup>. 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.

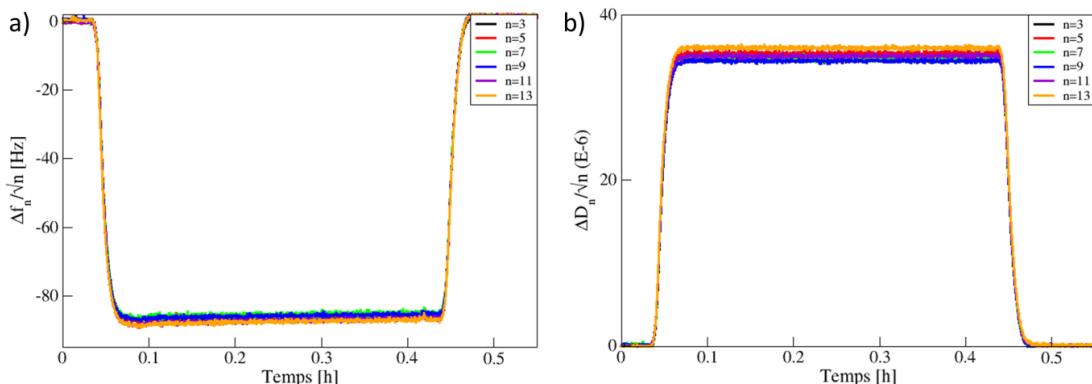
<sup>12</sup> % m correspond au pourcentage massique.

Les variations temporelles de  $\Delta f_n(t)/n$  et  $\Delta D_n(t)/n$  sont présentées *Figure 54a* et *Figure 54b* respectivement<sup>13</sup>. 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  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$*

<sup>13</sup> 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 (PCN<sup>14</sup> de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> autour de 8.5 [68] - 9.1 [66]). Aux pH neutres, l'isotherme d'adsorption est généralement une isotherme de type « Somasundaran–Fuerstenu » 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-D<sup>15</sup>. 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 dissipations<sup>16</sup> ( $\Delta D_n/n < 1 \times 10^{-6}$ )

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

<sup>15</sup> Les mesures ont été effectuées trois fois avec la même solution d'AOT et sont répétables (Annexe 8b).

<sup>16</sup> 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 ) :  $\Gamma_{bicouche} \approx 210.6 \text{ ng.cm}^{-2}$ .

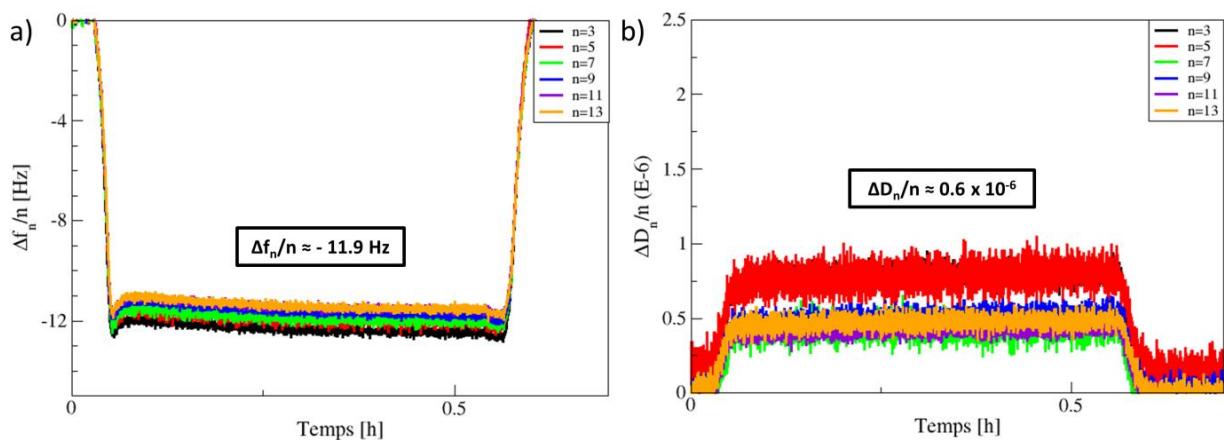


Figure 56 : Adsorption d'une couche rigide sur l'alumine à 20°C avec une solution d'AOT (1.5CMC=1.5g/L) dans l'eau mQ a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

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 :  $92.3 \text{ ng.cm}^{-2}$  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).

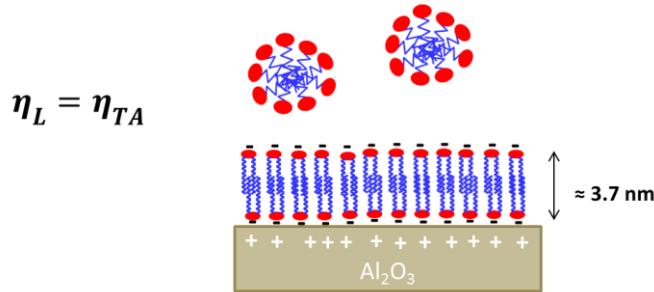
Enfin, la quantité finale d'AOT adsorbée au plateau d'adsorption ( $\Gamma = 210.6 \text{ ng.cm}^{-2} = 4.7 \text{ \mu mol.m}^{-2}$ ) est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature concernant l'adsorption de tensioactifs anioniques sur l'alumine (*Tableau 10*).

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

	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%m NaCl	Octylbenzene sulfonate de sodium pH 7 25°C 0.3%m NaCl	Dodecyl sulfonate de sodium pH 6.9 25°C 0.01%m	Dodecyl sulfonate de sodium pH 6.5
$\Gamma [\mu \text{mol.m}^{-2}]$	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<sup>ème</sup> 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 C<sub>12</sub>MaINa<sub>2</sub> (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  $\eta_{TA}$  et de la densité  $\rho_{TA}$  des solutions tensioactives permet de calculer la contribution théorique du liquide avec l'équation ( 39 ) de Kanazawa et Gordon
- si les mesures de  $\eta_{TA}$  et  $\rho_{TA}$  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  $\eta_{TA}$  (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'harmonique<sup>17</sup> et des  $\Delta D_n/n$  non nuls<sup>18</sup> dépendants également du rang de l'harmonique.

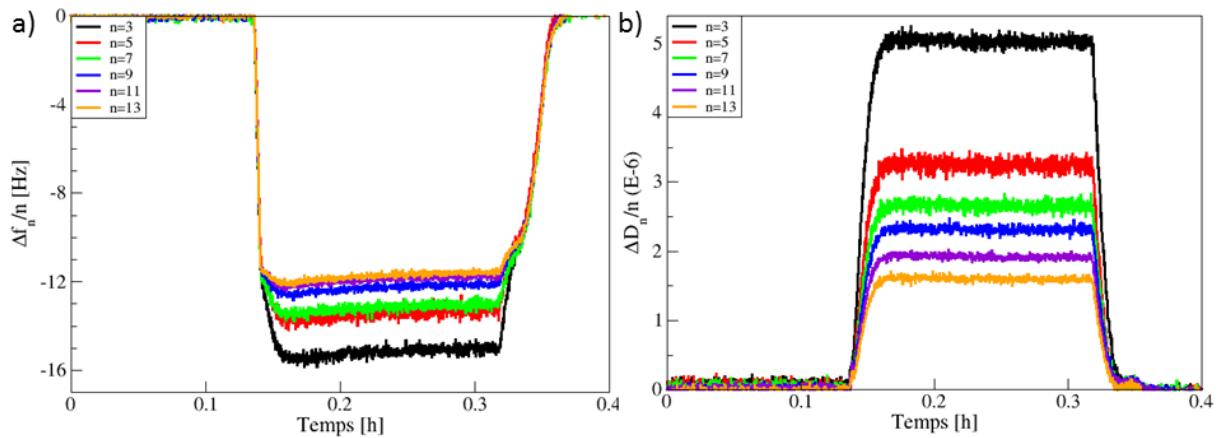


Figure 57 : Adsorption de l'AOT à 10CMC (10 g/L) dans l'eau mQ sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

#### 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 :

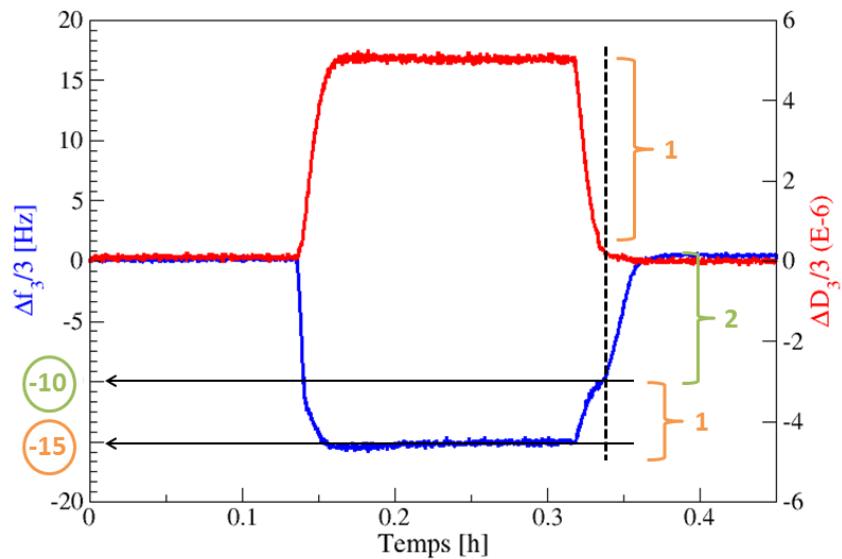
- **Etape 1 :** remplacement de la solution de viscosité  $\eta_{TA}$  par l'eau mQ de viscosité  $\eta_L$  (ligne de base) → la fin de cette étape correspond à une dissipation nulle
- **Etape 2 :** désorption de la couche rigide adsorbée sur la surface du quartz

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  $\sim -10$  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

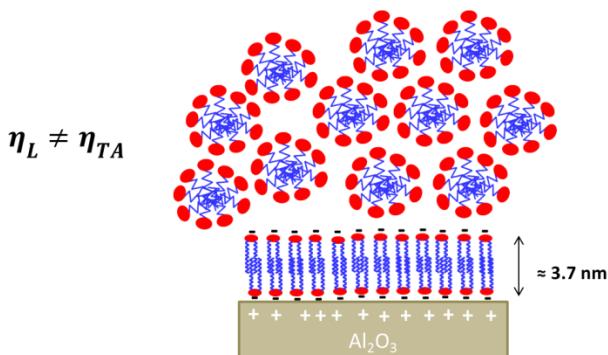
<sup>17</sup>  $|\Delta f_n/n|$  en Hz au niveau du plateau : 15.1 pour  $n=3$  ; 13.3 pour  $n=5$  ; 13.1 pour  $n=7$  ; 12.2 pour  $n=9$  ; 11.8 pour  $n=11$  et 11.6 pour  $n=13$ .

<sup>18</sup>  $|\Delta D_n/n| \times 10^{-6}$  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  $\eta_{TA}$  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.



⇒ 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  $\Delta D_3/3$  (~ $8 \times 10^{-6}$ ) 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  $\Delta f_3/3$  ( $\sim 27$  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 ( $\sim 0.16 \times 10^{-6}$ ).

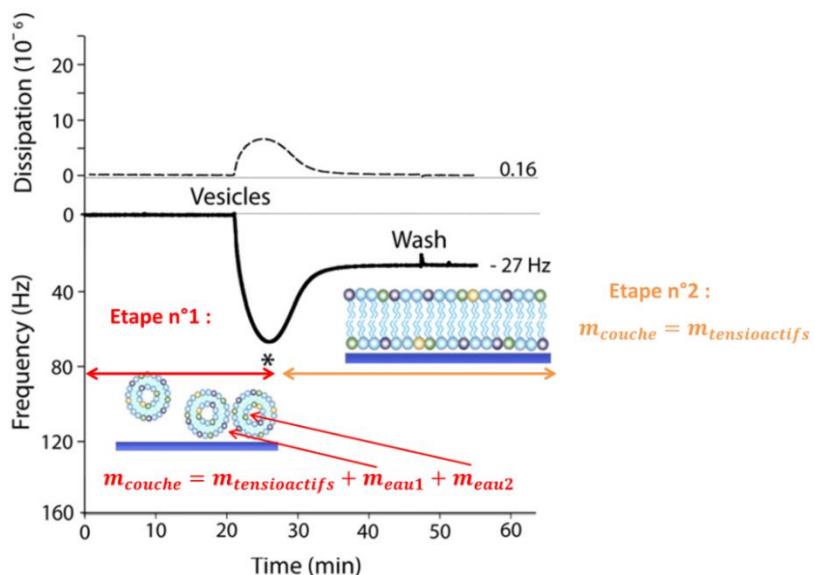


Figure 59 : Rupture des vésicules de POPC<sup>19</sup> sur une surface de silice et formation d'une bicouche – variations de  $\Delta f_3(t)/3$  et de  $\Delta D_3(t)/3$  – \* indique la concentration critique de recouvrement de la surface de vésicules [167]. Reproduced with permission of RSC.

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  $\Delta f_3/3$  ( $\sim 147$  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*.

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

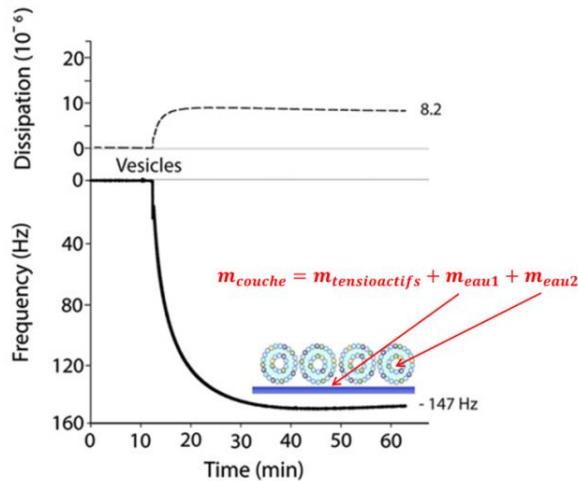


Figure 60 : Adsorption de vésicules HIV-1<sup>20</sup> intactes sur une surface de silice - variations de  $\Delta f_3(t)/3$  et de  $\Delta D_3(t)/3$  [167]. Reproduced with permission of RSC.

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-adsorbées<sup>21</sup>.

<sup>20</sup> 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).

<sup>21</sup> 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 bicoche 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
<b>Fournisseur</b>	Merck Millipore	Sigma-Aldrich.	Sibelco France
<b>Référence</b>	113126	S5505	C600
<b>Taille des particules [µm]</b>	0.5	0.2 – 0.3	1-10
<b>BET<sup>22</sup> [m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>]</b>	195 +/- 10	195 +/- 10	4.2 ± 0.42
<b>Densité [g.cm<sup>-3</sup>]</b>	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)<sup>23</sup>. 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 nm<sup>2</sup> pour le quartz (~ 8 OH par nm<sup>2</sup> 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 nm<sup>2</sup> d'après Zhuravlev et al. [157] ).

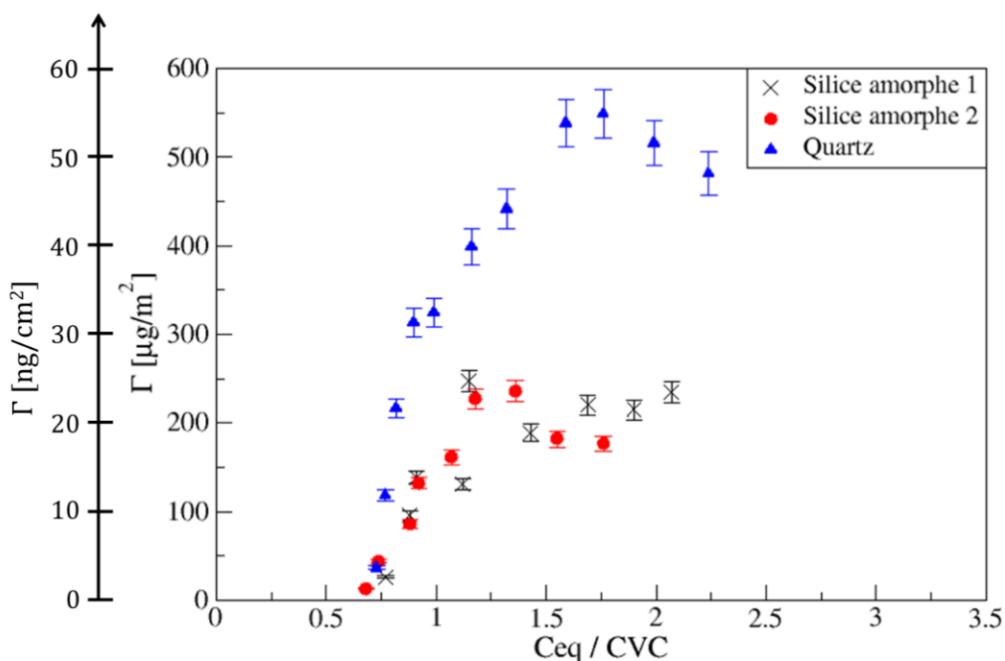


Figure 61 : Isothermes d'adsorption à 20 °C de l'AOT dans la saumure obtenues sur deux types de silices amorphes et sur le quartz (dosage HPLC)

<sup>22</sup> 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 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/g.

<sup>23</sup> Les isothermes obtenues avec le dosage à la hyamine pour la silice amorphe 1 et le quartz sont données en Annexe 10d. Les isothermes obtenus 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  $0.7\text{CVC}$ . Pour  $C_{eq}/\text{CVC} \ll 1$ , aucune adsorption n'est mesurée : il est difficile d'affirmer qu'il n'y a pas d'adsorption dans cette gamme de concentration. En effet, les concentrations en tensioactifs à doser étant extrêmement faibles (pour  $C_{eq}/\text{CVC} \ll 1$ ), 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*

	$C_{eq}/\text{CVC}$ plateau d'adsorption	$\Gamma$ plateau d'adsorption [ $\mu\text{g.m}^{-2}$ ]
<b>Silice amorphe 1</b>	$\approx 1.3$	$\approx 220$
<b>Silice amorphe 2</b>	$\approx 1.3$	$\approx 220$
<b>Quartz</b>	$\approx 1.5$	$\approx 500$

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  $25^\circ\text{C}$  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.

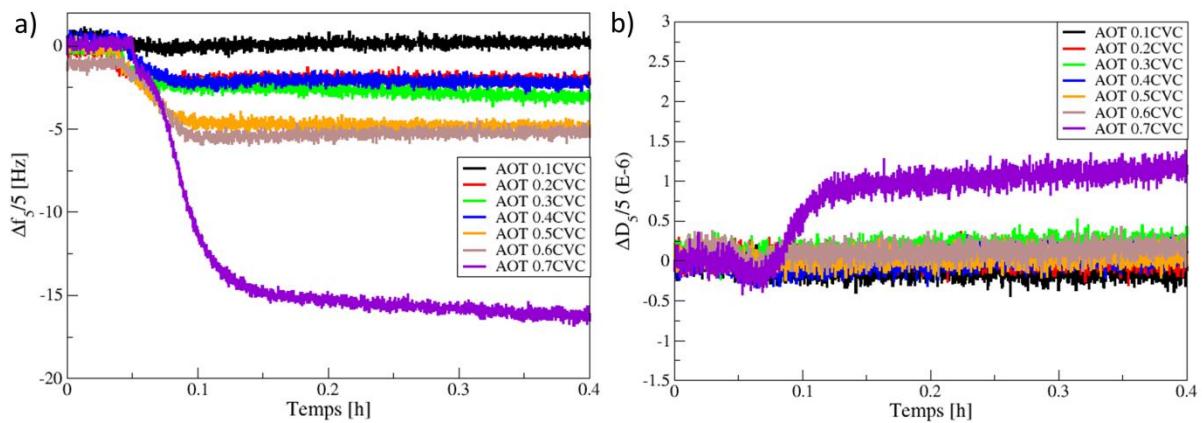
Les isothermes obtenues avec la méthode des restes ont ensuite été comparées à celles obtenues avec la QCM-D. Cette technique fournit des informations complémentaires concernant la cinétique d'adsorption et donne dans certains cas des informations sur la réorganisation de la structure de la couche adsorbée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

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

#### Solutions d'AOT : $\mathbf{C} < \text{CVC}$

A des fins de clarté, la *Figure 62* présente les réponses obtenues avec la QCM-D seulement pour la 5<sup>ème</sup> 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 ( $\sim 3$  ng.cm $^{-2}$ ) et la QCM-D ( $\sim 278$  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 $\Gamma$	Temps équilibre
<b>Méthode des restes</b>	Nul (statique)	Surface courbée mais taille particules silice grande devant taille vésicules → surface plane à l'échelle des vésicules	Masse « sèche »	2 jours
<b>QCM-D</b>	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.

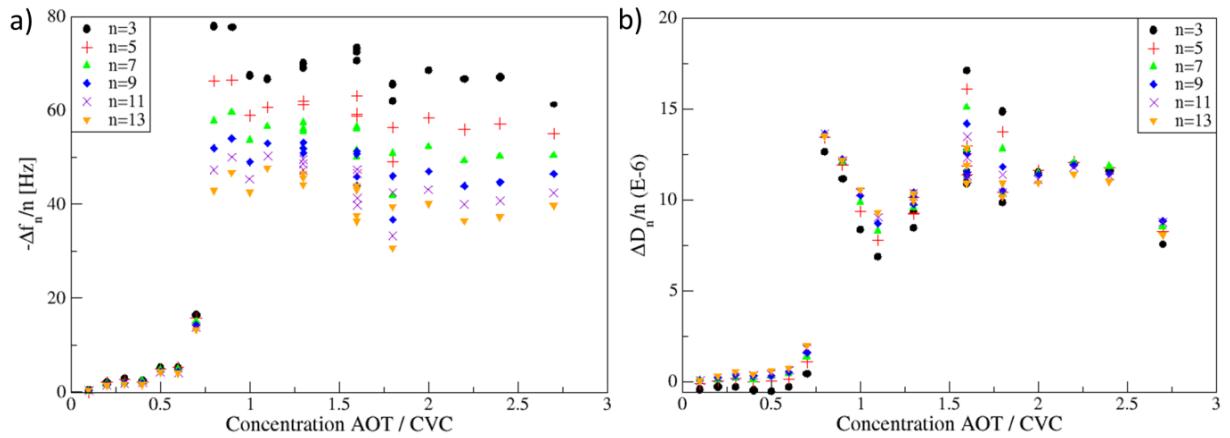


Figure 63 : Deux « types » d’isothermes d’adsorption obtenues avec la QCM-D lors de l’étude de l’adsorption de l’AOT dans la saumure sur la silice à 20°C a) variations de  $-\Delta f_n/n$  en fonction de la concentration b) variations de  $\Delta D_n/n$  en fonction de la concentration

L’isotherme de la Figure 63b présente une allure plus désordonnée. Comme présenté sur la Figure 49, la dissipation est reliée à la variation des propriétés ( $\rho_{TA}$  et/ou  $\eta_{TA}$ ) 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 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.

### 3.2.1.4.2. Etude de l'adsorption de l'AOT en milieu saumure à une concentration fixée supérieure à la CVC

Afin de caractériser la structure de la couche adsorbée, ses propriétés physico-chimiques ainsi que le mécanisme d'adsorption, nous nous sommes focalisés sur les réponses obtenues avec la QCM-D à une concentration donnée : « Sol\_1 » (*Figure 64*). Pour rappel, la solution « Sol\_1 » est une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans une saumure NaCl à 15 g/L.

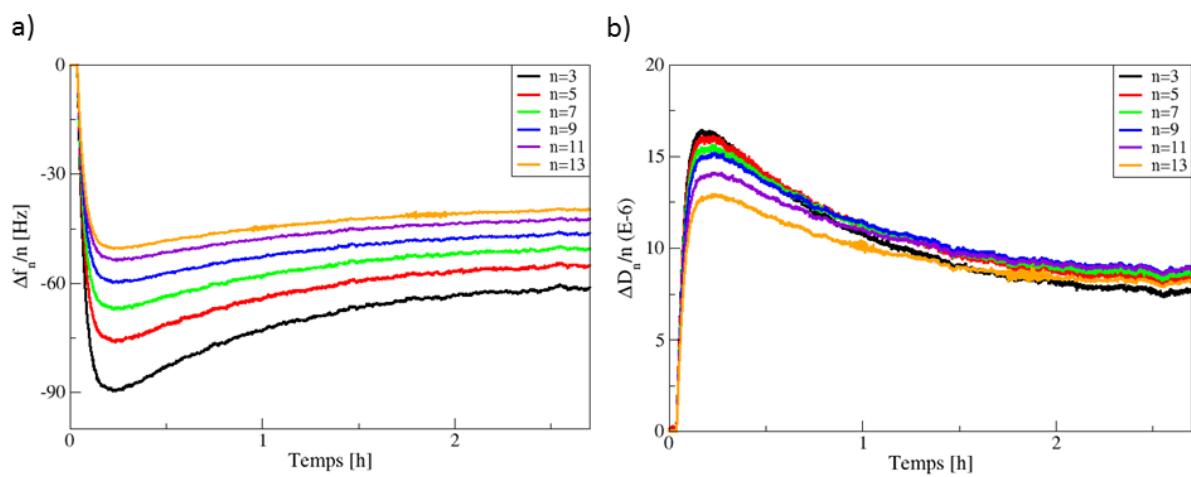


Figure 64 : Adsorption de « Sol\_1 » sur la silice à pH neutre (~ 6) et à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

Nous observons de fortes variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  dépendantes du rang de l'harmonique. Les cinétiques sont longues (~ 2h) et symétriques au regard des variations des fréquences et des dissipations. Aux valeurs plateau, les  $\Delta f_n/n$  ne se recoupent pas mais tous les  $\Delta D_n/n$  se recoupent.

Au vu des réponses « non classiques » obtenues avec la QCM-D, diverses interrogations ont émergé et sont présentées par la suite.

Quelle est la quantité de tensioactifs adsorbée sur la surface ?

La contribution de la masse de tensioactifs adsorbée est incluse principalement dans les variations des  $\Delta f_n(t)/n$ . Ces courbes n'étant pas superposées, le modèle de Sauerbrey n'est pas applicable et il faut alors utiliser un modèle plus complexe.

### Quelle est la structure de la couche adsorbée ?

Les variations des  $\Delta f_n(t)/n$  et des  $\Delta D_n(t)/n$  ne sont pas superposées. Cette non superposition peut être due à une forte variation de la viscosité du liquide et/ou à l'existence d'une couche adsorbée non rigide ne se couplant pas parfaitement au mouvement du quartz.

### Existe-t-il une variation de la viscosité du liquide ?

Les courbes de  $\Delta f_n(t)/n$  et  $\Delta D_n(t)/n$  sont symétriques : elles passent par un maximum puis le plateau d'adsorption est atteint au bout de  $\sim 2h$ . Au vu de la symétrie des courbes, on pourrait penser que les réponses de la QCM-D proviennent essentiellement de la variation de la viscosité du liquide (cf : symétrie des courbes observées pour le glycérol *Figure 54*). Les variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  et de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$  (présentées en Annexe 9d) ne sont pas superposées. Cependant, nous avons vu précédemment (*Figure 19* dans le Chapitre 2) que les solutions d'AOT au-dessus de la CVC n'avaient pas un comportement purement Newtonien (même si la gamme de taux de cisaillement choisie n'est pas équivalente au cisaillement induit par le quartz<sup>24</sup>) ; les équations de Kanazawa et Gordon ne sont donc pas directement applicables.

Par ailleurs, il est difficile d'exploiter la cinétique de désorption (comme dans la partie 3.2.1.2.3 et illustrée *Figure 58*) car les courbes de désorption en fréquences et en dissipations sont immédiates et identiques (Annexe 13b). Cette remarque rend compte de l'existence d'interactions faibles entre la couche adsorbée et la surface (le temps de désorption étant du même ordre de grandeur que le temps de remplacement du liquide surnageant).

### Quelle est la nature du couplage de la couche adsorbée avec la surface ?

Les fortes valeurs de dissipation obtenues peuvent être représentatives de l'existence d'un couplage faible de la couche adsorbée avec la surface du quartz (faible degré d'attachement à la surface). Cette hypothèse serait en accord avec la remarque effectuée précédemment concernant l'analyse de la cinétique de désorption.

---

<sup>24</sup> L'amplitude d'oscillation du cristal est de l'ordre de quelques nanomètres ou moins. La vitesse de la surface du quartz est de  $1-10 \text{ cm.s}^{-1}$ . La valeur moyenne du taux de cisaillement induit par le quartz dans un fluide de faible viscosité (comme l'eau) est de l'ordre de  $\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

### Quelle est la signification de la longue cinétique d'adsorption observée ?

Les longues cinétiques ( $\sim 2\text{h}$ ) observées peuvent témoigner de la réorganisation de la structure de la couche adsorbée à la surface. Nous observons que la cinétique d'adsorption est plus rapide que la cinétique de réorganisation à l'interface.

Dans la suite de ce travail, différents paramètres ont été variés afin de comprendre les réponses en fréquences et dissipations obtenues pour « Sol\_1 » et tenter de répondre aux différentes interrogations énoncées ci-dessus. De plus, les mesures effectuées en réflectivité de neutron (partie 3.2.2) permettront de caractériser plus finement la structure de la couche adsorbée.

Le *Tableau 14* résume les différentes questions énoncées précédemment et les moyens mis en œuvre pour tenter d'y répondre. La discussion présentée dans la suite de ce travail suit la démarche proposée dans le tableau.

*Tableau 14 : Démarche proposée pour tenter de fournir une caractérisation complète de la couche adsorbée obtenue pour « Sol\_1 »*

	Choix du paramètre	Expériences réalisées
<b>Existe-t-il une variation de la viscosité du liquide ?</b>	Formation d'une couche rigide avec un liquide de même viscosité  Augmentation de la concentration de l'AOT pour visualiser son influence	Adsorption de l'AOT dans la saumure sur l'alumine → formation d'une bicouche rigide  Adsorption de l'AOT à 5 g/L (55CVC) dans la saumure sur la silice
<b>Quelle est la structure finale de la couche adsorbée ?</b>	Variation du pH des solutions tensioactives afin de modifier les interactions avec la surface	Adsorption de « Sol_1 » sur la silice à pH acide et à pH basique
<b>Quelle est la signification de la longue cinétique observée ?</b>	Idem (variation du pH)	
<b>Quelles sont les propriétés de la couche adsorbée ?</b>	Modélisation avec un modèle viscoélastique en supposant une couche non rigide homogène	Modélisation avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt

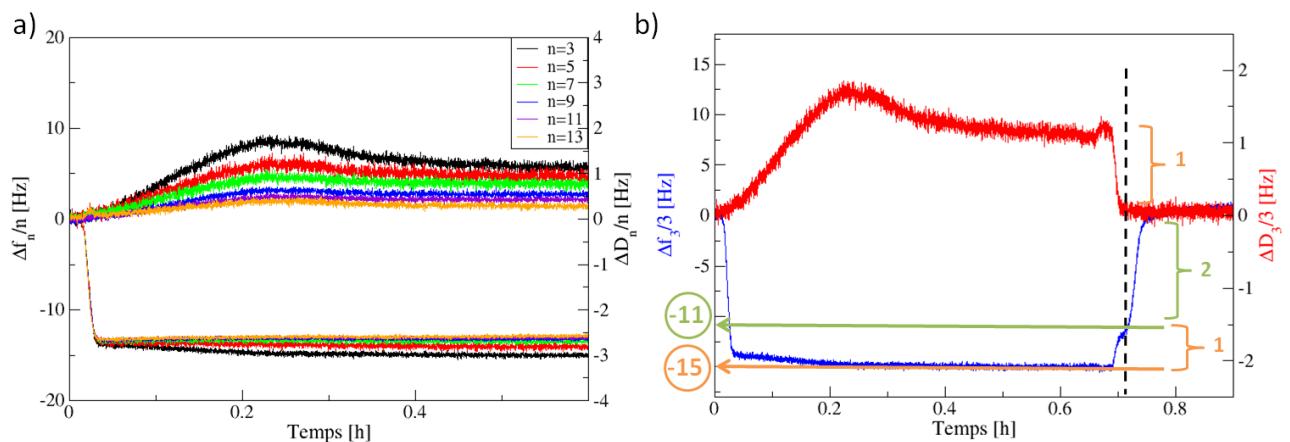
### 3.2.1.4.3. Discussion

#### 3.2.1.4.3.1. Existe-t-il une variation de la viscosité du liquide $\eta_{TA}$ ?

##### Formation d'une couche rigide sur l'alumine avec une solution d'AOT dans la saumure

Afin d'analyser l'effet de la variation de la viscosité  $\eta_{TA}$  produite par une solution d'AOT contenant des vésicules, nous avons étudié l'adsorption d'une solution d'AOT à une concentration située au niveau du « plateau d'adsorption » de l'isotherme présentée *Figure 63a* (entre CVC et 2.7CVC) sur l'alumine. L'adsorption de l'AOT à 1.3CVC sur l'alumine a donc été étudiée (*Figure 65*). En effet, nous avons vu précédemment (partie 3.2.1.2.2. et 3.2.1.2.3.) que lors de l'adsorption d'une couche rigide (dense et homogène) fortement couplée à la surface du quartz, les variations de  $\Delta D_n(t)/n$  étaient essentiellement dues à la variation de la viscosité du liquide.

D'après les résultats obtenus en 3.2.1.2.2, une bicouche d'AOT sur l'alumine correspond à une variation de  $\Delta f_3/3$  de  $\sim 12.4$  Hz. Sur la *Figure 65a*, nous observons que les variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  dépendent légèrement du rang de l'harmonique.



*Figure 65: Adsorption de l'AOT (1.3CVC) dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  b) Exploitation de la cinétique de désorption pour  $n=3$ . L'expérience a été répétée trois fois et les mesures sont répétables (Annexe 8c)*

L'exploitation de la cinétique de désorption (*Figure 65b*) permet de séparer pour les  $\Delta f_n/n$  la contribution liée à la variation de la viscosité du liquide ( $\sim 4$  Hz) de celle liée à la masse adsorbée ( $\sim 11$  Hz). La contribution de  $\eta_{TA}$  aux variations des  $\Delta f_n/n$  est donc faible et

les variations de  $\Delta D_n(t)/n$  sont négligeables ( $< 2 \times 10^{-6}$ )<sup>25</sup> : nous pouvons donc considérer que la variation de la viscosité du liquide est faible.

⇒ La variation de la viscosité de la solution tensioactive est supposée faible et ne permet pas d'expliquer les fortes variations de fréquences et de dissipations mesurées pour « Sol\_1 ».

La même expérience a été réalisée pour une concentration plus élevée en AOT, toujours située sur le plateau d'adsorption de l'isotherme : 2CVC (Annexe 14b) et donne un résultat similaire.

Nous avons donc tenté de déterminer l'impact de cette faible variation de viscosité sur les courbes obtenues avec la QCM-D en étudiant l'adsorption de l'AOT dans la saumure à une concentration bien plus élevée.

### Adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice en augmentant la concentration en tensioactifs

L'effet de la concentration en tensioactifs a ensuite été étudié en augmentant la concentration en AOT à 5 g/L (55CVC) : les réponses obtenues avec la QCM-D sont présentées sur la *Figure 66a*. On observe des réponses similaires à celles obtenues pour des solutions bien plus diluées (adsorption de « Sol\_1 » : *Figure 64*).

Une comparaison des  $\Delta f_n(t)/n$  obtenus pour « Sol\_1 » et la solution d'AOT à 5 g/L (*Figure 66b*) met en évidence des valeurs plateau similaires, mais celles-ci sont atteintes plus tôt pour la solution plus concentrée ( $< 1\text{h}$ ).

La dissipation ainsi que la fréquence sont donc peu sensibles à la variation de la viscosité du liquide  $\eta_{TA}$  dans le cas particulier de l'adsorption de l'AOT à 5 g/L dans la saumure sur la silice. De ce fait, on suppose que la couche adsorbée est non rigide, spatialement hétérogène et faiblement attachée à la surface. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les grandes variations de dissipations mesurées.

<sup>25</sup> Remarque : on n'observe pas de minimum distinct sur les courbes de fréquences et de dissipations comme c'est le cas lors de la formation d'une bicouche à partir de vésicules (*Figure 59*). Etant donné que la bicouche peut être obtenue sans vésicules en solution (*Figure 56*), ce sont bien les monomères qui s'adsorbent à l'interface.

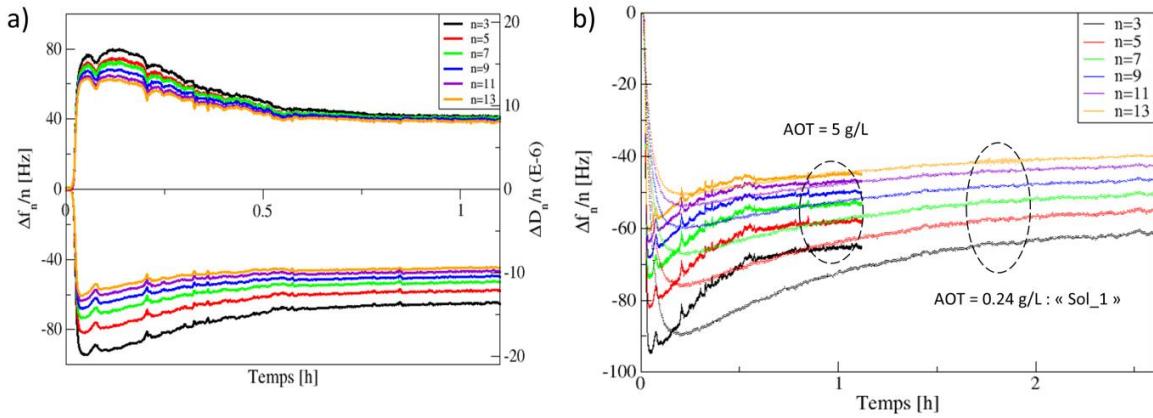


Figure 66 : a) Adsorption d'une solution plus concentrée d'AOT à 5 g/L (55CVC) dans la saumure et sur la silice à 20°C : variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  b) Comparaison des  $\Delta f_n(t)/n$  obtenus pour « Sol\_1 » et une solution d'AOT à 55CVC

Ainsi, l'augmentation de la concentration a un effet négligeable sur les valeurs plateau de  $\Delta f_n/n$  (Tableau 15) et de  $\Delta D_n/n$  (Tableau 16) mais a un réel impact sur la cinétique.

Tableau 15 : Comparaison des valeurs de  $\Delta f_n/n$  obtenues au plateau d'adsorption pour « Sol\_1 » et pour la solution concentrée à 5 g/L

	$-\Delta f_3/3$	$-\Delta f_5/5$	$-\Delta f_7/7$	$-\Delta f_9/9$	$-\Delta f_{11}/11$	$-\Delta f_{13}/13$
<b>Sol_1</b>	61.3	55.1	50.4	46.4	42.4	39.7
<b>AOT 5 g/L</b>	65.8	58.5	53.6	50.4	47.4	45.4

Tableau 16 : Comparaison des valeurs de  $\Delta D_n/n$  obtenues au plateau d'adsorption pour « Sol\_1 » et pour la solution concentrée à 5 g/L

	$\Delta D_3/3$	$\Delta D_5/5$	$\Delta D_7/7$	$\Delta D_9/9$	$\Delta D_{11}/11$	$\Delta D_{13}/13$
<b>Sol_1</b>	7.6	8.3	8.5	8.8	8.8	8.1
<b>AOT 5 g/L</b>	8.8	8.4	8.6	8.4	8.2	8.1

⇒ Les fortes dissipations mesurées seraient donc principalement dues à un couplage faible de la couche adsorbée non rigide avec la surface lui conférant une grande mobilité. L'existence d'un faible degré d'attachement de la couche avec la surface masquerait l'effet lié à la variation de la viscosité car l'énergie de vibration serait rapidement dissipée dans la couche adsorbée, dans la zone de contact et majoritairement dans le liquide présent à l'intérieur de la couche adsorbée.

Afin de comprendre quelle est la structure finale de la couche adsorbée à pH neutre, supposée non rigide, spatialement hétérogène et faiblement attachée à la surface, la nature des interactions tensioactifs/surface a été modifiée en variant le pH des solutions tensioactives.

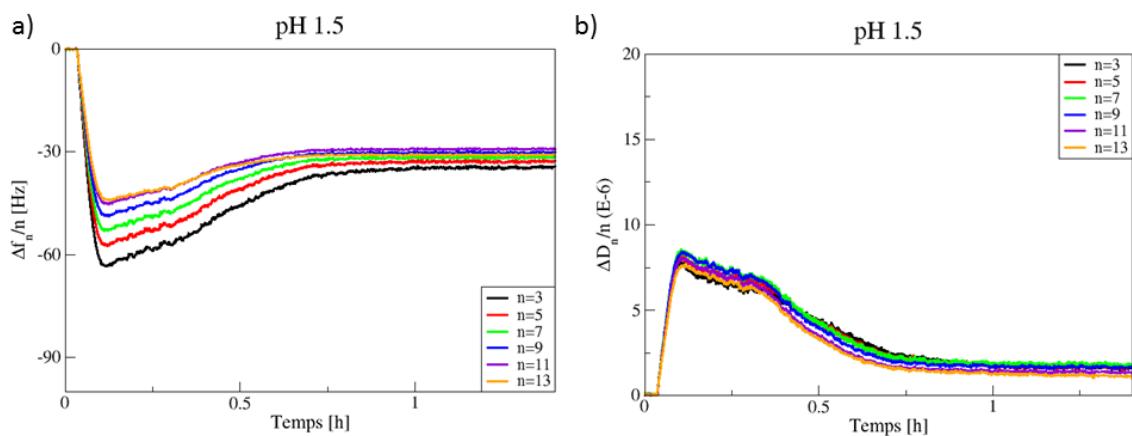
### 3.2.1.4.3.2. Quelle est la structure finale de la couche adsorbée ? Modification des interactions vésicules/surface

L'objectif est de comparer les réponses de la QCM-D obtenues pour « Sol\_1 » à un pH neutre (*Figure 64*) avec celles obtenues à un pH acide (~1.5) et à un pH basique (~9). Le PCN de la silice est estimé à ~2 (Annexe 7b). L'existence de vésicules à ces deux pH a été vérifiée par DLS et l'existence d'un fluide non-Newtonien par des mesures rhéologiques au Low shear (les résultats sont présentés dans l'Annexe 15).

#### pH acide : pH < PCN

Comme expliqué dans la partie 1.2.3.3, le mécanisme d'adsorption des vésicules dépend de la force des interactions vésicules/surface : à pH 1.5 la surface de silice est supposée chargée positivement et les interactions de l'AOT avec la silice sont alors de nature électrostatiques attractives. L'adsorption est alors favorisée.

Les variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  liées à l'adsorption de « Sol\_1 » à pH acide sur la silice sont présentées sur la *Figure 67*. L'allure des courbes est similaire à celles présentées sur la *Figure 59* correspondant à l'adsorption de vésicules suivie de leur rupture en bicouches. On suppose alors la formation d'une bicouche sur la silice à pH acide au bout de ~1h : cette bicouche est rigide ( $\Delta D_n/n < 2 \times 10^{-6}$ ). Aux valeurs plateau, les  $\Delta f_n/n$  sont quasiment superposées : on observe une légère déviation à une superposition parfaite ( $\Delta f_3/3 \approx -32.2$  Hz et  $\Delta f_{13}/13 \approx -28.2$  Hz).



*Figure 67 : Adsorption de « Sol\_1 » à pH acide (~1.5) sur la silice à 20°C a) variations des  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations des  $\Delta D_n(t)/n$*

Les  $\Delta f_n/n$  mesurés au plateau d'adsorption sont supérieurs aux valeurs théoriques calculées ( $\sim 10.4$  Hz) ainsi qu'aux valeurs expérimentales ( $\sim 11.9$  Hz) obtenues sur l'alumine pour une bicouche pure (partie 3.2.1.2.2.). Cet écart peut s'expliquer par la formation d'une bicouche non homogène ( $\Delta D_n/n \neq 0$ ). Cette non rigidité (les  $\Delta f_n/n$  ne sont pas parfaitement superposés) peut provenir de l'existence d'une petite fraction de vésicules co-adsorbées n'ayant pas rompu qui augmente alors la masse adsorbée sur la surface et donc les variations de  $\Delta f_n/n$ .

Nous pouvons remarquer la longue cinétique de rupture des vésicules ( $\sim 45$  min) : cela traduit le fait que les conditions ne sont pas optimales pour la rupture des vésicules même si elles sont favorisées par les interactions électrostatiques attractives. En effet, cette longue cinétique peut être due soit :

- à la faible concentration en tensioactifs
- à un caractère partiellement hydrophobe de la surface de la silice (Annexe 7f)
- à la valeur de pH proche du PCN (le PCN de la couche de silice déposée sur le quartz n'a pas été mesuré expérimentalement et peut être inférieur à 2)
- à la valeur du pH inférieure au pKa de l'AOT (2.84 [170], 2.94 [171], 3 [172]) : l'AOT est majoritairement sous sa forme associée dans la saumure à pH acide et ne porte pas de charge négative nette

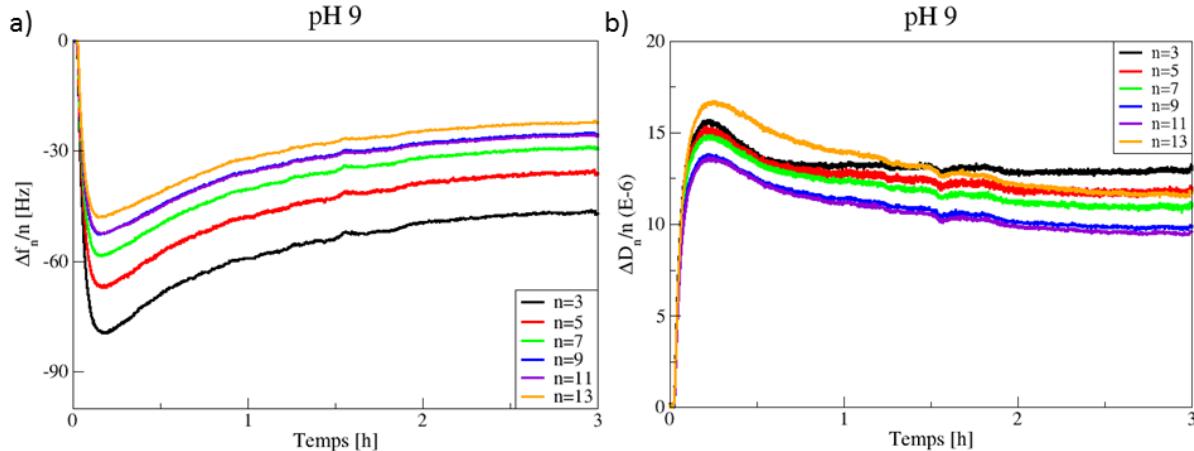
Ce dernier point est le plus probablement responsable de la longue cinétique observée pour atteindre la bicouche.

⇒ La couche adsorbée formée au plateau d'adsorption à pH acide correspond à une structure dense et relativement homogène, fortement couplée à la surface du quartz (variations de  $\Delta D_n/n$  faibles).

### pH basique : pH >> PCN

Dans cette configuration la surface de silice est négativement chargée (comme à pH neutre). Dans la plupart des cas, la densité de charges négatives sur la surface reste faible jusqu'à un pH  $\sim 6$  mais augmente rapidement entre pH 6 et 11 [63,135]. Ainsi, la densité de charges négatives sur la surface est supérieure au pH basique ( $\sim 9$ ) par rapport au pH neutre, les répulsions électrostatiques entre les tensioactifs et la surface sont alors plus importantes à pH basique.

Les variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  liées à l'adsorption de « Sol\_1 » à pH basique sur la silice sont présentées sur la *Figure 68*. Nous observons des allures de courbes similaires à celles obtenues à pH neutre (*Figure 64*) : les courbes passent par un maximum. Aux valeurs plateau, les courbes de  $\Delta f_n/n$  et de  $\Delta D_n/n$  ne se superposent pas.



*Figure 68 : Adsorption de « Sol\_1 » à pH basique (~9) sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$*

Au vu des fortes variations de dissipations observées (supérieures à celles mesurées à pH neutre), nous supposons l'existence d'une couche adsorbée très hétérogène et composée de vésicules. Les réponses obtenues semblent correspondre à un couplage très faible de la couche adsorbée avec la surface.

⇒ La couche adsorbée formée au plateau d'adsorption à pH basique semble correspondre à une structure très inhomogène. De plus, les fortes variations de  $\Delta D_n/n$  semblent témoigner d'un couplage très faible de la couche adsorbée avec la surface du quartz.

### Conclusion : comparaison des réponses obtenues aux 3 pH

Une comparaison des différentes cinétiques observées aux trois pH pour  $\Delta f_3/3$  et  $\Delta D_3/3$  est présentée sur la *Figure 69a* et la *Figure 70a* respectivement.

Aux pH neutre et basique, nous observons des profils similaires pour  $\Delta f_3/3$  (seule l'amplitude de la variation est modifiée) mais les profils sont complètement différents pour  $\Delta D_3/3$ . Cette remarque est importante car elle montre l'intérêt de l'acquisition simultanée des

variations en fréquences et en dissipations. Sans les courbes de  $\Delta D_n(t)/n$ , il aurait été difficile de différencier les structures obtenues aux pH neutre et basique.

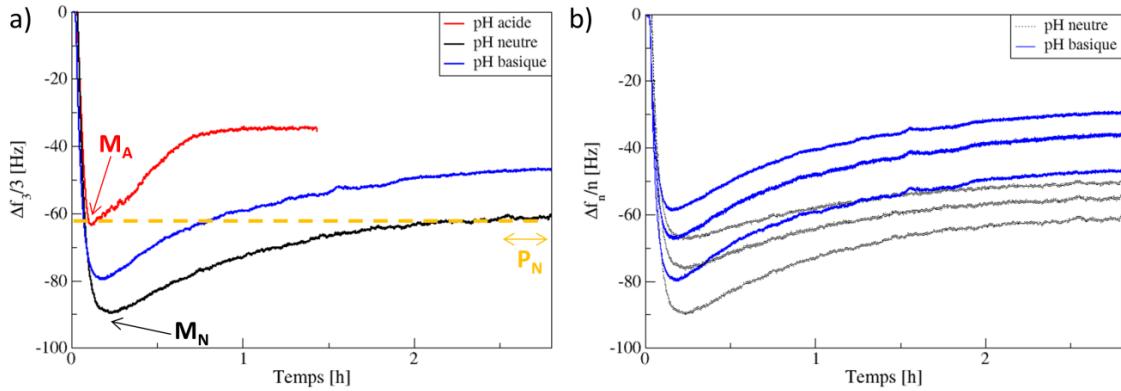


Figure 69 : Comparaison des réponses obtenues avec la QCM-D aux 3 pH étudiés avec « Sol\_1 » a) Comparaison des cinétiques des variations de  $\Delta f_3(t)/3$  b) Comparaison des  $\Delta f_n(t)/n$  pour  $n=3, 5$  et  $7$  pour les solutions à pH neutre et basique

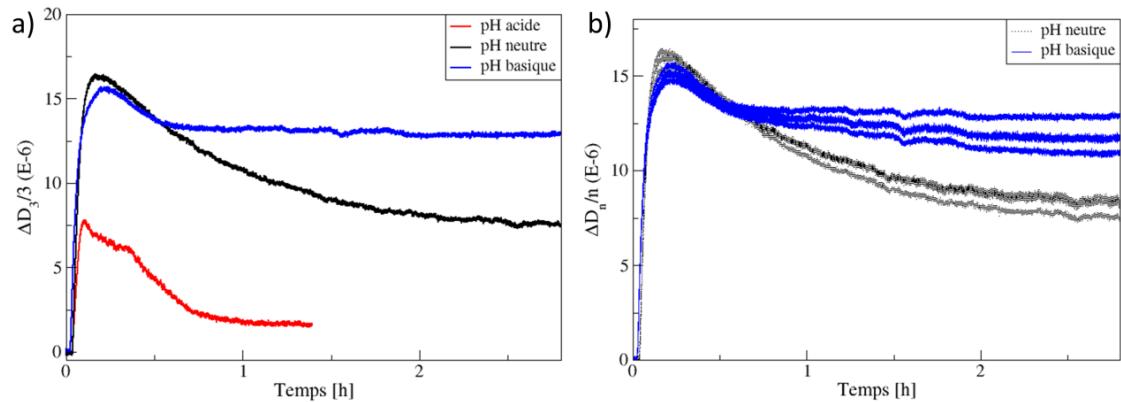


Figure 70 : Comparaison des réponses obtenues avec la QCM-D aux 3 pH étudiés avec « Sol\_1 » a) Comparaison des cinétiques des variations de  $\Delta D_3(t)/3$  b) Comparaison des  $\Delta D_n(t)/n$  pour  $n=3, 5$  et  $7$  pour les solutions à pH neutre et basique

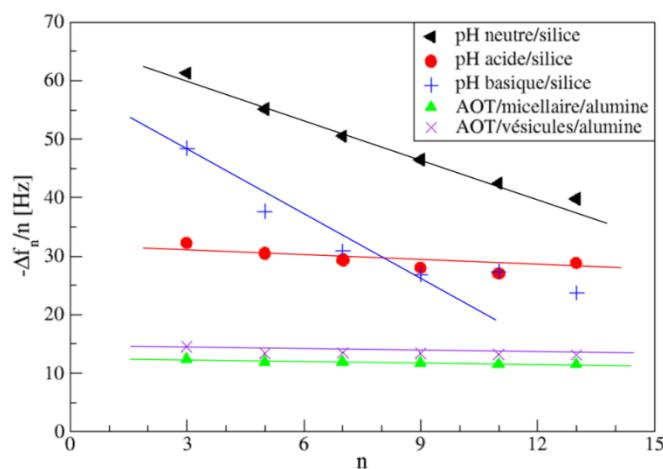
Les Figure 69b et Figure 70b comparent les variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  respectivement, pour trois rang harmoniques (3, 5 et 7), obtenues aux pH neutre et basique. L'ajout de plusieurs harmoniques à la comparaison est appropriée car elle permet de mettre en évidence deux comportements différents (ce qui n'est pas le cas en se focalisant juste sur  $\Delta f_3/3$  présenté Figure 69a). Aux valeurs plateau, les  $\Delta f_n/n$  et les  $\Delta D_n/n$  sont beaucoup plus dispersés au pH basique qu'au pH neutre : la couche adsorbée à pH basique est donc plus flexible. La variation plus faible de  $\Delta f_3/3$  au pH basique par rapport au pH neutre, suggère une masse de vésicules adsorbées plus faible sur la surface. De plus, les valeurs de  $\Delta D_3/3$

obtenues au plateau à pH basique sont supérieures à celles au pH neutre. Cette remarque suggère un couplage de la couche adsorbée avec la surface beaucoup plus faible à pH basique.

La comparaison des cinétiques aux pH acide et neutre (*Figure 69a*) montre que la variation de  $\Delta f_3/3$  correspondant au minimum pour le pH acide,  $M_A$ , est plus faible que celle au minimum pour le pH neutre,  $M_N$ . La variation de la fréquence étant principalement reliée à une variation de masse adsorbée à la surface du quartz, la couche adsorbée à  $M_A$  contient moins de vésicules qu'à  $M_N$ . La variation de  $\Delta D_3/3$  étant plus faible également à  $M_A$  que  $M_N$ , la couche adsorbée au pH acide à  $M_A$  est plus compacte et plus rigide qu'à  $M_N$ . Ceci semble démontrer que les vésicules adsorbées à pH acide sont plus aplatis qu'à pH neutre car le recouvrement de la surface est plus faible témoignant d'une interaction plus forte des vésicules à pH acide avec la silice (interprétation d'après [84]).

Enfin, nous observons que la variation de  $\Delta f_3/3$  au minimum  $M_A$  à pH acide est du même ordre de grandeur que la valeur plateau  $P_N$  du pH neutre : nous supposons alors l'existence de vésicules aplatis à pH neutre au plateau d'adsorption.

Johannsmann et *al.* [173] ont montré que la zone de contact subit d'importantes déformations suite au cisaillement du quartz et que la dissipation rendait compte de la « souplesse » du film. Plus la dépendance au rang de l'harmonique est grande pour les  $\Delta f_n/n$ , plus la zone de contact peut subir des déformations élevées (souplesse élevée de la zone de contact). La *Figure 71* présente les variations des  $(-\Delta f_n(t)/n)$  calculées sur les valeurs plateau en fonction du rang de l'harmonique.



*Figure 71 : Evolution des  $(-\Delta f_n(t)/n)$  aux valeurs plateau en fonction du rang de l'harmonique*

La dépendance en  $n$  augmente avec le pH : la zone de contact couche adsorbée/surface est donc de plus en plus faible et flexible avec le pH. La couche adsorbée est donc le plus fermement attachée à la surface au pH acide et le moins couplée à la surface au pH basique.

Ainsi, la combinaison des mesures des variations de fréquences ainsi que des dissipations à différentes harmoniques permet de mettre en évidence trois structures différentes de couches adsorbées en fonction du pH. Les hypothèses concernant la structure de la couche adsorbée en fonction du pH sont présentées ci-dessous :

- **pH acide :** formation d'une bicouche globalement dense en tensioactifs et homogène avec une faible portion de vésicules co-adsorbées → la couche adsorbée est fermement couplée à la surface du quartz car les variations de  $\Delta D_n/n$  aux valeurs plateaux sont faibles ( $< 2 \times 10^{-6}$ )
- **pH basique :** formation d'une couche de vésicules adsorbées peu dense (faible portion de vésicules) et très inhomogène → la couche adsorbée est très peu couplée à la surface du quartz (interactions faibles)
- **pH neutre :** structure intermédiaire entre les 2 pH. Le passage par un maximum au niveau des variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  correspond au recouvrement maximum possible de la surface par des vésicules. La diminution de ces variations observée ensuite correspond à la réorganisation de la structure de la couche adsorbée ou à une rupture partielle des vésicules. Nous supposons alors que la couche adsorbée est moyennement dense (quantité moyenne de vésicules adsorbées mais plus élevée qu'à pH basique) et inhomogène : elle est composée majoritairement de vésicules aplatis et peut-être de quelques bicouches locales (vésicules ayant rompu). Les fortes variations des  $\Delta D_n/n$  observées sont principalement dues au couplage faible de la couche adsorbée avec la surface du quartz : l'énergie est principalement dissipée dans le liquide piégé dans la couche adsorbée.

Nous avons ainsi supposé qu'à pH neutre la couche adsorbée était moyennement dense et inhomogène. Cependant, afin d'obtenir un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche adsorbée ainsi que de ses propriétés, une modélisation avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt qui suppose une couche homogène a été effectuée. Cette modélisation permettra de faciliter par la suite la modélisation avec un modèle structural des courbes obtenues en réflectivité de neutrons.

### 3.2.1.4.3.3. Modélisation des courbes expérimentales avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt

Dans cette approche, nous avons considéré un équivalent homogène de la couche hétérogène.

#### Propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée

Les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée renvoient à l'élasticité de cette couche, soit sa capacité à conserver et restituer l'énergie après déformation ; ainsi qu'à la viscosité de cette couche, soit sa capacité à dissiper l'énergie.

Un calcul simple dans de l'eau pure [154] montre qu'une perturbation significative de la couche par la vibration du quartz n'est possible que pour une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre. Cette remarque est importante car elle met en évidence qu'il est difficile de mesurer des propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée si celle-ci a une épaisseur inférieure à la centaine de nanomètre. Or dans le cas de l'adsorption de tensioactifs, la couche adsorbée est de l'ordre de quelques nanomètres. Les constantes viscoélastiques déterminées par la suite rendent alors plutôt compte de la complaisance élastique de la couche adsorbée avec la surface.

#### Le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt [174,175]

Dans le cas d'un film viscoélastique ne suivant pas parfaitement le mouvement de vibration du quartz, le modèle de Kelvin-Voigt peut être utilisé afin de remonter aux propriétés viscoélastiques du film adsorbé. Ce dernier est soumis à une contrainte de cisaillement  $\sigma_{yz}$  et se comporte comme un élément de Voigt de viscosité de cisaillement  $\eta$  et de module élastique  $\mu$ . Le modèle de Kelvin-Voigt est schématisé par un amortisseur purement visqueux et un ressort mis en parallèle comme présenté *Figure 72* [174]. L'association en parallèle du ressort et du piston impose que les deux éléments aient à tout instant la même position (déformation). Le ressort modélise la partie « élastique »<sup>26</sup> alors que le piston (amortisseur) fait référence à la partie « visqueuse »<sup>27</sup>.

---

<sup>26</sup> La composante élastique fait référence à la manière dont un corps récupère sa forme initiale suite à une déformation.

<sup>27</sup> La composante visqueuse fait référence à la résistance d'un fluide à l'écoulement.

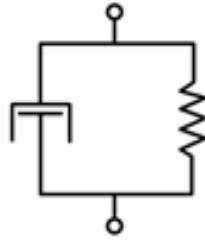


Figure 72 : Elément viscoélastique de Voigt représentant la couche adsorbée

Dans cette représentation de type viscoélastique, les propriétés du film adsorbé sont représentées par un module de cisaillement complexe  $G^*(43)$  comprenant une partie réelle  $G'$  indépendante de la fréquence de résonance du quartz et une partie imaginaire  $G''$  augmentant linéairement avec la fréquence de résonance [32].

$$G^* = G' + iG'' = \mu + i2\pi n f_0 \eta \quad (43)$$

avec  $G'$  le module de l'énergie emmagasinée (ou module de conservation) décrivant les propriétés élastiques du film adsorbé,  $G''$  le module de l'énergie dissipée (ou module de perte) décrivant les propriétés visqueuses du film adsorbé,  $f_0$  la fréquence de résonance du quartz,  $\mu$  le module élastique du film adsorbé et  $\eta$  sa viscosité.

Les travaux de Vonoiva et *al.* [174] ont permis de mettre en relation les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée avec les réponses obtenues avec la QCM-D avec le modèle de Kelvin-Voigt. Ce modèle utilise les hypothèses suivantes [32,174] :

- le film adsorbé peut être décrit comme un élément de Voigt simple par  $G^*(43)$
- le film est adsorbé sur une surface rigide (le cristal de quartz)
- le film adsorbé est au contact d'un liquide purement visqueux et Newtonien ( $\mu_N=0$ )
- le film adsorbé est uniforme (densité homogène) et latéralement homogène (épaisseur uniforme) couvrant toute l'aire active du résonateur
- les propriétés viscoélastiques sont les mêmes pour toutes les fréquences de résonance
- le film adsorbé est couplé au résonateur avec des conditions de non glissement
- les réponses obtenues avec la QCM-D sont essentiellement dues au film adsorbé

Vonoiva et al. [174] ont analysé les réponses viscoélastiques de deux couches ( $L_1$  et  $L_2$ ) oscillant dans un liquide Newtonien (Figure 73). Les couches viscoélastiques sont modélisées par des éléments de Voigt soumis à une contrainte de cisaillement  $\sigma_{yz}$ .

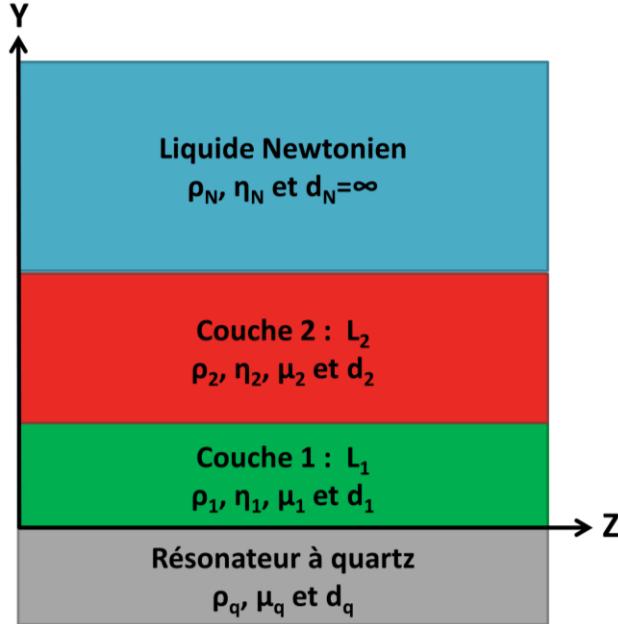


Figure 73 : Résonateur à quartz recouvert par deux couches viscoélastiques  $L_1$  et  $L_2$ . Le système oscille dans un liquide Newtonien de dimension semi-infinie

Les variations en fréquences  $\Delta f_n$  et dissipation  $\Delta D_n$  peuvent alors être obtenues à partir des parties imaginaires ( 44 ) et réelles ( 45 ) de  $\beta_n$ , représentant l'impédance acoustique d'un film adsorbé viscoélastique :

$$\Delta f_n = \text{Im} \left( \frac{\beta_n}{2\pi\rho_q h_q} \right) \quad (44)$$

et

$$\Delta D_n = -\text{Re} \left( \frac{\beta_n}{\pi f_n \rho_q h_q} \right) \quad (45)$$

L'expression de  $\beta_n$  ainsi que le détail des équations menant aux variations  $\Delta f_n$  et  $\Delta D_n$  présentées ci-dessus sont donnés en Annexe 16.

## Résultats de la modélisation sur les valeurs plateaux obtenues lors de l'adsorption de « Sol\_1 » à pH neutre sur la silice

Dans le modèle, la solution avec laquelle est effectuée la ligne de base (saumure 15 g/L NaCl), est le liquide Newtonien ( $\rho_N = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\eta_N = 1.00 \text{ cP}$ ) de dimension semi-infinie. Le modèle de Kelvin-Voigt est appliqué sur les valeurs plateau de la *Figure 64* entre environ 2h35 et 2h50. Trois configurations ont été testées et sont présentées ci-dessous :

- Cas n°1 : une couche adsorbée  $L_1$  de paramètres  $\rho_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\mu_1$  et  $d_1$  (+ le liquide Newtonien)
- Cas n°2 : une couche adsorbée  $L_1$  ( $\rho_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\mu_1$  et  $d_1$ ) + un liquide visqueux de dimension finie  $L_2$  ( $\rho_2$ ,  $\eta_2$ ,  $\mu_2$  et  $d_2$ ) (+ le liquide Newtonien)
- Cas n°3 : une couche adsorbée  $L_1$  ( $\rho_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\mu_1$  et  $d_1$ ) + un liquide visqueux de dimension semi-infinie  $L_2$  ( $\rho_2$ ,  $\eta_2$ ,  $\mu_2$  et  $d_2$ ) (+ le liquide Newtonien)

On considère que la 2<sup>ème</sup> couche  $L_2$  (liquide visqueux représentant la solution tensioactive « Sol\_1 ») est différente du liquide Newtonien de dimension semi-infinie (par la présence de vésicules d'AOT dans la solution). Les différents paramètres calculés avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt sont présentés dans le *Tableau 17*.

*Tableau 17 : Paramètres calculés avec le modèle de Kelvin-Voigt – les paramètres fixés sont  $\rho_N = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$  ;  $\eta_N = 1 \text{ cP}$  ;  $\rho_1 = 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_2 = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$  ; le paramètre  $\chi^2$  rend compte de la qualité de l'ajustement des courbes expérimentales*

	Paramètres calculés	Cas n°1	Cas n°2	Cas n°3
$L_1$	$\eta_1$ [cP]	$1.3 \pm 0.002$	$2.0 \pm 0.04$	$1.9 \pm 0.01$
	$\mu_1$ [Pa]	$1812 \pm 119$	$(6.0 \pm 0.2) \times 10^5$	$(6.0 \pm 0.06) \times 10^5$
	$d_1$ [nm]	$48.6 \pm 0.4$	$8.5 \pm 0.3$	$8.5 \pm 0.06$
$L_2$	$\eta_2$ [cP]	X	$1.1 \pm 0.01$	$1.1 \pm 0.001$
	$\mu_2$ [Pa]	X	$1299 \pm 299$	$9.1 \pm 2.3$
	$d_2$ [nm]	X	$110 \pm 19$	fixé à $10^9$
$\chi^2$ (28)		$7.65 \times 10^5$	$8.33 \times 10^4$	$1.38 \times 10^5$

<sup>28</sup> : Le paramètre  $\chi^2$  rend compte de la qualité du fit et s'écrit :  $\chi^2 = \sum_i \left[ \frac{Y_{\text{théorique},i} - Y_{\text{mesuré},i}}{\sigma_i} \right]^2$  avec  $Y_{\text{théorique},i}$  et  $Y_{\text{mesuré},i}$  les valeurs calculées et mesurées, respectivement, au point  $i$  et  $\sigma_i$  la déviation standard expérimentale.

Une comparaison de la qualité des courbes d'ajustements obtenues en calculant les valeurs moyennes (expérimentales et calculées avec le modèle de Kelvin-Voigt) pour chacune des harmoniques est donnée en Annexe 17. Le cas n°1 donne le moins bon ajustement des données expérimentales ( $\chi^2$  le plus grand).

Le cas n°2 fournit le meilleur ajustement des données expérimentales ( $\chi^2$  le plus petit) avec des valeurs de paramètres cohérentes. L'épaisseur de la couche  $L_2$  (110 nm) est grande devant celle de  $L_1$  (8.5 nm) : elle caractérise la solution tensioactive au-dessus de la couche adsorbée (dans un milieu liquide ayant les propriétés de  $L_2$ , on calcule la profondeur de pénétration de l'onde pour  $n = 3$  d'après l'équation ( 38 ) ;  $\delta_3 \approx 200$  nm). De plus, la couche adsorbée  $L_1$  (2 cP) est bien plus visqueuse que le liquide visqueux  $L_2$  (1.1 cP) du fait de la concentration locale accrue de vésicules à la surface. La valeur de  $\eta_2$  est du même ordre de grandeur que celle mesurée expérimentalement au Low shear (Annexe 15b : 1.23 cP).

Enfin, les valeurs de  $\mu$  sont raisonnables dans le cas n°2 (ce qui n'est pas le cas de  $\mu_2$  dans le cas n°3 qui est beaucoup trop faible). Pour les deux couches  $L_1$  et  $L_2$  :  $G'' < G'$ , le film est donc un peu rigide. Cependant, les valeurs sont plus faibles que celles trouvées par Viitala et *al.* [176] lors de l'adsorption de vésicules de phospholipides sur une surface de silice ( $\sim 0.15$  MPa), configuration où les interactions vésicules/surface sont plus fortes que dans notre cas.

Cette modélisation a permis de valider l'hypothèse d'une couche flexible et peu dense en tensioactifs avec les paramètres obtenus pour le cas n°2. Les mesures de réflectivité de neutrons permettront de valider (ou non) l'épaisseur de la couche adsorbée obtenue  $d_1$  (8.5 nm) mais aussi la structure de la couche adsorbée supposée formée majoritairement de vésicules aplatis pouvant comporter une fraction de bicouches locales. En effet, toutes les hypothèses du modèle n'étant pas forcément validées (couche adsorbée non uniforme et conditions de non-glissement non valides), une caractérisation complémentaire de la couche adsorbée est nécessaire.

### 3.2.2. La réflectivité des neutrons

Parmi les différentes techniques de caractérisation des surfaces et des couches minces existantes, nous nous sommes intéressés à la réflectivité des neutrons. Analogue à la réflectivité des rayons X, son principe consiste à mesurer l'intensité réfléchie par une surface

plane suite à l'envoi d'un faisceau incident. La réflectivité des rayons X présente certains avantages comme une meilleure résolution (réflectivité minimum détectable de  $10^{-10}/10^{-12}$  pour les rayons X et de  $10^{-6}/10^{-7}$  pour les neutrons) et un flux de particules plus important (flux de photons intense pour un rayonnement synchrotron par rapport au flux de neutrons). Cependant, la réflectivité de neutrons dispose de deux avantages considérables par rapport aux rayons X. Premièrement, la substitution isotopique donne lieu à une variation considérable de contraste : le choix des neutrons est donc judicieux dans le cas de l'adsorption d'une couche peu dense en tensioactifs, comme une couche de vésicules. La substitution isotopique sera détaillée dans la suite de ce rapport. Le deuxième avantage provient de la faible absorption des neutrons dans le silicium par rapport aux rayons X : le faisceau incident peut donc directement être envoyé à travers le silicium.

### 3.2.2.1. Principe

La réflectivité de neutron permet d'obtenir la structure des couches adsorbées sur une surface solide. La couche d'AOT adsorbée sur la silice a été étudiée par réflectivité spéculaire de neutrons : les courbes de réflectivité donnent un profil de concentration selon la direction Z perpendiculaire à la surface du substrat (*Figure 74*).

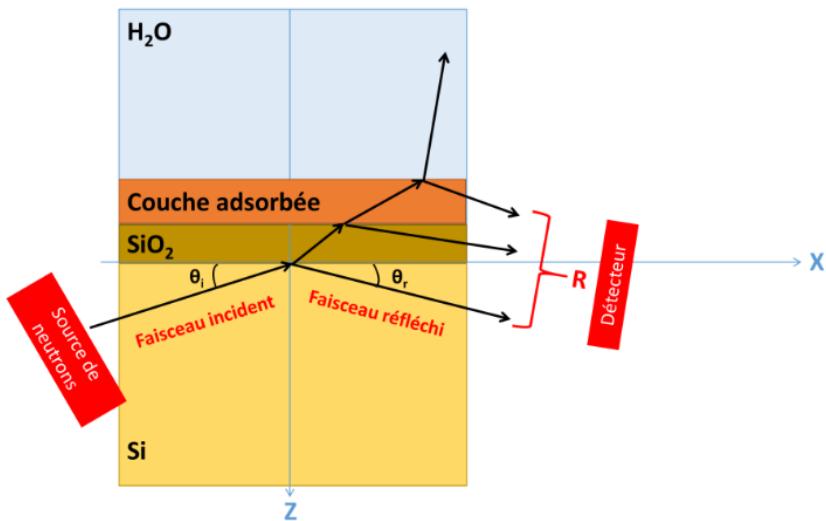


Figure 74 : Réflectivité spéculaire de neutron

Dans cette technique, il s'agit de considérer l'interaction des neutrons avec le noyau des atomes constituant la matière : c'est une interaction forte de courte portée  $\sim 10^{-15}$  m. La longueur d'onde des neutrons  $\lambda_N$  varie entre 0.1 nm et 3 nm pour l'étude de la matière condensée (ordre de grandeur des distances interatomiques).

Un neutron, particule non chargée de masse<sup>29</sup>  $m_N$ , est défini par son énergie  $E_N$  dans le vide :

$$E_N = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_N} \quad (46)$$

avec  $\hbar$  la constante de Planck réduite et  $k_i = 2\pi/\lambda_N$  le module du vecteur d'onde du neutron incident dans le vide.

### Expérience de réflectivité spéculaire de neutrons

L'objectif est de mesurer l'intensité réfléchie par une surface en fonction du vecteur de diffusion dans la direction perpendiculaire à cette surface  $\vec{Q}_Z$  (*Figure 75*). Pour rappel, le module du vecteur de diffusion s'écrit :

$$Q_Z = \frac{4\pi}{\lambda_N} \sin \theta_i \quad (47)$$

La variation de  $Q_Z$  est effectuée en variant  $\lambda_N$  et  $\theta_i$ .

Le profil de réflectivité final obtenu pour une interface donnée représente la variation de la réflectivité  $R(q)$  en fonction de  $q$  ( $= Q_Z/2$ ).  $R(q)$  est défini par :

$$R(q) = \frac{I_r(q)}{I_0} \quad (48)$$

avec  $I_r(q)$  l'intensité réfléchie de façon spéculaire ( $|\theta_i| = |\theta_r|$  ;  $Q_X = 0$  et  $Q_Y = 0$ ) et  $I_0$  l'intensité incidente. L'analyse de la structure de l'interface est effectuée selon  $Z$  ; les inhomogénéités latérales selon  $X$  et  $Y$  ne sont pas accessibles en réflectivité spéculaire<sup>30</sup>.

Pour toutes les équations présentées par la suite, on ne s'intéresse qu'aux variations dans la direction  $Z$  : les dépendances des équations suivantes en  $X$  et  $Y$  sont éliminées.

Remarque : la largeur du faisceau incident de neutrons est supérieure au diamètre de la surface analysée.

---

<sup>29</sup> La masse  $m_N$  d'un neutron est de  $1.675 \times 10^{-24}$  g.

<sup>30</sup> La réflectivité hors spéculaire ( $Q_X \neq 0$  et  $Q_Y \neq 0$ ) permet d'accéder aux imperfections et hétérogénéités présentes le long de la surface (surfaces nanostructurées). La technique GISANS (« Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering ») est une technique de mesure de la réflectivité hors spéculaire.

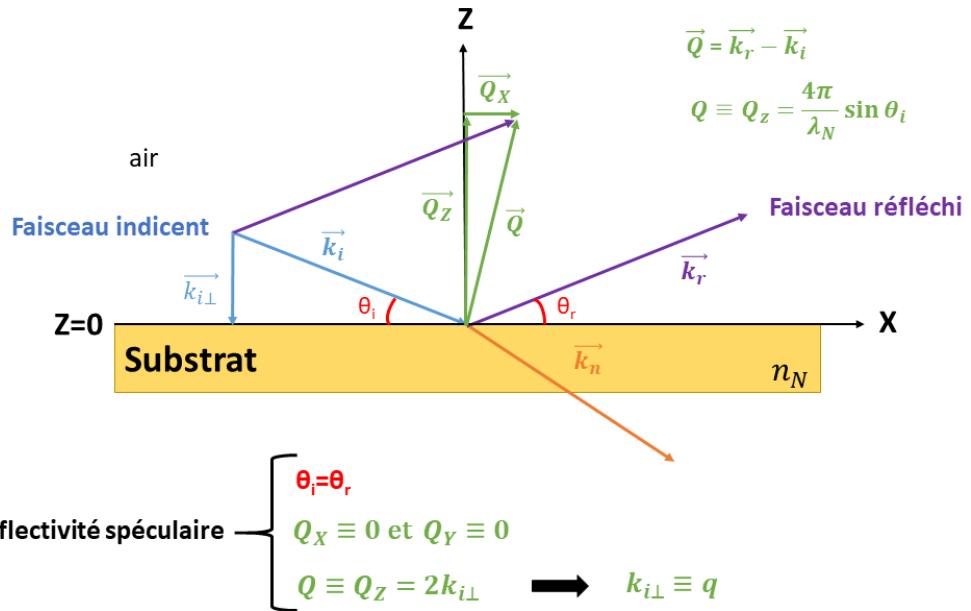


Figure 75 : Principe d'une expérience de réflectivité spéculaire de neutrons ( $|\theta_i| = |\theta_r|$ ) :  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_r$  sont les vecteurs d'ondes des faisceaux incident et réfléchi et  $\vec{Q}_Z$  le vecteur de diffusion dirigé selon Z

### Expression de l'indice de réfraction neutronique : étude de la réflexion sur une surface plane

Les neutrons sont assimilés à des particules décrites par une superposition linéaire d'ondes planes. Le pseudo-potentiel de Fermi  $V(r)$  décrit l'interaction neutron/matière. La fonction d'onde  $\Psi(r)$  du neutron soumis à ce potentiel  $V(r)$  modélise la propagation du neutron réfléchi sur une surface plane (interface air/milieu d'indice de réfraction neutronique  $n_N$  de la Figure 75).  $\Psi(r)$  est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta \Psi(r) + [E_N - V(r)] \Psi(r) = 0 \quad (49)$$

En réflectivité spéculaire de neutron, le seul gradient de potentiel possible est selon Z.  $V(r)$  ne dépend alors que de Z :

$$V_Z = \frac{2\pi\hbar^2}{m_N} \rho_N(Z) \quad (50)$$

avec  $\rho_N$  la densité de longueur de diffusion neutronique du matériau analysé défini par :

$$\rho_N = \frac{\sum_{j=1}^N b_j}{\nu_M} \quad (51)$$

avec  $b_j$  la longueur de diffusion de l'atome  $j$  et  $\nu_M$  le volume moléculaire contenant les  $N$  atomes.  $b_j$  représente la capacité du noyau à diffuser les neutrons et caractérise donc l'intensité de l'interaction neutron/atome.

L'écriture de l'équation de Schrödinger selon  $Z$  donne :

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} \frac{d^2\Psi_Z}{dz^2} + [E_Z - V_Z]\Psi_Z = 0 \quad (52)$$

La loi de conservation de l'énergie en  $Z=0$  lorsque le neutron incident entre dans un milieu homogène d'indice  $n_N$  (diffusion élastique des neutrons) suppose :

La loi de conservation de l'énergie en  $Z=0$  lorsque le neutron incident entre dans un milieu homogène d'indice  $n_N$  (diffusion élastique des neutrons) suppose :

$$\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_N} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_N} + V_Z \quad (53)$$

On peut alors exprimer l'indice de réfraction neutronique  $n_N$  d'un matériau homogène et non absorbant (ex : silicium) :

$$n_N^2 = \frac{k_n^2}{k_i^2} \quad (54)$$

$$n_N \approx 1 - \frac{\lambda_N^2 \rho_N}{2\pi} \quad (55)$$

Les différentes équations menant à l'expression (55) de  $n_N$  à partir de l'équation (53) sont détaillées en Annexe 18a.

⇒ L'intensité de l'interaction neutron/matière dépend de son indice de réfraction neutronique et plus particulièrement de sa densité de longueur de diffusion  $\rho_N$  (terme de contraste en réflectivité de neutrons).

## Substitution isotopique

L'interaction neutron/matière dépend de l'élément atomique du tableau périodique considéré mais également du choix de l'isotope. La substitution isotopique est judicieuse car elle permet une augmentation du contraste  $\rho_N$  sans modifier la nature chimique de l'élément considéré (non possible aux rayons X).

### Définition de l'angle critique

On peut définir un angle critique  $\theta_C$ , tel que si  $\theta_i < \theta_C$  : il y a réflexion totale ( $R(q) = 1$ ). L'angle critique de réflexion totale est défini par  $\theta_r = 0$ . L'écriture de la loi de réfraction de René-Descartes pour une interface air/milieu d'indice  $n_N$  donne :

$$\cos \theta_i = n_N \cos \theta_r \quad (56)$$

En combinant les équations (55) et (56) pour  $\theta_i = \theta_C$ , on obtient :

$$\sin \theta_C = \sqrt{\frac{\rho_N}{\pi}} \lambda_N \quad (57)$$

On peut alors en déduire le module du vecteur de diffusion critique  $q_C$  (on rappelle que  $q = Q_z/2$ ) en combinant les équations (47) et (57) :

$$q_C = \frac{Q_C}{2} = \sqrt{4\pi\rho_N} \quad (58)$$

⇒ Ainsi, à partir de la mesure de  $q_C$ , on peut déterminer la composition chimique du matériau homogène analysé par la détermination de  $\rho_N$ . Pour un matériau non homogène, le calcul devient plus complexe mais  $q_C$  est fonction du  $\rho_N$  moyen.

En combinant les équations (50) et (58), le pseudo-potentiel de Fermi s'écrit :

$$V_z = \frac{\hbar^2}{2m_N} q_C^2 \quad (59)$$

L'équation de Schrödinger (49) devient alors :

$$\frac{d^2\Psi_z}{dz^2} = (q^2 - q_C^2)\Psi_z = 0 \quad (60)$$

On pose :

$$q_{n_N}^2 = (q^2 - q_c^2) \quad (61)$$

avec  $q_{n_N}$  le module du vecteur de diffusion dans le milieu  $n_N$ . La solution de l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\Psi_Z = A_{n_N} e^{iq_{n_N} Z} + B_{n_N} e^{-iq_{n_N} Z} \quad (62)$$

avec  $A_{n_N}$  et  $B_{n_N}$  les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie respectivement.

**Détermination de  $A_{n_N}$  et  $B_{n_N}$  pour le calcul de la réflectivité : cas de la réflexion sur une interface délimitée par deux milieux d'indices  $n_N$  et  $n_{N+1}$**

On considère alors la propagation de l'onde d'un milieu homogène d'indice  $n_N$  à un autre milieu homogène d'indice  $n_{N+1}$ , les deux milieux étant séparés en  $Z = Z_{n_N}$  (Figure 76).



Figure 76 : Milieux homogènes d'indices  $n_N$  et  $n_{N+1}$

L'écriture des solutions des équations de Schrödinger pour les deux milieux ainsi que des conditions de continuité en  $Z = Z_{n_N}$  permet d'en déduire l'expression des amplitude des ondes  $A_{n_N}$  et  $B_{n_N}$ . Le calcul détaillé de la détermination de  $A_{n_N}$  et  $B_{n_N}$  est donnée en Annexe 18b. La réflectivité  $R$  en  $Z = Z_{n_N}$  s'exprime comme le rapport de l'intensité de l'onde réfléchie  $|B_{n_N}|^2$  par le milieu  $n_{N+1}$  sur l'intensité de l'onde incidente  $|A_{n_N}|^2$  venant du milieu  $n_N$  :

$$R = \left| \frac{B_{n_N}}{A_{n_N}} \right|^2 \quad (63)$$

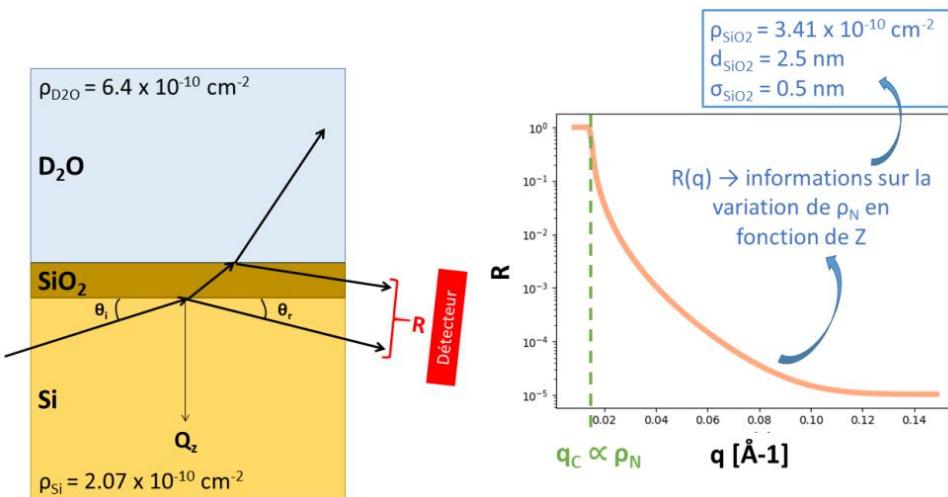
On peut alors de la même manière calculer la réflectivité pour toutes les interfaces du système jusqu'à la surface et déterminer la réflectivité du système analysé.

La méthode d'analyse des données de réflectivité spéculaire utilisée dans cette thèse est la méthode de la matrice optique (formalisme matriciel d'Abelès) qui implique l'écriture d'une matrice de transfert pour chaque interface étudiée. Cette méthode est détaillée dans l'Annexe 18c.

### Profils classiques de réflectivités

#### Couche homogène de faible épaisseur :

Un exemple de profil de réflectivité est donné sur la *Figure 77*.



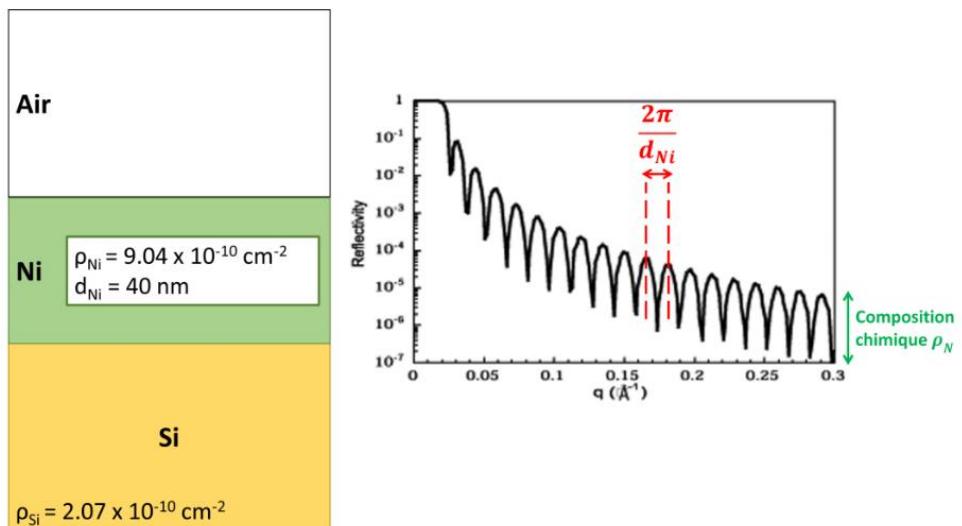
*Figure 77 : Simulation du profil de réflectivité pour les interfaces Si/SiO<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O – les milieux Si et D<sub>2</sub>O ont des épaisseurs infinies ; ρ<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, d<sub>SiO<sub>2</sub></sub> et σ<sub>SiO<sub>2</sub></sub> sont la densité de longueur de diffusion, l'épaisseur et la rugosité de la couche de SiO<sub>2</sub> respectivement*

Un plateau de réflectivité est observé jusqu'à une valeur de  $q = q_c$  (avec  $q_c \propto \sqrt{\rho_{SiO_2}}$ ). Au-delà, la réflectivité décroît rapidement, en général en  $q^{-4}$ , d'après l'approximation de Born dans le cas d'une surface lisse :

$$R \approx \frac{16\pi^2}{q^4} \rho_N^2 \quad (64)$$

### Couche homogène de grande épaisseur :

Les oscillations présentées sur la *Figure 78* sont le résultat des effets d'interférences entre les ondes réfléchies sur les différentes interfaces présentes (interfaces air/Ni et Ni/Si). La période des oscillations donne l'épaisseur de la couche de nickel ( $\Delta q = 2\pi/d_{Ni}$ ) et leur amplitude est proportionnelle à  $\rho_{Ni}$ .



*Figure 78 : Couche de nickel d'épaisseur  $d_{Ni}$  finie déposée sur un substrat silicium d'épaisseur infinie [177]*

### Rugosité de surface

Dans le cas d'interfaces non parfaites (rugosité de surface en Z), il existe des discontinuités de  $\rho_N$  en fonction de Z modifiant l'expression finale de la réflectivité. Cette rugosité à l'interface définie entre le milieu d'indice  $n_N$  et le milieu d'indice  $n_{N+1}$  est prise en compte en multipliant la réflectivité par un facteur de type Debye-Waller  $DW$  s'écrivant :

$$DW = e^{-4q_{n_N}q_{n_{N+1}}\sigma_{n_N}^2} \quad (65)$$

Chaque couche est alors caractérisée par  $\sigma_{n_N}$  sa rugosité propre. L'augmentation de  $\sigma_{n_N}$  induit une diminution de l'amplitude des oscillations dans le profil de réflectivité.

Une description plus détaillée de la technique est donnée dans la littérature [177–179].

### 3.2.2.2. Méthode

#### Mesure expérimentale :

Les expériences de réflectivité de neutrons ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) avec le réflectomètre Hermès (méthode par temps de vol<sup>31</sup>). Les mesures ont été effectuées à deux angles critiques :  $0.93^\circ$  et  $2^\circ$  correspondant à une variation de  $q$  allant de  $0.008$  à  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Le faisceau incident est envoyé à travers le silicium car le liquide provoquerait une trop grande absorption des neutrons (voir schéma sur la *Figure 74*).

L'allure du profil de réflectivité fournit des informations sur la couche de tensioactifs adsorbée sur la surface d'un wafer de silicium comportant une couche native d'oxyde : on peut alors déterminer les paramètres caractérisant la couche adsorbée comme son épaisseur, sa composition chimique ainsi que sa rugosité perpendiculairement à la surface.

Les densités de longueur de diffusion neutroniques  $\rho_N$  des matériaux analysés sont données dans le *Tableau 18*.

*Tableau 18 : Densités de longueur de diffusion neutroniques des matériaux utilisés dans cette étude*

	Formule	$\rho_N [\times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}]$
<b>Silicium</b>	Si	2.07
<b>Dioxyde de silicium</b>	SiO <sub>2</sub>	3.40
<b>Eau lourde</b>	D <sub>2</sub> O	6.4
<b>Eau</b>	H <sub>2</sub> O	-0.5
<b>Saumure CMSi<sup>32</sup></b>	H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O : 0.595 : 0.405 en %m	2.6
<b>NaAOT protoné</b>	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> NaO <sub>7</sub> S	0.64
<b>NaAOT : queue hydrogénée</b>	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub>	-0.14
<b>NaAOT : tête hydrogénée</b>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>7</sub> S	2.03
<b>NaAOT deutéré</b>	(C <sub>8</sub> D <sub>17</sub> OOC) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	6.59
<b>NaAOT : queue deutérée</b>	C <sub>8</sub> D <sub>15</sub>	6.76
<b>NaAOT tête : deutérée</b>	C <sub>4</sub> D <sub>4</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>7</sub> S	4.97

<sup>31</sup> Un faisceau de neutrons polychromatique est envoyé sur l'échantillon d'analyse. La méthode par temps de vol permet de séparer les  $\lambda_N$  à leurs arrivées sur le détecteur. Cette méthode repose sur la relation de Broglie :  $\lambda_N = (h/Lm_N)t$ . On calcule alors  $\lambda_N$  grâce à la mesure du temps  $t$  nécessaire aux neutrons pour passer du hacheur d'où sont envoyés les neutrons à  $t = 0$  au détecteur placé à une distance  $L$  du hacheur.

<sup>32</sup> La densité de longueur de diffusion neutronique de la saumure CMSi a été déterminée de manière exacte à partir de la courbe de réflectivité obtenue pour l'interface saumure CMSi/silicium.

### Nettoyage des wafers de silicium utilisés :

Le protocole de nettoyage des wafers est similaire à celui utilisé par Lind et *al.* [85,86]. Les wafers sont plongés dans un mélange  $H_2O_2$  à 30% /  $H_2SO_4$  à 96% (0.595 : 0.405 en %v) pendant 45 min puis rincés abondamment à l'eau distillée. L'attaque acide a pour but d'éliminer toute trace d'impuretés présentes sur la surface. Elle a pour conséquence de former une couche d'oxyde de silicium nanométrique d'épaisseur et de rugosité variable. La mesure de l'interface « nue » (sans tensioactifs) est donc nécessaire.

### Analyse des données expérimentales :

Les profils de réflectivité spéculaire de neutrons seront mesurés pour :

- AOT protoné (nommé « AOT (H) ») dans une saumure  $D_2O$
- AOT deutéré<sup>33</sup> (nommé « AOT (D) ») dans une saumure  $H_2O/D_2O$  (0.595 : 0.405 en %m), nommée « CMSi »

La composition de la saumure « CMSi » a été choisie de manière à ce que  $\rho_{CMSi}$  soit proche de  $\rho_{Si}$ . Dans cette configuration, on obtient un solvant qui va pratiquement « masquer » le silicium, l'objectif étant de ne visualiser que les tensioactifs présents dans la couche adsorbée.

Les résultats expérimentaux sont analysés en utilisant la méthode des matrices optiques. Dans cette approche, l'interface est subdivisée en plusieurs couches, et chacune de ces couches est caractérisée par sa densité de longueur de diffusion neutronique  $\rho_N$ , son épaisseur  $d$  et sa rugosité  $\sigma$ . Plusieurs modèles peuvent correspondre à un même profil de réflectivité : le recours à la substitution isotopique en supposant la structure de l'interface inchangée permet la détermination d'un modèle unique. Les résultats expérimentaux de chaque contraste sont simultanément ajustés par un même modèle structural (même nombre de couches, mêmes épaisseurs et rugosités) avec seulement  $\rho_N$  qui varie.

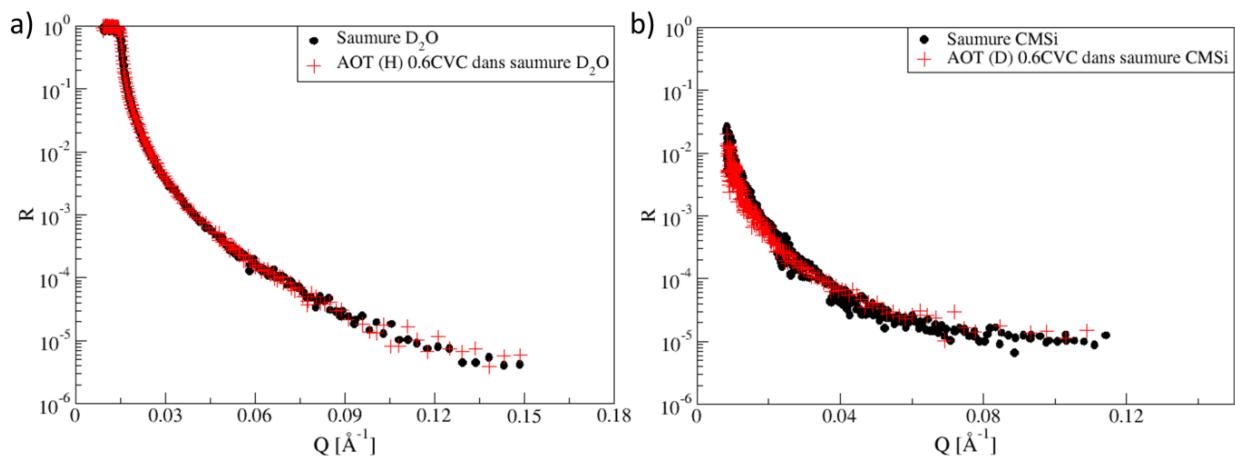
---

<sup>33</sup> Provenance de l'AOT deutéré utilisé : l'AOT deutéré ( $C_{20}D_{34}H_3NaO_7S$  : sodium bis(2-ethylhexyl- $d_{17}$ )sulfosuccinate) de pureté < 96% provient de Sigma Aldrich (numéro de produit 710652).

### 3.2.2.3. Résultats

#### 3.2.2.3.1. Solutions d'AOT : $C < CVC$

L'adsorption de l'AOT en-dessous de la CVC (0.6CVC) sur des wafers de silicium a été étudiée à deux contrastes : AOT (H) dans une saumure  $D_2O$  (*Figure 79a*) et AOT (D) dans une saumure CMSi (*Figure 79b*). Le facteur de normalisation, afin de fixer  $R(q) = 1$  pour  $q < q_C$ , est calculé sur la courbe de réflectivité correspondant à l'interface saumure  $D_2O$  / wafer de silicium. Le même facteur de normalisation est utilisé pour l'ensemble des courbes de réflectivité. Les profils de réflectivité obtenus dans la saumure CMSi ne présentent pas de plateau de réflectivité car on a choisi une saumure qui « masque » le silicium c'est-à-dire que  $\rho_{Si} \approx \rho_{CMSi}$ . Il n'y a donc pas de plateau de réflectivité car on considère que l'interface silicium / saumure est faiblement marquée ( $q_C \propto \sqrt{\rho_N}$ ) et la comparaison des courbes de réflectivité est plus difficile.



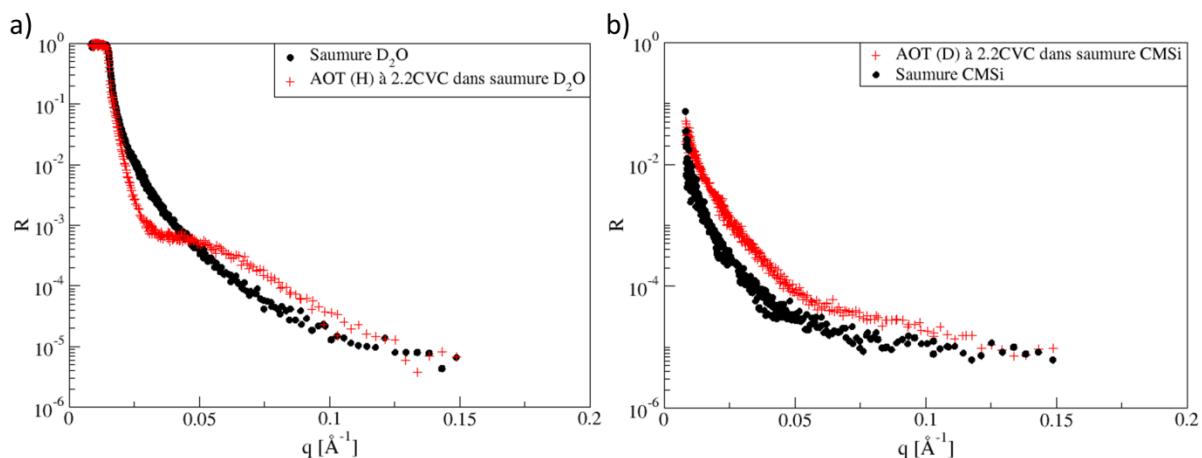
*Figure 79 : Adsorption de l'AOT pour  $C < CVC$  (0.6CVC) sur la silice – comparaison des profils de réflectivité obtenus pour la saumure (noir) et pour l'AOT (rouge) à différents contrastes a) AOT (H) dans saumure  $D_2O$  b) AOT (D) dans saumure CMSi*

Les profils de réflectivité de la saumure et de la solution tensioactive sont identiques : aucune adsorption n'est donc mesurée à 0.6CVC. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus avec la méthode des restes (l'adsorption n'est mesurable qu'à partir de  $C_{eq} \approx 0.7CVC$ ) et la QCM-D (une variation significative de  $\Delta f_n/n$  n'est mesurée qu'à partir de 0.7CVC).

### 3.2.2.3.2. Solutions d'AOT : C > CVC

La *Figure 80* présente les courbes expérimentales (saumure et solution tensioactive) obtenues pour les deux contrastes étudiés. Dans les deux cas, les profils de réflectivité de l'interface silice/saumure et silice/solution tensioactive sont différents, témoignant de l'existence d'une couche adsorbée pour des concentrations en AOT supérieures à la CVC. Ce résultat est en accord avec les données obtenues avec la microbalance et la méthode des restes.

La présence d'une oscillation bien définie *Figure 80a* rend compte de l'existence d'une interface bien marquée et plutôt épaisse (période de l'oscillation :  $\Delta q = 2\pi/d_{couche}$ ). De plus, on remarque que l'extension du plateau de réflectivité est quasiment identique pour la saumure et la solution tensioactive : le vecteur de diffusion critique  $q_C$  de l'interface avec la saumure est donc proche de celui de l'interface avec la solution tensioactive. Ceci rend compte de la présence d'une couche adsorbée très hydratée et peu contrastée :  $\rho_{couche\ adsorbée}$  est proche de  $\rho_{saumure\ D_2O}$ .



*Figure 80 : Adsorption de l'AOT pour C > CVC (2.2CVC) sur la silice – comparaison des profils de réflectivité obtenus pour la saumure (noir) et pour l'AOT (rouge) à différents contrastes a) AOT (H) dans saumure D<sub>2</sub>O b) AOT (D) dans saumure CMSi*

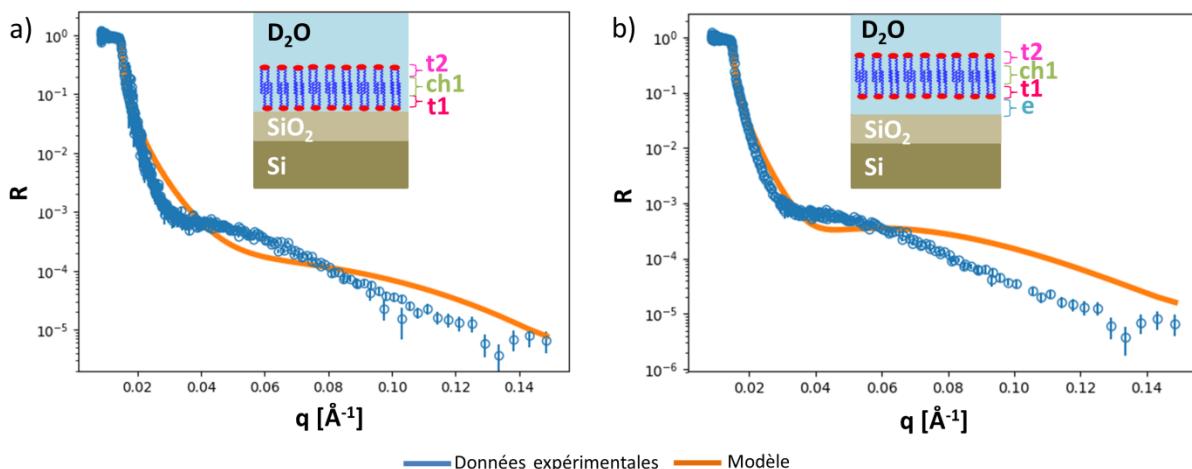
Les profils de réflectivité obtenus avec la saumure permettent de déterminer les caractéristiques ( $\rho_{SiO_2}$ ,  $d_{SiO_2}$  et  $\sigma_{SiO_2}$ ) de la couche de SiO<sub>2</sub> formée à l'interface Si/saumure pour chacun des wafers utilisés.

Il s'agit maintenant d'établir un modèle structural afin d'ajuster les paramètres du modèle choisi sur les données expérimentales. Les résultats obtenus avec la QCM-D suggèrent une couche adsorbée composée majoritairement de vésicules avec :

- soit une fraction de vésicules qui ont rompu pour former des bicouches
- soit une déformation des vésicules à la surface (vésicules aplatis)

### **Cas n°1 : Rupture des vésicules en bicouche**

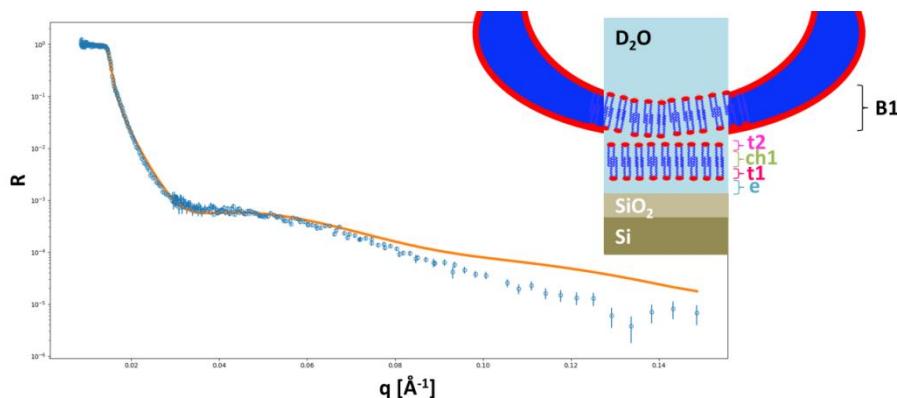
Nous avons d'abord vérifié l'absence de formation de bicouches complètes à la surface, cette structure n'ayant été obtenue qu'au pH acide (~1.5) d'après les données de la QCM-D. Ni une adsorption en bicouche (*Figure 81a*), ni l'ajout d'une fine couche d'eau séparant la bicouche de la surface (*Figure 81b*) ne permettent de rendre compte de la structure de la couche d'AOT formée. Dans les deux cas, la bicouche a été modélisée par une succession de trois couches séparant les parties hydrophiles et hydrophobes de la bicouche (t1 et t2 sont les couches des têtes polaires au contact de la surface et du liquide respectivement ; ch1 est le cœur hydrophobe de la bicouche).



*Figure 81 : Courbes d'ajustements obtenues pour deux modèles structuraux différents a) adsorption directe de la bicouche à la surface b) ajout d'une couche d'eau séparant la bicouche de la surface*

Dans la littérature [86], il a été observé que dans certains cas des vésicules pouvaient être co-adsorbées sur la surface des bicouches. En réflectivité, si quelques vésicules sont co-adsorbées, du fait de la faible différence de contraste entre les vésicules et la saumure, seule la bicouche des vésicules directement liée à l'interface est visualisée. Une couche B1 représentant quelques vésicules co-adsorbées a donc été ajoutée au modèle de la *Figure 81b*.

Ce modèle est présenté sur la *Figure 82*. Ce modèle ne permet pas non plus d'ajuster correctement les données expérimentales.



*Figure 82 : Co-adsorption de quelques vésicules à la surface de la bicouche*

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment avec la QCM-D : l'AOT ne forme pas de bicouche sur la silice pour des concentrations au-dessus de la CVC à pH neutre. Les différents paramètres ( $\rho$ ,  $d$  et  $\sigma$  de chacune des couches) des modèles de structure en bicouches sont présentés dans l'Annexe 19a.

### Cas n°2 : Adsorption de vésicules à la surface

Nous avons donc tenté de valider une des deux hypothèses (citées précédemment) en établissant un modèle de vésicules adsorbées sur la surface. Dans un premier temps, les vésicules ont été modélisées par une seule couche V (*Figure 83a*) puis afin d'améliorer la qualité de la courbe d'ajustement obtenue, la structure de la couche de vésicules a été découpée en trois couches (B1, C et B2 : *Figure 83b*).

La représentation en  $Rq^4$  des données permet de se débarrasser de la contribution du substrat (équation ( 64 ) dans le cas de l'approximation de Born) et de mettre en valeur les caractéristiques de la couche de tensioactifs adsorbée.

Le modèle à 1 couche (*Figure 83a*) ne permet pas d'ajuster correctement les données expérimentales pour des valeurs de  $q$  supérieures à  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . Cependant, on peut déjà déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur totale de la couche adsorbée ( $\sim 11 \text{ nm}$ ) par la présence d'un bon ajustement des données expérimentales aux faibles valeurs de  $q$  (détails des paramètres en Annexe 19b). Il s'agit maintenant d'affiner le modèle à 1 couche car une valeur moyenne de  $\rho_{couche adsorbée}$  n'est pas suffisante.

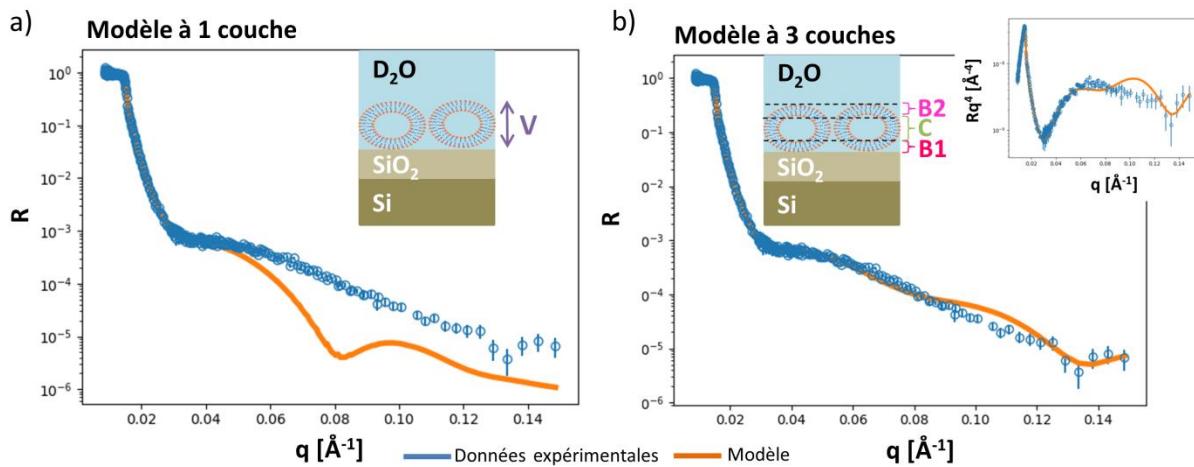


Figure 83 : Couche de vésicules adsorbées à la surface a) modèle à 1 couche b) modèle à 3 couches

La couche de vésicules a été donc divisée en 3 couches (B1 et B2 sont les bicouches des vésicules au contact de la surface et du liquide respectivement ; C la couche formée par les cœurs des vésicules) et la courbe d'ajustement correspondante est présentée sur la Figure 83b. Les différents paramètres ( $\rho$ ,  $d$  et  $\sigma$  de chacune des couches) des modèles sont présentés dans l'Annexe 19b. Le modèle à 3 couches ne fournit pas un bon ajustement des données pour des valeurs de  $q$  supérieure à  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons donc affiné le modèle à 3 couches en séparant les contributions hydrophobes et hydrophiles des bicouches des vésicules au contact de la surface et du liquide. Le détail du modèle à 7 couches est présenté sur la Figure 84.

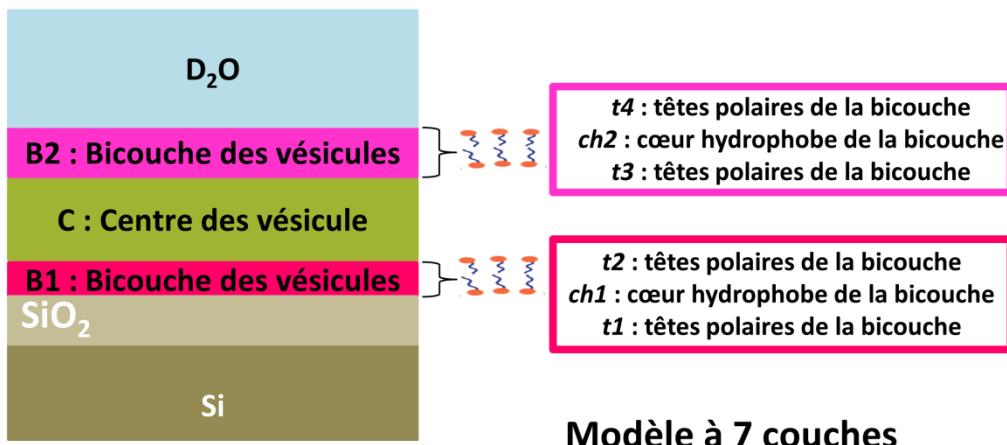


Figure 84 : Modèle à 7 couches correspondant à une couche de vésicules adsorbées sur la silice

Le modèle à 7 couches correspondant donne le meilleur ajustement de la courbe expérimentale (Figure 85).

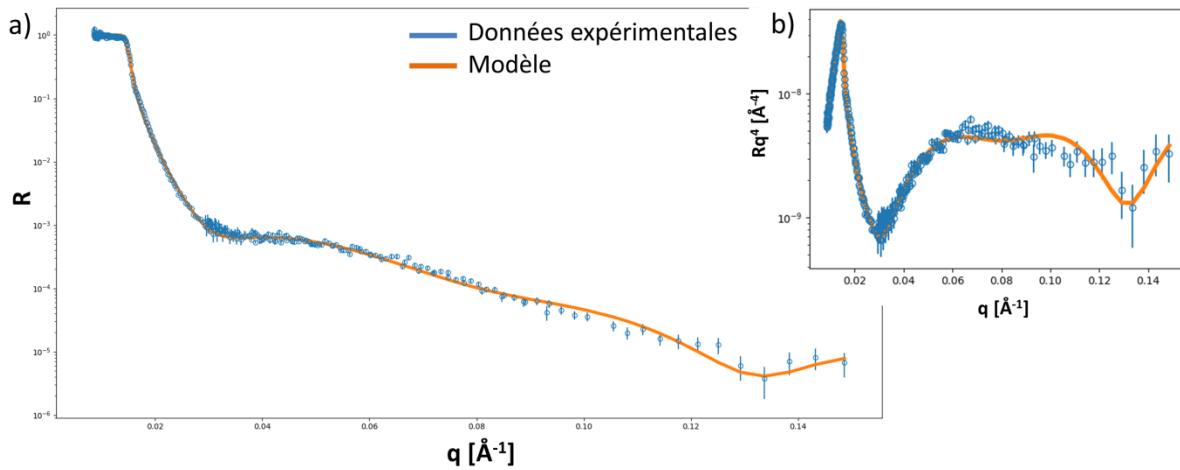


Figure 85 : Modèle donnant le meilleur ajustement des données expérimentales pour le 1<sup>er</sup> contraste (AOT (H) dans une saumure D<sub>2</sub>O)

Les paramètres du modèle sont présentés sur la Figure 86. L'épaisseur totale de la couche est de 9.2 nm. Dans le Chapitre 2, il a été montré que les solutions tensioactives étudiées sont majoritairement composées de vésicules de ~ 14 nm de diamètre. L'épaisseur de cette couche est cohérente : la couche adsorbée est donc composée de vésicules légèrement aplatis.

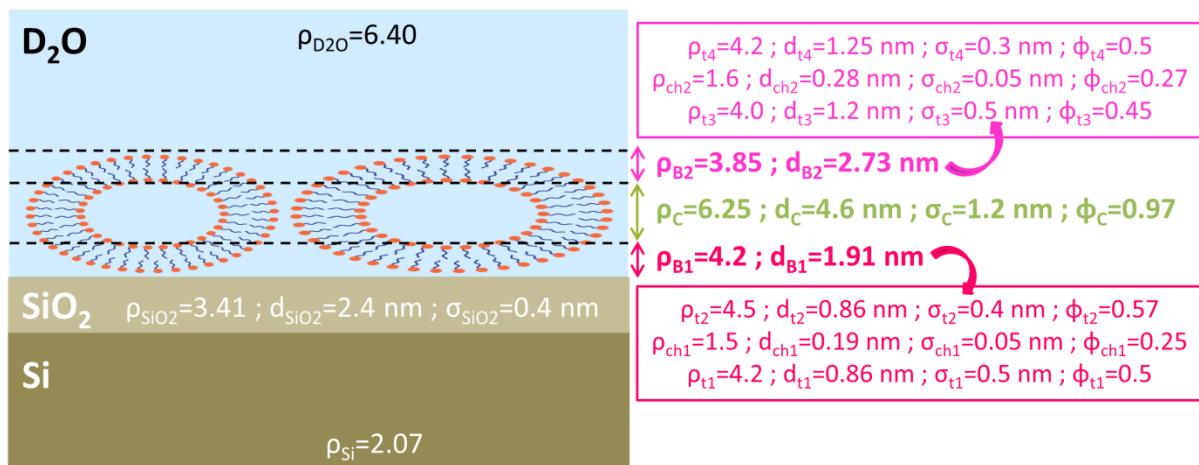


Figure 86 : Paramètres du modèle à 7 couches permettant le meilleur ajustement des données expérimentales obtenues pour le 1<sup>er</sup> contraste et  $\phi$  la fraction volumique d'eau

Les bicouches B1 et B2 caractérisées dans ce modèle contiennent les mêmes fractions volumiques d'eau  $\phi$  et de tensioactifs  $(1 - \phi)$  : il semble alors qu'il n'y ait pas de bicouches locales adsorbées sur la surface (dans ce dernier cas la bicouche B1 aurait été plus concentrée en tensioactifs). De plus, la bicouche B2 au contact du solvant a les mêmes dimensions que celle déterminée au SAXS dans le Chapitre 2 (dont les dimensions des têtes hydrophiles et du

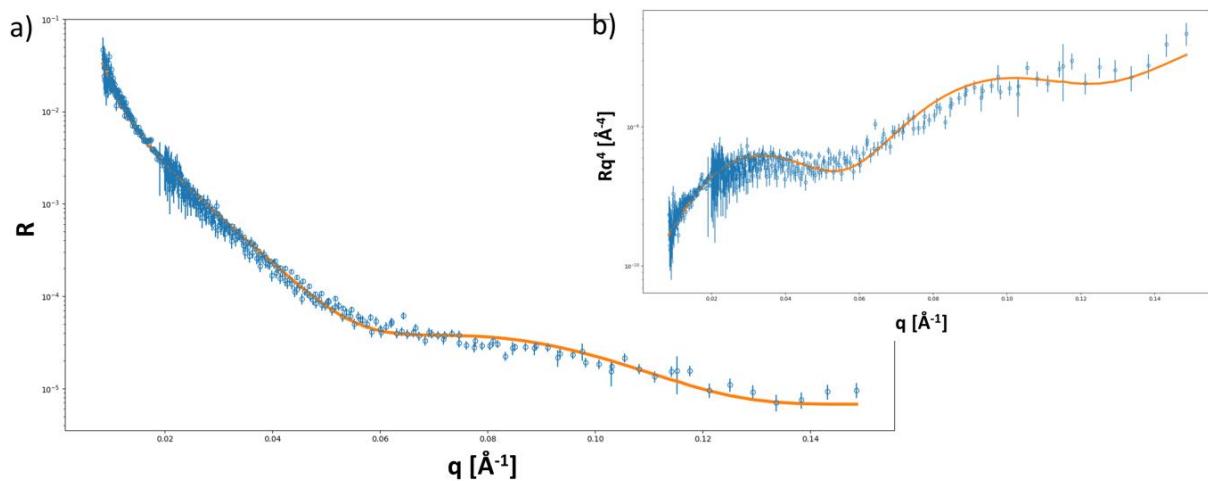
œur hydrophobe sont de 1.2 nm et 0.3 nm respectivement). L'épaisseur de B2 étant identique à celle déterminée au SAXS, elle est donc cohérente. Enfin, on peut remarquer que l'épaisseur de la bicouche B1 à proximité de la surface est inférieure à l'épaisseur de la bicouche déterminée au SAXS (2.7 nm), témoignant de la présence d'une bicouche « écrasée » sur la surface du fait de la déformation et de l'aplatissement des vésicules au contact de la surface.

Par ailleurs, comme énoncé précédemment, la présence d'une oscillation bien définie témoigne d'une interface bien marquée ce qui tend en faveur d'une structure sous forme de vésicules aplatis (rendant les couches B1 et B2 plus denses et homogènes que si les vésicules restaient intacts sur la surface).

#### **Validation du modèle par comparaison avec un autre contraste :**

La validation du modèle à 7 couches est réalisée sur les données mesurées pour le 2<sup>ème</sup> contraste (seules les densités de longueurs de diffusion sont modifiées). Les données expérimentales du 2<sup>ème</sup> contraste ne peuvent pas être parfaitement ajustées avec exactement le même modèle à 7 couches que celui présenté précédemment (Annexe 19c).

Les différents paramètres du modèle à 7 couches présenté précédemment ont donc été affinés, tout en gardant les mêmes ordres de grandeurs, afin de déterminer ceux permettant le meilleur ajustement des données expérimentales du 2<sup>ème</sup> contraste (*Figure 87*).



*Figure 87 : Modèle donnant le meilleur ajustement des données expérimentales pour le 2<sup>ème</sup> contraste (AOT(D) dans saumure CMSi)*

La Figure 88 présente les paramètres optimisés du modèle. Les deux modèles permettant d'ajuster les données expérimentales obtenues aux deux contrastes sont assez proches. Les données obtenues aux deux contrastes permettent donc de caractériser la structure de la couche adsorbée, même s'il n'y a pas unité des solutions.

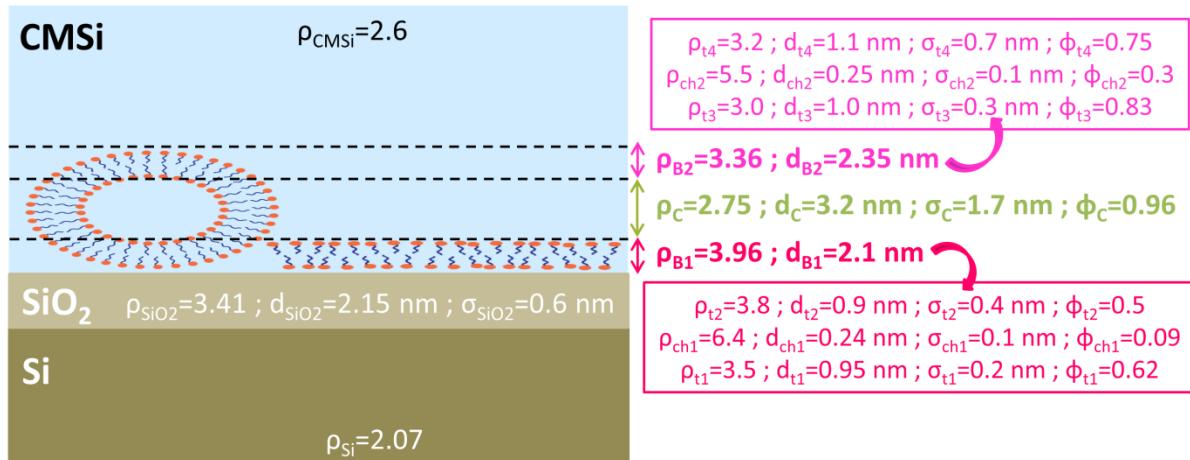


Figure 88 : Paramètres du modèle à 7 couches permettant le meilleur ajustement des données obtenues pour le 2<sup>ème</sup> contraste

Au vu des différents paramètres déterminés (présentés sur la Figure 88), les deux couches B1 et B2 ne sont plus symétriques en termes de composition chimique. La bicouche B1 étant plus concentrée en tensioactifs, on a donc supposé être en présence d'une rupture partielle de vésicules en bicouches sur la surface. L'épaisseur totale de la couche (7.65 nm) est plus faible que celle trouvée avec le premier contraste (9.2 nm) mais les deux sont du même ordre de grandeur. Ces épaisseurs sont cohérentes avec celle calculée avec le modèle viscoélastique de Kelvin Voigt (8.5 nm) dans la partie 3.2.1.4.3.3. L'existence d'une épaisseur plus faible pour le 2<sup>nd</sup> contraste peut s'expliquer par la présence d'une interface moins bien définie (B2 contenant beaucoup plus d'eau,  $\phi \sim 0.8$ ) rendant sa caractérisation plus difficile du fait de la faible différence de contraste avec le solvant.

Reimhult et *al.* [84] ont montré qu'un aplatissement des vésicules sur la surface suite à leur adsorption était possible. Le degré de déformation et contraction des vésicules dépend de la force des interactions attractives avec la surface. Les deux modèles établis permettent de confirmer les hypothèses établies avec la QCM-D. L'AOT forme bien à un pH neutre une couche de vésicules légèrement aplatis sur la surface pour des concentrations supérieures à la CVC.

### 3.2.2.4. Synthèse

Les deux modèles structuraux présentés ci-dessus présentent de fortes similitudes et permettent de valider les hypothèses émises dans ce chapitre. La non détermination d'un unique modèle structural pour les expériences effectuées aux deux contrastes (1<sup>er</sup> contraste : AOT (H) dans saumure D<sub>2</sub>O et 2<sup>ème</sup> contraste AOT (D) dans saumure CMSi) s'explique par des conditions expérimentales non identiques :

- un wafer de silicium différent est utilisé pour chaque contraste
- la préparation des solutions vésiculaires n'est pas identique : pour la solution du 1<sup>er</sup> contraste, l'AOT est directement mélangé à la saumure alors que la solution du 2<sup>ème</sup> contraste est préparée à partir d'une solution micellaire
- les distributions en taille des vésicules obtenues par DLS sont légèrement différentes (Annexe 20) du fait de la substitution isotopique
- les temps d'exposition de la solution tensioactive avec les wafers avant mesure ne sont pas identiques (~4h pour le 1<sup>er</sup> contraste et ~12h pour le 2<sup>ème</sup> contraste)<sup>34</sup>

De plus, la température n'a pas été contrôlée (mesures effectuées à la température du laboratoire) et peut avoir un impact sur la mesure.

Une amélioration de l'unité du modèle pourrait être obtenue avec l'acquisition des données à un troisième angle pour accéder aux grandes valeurs de  $q$ .

Les mesures ont été effectuées seulement sur la solution à pH neutre, pH intermédiaire où la structure finale de la couche adsorbée est plus sensible aux paramètres expérimentaux par rapport aux pH acides ou basiques, où les interactions attractives/répulsives sont mieux définies.

### 3.2.3. Conclusion générale sur l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice à pH neutre

La combinaison des trois techniques de mesures (QCM-D, méthode des restes et réflectivité de neutrons) a permis de confirmer la présence d'une couche adsorbée malgré l'existence de répulsions électrostatiques entre les tensioactifs anioniques et la surface de la

---

<sup>34</sup> Ces variations du temps d'exposition sont dues à un aspect purement pratique : les conditions expérimentales au LLB permettent de monter 4 cellules de mesure en parallèle et de lancer une programmation pour réaliser les mesures sur les 4 cellules à la filée.

silice chargée négativement. La QCM-D et la réflectivité de neutrons ont montré que ce sont les vésicules d'AOT qui s'adsorbent sur la surface à pH neutre. La QCM-D a révélé une longue cinétique d'adsorption ainsi qu'une longue cinétique de restructuration de la couche adsorbée. L'équilibre est atteint au bout de ~2h.

La comparaison des mesures effectuées à différents pH (acide, neutre et basique) avec la microbalance à quartz a permis de confirmer l'adsorption d'une couche sur la silice, composée majoritairement de vésicules (structure souple, peu dense en tensioactifs et hétérogène).

La réflectivité de neutrons a permis de caractériser la structure interne de la couche adsorbée : l'épaisseur de la couche de vésicules aplatis est de l'ordre de 10 nm. Viitala et *al.* [176] ont étudié l'adsorption de phospholipides anioniques sur la silice avec la QCM-D afin de déterminer la structure de la couche adsorbée à pH neutre : une couche de vésicules aplatis est observée également. Cependant, la réflectivité de neutrons ne permet pas de confirmer s'il existe ou non une rupture partielle des vésicules en bicouche sur la surface mais les données obtenues sont cohérentes avec celles de la QCM-D.

La couche adsorbée est donc principalement composée de vésicules aplatis (épaisseur de la couche adsorbée < 14 nm, le diamètre moyen des vésicules en solution).



## Conclusion générale et perspectives

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans le cadre de l'GOR chimique afin de récupérer l'huile piégée dans le réservoir. Cette technique de récupération tertiaire du pétrole a recours aux tensioactifs anioniques du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, particulièrement dans les réservoirs gréseux. En effet, ils présentent la plus faible adsorption sur la surface des minéraux, globalement chargée négativement, par rapport aux autres classes de tensioactifs. La perte de tensioactifs, notamment à cause de leur adsorption sur les roches réservoirs, affecte l'efficacité économique du procédé. La compréhension des mécanismes d'adsorption des tensioactifs sur les roches réservoir est donc indispensable afin de permettre par la suite l'optimisation des formulations EOR réelles injectées dans les puits pétroliers.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus précisément à l'adsorption d'un tensioactif anionique modèle possédant une tête sulfonate (AOT), en présence de sel afin de se placer dans les conditions réservoirs, sur la silice, minéral choisi pour représenter certaines roches réservoirs. Le phénomène d'adsorption est fortement influencé par les conditions expérimentales (plus particulièrement, la température, le pH et la salinité). Les expériences ayant essentiellement été réalisées à température ambiante, sont-elles transposables aux conditions de réservoirs ?

Une caractérisation multi-échelles de la solution tensioactive d'étude par la combinaison de différentes techniques expérimentales a été le premier objectif de cette thèse. Cette étape est primordiale car la structure des agrégats de tensioactifs dans le volume a une forte influence sur les mécanismes d'adsorption. En EOR, cette étape de caractérisation est également importante car la non maîtrise des propriétés de la formulation injectée dans le réservoir peut mener par la suite à des problèmes d'injectivité. Le domaine de concentrations ultra-faibles en tensioactifs de la phase  $L_1$  du diagramme de phase de l'AOT a été essentiellement caractérisé dans la littérature par des techniques de microscopie. La caractérisation de vésicules étant limitée par ces techniques (les vésicules de petites tailles ( $< 100$  nm) ne sont pas visibles), la combinaison de différentes techniques d'interaction rayonnement/matière (MALS, SAXS et DLS) a été nécessaire afin de fournir une caractérisation à différentes échelles de toutes les vésicules présentes en solution. Nous avons alors démontré dans le deuxième chapitre que l'AOT formait des vésicules unilamellaires

dans une saumure de 15 g/L de NaCl. Ce système est majoritairement composé de petites vésicules de 14 nm de diamètre et d'une bicouche de 2.7 nm fortement hydratée.

La compréhension du phénomène d'adsorption sur la silice de l'AOT en milieu salé a été le deuxième objectif de cette thèse. La combinaison de trois méthodes expérimentales (méthode des restes, QCM-D et réflectivité de neutrons) a permis de mettre en évidence l'existence d'une couche adsorbée composée de vésicules aplatis malgré des conditions d'adsorption non favorables. Les vésicules d'AOT sont formées à partir d'une solution aqueuse ayant une force ionique élevée (NaCl : 0.25 M) : ce sont les interactions attractives de van der Waals qui prédominent à forte salinité (d'après la théorie DLVO présentée dans le Chapitre 1).

En effet, Wang et *al.* [180] ont mis en évidence une quantité non négligeable de cations ( $\text{Na}^+$ ) adsorbés sur la surface de la silice pour une concentration en sel supérieure à 1 mM affectant la charge totale de surface de la silice. La valeur absolue du potentiel zéta diminue avec la concentration en NaCl (à pH donné) [180]. De plus, Li et *al.* [135] ont montré que la densité de charges de surface diminuait avec la salinité : la densité de charges négatives sur la silice est donc très faible à forte ionique élevée. La forte concentration en sel favoriserait donc l'adsorption de l'AOT du fait de l'écrantage des charges portées par les têtes polaires du tensioactifs ainsi que celles portées par la surface de la silice.

Ainsi, pour des vésicules portant une charge négative, l'étalement en bicouches sur la silice va être favorisée à haute force ionique et faible pH [74]. Si l'attraction n'est pas possible, il s'agira de minimiser les répulsions électrostatiques vésicule / surface en modifiant la force ionique. On favorisera alors les forces de van der Waals qui vont dominer les interactions de surface. De plus, Rapuano et *al.* [181] ont étudié l'adsorption de SUV anioniques (phospholipides) sur la silice à pH neutre. Ils ont démontré l'existence d'une couche adsorbée de vésicules non rompues, malgré des interactions électrostatiques défavorables, qui reste tout de même moins dense que dans le cas de l'adsorption de vésicules cationiques ou neutres sur cette même silice. Ils ont déterminé que l'adsorption de vésicules était principalement due aux nombreux ponts hydrogènes formés entre les silanols superficiels et les groupements phosphates composant la bicouche des vésicules. Bessaies-Bey et *al.* [182] ont également démontré l'adsorption de polyacrylamide hydrolysé HPAM (chargé négativement) à haute force ionique sur la silice à pH neutre par la formation de multiples liaisons hydrogènes entre le polymère et les groupes de surface de la silice. La combinaison

des différentes forces (notamment van der Waals et liaisons hydrogènes) permettrait d'expliquer la stabilisation des vésicules d'AOT au-dessus de la surface de silice [74].

Par ailleurs, la structure des agrégats dans le volume ainsi que la géométrie du tensioactif ont une influence non négligeable sur le phénomène d'adsorption. Viitala et *al.* [176] ont montré que des liposomes chargés négativement comportant une importante partie hydrophobe et/ou une tête polaire peu volumineuse nécessitent une plus faible énergie d'adhésion à la surface solide et permettent un empilement plus compact des molécules sur la surface de silice. La géométrie de l'AOT respectant ces conditions permettrait d'expliquer en partie l'adsorption des vésicules observée sur la silice. De plus, la présence de vésicules en solution semble être le moteur principal de l'adsorption. En effet, le SDBS (dodécylbenzènesulfonate de sodium, tensioactif anionique) ne s'adsorbe pas sur la silice dans les mêmes conditions expérimentales. On a supposé que le SDBS formait des micelles en solution dans une saumure à 15 g/L de NaCl ( $p < 0.3$  car  $a_0$  grand). L'ensemble des résultats de la caractérisation de la solution de SDBS et des mesures d'adsorption (QCM-D et méthode des restes) sont présentés en Annexe 21. Ces mesures ont montré que le SDBS sous forme micellaire ne s'adsorbait pas sur la silice. La Figure 89 présente une expérience d'adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice : une faible adsorption est mesurée en-dessous de la CMC mais toute la couche adsorbée est ensuite désorbée par l'ajout d'une solution à une concentration supérieure à la CMC. La courbure des agrégats formés dans le volume semble donc (les micelles étant bien plus courbées que les vésicules) avoir une influence sur le phénomène d'adsorption.

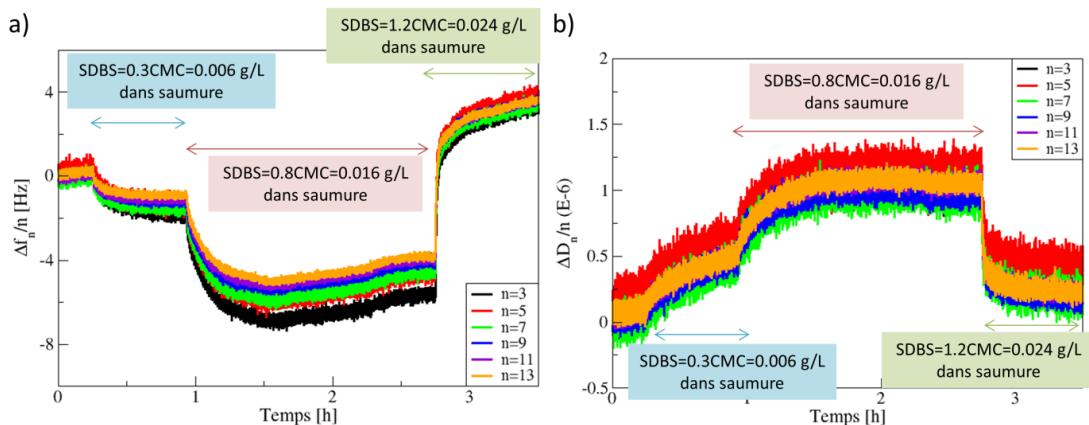


Figure 89 : Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice à 20°C en augmentant progressivement la concentration en tensioactifs étudié avec la QCM-D a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

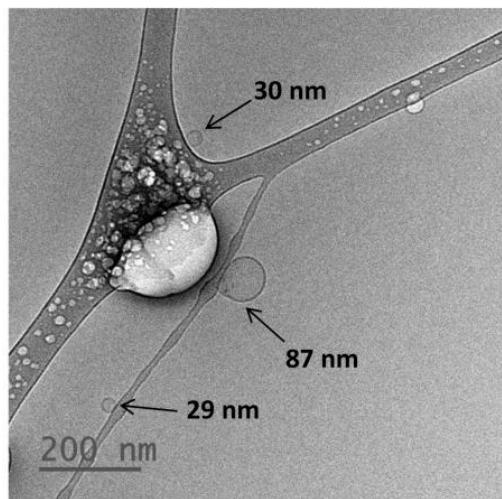
L'étude bibliographique présentée dans le Chapitre 1 (partie 1.2.3.3.) a montré que l'adsorption de vésicules sur une surface solide n'était pas nécessairement suivie de leur rupture et de la formation de bicouches. Dans ce cas, les vésicules sont adsorbées de manière plus ou moins intacte. Le mécanisme de rupture des vésicules sur une surface solide est donc fortement dépendant des conditions expérimentales. La forme et le point de rupture des vésicules adsorbées est un compromis entre l'énergie de courbure des vésicules et l'énergie d'adhésion des vésicules sur la surface. La nature ainsi que la force des interactions vésicules/substrat et vésicules/vésicules dépendent de nombreux paramètres provenant du type du support utilisé (charge de surface, composition chimique, rugosité) et des propriétés physico-chimiques des vésicules (composition, charge, taille, module d'élasticité et courbure) ainsi que des conditions expérimentales (composition du liquide, pH, force ionique et température) [80]. L'existence d'interactions non favorables à la fusion des vésicules sur la surface empêche la formation d'une bicouche plane d'AOT sur la silice à pH neutre.

Des mesures au microscope à force atomique (AFM) ont également été réalisées durant ces travaux de thèse et sont exposées en Annexe 22. Ces résultats n'ont pas été présentés à cause de l'impossibilité d'obtenir des mesures répétables : les différents tests effectués n'ont pas donné de résultats similaires et l'adsorption n'est visualisée que dans certains cas. Ces mesures difficiles sont très sensibles aux conditions expérimentales, notamment à la qualité des wafers de silicium utilisés mais aussi à la qualité de la pointe de l'AFM. Par ailleurs, le fait d'approcher une pointe de la surface peut perturber de manière significative la structure de la couche adsorbée.

Les objectifs de cette thèse ont donc été remplis avec l'étude d'un système modèle, mais ce système reste éloigné des systèmes industriels. Il serait alors intéressant de transposer ces travaux à des formulations EOR réelles. L'ensemble des connaissances acquises peuvent être appliquées à des formulations plus complexes pour se rapprocher des conditions industrielles voire des formulations réelles injectées.

Les formulations réelles ont recours à des mélanges de tensioactifs anioniques. Nous avons donc initié une étude sur l'adsorption sur la silice d'un mélange de tensioactifs anioniques dans la saumure à 15 g/L de NaCl. Des premiers résultats ont été obtenus avec un mélange AOT/SDBS avec une fraction molaire en AOT fixée à  $\alpha_{AOT} = 0.8$ . Tous les résultats de caractérisation du volume (cryo-MET et DLS) et de l'adsorption sur la silice (QCM-D et réflectivité de neutrons) sont présentés en Annexe 23. Les mesures réalisées mettent en

évidence une présence majoritaire de vésicules en solution dans la saumure. La CVC du mélange mesurée (nommée  $\text{CVC}_m$ ) est inférieure à la  $\text{CVC}_{\text{AOT}}$  et  $\text{CMC}_{\text{SDBS}}$  (tensioactifs seuls dans la saumure), le phénomène d'agrégation des tensioactifs survient alors pour une concentration plus faible en tensioactifs. Les tensioactifs s'agrègent alors à une concentration plus faible que s'ils étaient seuls dans la saumure. Sur la *Figure 90* (analyse cryo-MET), on observe des vésicules sphériques unilamellaires de tailles inférieures à la centaine de nanomètre.



*Figure 90 : Image cryo-MET du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.019 g/L) à 1.1CVC<sub>m</sub> dans la saumure*

Deux résultats obtenus sur l'adsorption de ce mélange sur la silice avec la QCM-D et la réflectivité de neutrons sont présentés ci-dessous. Les résultats de réflectivité de neutrons ne montrent pas d'adsorption en-dessous de la  $\text{CVC}_m$  mais une couche adsorbée est mesurée au-dessus (*Figure 91*). Le profil de réflectivité obtenu au-dessus de la  $\text{CVC}_m$  montre l'existence d'une couche adsorbée très hydratée et peu contrastée (extension du plateau de réflectivité quasiment identique pour la saumure et le mélange : *Figure 91a*) d'épaisseur plus faible que celle de l'AOT seul (début de l'oscillation à faible  $q$  non identique). Cependant, l'oscillation pour le mélange étant beaucoup moins marquée, sa composition est donc moins riche en tensioactifs que celle de l'AOT. La réflectivité montre donc l'adsorption d'une couche très hydratée, plus fine et moins dense en tensioactifs que celle de l'AOT seul.

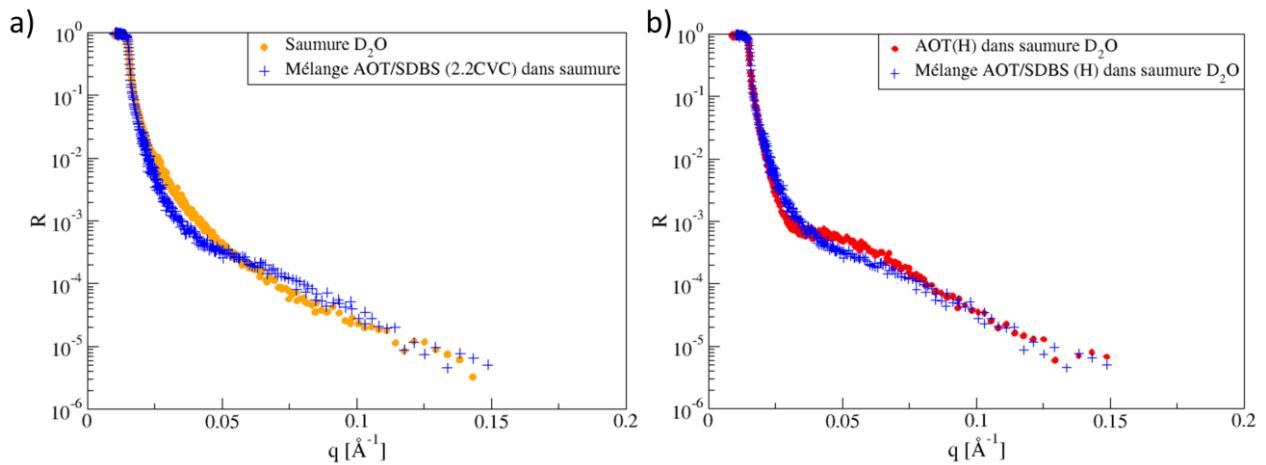


Figure 91 : a) Profils de réflectivité obtenus lors de l'adsorption du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.02 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C b) Comparaison des profils de réflectivité obtenus pour l'AOT et le mélange dans la saumure

Les résultats obtenus avec la QCM-D (un exemple est présenté sur la Figure 92) montrent des variations de  $\Delta f_n(t)/n$  et de  $\Delta D_n(t)/n$  importantes qui dépendent du rang de l'harmonique. Ces courbes sont typiques de l'adsorption de vésicules sur la surface sans restructuration à l'interface (semblable à la Figure 60 du Chapitre 3). La couche adsorbée flexible semble alors être composée de vésicules non aplatis présentant un faible degré d'attachement à la surface. Une analyse plus poussée des résultats obtenus est nécessaire pour comprendre et caractériser la structure de la couche formée.

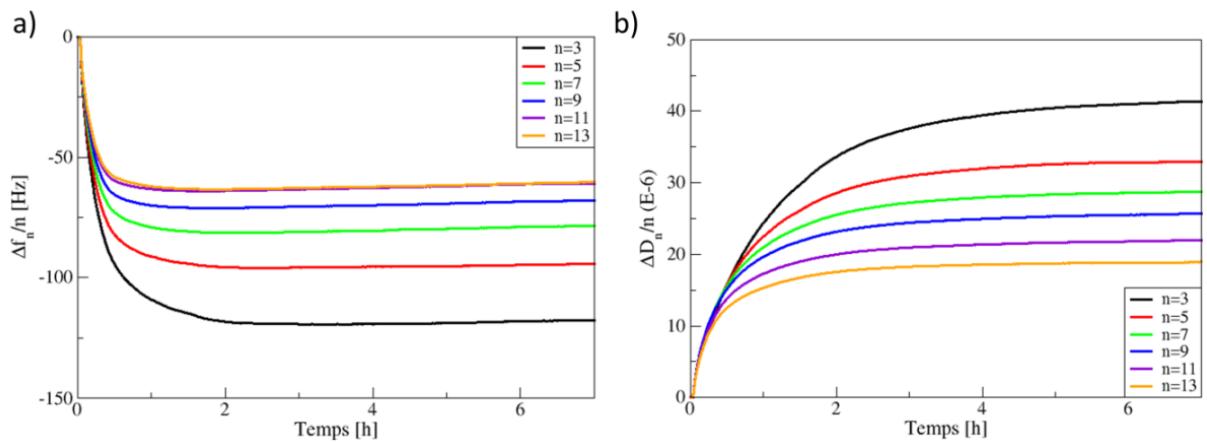


Figure 92 : Adsorption du mélange AOT (0.09 g/L) / SDBS (0.018 g/L) à 2CVC<sub>m</sub> sur la silice à 20°C a) variations des  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations des  $\Delta D_n(t)/n$

En conclusion, la QCM-D est une technique de choix de caractérisation de l'adsorption. C'est donc un outil pertinent pour l'analyse de l'adsorption de formulations

complexes industrielles, notamment dans le cadre de l'GOR. Il est important de souligner que contrairement à la plupart des techniques de mesure de l'adsorption, un large choix de substrats est disponible pour la QCM-D. Couplée à d'autres méthodes d'analyse comme la réflectivité de neutrons, elle fournit une caractérisation complète de la structure de la couche adsorbée.



## References

- [1] Marcel Dekker, *Interfacial phenomena in petroleum recovery*, New York, 1991.
- [2] American Petroleum Institute. Division of Production., *Secondary recovery of oil in the United States*, New York, 1950.
- [3] L. W. Lake, R. L. Schmidt, and P. B. Venuto, *A Niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s*, Oilf. Rev. January (1992).
- [4] R. L. Reed and R. N. Healy, *A Review*, in *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Shah D.O. (ed.), Academic Press, New York (1977) 383–437.
- [5] Arthur W. Adamson, *Physical Chemistry of surfaces*: Fifth Edition, 1990.
- [6] L.W. Lake, *Enhanced oil recovery*, 1989.
- [7] R. Oughanem, S. Youssef, D. Bauer, Y. Peysson, E. Maire and O. Vizika, *A Multi-Scale Investigation of Pore Structure Impact on the Mobilization of Trapped Oil by Surfactant Injection*, *Transp Porous Med* 109 (2015) 673–692.
- [8] A. Bera, T. Kumar, K. Ojha and A. Mandal, *Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies*, *Applied Surface Science* 284 (2013) 87–99.
- [9] M. Baviere, D. Defives, J. Labrid and L. Minssieux, *Voies de recherche en matière de récupération assistée du pétrole par tensio-actifs*, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 42 (3) (1987) 327–346.
- [10] James Sheng, *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*, 2011.
- [11] James J. Sheng, *Status of surfactant EOR technology*, *Petroleum* 1 (2015) 97–105.
- [12] C. Larpent, *Tensioactifs, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR* (1995).
- [13] Milton J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley Interscience: New York, 2004.
- [14] S. Ross & E. S. Chen, *Industrial and engineering chemistry* (July 1965) 40–52.
- [15] Sabine MANET, *Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques*. Thèse de doctorat de chimie-physique, Université de Bordeaux, 2007.
- [16] J. Israelachvili (Ed.), *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier, 1991.
- [17] Tanford C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*, New York, 1973.
- [18] Z. Chu, C.A. Dreiss, Y. Feng, *Smart wormlike micelles*, *Chemical Society reviews* 42 (17) (2013) 7174–7203.
- [19] I. Grillo, J. Penfold, *Self-assembly of mixed anionic and nonionic surfactants in aqueous solution*, *Langmuir* 27 (12) (2011) 7453–7463.
- [20] I. Grillo, E.I. Kats, A.R. Muratov, *Formation and Growth of Anionic Vesicles Followed by Small-Angle Neutron Scattering*, *Langmuir* 19 (11) (2003) 4573–4581.
- [21] Y. Moroi, *Micelles.: Theoretical and Applied Aspects*, Springer US, 1992.
- [22] C. Tanford, *Micelle shape and size* 76 (1972).
- [23] R.C. Oliver, J. Lipfert, D.A. Fox, R.H. Lo, S. Doniach, L. Columbus, *Dependence of micelle size and shape on detergent alkyl chain length and head group*, *PLoS ONE* 8 5 (2013) e62488.
- [24] M Gradzielski, *Vesicles and vesicle gels - structure and dynamics of formation: Topical Review*, *Journal of Physics Condensed Matter* 15 (2003) R655-R697.
- [25] S. Segota, D. Tezak, *Spontaneous formation of vesicles*, *Advances in colloid and interface science* 121 (2006) 51–75.
- [26] T.M. Weiss, T. Narayanan, C. Wolf, M. Gradzielski, P. Panine, S. Finet, W.I. Helsby, *Dynamics of the self-assembly of unilamellar vesicles*, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 94 (2005) 38303.

- [27] L. Porcar, W.A. Hamilton, P.D. Butler, G.G. Warr, Scaling of Structural and Rheological Response of L 3 Sponge Phases in the “Sweetened” Cetylpyridinium / Hexanol / Dextrose / Brine System, *Langmuir* 19 (2003) 10779–10794.
- [28] P.S. R. Zhang, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, *Advances in colloid and interface science* 123–126 (2006) 213–229.
- [29] Z. Huang, Z. Yan, T. Gu, Mixed adsorption of cationic and anionic surfactants from aqueous solution on silica gel, *Colloids and Surfaces* 36 (3) (1989) 353–358.
- [30] G. Garcia-Olvera, T. M. Reilly, T. E. Lehmann and V. Alvarado, Physicochemical Constraints on Surfactant Blends under Harsh Conditions and Evaluation of a Proposed Solution, *Energy Fuels* (2016).
- [31] M. A. Muherei & R. Junin, Equilibrium Adsorption Isotherms of Anionic, Nonionic Surfactants and Their Mixtures to Shale and Sandstone, *Modern Applied Science* 3 (2) (2009).
- [32] F. Hook, B. Kasemo, T. Nylander, C. Fant, K. Sott, Elwing H., Variations in Coupled Water, Viscoelastic Properties, and Film Thickness of a Mefp-1 Protein Film during Adsorption and Cross-Linking: A Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring, Ellipsometry, and Surface Plasmon Resonance Study, *Anal. Chem.* 73 (24) (2001) 5796–5804.
- [33] M. Rodahl, F. Hook, A. Krozer, P. Brzezinski and B. Kasemo, Quartz crystal microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments, *Rev. Sci. Instrum.* 7 (1995) 3924–3928.
- [34] R. Bordes, J. Tropsch and K. Holmberg, Adsorption of dianionic surfactants based on amino acids at different surfaces studied by QCM-D and SPR, *Langmuir* 26(13) (2010) 10935–10942.
- [35] C. H. Giles, D. Smith and A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755–765.
- [36] C. H. Giles, A. P. D'Silva and I. A. Easton, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 766–778.
- [37] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, *Journal of hazardous materials* 147 (2007) 401–411.
- [38] O. Redlich, D. L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024–1026.
- [39] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface. II, *The Journal of chemical physics* 18, number 8 (1950) 1024–1026.
- [40] J-F Liu, G. Min and W. A. Ducker, AFM Study of Adsorption of Cationic Surfactants and Cationic Polyelectrolytes at the Silica–Water Interface, *Langmuir* 17 (16) (2001) 4895–4903.
- [41] W.A. Ducker, E.J. Wanless, Adsorption of Hexadecyltrimethylammonium Bromide to Mica: Nanometer-Scale Study of Binding-Site Competition Effects, *Langmuir* 15 (1) (1999) 160–168.
- [42] I. Reviakine, A. Brisson, Formation of Supported Phospholipid Bilayers from Unilamellar Vesicles Investigated by Atomic Force Microscopy, *Langmuir* 16 (4) (2000) 1806–1815.
- [43] B.G. Sharma, S. Basu, M.M. Sharma, Characterization of Adsorbed Ionic Surfactants on a Mica Substrate, *Langmuir* 12 (26) (1996) 6506–6512.

- [44] S.B. Velegol, B.D. Fleming, S. Biggs, E.J. Wanless, R.D. Tilton, Counterion Effects on Hexadecyltrimethylammonium Surfactant Adsorption and Self-Assembly on Silica, *Langmuir* 16 (6) (2000) 2548–2556.
- [45] M.S. Hellsing, A.R. Rennie, A.V. Hughes, Effect of concentration and addition of ions on the adsorption of aerosol-OT to sapphire, *Langmuir* 26 (18) (2010) 14567–14573.
- [46] I.N. Stocker, K.L. Miller, R.J.L. Welbourn, S.M. Clarke, I.R. Collins, C. Kinane, P. Gutfreund, Adsorption of Aerosol-OT at the calcite/water interface--comparison of the sodium and calcium salts, *Journal of Colloid and Interface Science* 418 (2014) 140–146.
- [47] X. Wang, S. Y. Lee, K. Miller, R. Welbourn, I. Stocker, S. Clarke, M. Casford, P. Gutfreund and M. W. A. Skoda, Cation bridging studied by specular neutron reflection, *Langmuir* 29 (18) (2013) 5520–5527.
- [48] E.M. Lee, R.K. Thomas, P.G. Cummins, E.J. Staples, J. Penfold and A.R. Rennie, Determination of the structure of a surfactant layer adsorbed at the silica/water interface by neutron reflection, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* 162 (3) (1989).
- [49] Z.X. Li, J.R. Lu, R.K. Thomas, Neutron reflectivity studies of the adsorption of Aerosol-OT at the air/water interfaces: The surface excess., *Langmuir* 13 (1997) 3681–3685.
- [50] Z. X. Li, J. R. Lu, R. K. Thomas and J. Penfold, Neutron Reflectivity Studies of the Adsorption of Aerosol-OT at the Air-Water Interface: The Structure of the Sodium Salt, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1615–1620.
- [51] Johannes Schmitt, Torsten Gruenewald, Gero Decher, Peter S. Pershan, Kristian Kjaer, and Mathias Loesche, Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and x-ray reflectivity study, *Macromolecules* 26 (1993) 7058–7063.
- [52] N.B. Sheller, S. Petrush, M.D. Foster, V.V. Tsukruk, Atomic Force Microscopy and X-ray Reflectivity Studies of Albumin Adsorbed onto Self-Assembled Monolayers of Hexadecyltrichlorosilane, *Langmuir* 14 (16) (1998) 4535–4544.
- [53] P. Somasundaran and J. T. Kunjappu, In-situ investigation of adsorbed surfactants and polymers on solids in solution, *Colloids and Surfaces* 37 (1989) 245–268.
- [54] D. Ngo and S. Baldelli, Adsorption of Dimethyldodecylamine Oxide and Its Mixtures with Triton X-100 at the Hydrophilic Silica/Water Interface Studied Using Total Internal Reflection Raman Spectroscopy, *The journal of physical chemistry. B* 120 (48) (2016) 12346–12357.
- [55] D. A. Woods, J. Petkov and C. D. Bain, Surfactant adsorption kinetics by total internal reflection Raman spectroscopy. 1. Pure surfactants on silica, *The journal of physical chemistry. B* 115 (22) (2011) 7341–7352.
- [56] G. Rytwo, R. Zakai and B. Wicklein, The Use of ATR-FTIR Spectroscopy for Quantification of Adsorbed Compounds, *Journal of Spectroscopy* 2015 (1) (2015) 1–8.
- [57] J. Kou, D. Tao and G. Xu, A study of adsorption of dodecylamine on quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 368 (1-3) (2010) 75–83.
- [58] Yueying Gao, Jizhou Du and Tiren Gu, Hemimicelle Formation of Cationic Surfactants at the Silica Gel-Water Interface, *J. Chem. SOC., Faraday Trans I* 83 (8) (1987) 2671–2679.
- [59] A. Andrzejewska, M. Drach and J. Narkiewicz-Michałek, Theoretical description of surfactant aggregation at the solid/liquid interface – comparative study, *Annales universitatis Mariae Curie-Skłodowska (Maria Curie-Skłodowska University - UMCS) Lublin - Polonia VOL. LXI, 9 - SECTIO AA* (2006).
- [60] Y.L. Chen, S. Chen, C. Frank, J. Israelachvili, Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactant layers, *Journal of Colloid and Interface Science* 153 (1) (1992) 244–265.

- [61] K. Esumi and M. Ueno, Structure-performance relationships in surfactants, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2003.
- [62] Srinivas Manne, Hermann E. Gaub, Molecular Organization of Surfactants at Solid-Liquid Interfaces, *Science* 270 (1995).
- [63] R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless and S. Biggs, Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface, *Advances in colloid and interface science* 103 (3) (2003) 219–304.
- [64] T. Gu, Z. Huang, Thermodynamics of hemimicellization of cetyltrimethylammonium bromide at the silica gel/water interface, *Colloids and Surfaces* 40 (1989) 71–76.
- [65] P. Somasundaran and L. Zhang, Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 52 (1-4) (2006) 198–212.
- [66] P. Somasundaran, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau, The Aggregation of Colloidal Alumina Dispersions by Adsorbed Surfactant Ions, *Journal of Colloid and Interface Science* 22 (1966) 599–605.
- [67] A. Fan, P. Somasundaran, N.J. Turro, Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina, *Langmuir* 13 (3) (1997) 506–510.
- [68] R. Denoyel and J. Rouquerol, Thermodynamic (including Microcalorimetry) Study of the Adsorption of Nonionic and Anionic Surfactants onto Silica, Kaolin, and Alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 143 (No. 2) (1991).
- [69] J. M. CASES and B. MUTAFTSCHIEV, Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide-liquide, *SURFACE SCIENCE* 9 (1968) 57–72.
- [70] P. Somasundaran and L. Huang, Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces, *Advances in colloid and interface science* 88 (1-2) (2000) 179–208.
- [71] Marcel R. Bohmer and Luuk K. Koopal, Adsorption of ionic surfactants on variable-charge surfaces.: 1. Charge effects and structure of the adsorbed layer, *Langmuir* 8 (1992) 2649–2659.
- [72] E.T. Castellana, P.S. Cremer, Solid supported lipid bilayers: From biophysical studies to sensor design, *Surface Science Reports* 61 (10) (2006) 429–444.
- [73] H. Schönherr, J.M. Johnson, P. Lenz, C.W. Frank, S.G. Boxer, Vesicle adsorption and lipid bilayer formation on glass studied by atomic force microscopy, *Langmuir* 20 (26) (2004) 11600–11606.
- [74] P.S. Cremer, S.G. Boxer, Formation and Spreading of Lipid Bilayers on Planar Glass Supports, *J. Phys. Chem. B* 103 (13) (1999) 2554–2559.
- [75] G.J. Hardy, R. Nayak, S. Zauscher, Model cell membranes: Techniques to form complex biomimetic supported lipid bilayers via vesicle fusion, *Current opinion in colloid & interface science* 18 (5) (2013) 448–458.
- [76] R.P. Richter, R. Bérat, A.R. Brisson, Formation of solid-supported lipid bilayers: an integrated view, *Langmuir* 22 (8) (2006) 3497–3505.
- [77] T.H. Anderson, Y. Min, K.L. Weirich, H. Zeng, D. Fygenson, J.N. Israelachvili, Formation of supported bilayers on silica substrates, *Langmuir* 25 (12) (2009) 6997–7005.
- [78] E. Reimhult, F. Höök, B. Kasemo, Intact Vesicle Adsorption and Supported Biomembrane Formation from Vesicles in Solution: Influence of Surface Chemistry, Vesicle Size, Temperature, and Osmotic Pressure, *Langmuir* 19 (5) (2003) 1681–1691.
- [79] T. Gutberlet, R. Steitz, G. Fragneto, B. Klösgen, Phospholipid bilayer formation at a bare Si surface: A time-resolved neutron reflectivity study, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (26) (2004) S2469-S2476.

- [80] C. Hamai, T. Yang, S. Kataoka, P.S. Cremer, S.M. Musser, Effect of average phospholipid curvature on supported bilayer formation on glass by vesicle fusion, *Biophysical journal* 90 (4) (2006) 1241–1248.
- [81] J.M. Johnson, T. Ha, S. Chu, S.G. Boxer, Early Steps of Supported Bilayer Formation Probed by Single Vesicle Fluorescence Assays, *Biophysical journal* 83 (6) (2002) 3371–3379.
- [82] C.A. Keller, B. Kasemo, Surface Specific Kinetics of Lipid Vesicle Adsorption Measured with a Quartz Crystal Microbalance, *Biophysical journal* 75 (3) (1998) 1397–1402.
- [83] N.-J. Cho, C.W. Frank, B. Kasemo, F. Höök, Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring of supported lipid bilayers on various substrates, *Nature protocols* 5 (6) (2010) 1096–1106.
- [84] Erik Reimhult, Fredrik Höök, and Bengt Kasemo, Vesicle adsorption on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Dependence on vesicle size, *The Journal of chemical physics* 117 (2002).
- [85] T.K. Lind, M. Cárdenas, H.P. Wacklin, Formation of supported lipid bilayers by vesicle fusion: effect of deposition temperature, *Langmuir* 30 (25) (2014) 7259–7263.
- [86] T.K. Lind, H. Wacklin, J. Schiller, M. Moulin, M. Haertlein, T.G. Pomorski, M. Cárdenas, Formation and Characterization of Supported Lipid Bilayers Composed of Hydrogenated and Deuterated Escherichia coli Lipids, *PloS one* 10 (12) (2015) e0144671.
- [87] C. Merz, W. Knoll, M. Textor, E. Reimhult, Formation of supported bacterial lipid membrane mimics, *Biointerphases* 3 (2) (2008) FA41.
- [88] P. Nollert, H. Kiefer, F. Jähnig, Lipid vesicle adsorption versus formation of planar bilayers on solid surfaces, *Biophysical journal* 69 (4) (1995) 1447–1455.
- [89] Y. Jing, H. Trefna, M. Persson, B. Kasemo, S. Svedhem, Formation of supported lipid bilayers on silica: relation to lipid phase transition temperature and liposome size, *Soft Matter* 10 (1) (2014) 187–195.
- [90] R. Lipowsky, U. Seifert, Adhesion of Vesicles and Membranes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 202 (1) (2006) 17–25.
- [91] Seifert, U., and R. Lipowsky, Adhesion of Vesicles., *Phys. Rev. A* 42.
- [92] G. Csúcs, J.J. Ramsden, Interaction of phospholipid vesicles with smooth metal-oxide surfaces, *Biochimica et Biophysica Acta* 1369 (1) (1998) 61–70.
- [93] G. Fragneto, Z.X. Li, R.K. Thomas, A.R. Rennie, J. Penfold, A Neutron Reflectivity Study of the Adsorption of Aerosol-OT on Self-Assembled Monolayers on Silicon, *Journal of Colloid and Interface Science* 178 (1996) 531–537.
- [94] S. P. Moulik and K. Mukherjee, Review article: On the versatile surfactant aerosol-ot (AOT): its physicochemical and surface chemical behaviours and uses, *Proc. Indian natn. Sci. Acad.* 62 (3) (1996) 215–232.
- [95] B. Balinov, U. Olsson and O. Soederman, Structural similarities between the L3 and bicontinuous cubic phases in the AOT-brine system, *J. Phys. Chem.* 95 (15) (1991) 5931–5936.
- [96] Ghosh O., C.A. Miller, Liquid-crystalline and microemulsion phase behavior in alcohol-free Aerosol-OT/oil/brine systems, *J. Phys. Chem.* 91 (17) (1987) 4528–4535.
- [97] K. Fontell, The structure of the lamellar liquid crystalline phase in aerosol OT—water system, *Journal of Colloid and Interface Science* 44 (2) (1973) 318–329.
- [98] M. Skouri, J. Marignan, and R. May, X-ray and neutron-scattering study of the lamellar and L3 phases of the system aerosol-OT-water: effect of NaCl and decane, *Colloid and Polymer Science* 269 (9) (1991) 929–937.
- [99] D. Park, J. Rogers, R. W. Toft, AND P. A. Winsor, The Structure of Micellar Solutions of Ionic Amphiphiles: The Lamellar The Structure of Micellar Solutions of Ionic

- Amphiphiles: The Lamellar Phase. X-Ray Diffraction Measurements with the Aerosol OT/Water System, *Journal of Colloid and Interface Science* 32 (1) (1970) 81–90.
- [100] E. Franses, T. Hart, Phase behavior and molecular motion of aerosol OT in liquid-crystalline phases with water, *Journal of Colloid and Interface Science* 94 (1) (1983) 1–13.
- [101] J. Rogers, P.A. Winsor, Change in the optic sign of the lamellar phase (G) in the aerosol OT/water system with composition or temperature, *Journal of Colloid and Interface Science* 30 (2) (1969) 247–257.
- [102] Oren Regev, Changjiang Kang and Ali Khan, Cryo-TEM and NMR Studies of Solution Microstructures of Double-Tailed Surfactant Systems: Didodecyldimethylammonium Hydroxide, Acetate, and Sulfate, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6619–6625.
- [103] Y. Fan, Y. Li, G. Yuan, Y. Wang, J. Wang, C.C. Han, H. Yan, Z. Li, R.K. Thomas, Comparative studies on the micellization of sodium bis(4-phenylbutyl) sulfosuccinate and sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and their interaction with hydrophobically modified poly(acrylamide), *Langmuir* 21 (9) (2005) 3814–3820.
- [104] E. Y. Sheu, S. H. Chen and J. S. Huang, Structure and growth of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate micelles in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 91 (12) (1987) 3306–3310.
- [105] I. M. Umlong and K. Ismail, Micellization of AOT in aqueous sodium chloride, sodium acetate, sodium propionate, and sodium butyrate media: a case of two different concentration regions of counterion binding, *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2) (2005) 529–536.
- [106] J. Bergenholz, N.J. Wagner, Formation of AOT/Brine Multilamellar Vesicles, *Langmuir* 12 (13) (1996) 3122–3126.
- [107] Annalisa Caria and Ali Khan, Phase Behavior of Catanionic Surfactant Mixtures: Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate–Didodecyldimethylammonium bromide–Water System, *Langmuir* 12 (1996) 6282–6290.
- [108] N. Shahidzadeh, D. Bonn and J. Meunier, A new mechanism of spontaneous emulsification: Relation to surfactant properties, *EPL* 40 (4) (1997) 459–464.
- [109] I. Grillo, P. Levitz, T. Zemb, Insertion of Small Anionic Particles in Negatively Charged Lamellar Phases, *Langmuir* 16 (11) (2000) 4830–4839.
- [110] F. Nallet, R. Laversanne and D. Roux, Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases interplay between form and structure factors, *J. Phys. II France* 3 (1993) 487–502.
- [111] S.T. Hyde, Microstructure of bicontinuous surfactant aggregates, *J. Phys. Chem.* 93 (4) (1989) 1458–1464.
- [112] V. Bergeron, Microtubes Created in Thin Liquid Films during Bilayer Adhesion and Fusion, *Langmuir* 12 (24) (1996) 5751–5755.
- [113] J.I. Briz, M.M. Velázquez, Effect of water-soluble polymers on the morphology of aerosol OT vesicles, *Journal of Colloid and Interface Science* 247 (2) (2002) 437–446.
- [114] J. Thavorn, J. J. Hamon, B. Kitiyanan, A. Striolo and B. P. Grady, Competitive surfactant adsorption of AOT and Tween 20 on gold measured using a quartz crystal microbalance with dissipation, *Langmuir* 30 (37) (2014) 11031–11039.
- [115] E. Acosta, M. Bisceglia, J. C. Fernandez, Electric birefringence of AOT/water solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 161 (3) (2000) 417–422.
- [116] Z. X. Li, J. R. Lu, G. Fragneto, R. K. Thomas, B. P. Binks, P. D. I. Fletcher and J. Penfold, Neutron reflectivity studies of Aerosol-OT monolayers adsorbed at the oil/water, air/water and hydrophobic solid/water interfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 135 (1-3) (1998) 277–281.

- [117] J. Kuntsche, J.C. Horst, H. Bunjes, Cryogenic transmission electron microscopy (cryo-TEM) for studying the morphology of colloidal drug delivery systems, *International journal of pharmaceutics* 417 (1-2) (2011) 120–137.
- [118] Didier Espinat, Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux, 1992.
- [119] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, 1955.
- [120] P.W. Schmidt, Interpretation of small-angle scattering curves proportional to a negative power of the scattering vector, *J Appl Crystallogr* 15 (5) (1982) 567–569.
- [121] Jean Briant, *Phénomènes d'interface ; Agents de surface: Principes et modes d'action*, 1989.
- [122] F.R. Hallett, J. Watton, P. Krygsman, Vesicle sizing, *Biophysical journal* 59 (2) (1991) 357–362.
- [123] J. Pencer, F.R. Hallett, Effects of Vesicle Size and Shape on Static and Dynamic Light Scattering Measurements, *Langmuir* 19 (18) (2003) 7488–7497.
- [124] J.H. van Zanten, H.G. Monbouquette, Characterization of vesicles by classical light scattering, *Journal of Colloid and Interface Science* 146 (2) (1991) 330–336.
- [125] John H. Van Zanten and Harold G. Monbouquette, Phosphatidylcholine Vesicle Diameter, Molecular Weight and Wall Thickness Determined by Static Light Scattering, *Journal of Colloid and Interface Science* 165 (1994) 512–518.
- [126] B. Lange, S.R. Aragón, Mie scattering from thin anisotropic spherical shells, *The Journal of chemical physics* 92 (8) (1990) 4643–4650.
- [127] G. White, J. Pencer, B.G. Nickel, J.M. Wood, F.R. Hallett, Optical changes in unilamellar vesicles experiencing osmotic stress, *Biophysical journal* 71 (5) (1996) 2701–2715.
- [128] F. Nallet, Introduction à la diffusion aux petits angles, *JDN* 11 (2010) 17–42.
- [129] T. Narayanan, J. Gummel, M. Gradzielski, Probing the Self-Assembly of Unilamellar Vesicles Using Time-Resolved SAXS, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes* 20 (2014) 171–196.
- [130] N. Jouault, R. Nguyen, M. Rawiso, N. Giuseppone, E. Buhler, SANS, SAXS, and light scattering investigations of pH-responsive dynamic combinatorial mesophases, *Soft Matter* 7 (10) (2011) 4787.
- [131] Bruce J. Berne and Robert Pecora, *Dynamic Light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, A Wiley interscience publication, 1976.
- [132] J. Eyssautier, D. Frot, L. Barré, Structure and dynamic properties of colloidal asphaltene aggregates, *Langmuir* 28 (33) (2012) 11997–12004.
- [133] Gluyas J. and Swarbrick R, *Petroleum Geoscience*, Blackwell Publishing, 2004.
- [134] Ralph K. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley and Sons, 1979.
- [135] P. Li and M. Ishiguro, Adsorption of anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) on silica, *Soil Science and Plant Nutrition* 62 (3) (2016) 223–229.
- [136] T. Amirianshoja, R. Junin, I. A-K. Idris and O. Rahmani, A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 101 (2013) 21–27.
- [137] M. R. Azam, I. M. Tan, L. Ismail, M. Mushtaq, M. Nadeem and M. Sagir, Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone, *J Petrol Explor Prod Technol* 3 (3) (2013) 195–201.
- [138] J.B. Lawson, The adsorption of non-ionic and anionic surfactants on sandstone and carbonate, *SPE 7052: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers* (1978) 159–171.

- [139] P. Somasundaran, E. D. Snell, E. Fu and Q. Xu, Effect of adsorption of non-ionic surfactant and non-ionic—anionic surfactant mixtures on silica—liquid interfacial properties, *Colloids and Surfaces* 63 (1-2) (1992) 49–54.
- [140] D. M. Nevskaia, A. Guerrero-Ruiz and J. de D. Lopez-Gonzalez, Adsorption of Polyoxyethylenic Nonionic and Anionic Surfactants from Aqueous Solution: Effects Induced by the Addition of NaCl and CaCl<sub>2</sub>, *Journal of Colloid and Interface Science* 205 (1998).
- [141] N. A. Klimenko and A. E. Bartnitskii, Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution on silica adsorbents, *Colloid journal of the USSR* Volume: 47 Issue 3 (1985).
- [142] J. Doring, K. Beneke, and G. Lagaly, Adsorption properties of crystalline silicas: (II) Adsorption of anionic surfactants and delamination, *Colloid & Polymer Science* 270 (6) (1992) 609–616.
- [143] Jean-Eric Poirier, Etude des mécanismes accompagnant l'adsorption des tensioactifs ioniques sur les solides, dans le cas des systèmes à interactions faibles application à la récupération par voie chimique du pétrole contenu dans les gisements gréseux. Thèse de doctorat de sciences physiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1984.
- [144] N.R. Tummala, L. Shi, A. Striolo, Molecular dynamics simulations of surfactants at the silica-water interface: anionic vs nonionic headgroups, *Journal of Colloid and Interface Science* 362 (1) (2011) 135–143.
- [145] Sauerbrey G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dunner Schichten und zur Mikrowagung, *Zeitschrift für Physik* 155 (1959).
- [146] S-X. Liu and J-T. Kim, Application of Kevin–Voigt Model in Quantifying Whey Protein Adsorption on Polyethersulfone Using QCM-D, *Journal of the Association for Laboratory Automation* 14 (4) (2009) 213–220.
- [147] K. Keiji Kanazawa and Joseph G. Gordon II, Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1770–1771.
- [148] K. Keiji Kanazawa and Joseph G. Gordon II, The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid, *Analytica Chimica Acta* 175 (1985) 99–105.
- [149] Dong Y. Ryu and Michael L. Free, The importance of temperature and viscosity effects for surfactant adsorption measurements made using the electrochemical quartz crystal microbalance, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2) (2003) 402–406.
- [150] S. Bruckenstein, M. Shay, Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution, *Electrochimica Acta* 30 (10) (1985) 1295–1300.
- [151] D. Johannsmann, I. Reviakine, R.P. Richter, Dissipation in films of adsorbed nanospheres studied by quartz crystal microbalance (QCM), *Analytical chemistry* 81 (19) (2009) 8167–8176.
- [152] M. Rodahl, F. Hook and B. Kasemo, QCM Operation in Liquids: An Explanation of QCM Operation in Liquids: An Explanation of Measured Variations in Frequency and Q Factor with Liquid Conductivity, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2219–2227.
- [153] F. Hook, M. Rodahl, P. Brzezinski, B. Kasemo, Energy Dissipation Kinetics for Protein and Antibody–Antigen Adsorption under Shear Oscillation on a Quartz Crystal Microbalance, *Langmuir* 14 (4) (1998) 729–734.
- [154] T. Pauporté & D. Lincot, Microbalance à cristal de quartz, *TECHNIQUES DE L'INGÉNIER* (2006).
- [155] D. Johannsmann, The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling, Springer International Publishing, 2015.
- [156] Matthew C. Dixon, Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring: Enabling Real-Time Characterization of Biological Materials and Their Interactions, *Journal of Biomolecular Techniques* 19: 151–158 (2008).

- [157] L.T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173 (1-3) (2000) 1–38.
- [158] Andrew S. D'Souza, and Carlo G. Pantano, Mechanisms for Silanol Formation on Amorphous Silica Fracture Surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [5] (1999) 1289–1293.
- [159] Y. Yu, N.M.A. Krishnan, M.M. Smedskjaer, G. Sant, M. Bauchy, The hydrophilic-to-hydrophobic transition in glassy silica is driven by the atomic topology of its surface, *The Journal of chemical physics* 148 (7) (2018) 74503.
- [160] J. F. Scamehorn, R. S. Schechter, and W. H. Wade, Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions; I: Isornerically Pure Anionic Surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 85 (No. 2) (1982).
- [161] R.J.L. Welbourn, F. Bartholomew, P. Gutfreund, S.M. Clarke, Neutron Reflectometry of an Anionic Surfactant at the Solid-Liquid Interface under Shear, *Langmuir* 33 (24) (2017) 5982–5990.
- [162] Luuk K. Koopal, Ellen M. Lee, and Marcel R. Bohmer, Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on charged metal oxide surfaces, *J Colloid Interface Sci* 170 (1995) 85–97.
- [163] R. Bordes, F. Hook, Separation of bulk effects and bound mass during adsorption of surfactants probed by quartz crystal microbalance with dissipation: insight into data interpretation, *Analytical chemistry* 82 (21) (2010) 9116–9121.
- [164] M. Knag, J. Sjöblom, G. Oye and E. Gulbrandsen, A quartz crystal microbalance study of the adsorption of quaternary ammonium derivates on iron and cementite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 250 (1-3) (2004) 269–278.
- [165] T.K. Lind, M. Cárdenas, Understanding the formation of supported lipid bilayers via vesicle fusion-A case that exemplifies the need for the complementary method approach (Review), *Biointerphases* 11 (2) (2016) 20801.
- [166] R.P. Richter, A.R. Brisson, Following the formation of supported lipid bilayers on mica: a study combining AFM, QCM-D, and ellipsometry, *Biophysical journal* 88 (5) (2005) 3422–3433.
- [167] G.J. Hardy, R. Nayak, S.M. Alam, J.G. Shapter, F. Heinrich, S. Zauscher, Biomimetic supported lipid bilayers with high cholesterol content formed by  $\alpha$ -helical peptide-induced vesicle fusion, *Journal of materials chemistry* 22 (37) (2012) 19506–19513.
- [168] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaço, B. Saramago, Bovine serum albumin adsorption onto 316L stainless steel and alumina: A comparative study using depletion, protein radiolabeling, quartz crystal microbalance and atomic force microscopy, *Surf. Interface Anal.* 40 (12) (2008) 1529–1537.
- [169] J. A. Mielczarski and O. S. Pokrovsk, Chapter 14 Spectroscopic and kinetic confirmations of quartz surface complexation model, *Interface Science and Technology* 11 (2006) 397–416.
- [170] E. Fuda, P. Jauregi, D.L. Pyle, Recovery of lactoferrin and lactoperoxidase from sweet whey using colloidal gas aphrons (CGAs) generated from an anionic surfactant, AOT, *Biotechnology progress* 20 (2) (2004) 514–525.
- [171] P. Jauregi, S. Gilmour, J. Varley, Characterisation of colloidal gas aphrons for subsequent use for protein recovery, *Chemical Engineering Journal* 65 (1) (1997) 1–11.
- [172] B.S. Marques, N.V. Nucci, I. Dodevski, K.W.C. Wang, E.A. Athanasoula, C. Jorge, A.J. Wand, Measurement and control of pH in the aqueous interior of reverse micelles, *The journal of physical chemistry. B* 118 (8) (2014) 2020–2031.
- [173] D. Johannsmann, I. Reviakine, E. Rojas, M. Gallego, Effect of sample heterogeneity on the interpretation of QCM(-D) data: comparison of combined quartz crystal

- microbalance/atomic force microscopy measurements with finite element method modeling, *Analytical chemistry* 80 (23) (2008) 8891–8899.
- [174] M. V. Voinova, M. Rodahl, M. Jonson and B. Kasemo, Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach, *Physica Scripta* Vol. 59 (1999) 391–396.
- [175] M. Voinova, M. Jonson and B. Kasemo, Internal and interfacial friction in the dynamics of soft/solid interfaces, *Condens Matter* 28 (1999).
- [176] T. Viitala, J.T. Hautala, J. Vuorinen, S.K. Wiedmer, Structure of anionic phospholipid coatings on silica by dissipative quartz crystal microbalance, *Langmuir* 23 (2) (2007) 609–618.
- [177] G. Fragneto, R. Cubitt, Introduction à la réflectivité de neutrons: Potentialités pour les études de surfaces de systèmes magnétiques et en matière molle, *JDN* 12 (2011) 11–22.
- [178] J Penfold and R K Thomas, Review article: The application of the specular reflection of neutrons to the study of surfaces and interfaces, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 1369–1412.
- [179] C. Fermon, La réflectivité de neutrons, *J. Phys. IV France* 11 (2001) Pr9-33-Pr9-66.
- [180] M. Wang, A. Revil, Electrochemical charge of silica surfaces at high ionic strength in narrow channels, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (1) (2010) 381–386.
- [181] R. Rapuano, A.M. Carmona-Ribeiro, Physical Adsorption of Bilayer Membranes on Silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 193 (1) (1997) 104–111.
- [182] H. Bessaies-Bey, J. Fusier, S. Harrisson, M. Destarac, S. Jouenne, N. Passade-Boupat, F. Lequeux, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, N. Sanson, Impact of polyacrylamide adsorption on flow through porous siliceous materials: State of the art, discussion and industrial concern, *Journal of Colloid and Interface Science* 531 (2018) 693–704.
- [183] Sara Bülow Sandersen, Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding, 2012.
- [184] C. Gutig, B. P. Grady and A. Striolo, Experimental studies on the adsorption of two surfactants on solid-aqueous interfaces: adsorption isotherms and kinetics, *Langmuir* 24 (9) (2008) 4806–4816.
- [185] P. M. Karlsson, A. E. C. Palmqvist and K. Holmberg, Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl phosphate on aluminum, studied by QCM-D, XPS, and AAS, *Langmuir* 24 (23) (2008) 13414–13419.
- [186] M. Ali Ahmad, J. Zajac, B. Prelot, The effect of chelating anions on the retention of Co(II) by  $\gamma$ -alumina from aqueous solutions under the unadjusted pH condition of supported catalyst preparation, *Journal of Colloid and Interface Science* 535 (2018) 182–194.
- [187] Laurent Luciani, Adsorption de molécules tensioactives de type alkylpolyethoxy sulfate de sodium à l'interface oxyde minéral/solution aqueuse. Thèse de doctorat en génie des procédés et physicochimie, Université d'Aix-Marseille, 1995.
- [188] K. Rechendorff, M. B. Hovgaard, M. Foss and F. Besenbacher, Influence of surface roughness on quartz crystal microbalance measurements in liquids, *Journal of applied physics* 101 (2007) 114502.
- [189] F. Palazzesi, M. Calvaresi, and F. Zerbetto, A molecular dynamics investigation of structure and dynamics of SDS and SDBS micelles, *Soft Matter* 7 (19) (2011) 9148.
- [190] D. C.H. Cheng and E. Gulari, Micellization and intermicellar interactions in aqueous sodium dodecyl benzene sulfonate solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 90 (2) (1982) 410–423.
- [191] A. J.M. Valente, J.J. López Cascales and A. J. Fernandez Romero, Thermodynamic analysis of unimer-micelle and sphere-to-rod micellar transitions of aqueous solutions of sodium dodecylbenzenesulfonate, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 77 (2014) 54–62.

- [192] L. Zhai, M. Zhao, D. Sun, J. Hao, L. Zhang, Salt-induced vesicle formation from single anionic surfactant SDBS and its mixture with LSB in aqueous solution, *The journal of physical chemistry. B* 109 (12) (2005) 5627–5630.



# Annexes

**Annexe 1 :** Formation des Winsor I, II et III

**Annexe 2 :** Structure des tensioactifs utilisés en EOR

**Annexe 3 :** Détails des trois étapes de la préparation de l'échantillon en Cryo-MET

**Annexe 4 :** Description des principales théories de la diffusion de la lumière

**Annexe 5 :** Théorie de la diffusion dynamique de la lumière (DLS)

**Annexe 6 :** QCM-D – Validation de la méthodologie mise en place par comparaison avec la littérature

**Annexe 7 :** Caractérisation des substrats de la surface des résonateurs à quartz

**Annexe 8 :** Répétabilités des mesures obtenues avec la QCM-D

**Annexe 9 :** Applications des équations de Kanazawa et Gordon à différents systèmes

**Annexe 10 :** La méthode des restes

**Annexe 11 :** Etude de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice à 20°C avec la QCM-D - Courbes expérimentales complètes pour des concentrations inférieures à la CVC

**Annexe 12 :** Exploitation des équations de Kanazawa et Gordon afin de s'affranchir de l'effet de la variation de la viscosité du liquide lors de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice

**Annexe 13 :** Courbes de désorption obtenues lors de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice

**Annexe 14 :** Influence de la concentration en AOT (en milieu saumure) sur la contribution liée à la variation de la viscosité du liquide dans les courbes de QCM-D obtenues lors de la formation d'une couche rigide

**Annexe 15 :** Illustration de la présence de vésicules à pH acide et à pH basique pour «Sol\_1»

**Annexe 16 :** Le modèle de Kelvin-Voigt - propagation de l'onde acoustique à travers deux couches viscoélastiques

**Annexe 17 :** Comparaison de la qualité des courbes d'ajustements obtenues avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt pour les 3 cas testés

**Annexe 18 :** Théorie de la réflectivité spéculaire de neutrons

**Annexe 19 :** Paramètres des modèles testés en réflectivité de neutrons

**Annexe 20 :** Distribution en taille des vésicules formées dans les solutions utilisées en réflectivité de neutrons

**Annexe 21 :** Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice

**Annexe 22 :** Expériences AFM sur l'adsorption de l'AOT dans la saumure à pH neutre sur la silice

**Annexe 23 :** Adsorption du mélange AOT/SDBS dans la saumure sur la silice à 20°C

## Annexe 1 : Formation des Winsor I, II et III

### Winsor I

Aux faibles salinités, les tensioactifs sont majoritairement présents dans la phase aqueuse et un système biphasique est obtenu, où la phase organique surnageante est en équilibre avec une phase de type huile/eau.

### Winsor III

L'augmentation de la salinité conduit à un système tri-phasique, correspondant à la salinité optimale, où la phase intermédiaire est une microémulsion en équilibre avec la phase huile surnageante et la phase aqueuse sous-jacente. Théoriquement, la salinité optimale correspond à une tension interfaciale minimale et à une solubilisation maximale d'un même volume de saumure et d'huile.

### Winsor II

Enfin, à forte salinité, le système forme un autre système biphasique mais cette fois-ci la phase de type eau/huile surnageante est en équilibre avec la phase aqueuse, le tensioactif étant plus soluble dans l'huile que dans l'eau [183].

Les différents types de Winsor pouvant être obtenus sont présentés sur la *Figure 93*.

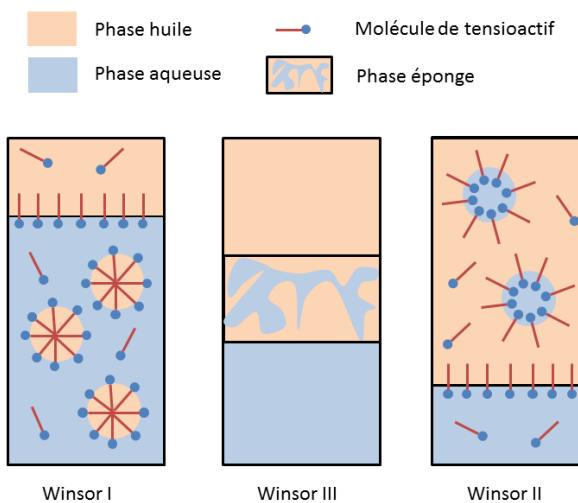


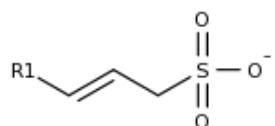
Figure 93 : Différentes phases obtenues pour les systèmes saumure / tensioactifs / huile

## Annexe 2 : Structure des tensioactifs utilisés en EOR

### Sulfonates de pétrole (petroleum sulfonates)

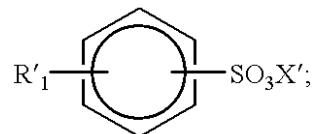
Les sulfonates de pétrole sont un mélange d'acide sulfonique dérivés du pétrole présentant un partie hydrophobe est très variable.

### AOS ( $\alpha$ -olefin sulfonates)



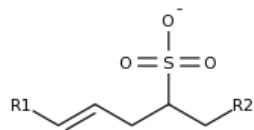
R1 étant un groupement alkyl.

### Alkylarylsulfonates



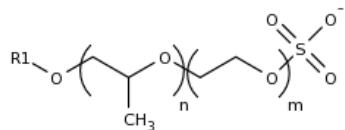
R'1 étant un alcane linéaire ou ramifié et X' un contre-ion.

### IOS (internal olefin sulfonates)



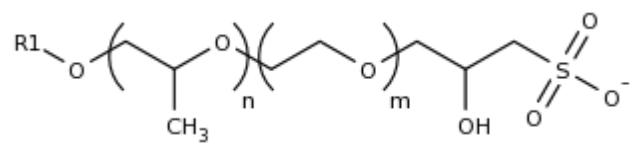
R1 et R2 étant des groupements alkyl.

### AES



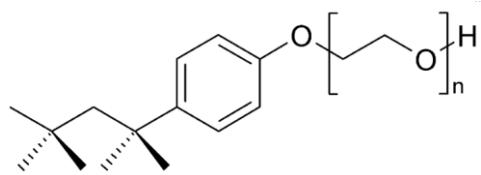
R1 étant un groupement alkyl.

## AGES

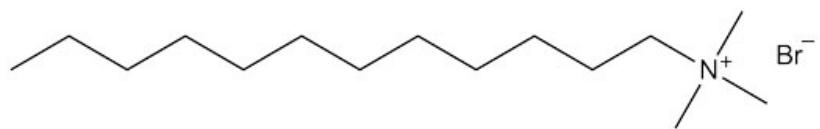


R1 étant un groupement alkyl.

## Triton-X114



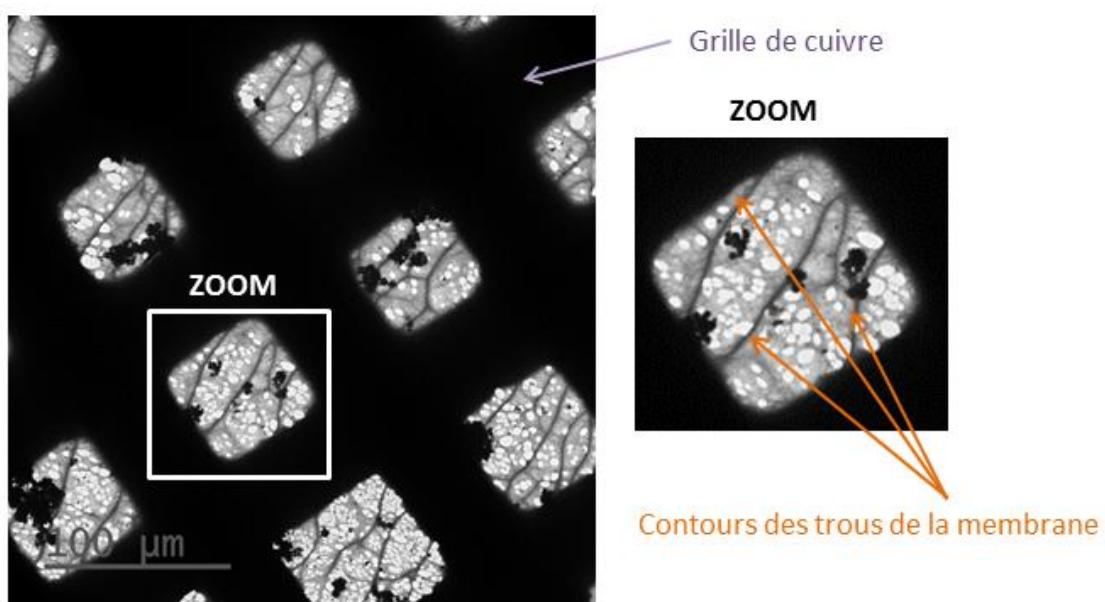
## DTAB



### Annexe 3 : Détails des trois étapes de la préparation de l'échantillon en Cryo-MET

#### Etape n°1 :

Les grilles en cuivre de microscopie électronique utilisées sont recouvertes d'une membrane en résine thermoplastique (Formvar carbon film 200 mesh (Ted Pella)) faite de trous afin d'éviter toute interaction de la solution tensioactive d'analyse avec le support. De fins grains de carbone (1-3 nm) sont en plus dispersés par-dessus afin de rendre l'ensemble de la membrane à trous conductrice, permettant de drainer les charges lors de l'exposition aux électrons (*Figure 94*). Avant dépôt d'une goutte de la solution tensioactive, la surface de la membrane à trous est hydrophilisée (par traitement plasma) afin de favoriser par la suite l'étalement de la solution sur cette grille. La solution tensioactive va alors pouvoir « s'accrocher » sous l'action des forces de tension de surface sur les trous de la membrane.



*Figure 94 : Grille de cuivre recouverte d'une membrane à trous*

#### Etape n°2 :

On forme ensuite un film mince ( $< 500$  nm) de solution tensioactive « accrochée » aux trous de la membrane en éliminant l'excès de solution avec un papier filtre au moyen d'un appareil automatisé Vitrobot (FEI).

### Etape n°3 :

Afin d'obtenir une glace vitreuse il faut que le film de la solution tensioactive soit mince mais aussi que la congélation soit rapide (taux de refroidissement  $> 104 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) afin d'éviter la formation de cristaux de glace. La grille de microscopie est plongée dans l'éthane liquide et la solution tensioactive située dans les trous de la membrane se retrouve alors à l'état de glace amorphe mince.

La préparation de l'échantillon est très importante et doit être totalement maîtrisée au risque de produire de nombreux artefacts (*Figure 95*). Il est important de bien choisir l'endroit du film sur lequel on focalise le faisceau d'électrons afin de ne pas visualiser des artefacts liés à l'endommagement de la structure du film (risque d'imager les déchirures ou d'observer des cristaux de givre aux endroits épais  $> 500 \text{ nm}$ ).

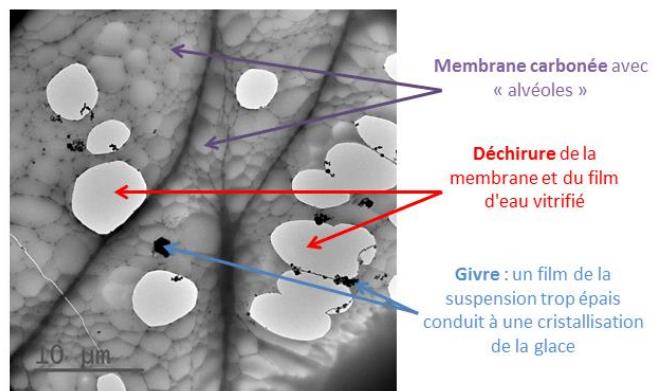


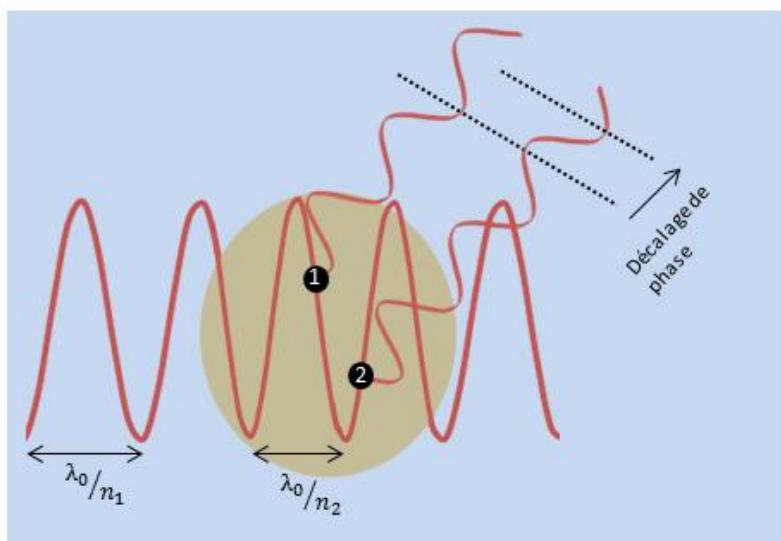
Figure 95 : Artefacts possibles pouvant survenir lors d'expériences cryo-MET

## Annexe 4 : Description des principales théories de la diffusion de la lumière

La théorie de la diffusion de la lumière par des particules étant complexe, des théories simplifiées ont émergé et ne sont valables que pour des dimensions de particules bien définies [121].

La théorie de Mie est la plus utilisée en diffusion de la lumière. Cette théorie prend en compte la nature électromagnétique ondulatoire de la lumière et les lois de Maxwell. La théorie de Mie est la solution du problème de diffusion de la lumière produite par une particule sphérique, homogène, isotrope et soumise à une onde électromagnétique plane. La théorie de Mie est valable dans tous les cas pour des particules sphériques (pas de restriction en tailles de particules ni en gamme d'indice de réfraction des particules).

Ainsi, la théorie de Mie (*Figure 96*) décrit la diffusion élastique de la lumière et résout les équations de Maxwell sans hypothèses sur les dimensions des particules diffusantes [121]. Compte tenu de la différence d'indice de réfraction entre le milieu ( $n_1$ ) et l'agrégat ( $n_2$ ), l'onde incidente a un comportement différent à l'intérieur et à l'extérieur de l'agrégat. De plus, les ondes diffusées par des zones différentes (exemple entre **1** et **2** de la *Figure 96*) de l'agrégat interfèrent. L'expression de l'intensité diffusée est alors complexe : les diagrammes de diffusion font apparaître des lobes d'émissions voire des régions de l'espace où l'intensité diffusée s'annule.



*Figure 96 : Diffusion de la lumière par une particule selon la théorie de Mie (1 & 2 sont des volumes infinitésimaux distincts de la particule diffusante)*

Dans ce travail, la théorie de Mie ne sera prise en compte que si l'agrégat a une taille bien supérieure à la longueur d'onde et que la différence d'indices de réfraction n'est pas négligeable. Deux cas particuliers de la théorie de Mie permettent d'interpréter les résultats avec des solutions analytiques plus simples et ne sont valables que pour des dimensions  $L$  d'agrégats bien définies (Figure 97).

### Diffusion de Rayleigh : $L < \lambda_0 / 20$ ( $< 50$ nm)

L'agrégat dispersé est soumis à un champ électrique homogène et peut être réduit à un élément unique diffusant de volume égal au volume de l'agrégat. La lumière est alors diffusée de façon isotrope.

### Diffusion de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) : $\lambda_0/20 < L < \lambda_0$

Elle s'applique lorsque la taille des agrégats reste plus petite que la longueur d'onde et que le contraste d'indice avec le milieu est faible. La différence d'indice de réfraction entre le milieu et l'agrégat étant suffisamment faible pour ne pas modifier la longueur d'onde incidente, il n'y a pas de retard de phase lorsque l'onde incidente traverse les agrégats. L'agrégat peut alors être divisé en une succession de volumes infinitésimaux. Ces volumes diffusants ne sont pas soumis au même champ électrique, les ondes diffusées qu'ils rayonnent interfèrent. L'intensité totale diffusée dépend donc du déphasage entre ondes réémises et il faut tenir compte d'un terme d'interférences et du facteur de forme  $P_{lum}(Q)$ .

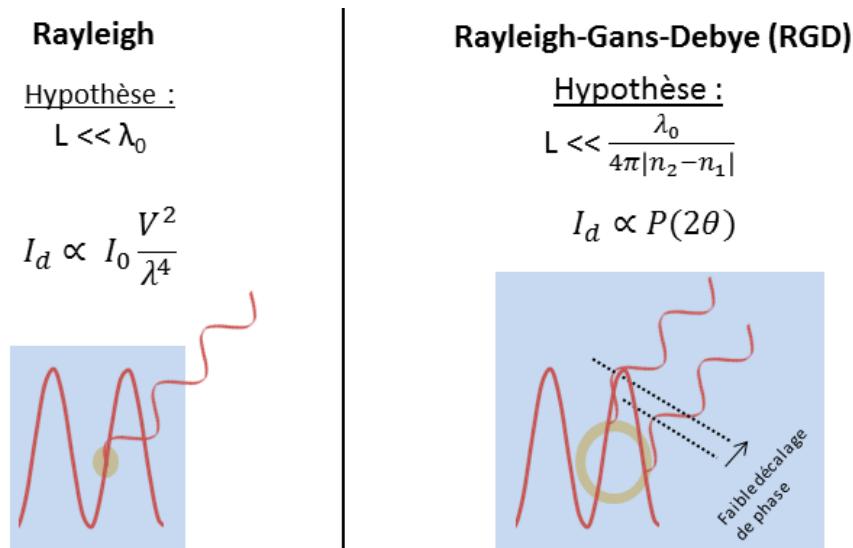


Figure 97 : Théorie de diffusion de la lumière en fonction de la dimension  $L$  des articules par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident

Dans la littérature, les vésicules unilamellaires sont le plus couramment décrit en utilisant l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) [122–127]. Cette approximation suppose que la phase ainsi que l'amplitude de l'onde incidente ne sont pas modifiées à l'intérieur de la vésicule. Hallet et *al.* [122] ont simulé les intensités relatives diffusées par un système de vésicules avec l'approximation RGD et la théorie de Mie. Ils ont alors montré que la première était suffisante pour décrire un système de vésicules. La théorie RGD n'est valable que si les indices de réfraction de la bicouche  $n_2$  et du solvant  $n_1$  sont proches ( $\left|\frac{n_2}{n_1} - 1\right| \ll 1$ ) et que la taille des vésicules est inférieure à  $\lambda_0$  [122,123].

## Annexe 5 : Théorie de la diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette annexe permet d'expliquer plus en détail les équations menant à l'expression de  $g_1(Q, \tau)$  [121,131].

On considère un système de  $N$  particules sphériques identiques soumises au seul mouvement Brownien. La diffusion dynamique de la lumière porte sur l'étude de la fluctuation la lumière diffusée au cours du temps à un angle de diffusion fixé. Le champ électrique total diffusé  $E_d(t)$  fluctue au cours du temps du fait de l'agitation Brownienne des particules.

$$E_d(t) \propto \sum_{j=1}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (66)$$

avec  $r_j$  la distance de la particule  $j$  au détecteur. Afin d'analyser ces fluctuations, on construit la fonction d'autocorrélation temporelle normalisée  $g_1(\tau)$  du champ électrique :

$$g_1(\tau) = \langle E_d^*(0) E_d(\tau) \rangle \quad (67)$$

$$g_1(\tau) \propto \left\langle \sum_{j_1=1}^N \sum_{j_2=1}^N e^{i\vec{Q} \cdot [\vec{r}_{j_1}(\tau) - \vec{r}_{j_2}(0)]} \right\rangle \quad (68)$$

$\langle x \rangle$  renvoie à une moyenne temporelle.  $\vec{r}_{j_1}(\tau)$  et  $\vec{r}_{j_2}(0)$  sont les positions des particules au temps  $\tau$  et au temps initial. En supposant des particules diffusantes indépendamment les unes des autres et sans interactions entre elles, les positions particules  $j_1$  et  $j_2$  ne sont pas corrélées sauf si  $j_1 = j_2$ . Ainsi, l'expression précédente peut s'écrire en ne gardant que les contributions non nulles :

$$g_1(\tau) \propto N \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot [\vec{r}(\tau) - \vec{r}(0)]} \right\rangle \quad (69)$$

On pose alors :

$$F = \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot [\vec{r}(\tau) - \vec{r}(0)]} \right\rangle \quad (70)$$

$F$  est la transformée de Fourier de la probabilité  $P(r, \tau)$  de détecter une particule, initialement à l'origine, à la position  $r$  et au temps  $\tau$ .  $F$  s'écrit alors :

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} P(r, \tau) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} dr = P(Q, \tau) \quad (71)$$

De plus,  $P(r, \tau)$  vérifie l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial P(r, \tau)}{\partial t} = D \Delta P(r, \tau) \quad (72)$$

avec  $\Delta$  l'opérateur Laplacien et  $D$  le coefficient de diffusion de la particule. La transformée spatiale de Fourier de l'équation de diffusion (72) donne :

$$\frac{\partial P(Q, t)}{\partial t} = -DQ^2 P(Q, t) \quad (73)$$

Cette équation a pour solution (avec  $P(Q, 0) = 1$  comme condition limite) :

$$P(Q, t) = \exp(-DQ^2 t) \quad (74)$$

On pose alors  $DQ^2 = 1/\tau_c$ , avec  $\tau_c$ , le temps caractéristique de relaxation. Ainsi, comme  $g_1(\tau) \propto P(Q, \tau)$ , alors on peut écrire :

$$g_1(\tau) \propto \exp(-DQ^2 \tau) \quad (75)$$

Expérimentalement, les détecteurs (photo détecteurs) ne mesurent pas directement un champ électrique mais une intensité. La fonction d'autocorrélation accessible de l'intensité diffusée  $G_2(Q, \tau)$  est rappelée ci-dessous :

$$G_2(Q, \tau) = \langle I_d(0)I_d(\tau) \rangle = \langle E_d(0)E_d^*(0)E_d(\tau)E_d^*(\tau) \rangle \quad (76)$$

La fonction  $G_2(Q, \tau)$  est reliée à  $g_1(Q, \tau)$  grâce au théorème de Siegert (30) :

$$G_2(Q, \tau) = \alpha + \beta g_1^2(Q, \tau) \quad (77)$$

avec  $\alpha$  la ligne de base et  $\beta$  le facteur de corrélation (qui dépend de la performance du détecteur, de la qualité de l'alignement optique et des propriétés de diffusion du système analysé).

## Annexe 6 : QCM-D – Validation de la méthodologie mise en place par comparaison avec la littérature

Afin de valider les protocoles mis en place pour l'utilisation de la microbalance, nous avons reproduit des expériences issues de la littérature pour chaque résonateur à quartz utilisé dans le cadre de cette thèse (quartz avec dépôt d'une couche d'or QSX 301, d'une couche de silice QSX-303 et d'une couche d'alumine QSX 309). Deux protocoles d'injection peuvent être utilisés pour l'élaboration des isothermes d'adsorption :

- l'injection séquentielle
- le protocole batch à débit constant

Le premier consiste à augmenter graduellement la concentration une fois les plateaux d'adsorption atteints alors que le second suppose que chaque concentration soit étudiée séparément.

### a) Adsorption de l'AOT sur l'or à 25°C

Thavorn et *al.* [114] ont étudié l'adsorption de l'AOT sur l'or avec une microbalance à quartz (Qsense). L'expérience est réalisée avec une injection séquentielle, en augmentant graduellement la concentration de 0 à 2.5CMC à débit constant de 0.1 mL/min à 25°C. Une ligne de base stable avec de l'eau mQ est obtenue telle que  $\Delta f_n/n < 0.5$  Hz / 30min. Pour chaque concentration, le plateau d'adsorption est considéré comme atteint si  $\Delta f_n/n < 0.1$  Hz / min.

Les quantités adsorbées à chaque concentration ont été calculées avec le modèle de Sauerbrey et correspondent à la moyenne des masses calculées avec le modèle de Sauerbrey pour chaque harmonique de 3 à 13. La *Figure 98a* compare les isothermes obtenues (Essai 1 et Essai 2) avec celle réalisée par Thavorn et *al.* La *Figure 98b* compare les énergies de dissipation ( $\Delta D_n/n$ ) : les valeurs affichées correspondent à la moyenne sur toutes les harmoniques de 3 à 13.

Au vu de l'isotherme d'adsorption obtenue sur la *Figure 98a*, le plateau d'adsorption n'est pas atteint à la CMC, mais au-dessus de la CMC. La couche d'AOT adsorbée devient de plus en plus viscoélastique au fur et à mesure que la concentration en tensioactifs augmente, mais les valeurs de dissipation (*Figure 98b*) restent tout de même inférieures à  $2 \times 10^{-6}$ , le modèle de Sauerbrey reste donc valide.

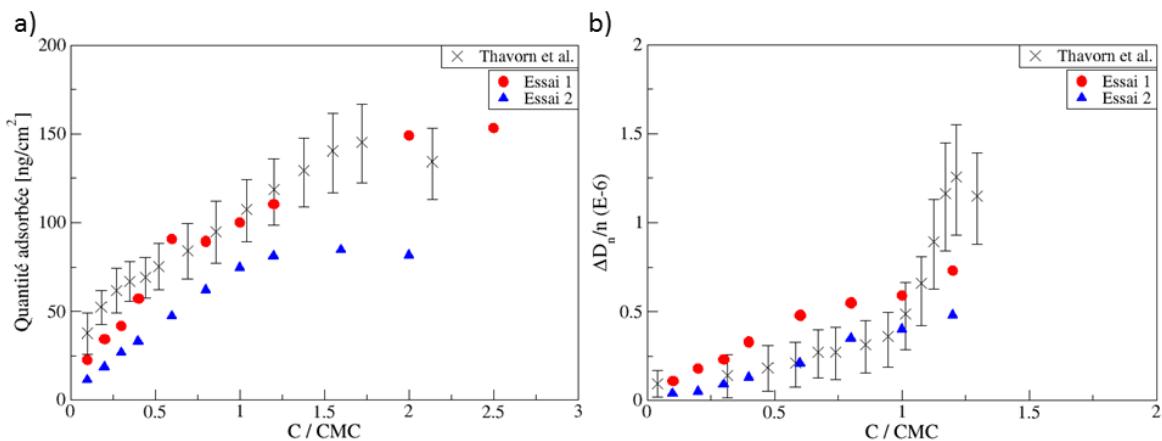


Figure 98 : a) Isotherme d'adsorption de l'AOT sur une couche d'or : évolution de la quantité d'AOT adsorbée en fonction de la concentration d'AOT injectée normalisée par la CMC b) Evolution de la dissipation en fonction de la concentration d'AOT injectée normalisée par la CMC

L'isotherme finale est de type L : la quantité adsorbée croît jusqu'à environ 1.7CMC avant d'atteindre un plateau d'adsorption. Cela peut être assimilé à la présence d'impuretés qui, une fois les micelles formées, tendent à être piégées dans les micelles et ne vont plus être co-adsorbées à l'interface. L'influence de la concentration en tensioactifs sur la viscosité de la solution est dans ce cas négligée en raison de la faible valeur de la CMC. Dans le Tableau 19 sont représentées les valeurs obtenues au plateau d'adsorption par Thavorn et *al.*, et les deux tests effectués à IFPEN.

Tableau 19 : Quantité d'AOT adsorbée sur une couche d'or au plateau d'adsorption atteint vers 1.7CMC à 25°C

	Thavorn et <i>al.</i>	Essai 1	Essai 2
Quantité adsorbée au plateau [ng.cm⁻²]	146 ± 22	149 ± 12	82 ± 21

Les résultats de l'essai n°1 permettent de valider la méthode. Les différences de valeurs observées entre l'essai n°2 et Thavorn et *al.* pourraient être attribuées au protocole d'injection des tensioactifs. En effet, l'isotherme est obtenue avec une injection séquentielle : on augmente graduellement la concentration une fois les plateaux d'adsorption atteints pour chaque concentration. Si l'adsorption à une concentration donnée présente certains défauts, les points établis par la suite présenteront également des erreurs (liées à « l'adsorption défective » puisque les concentrations s'enchaînent). Ce protocole favorisant l'accumulation des erreurs avec l'augmentation de la concentration n'est donc pas le plus adapté pour notre étude.

### b) Adsorption du CTAB sur la silice à 25°C

Gutig et al. [184] ont étudié l'adsorption du CTAB (cetyltrimethylammonium bromide - tensioactif cationique) sur la silice avec la QCM-D. L'expérience a été réalisée avec le protocole batch, c'est-à-dire que chaque concentration a été étudiée séparément. Les solutions sont injectées à un débit constant de 0.267 mL/min. La ligne de base a été obtenue avec l'eau mQ telle que  $\Delta f_n/n < 0.5$  Hz / 4h. La solution de CTAB à une concentration donnée a d'abord été introduite pendant 1h à 0.267 mL/min puis la pompe stoppée. Une fois un signal stable obtenu, la solution de CTAB a été remplacée par l'eau mQ (désorption). Un seul point (celui à 1.6CMC) de l'isotherme d'adsorption du CTAB sur la silice a été reproduit.

Le Tableau 20 présente les quantités de CTAB adsorbées sur la silice calculées avec le modèle de Sauerbrey pour  $n = 3$  obtenues par Gutig et al. et avec les deux tests effectués à IFPEN.

Tableau 20 : Adsorption du CTAB (1.6CMC) sur la silice à 25°C

	Sauerbrey n=3 [ng.cm <sup>-2</sup> ]	Dissipation x 10 <sup>-6</sup> (n = 3)
<b>Gutig et al. : valeur moyenne (barre d'erreur : min/max)</b>	202.7 (177.2 / 230.3)	-0.3 (-0.08 / -0.5)
<b>Essai 1</b>	209.1 ± 3.6	0.14 ± 0.05
<b>Essai 2</b>	240.8 ± 1.8	0.08 ± 0.04

La même électrode a été utilisée pour les essais 1 et 2 présentés dans le Tableau 20, mais un nettoyage de la surface de l'électrode à l'acide chlorhydrique (solution à pH 3) a été effectué avant le 2<sup>ème</sup> essai. Ce nettoyage à l'acide (le protocole de nettoyage de l'électrode utilisé par Gutig et al. est différent<sup>35</sup>) pourrait expliquer la différence observée entre les deux mesures. La masse obtenue pour l'essai 1 (209.1 ng.cm<sup>-2</sup>) rentre dans la barre d'erreur des valeurs obtenues par Gutig et al. (entre 177.2 ng.cm<sup>-2</sup> et 230.3 ng.cm<sup>-2</sup>) tandis que celle de l'essai 2 (240.8 ng.cm<sup>-2</sup>) ne diffère que de 4.6% de la valeur maximale (230.3 ng.cm<sup>-2</sup>) de la barre d'erreur de Gutig et al..

<sup>35</sup> Le protocole suivant de nettoyage des quartz est utilisé par Gutig et al.: le cristal est placé pendant 10 min dans un « plasma cleaner » (medium RF level) puis plongé pendant 10 min dans un mélange de peroxyde d'ammonium (APM : Ammonia-peroxyde mixture) (5 :1 :1 : eau ultra-pure, peroxyde d'ammonium 25%, peroxyde d'hydrogène 30%) à 75°C puis rincé avec de l'eau ultra-pure puis séché à l'azote et enfin placé à nouveau dans le « plasma cleaner » pendant 5 min (low RF level).

### c) Adsorption du SDS à 10 mM sur l'alumine à 25°C

Karlsson et *al.* [185] ont étudié l'adsorption du SDS (sodium dodecyl sulfate - tensioactif anionique) à 10 mM (1.25CMC) sur l'oxyde d'aluminium avec la QCM-D à 25°C. Le point de charge nulle (PCN) de l'alumine a été établi aux alentours de 9 [186], donc à pH 8.4 la surface porte une charge positive : les interactions avec le SDS sont supposées faibles (de par la valeur de pH de la solution proche du PCN) et de types électrostatiques attractives. Les résultats établis par Karlsson et *al.* ainsi que les deux essais effectués à l'IFPEN sont présentés dans le *Tableau 21*. Les pH des solutions des essais 1 et 2 ont été mesurés à 8.6. Dans le cas où la masse adsorbée a été calculée avec le modèle de Kelvin-Voigt, on a supposé comme Karlsson et *al.* que  $\rho_{\text{film adsorbé}} = 1.08 \text{ g.cm}^{-3}$ , valeur correspondant à la densité de la poudre de surfactant pure.

*Tableau 21 : Adsorption du SDS (10 mM) sur l'alumine à 20°C (essai 1 : électrode neuve sans nettoyage et essai 2 : même électrode que essai 1 mais nettoyée à l'acide)*

	Karlsson et <i>al.</i>	Essai 1	Essai 2
<b>m<sub>Sauerbrey</sub> n=3 [ng.cm<sup>-2</sup>]</b>	131	122 $\pm$ 3.5	95 $\pm$ 3.5
<b>m<sub>Sauerbrey</sub> n=5 [ng.cm<sup>-2</sup>]</b>	84	105 $\pm$ 4.1	100 $\pm$ 4.1
<b>m<sub>Sauerbrey</sub> n=7 [ng.cm<sup>-2</sup>]</b>	81	96 $\pm$ 3.5	91 $\pm$ 3.8
<b>m<sub>Voigt</sub> [ng.cm<sup>-2</sup>]</b>	142	188 $\pm$ 6.2	134 $\pm$ 5.5
<b><math>\Delta D_3/\Delta f_3 [10^6/\text{Hz}]</math></b>	0.16	0.2	0.13
<b><math>\Delta D_5/\Delta f_5 [10^6/\text{Hz}]</math></b>	0.18	0.19	0.09
<b><math>\Delta D_7/\Delta f_7 [10^6/\text{Hz}]</math></b>	0.18	0.17	0.12

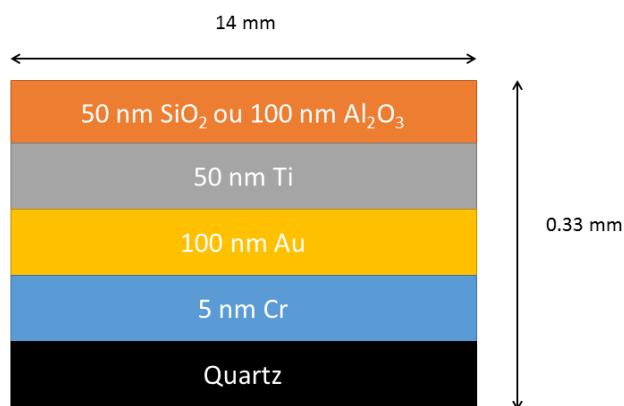
Les écarts observés dans le *Tableau 21* avec les valeurs de la littérature peuvent s'expliquer par les quelques différences existant au niveau du protocole expérimental. Les différents essais ont été effectués à un débit constant de 0.2 mL/min, valeur choisie par défaut, le débit d'étude n'ayant pas été précisé dans la publication de Karlsson et *al.*. De plus, le protocole de nettoyage de l'électrode d'alumine avec de l'acide chlorhydrique est également différent de celui effectué par Karlsson et *al*<sup>36</sup>.

<sup>36</sup> Le protocole suivant de nettoyage des quartz est utilisé par Karlsson et *al.*: traitement UV/ozone pendant 10 min, soumission à une sonication de 5 min dans du dichlorométhane, rinçage à l'eau mQ, séchage à l'azote et traitement final UV/ozone de 10 min.

## Annexe 7 : Caractérisation des substrats de la surface des résonateurs à quartz

### a) Résonateurs à quartz

Deux résonateurs à quartz ont été sélectionnés : QSX 303 SiO<sub>2</sub> (dépôt de silice) et QSX 309 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dépôt d'alumine). D'après Qsense, les résonateurs sont constituées de diverses couches : 5 nm de chrome, 100 nm d'or, 50 nm de titane et enfin 50 nm de dioxyde de silicium ou 100 nm d'alumine (*Figure 99*) [57]. Les couches de SiO<sub>2</sub> et de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont déposées par dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition).



*Figure 99 : Schéma des diverses couches d'un résonateur à quartz utilisé avec la QCM-D*

Les informations qui nous ont été communiquées sur les résonateurs à quartz fournis par Qsense ont été vérifiées. On a cherché à caractériser au maximum les surfaces des dépôts effectués sur les quartz afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption.

### b) Point de Charge Nulle (PCN)

Les surfaces de solides peuvent être chargées soit positivement soit négativement en milieu aqueux par ionisation/dissociation des groupements de surface. Les PCN de la silice [134] et de l'alumine trouvés dans la littérature sont de 2-3 et 8-9 respectivement [187], on supposera que ces PCN sont valables pour les films de silice et d'alumine déposés sur les résonateurs à quartz (les mesures n'ont pas été effectuées sur les résonateurs à quartz). Les valeurs de pH des solutions tensioactives d'étude étant égales à 6, la charge de surface de l'électrode de silice est supposée être négative alors que celle de l'alumine positive.

### c) Composition chimique

#### Analyse EDX

Le microscope électronique (MEB) utilisé est le SEM-FEG (canon à émission de champ) ultra 55 de la marque ZEISS. Les électrodes ont été métallisées au carbone avant analyse.

L'analyse chimique EDX effectuée au centre des résonateurs à quartz (*Figure 100*) confirme la présence des différents éléments présentés sur la *Figure 99*. L'établissement des cartographies chimiques a permis de montrer que les différents éléments (Si, Al, Au, Cr, Ti) étaient répartis de manière homogène sur toute la surface du quartz.

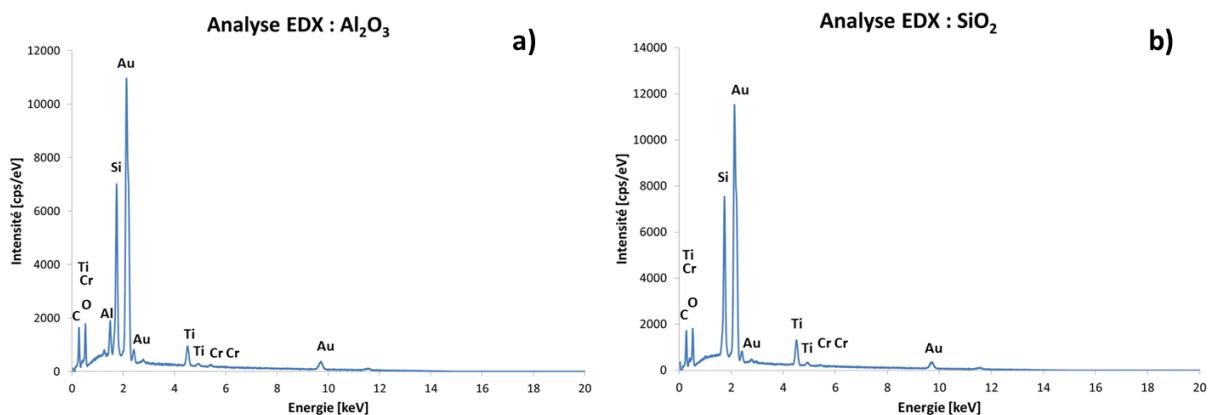


Figure 100 : Analyse EDX : a) dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  b) dépôt  $\text{SiO}_2$  sur le résonateur à quartz

#### Analyse XPS

L'analyse XPS de la surface des résonateurs à quartz ne montre pas de contamination de la surface des résonateurs à quartz (recherche d'impuretés de type : phosphore, soufre, magnésium et étain d'après Gutig et al. [184]). On a détecté de l'azote et des traces de soufre oxydé pour la surface d'alumine. Pour la surface de silice, il s'agit de traces d'argon et d'azote.

### d) Structure de la surface

L'analyse topographique réalisée au MEB en électrons secondaires est présentée *Figure 101*. On peut ainsi voir que les surfaces sont constituées de grains collés les uns aux autres.

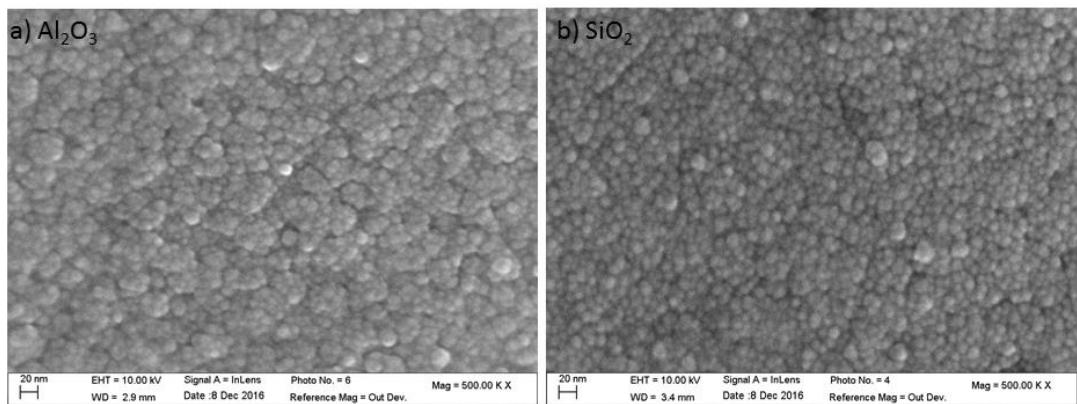


Figure 101 : Analyse en électrons secondaires a)  $Al_2O_3$  b)  $SiO_2$

### e) Rugosité de la surface

Les images obtenues par AFM (Figure 102) nous ont permis de déterminer la rugosité de surface des électrodes. Le microscope à force atomique utilisé est le SmartSPM 1000 Scanning Probe Microscope (AIST-NT, USA) avec une pointe en silicium et les images sont obtenues en mode contact intermittent.

Les images AFM ( $5 \mu m \times 5 \mu m$ ) présentées Figure 102 obtenues par déplacement d'une pointe de silicium à la surface des électrodes ont été réalisées en mode contact intermittent (résolution : 512 points par ligne). On peut observer que les surfaces ne sont pas du tout planes à l'échelle nanométrique et que les surfaces sont plutôt rugueuses (on ne peut pas faire mieux) malgré de bonnes valeurs de RMS. Les valeurs de rugosité de surface sont bien inférieures à 3 nm RMS (1.996 nm pour  $SiO_2$  et 1.517 nm pour  $Al_2O_3$ ).

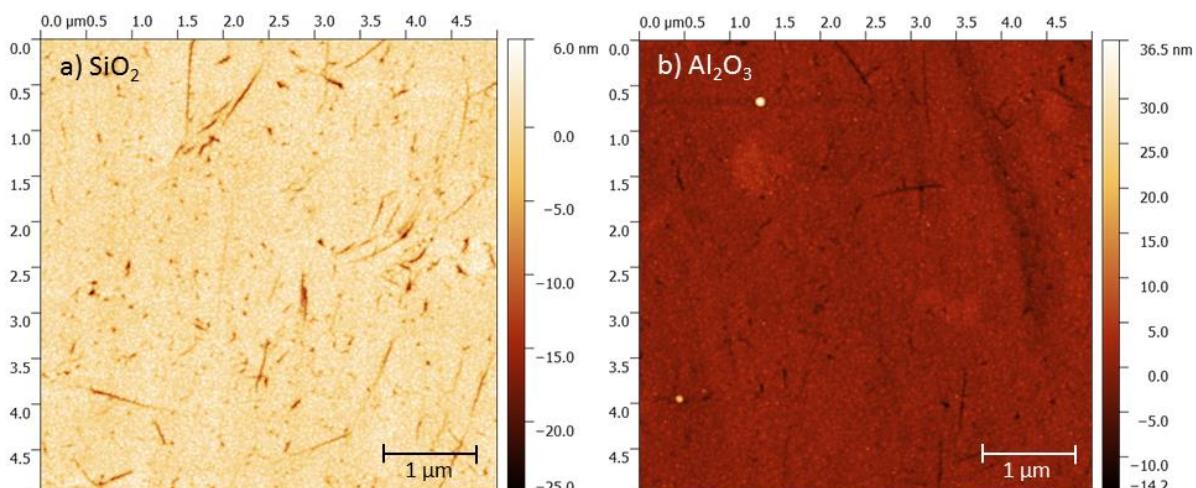


Figure 102 : Images AFM a) Couche  $SiO_2$  b) Couche  $Al_2O_3$

Le fournisseur des résonateurs certifie une rugosité de surface inférieure à 3 nm rms (« Roughness Mean Square »). Rechendorff et *al.* [188] ont cherché à comprendre comment variaient les réponses en fréquence et dissipation du cristal de quartz en fonction de la rugosité de surface du cristal, en présence d'un liquide. Pour cela, ils ont effectué divers dépôts d'oxyde de tantale ayant des rugosités différentes (2.9, 6.2 et 32.9 nm) sur le cristal et ont mesuré les réponses suite à l'injection de solutions eau/sucrose de concentrations croissantes (taille molécule sucrose  $\approx$  1 nm et masse molaire de 342.3 g/mol). Ils en ont déduit que pour des surfaces ayant une rugosité  $<$  3 nm rms, quelles que soient la viscosité et la densité du liquide exposé, les réponses obtenues avec la microbalance ne différaient pas de celles obtenues pour des surfaces lisses (obtenues théoriquement avec l'équation de Kanazawa). Ainsi, la contribution de la rugosité de surface de ces dépôts aux variations des  $\Delta f_n/n$  et  $\Delta D_n/n$  mesurés est négligeable.

#### f) Mouillabilité

Enfin, des mesures d'angle de contact ont permis de caractériser la mouillabilité à l'eau ou à l'huile du résonateur à quartz recouvert de silice (les mesures sur l'alumine n'ont pas été effectuées). Les mesures d'angle de contact ont été effectuées avec le DSA (Drop Shape Analyzer) de la marque Kruss. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat.

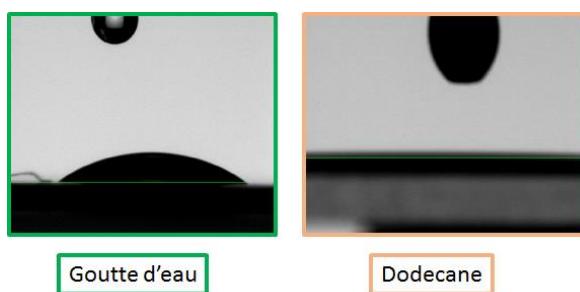


Figure 103 : Mesure d'angle de contact sur une électrode à quartz recouverte de silice

La Figure 103 présente les mesures d'angle de contact effectuées sur une électrode de silice : pour le dépôt d'une goutte d'eau déminéralisée on a trouvé 21.5 et 33.9° (deux mesures indépendantes) alors que pour le dépôt d'une goutte d'huile de dodécane, celle-ci s'étale spontanément à la surface. La surface présente donc une double affinité pour l'eau et pour l'huile, supposant la présence de groupements hydrophiles et hydrophobes.

## Annexe 8 : Répétabilités des mesures obtenues avec la QCM-D

### a) Effet du liquide : injection d'une solution de glycérol

- Résonateur à quartz avec une couche de silice
- Température fixée à 20°C
- Débit fixé à 0.2 mL/min
- Ligne de base réalisée avec une solution de même densité que la solution de glycérol injectée soit une saumure contenant 34 g/L de NaCl ( $\rho = 1.02 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\eta = 1.08 \text{ mPa.s}$ )
- Injection d'une solution de glycérol à 10% $\text{m}$  ( $\rho = 1.02 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\eta = 1.36 \text{ mPa.s}$ )

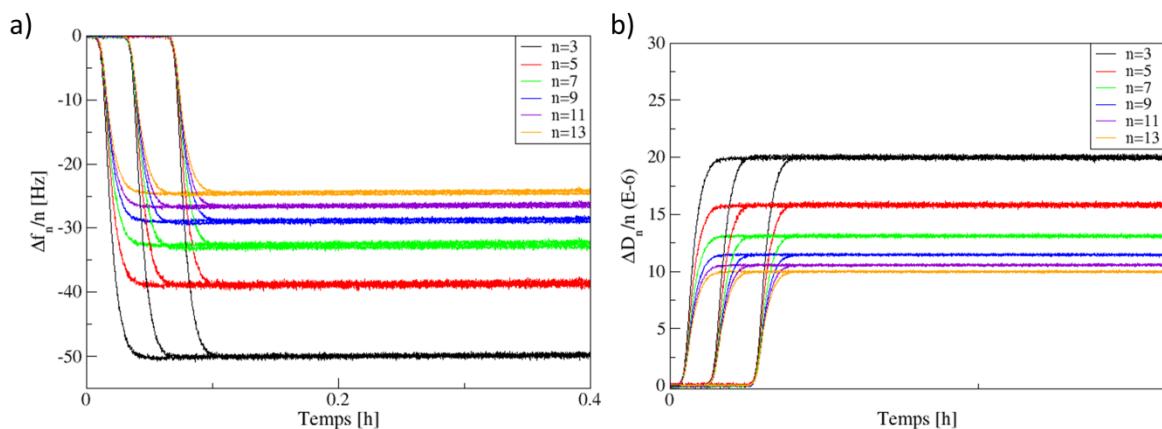


Figure 104 : Injection d'une solution de glycérol (10% $\text{m}$ ) sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

### b) Adsorption d'une couche rigide : formation d'une bicouche d'AOT

- Résonateur à quartz avec une couche d'alumine
- Température fixée à 20°C
- Débit fixé à 0.2 mL/min
- Ligne de base réalisée avec de l'eau mQ
- Injection d'une solution d'AOT à 1.5CMC (1.5 g/L) dans l'eau mQ

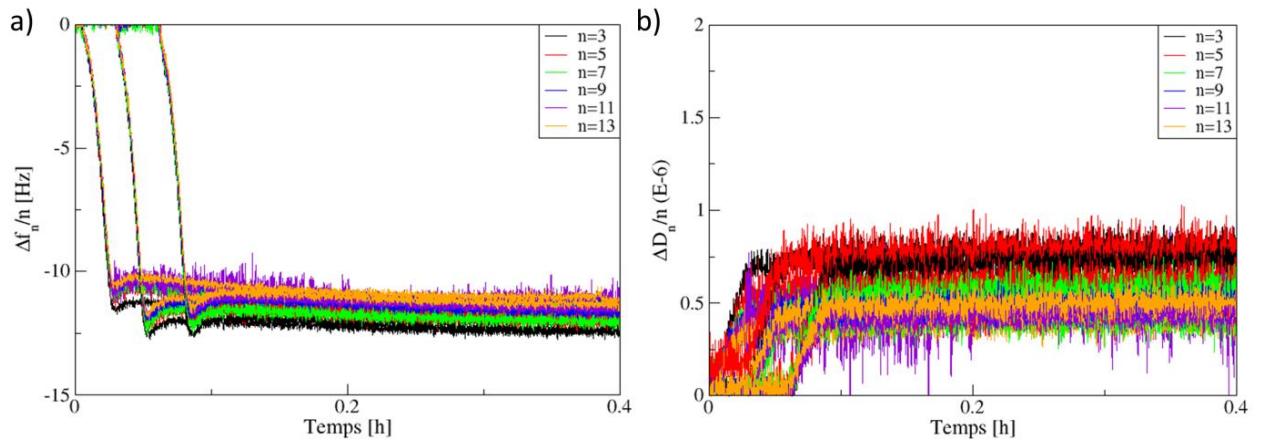


Figure 105 : Adsorption de l'AOT à 1.5CMC (1.5 g/L) dans l'eau mQ sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

c) **Adsorption d'une couche rigide avec un liquide contenant des vésicules**

- Résonateur à quartz avec une couche d'alumine
- Température fixée à 20°C
- Débit fixé à 0.2 mL/min
- Ligne de base réalisée avec la saumure
- Injection d'une solution d'AOT à 1.3CVC=0.117g/L dans la saumure

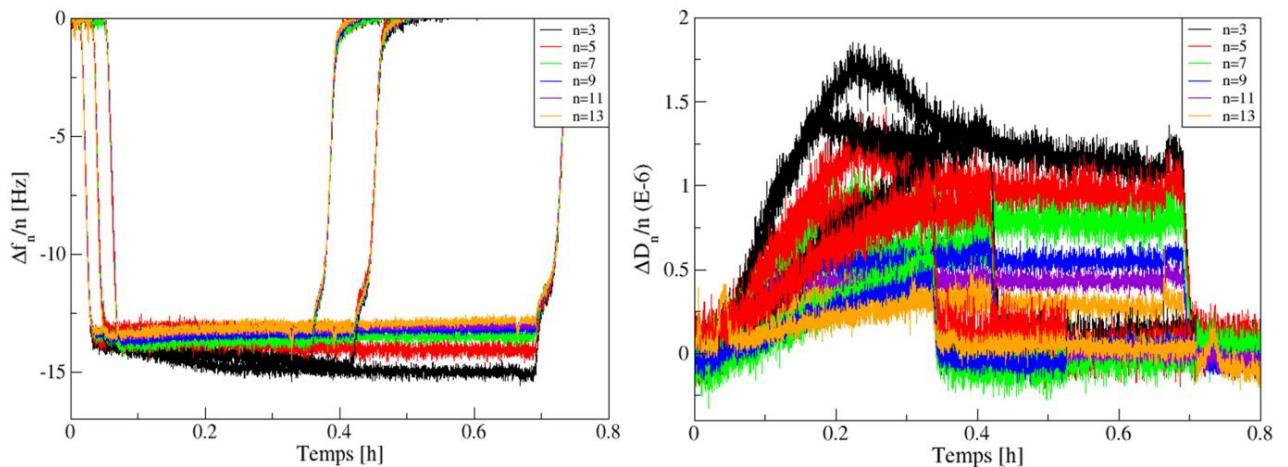


Figure 106 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

## Annexe 9 : Applications des équations de Kanazawa et Gordon à différents systèmes

Les courbes montrant l'évolution de  $(\Delta f_n / \sqrt{n})$  en fonction du temps (ainsi que celles de  $(\Delta D_n / \sqrt{n})$ ) sont tracées (pour rappel, les équations de Kanazawa et Gordon sont présentées en ( 39 ) et ( 40 ) ).

### a) Adsorption d'une couche rigide : AOT à 1.5CMC (1.5 g/L) dans l'eau mQ sur l'alumine : $\eta_L \approx \eta_{TA}$

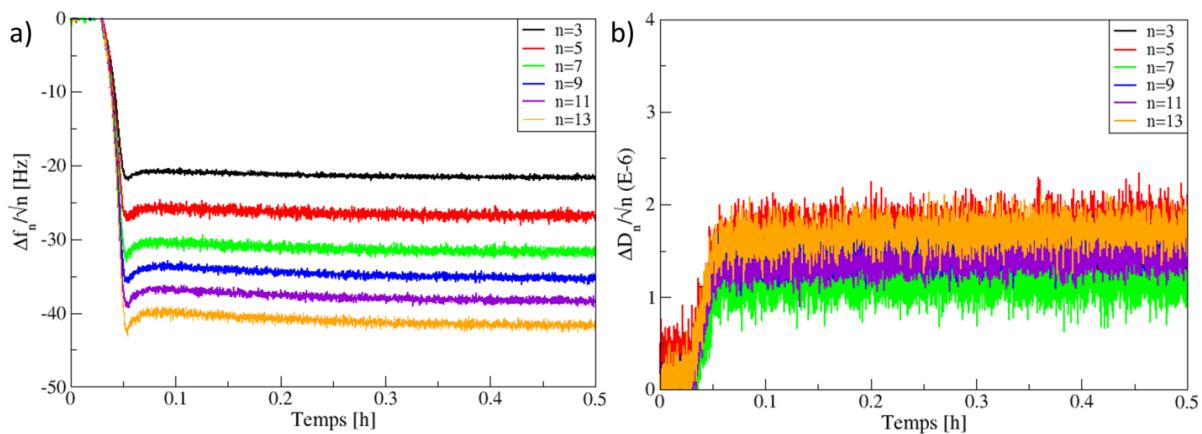


Figure 107 : Adsorption de l'AOT à 1.5CMC (1.5 g/L) dans l'eau mQ sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

### b) Adsorption d'une couche rigide : AOT à 10CMC (10 g/L) dans l'eau mQ sur l'alumine : $\eta_L \neq \eta_{TA}$

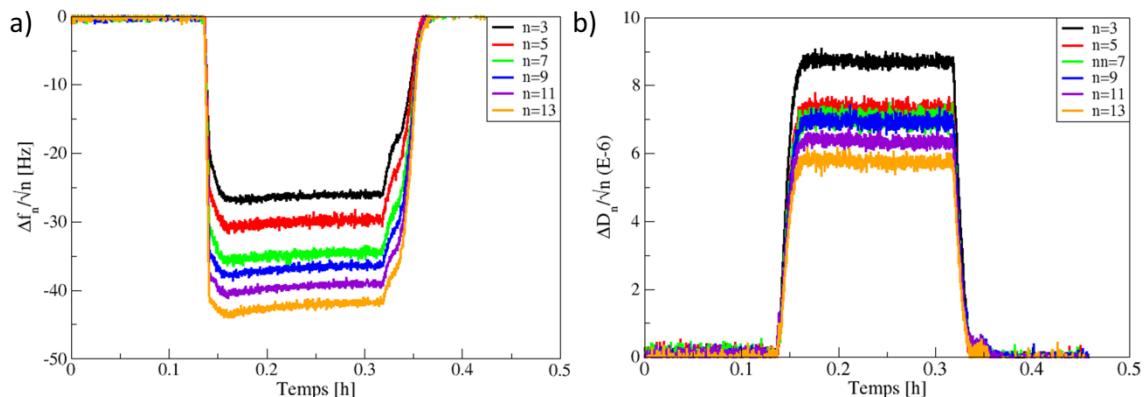


Figure 108 : Adsorption de l'AOT à 10CMC (10 g/L) dans l'eau mQ sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

c) Adsorption d'une couche rigide avec un liquide contenant des vésicules : AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur l'alumine :

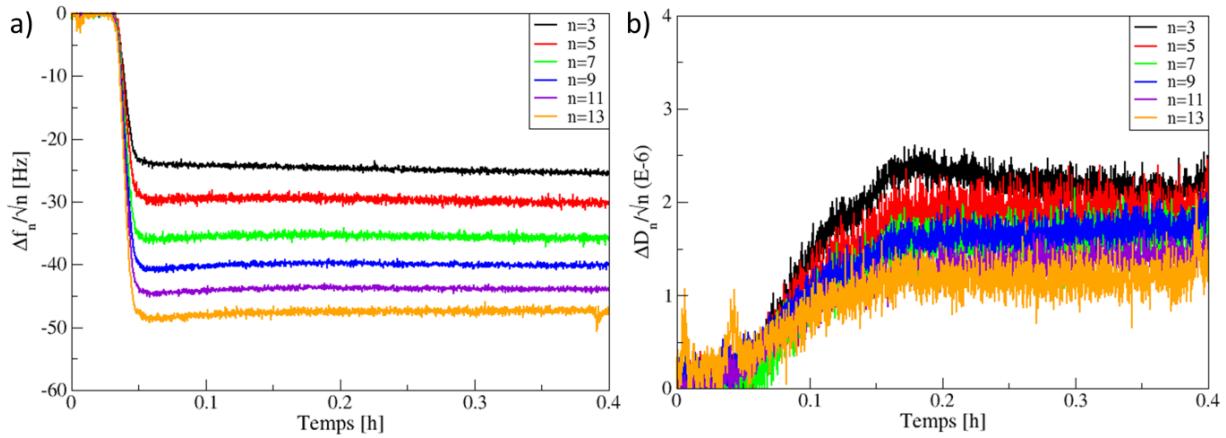


Figure 109 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

d) Adsorption de l'AOT « Sol 1 » sur la silice à pH neutre :

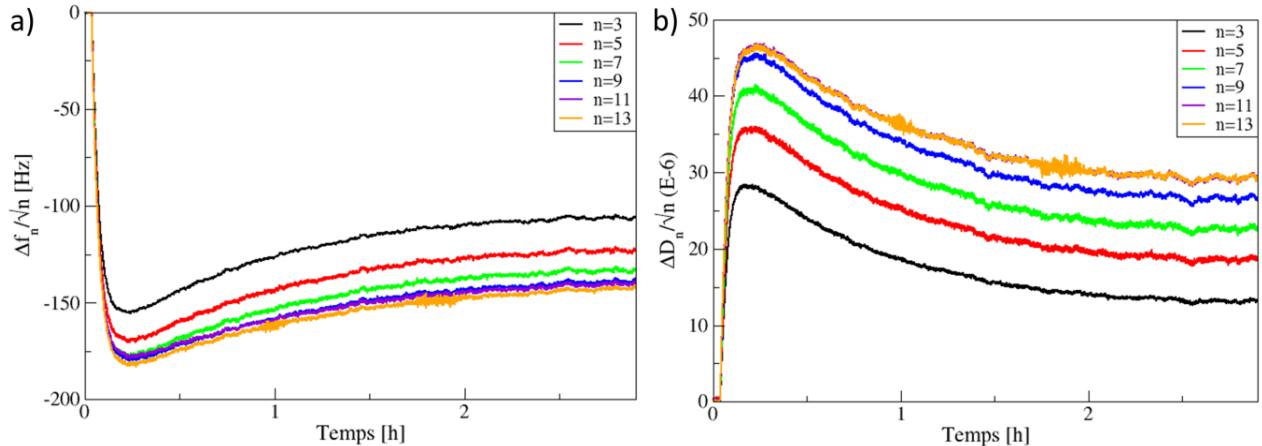


Figure 110 : Adsorption de « Sol\_1 » sur la silice à pH neutre a) variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

e) Adsorption de l'AOT « Sol 1 » sur la silice à pH acide :

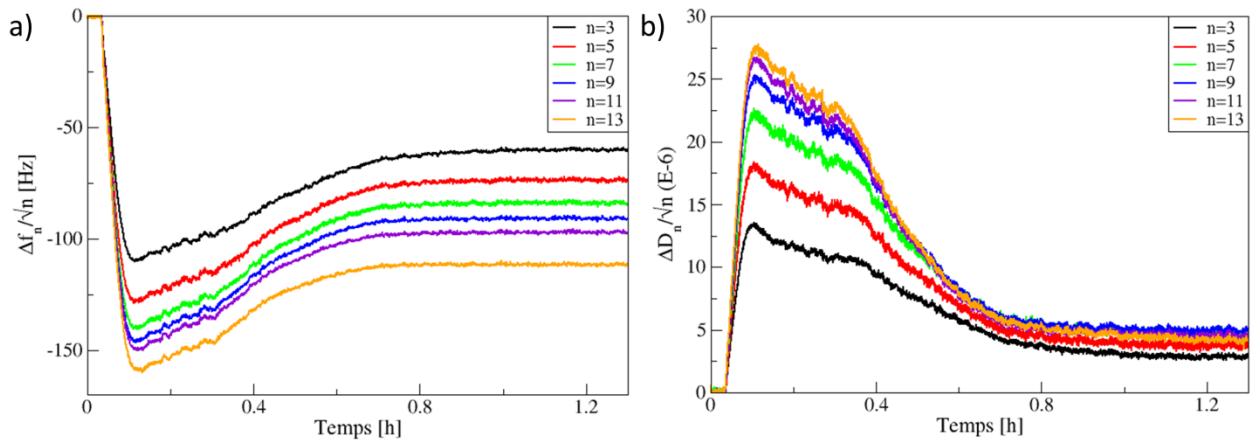


Figure 111 : Adsorption de « Sol\_1 » sur la silice à pH acide a) variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

f) Adsorption de l'AOT « Sol 1 » sur la silice à pH basique :

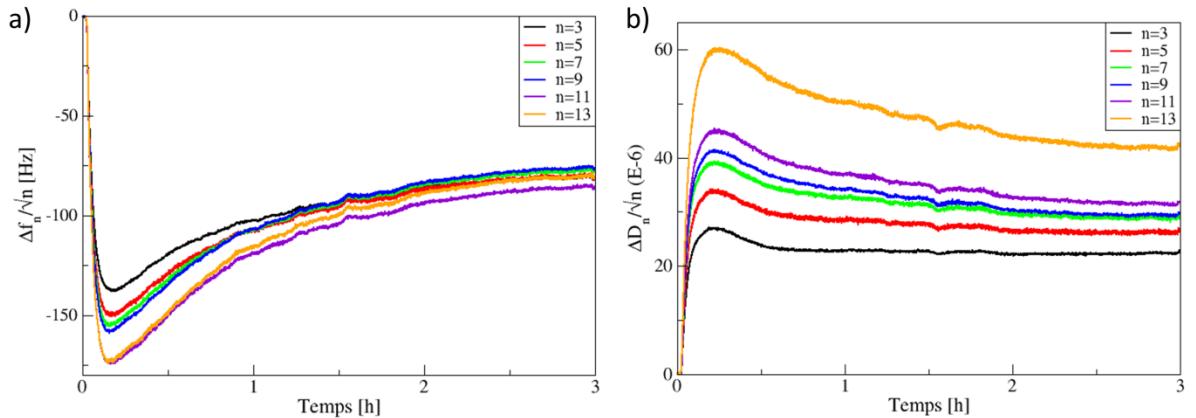


Figure 112 : Adsorption de « Sol\_1 » sur la silice à pH basique a) variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

## Annexe 10 : La méthode des restes

### a) Principe

Une formulation de tensioactifs en solution à une concentration connue dans une saumure de salinité donnée est mise en contact avec un minéral broyé, l'ensemble est ensuite placé sous agitation jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La solution tensioactive est ensuite récupérée puis dosée. Par la méthode des restes, par différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre, la quantité de tensioactif adsorbée sur la poudre est déterminée.

### b) Méthodes de dosage des tensioactifs anioniques

#### Dosage colorimétrique à la hyamine

Le dosage hyamine effectué est un dosage colorimétrique en milieu diphasique eau/chloroforme. Il s'agit d'un dosage équimolaire : l'équivalence est détectée lorsqu'on a ajouté le même nombre de moles d'hyamine et de tensioactifs. La hyamine réagit avec la partie sulfonate  $\text{SO}_3^-$  de l'AOT.

Une solution de hyamine à  $4 \times 10^{-4}$  M est introduite dans une burette de 10 mL (Figure 113). Dans un flacon, on introduit 1 mL de la solution à titrer (solution AOT/saumure), 1 mL de solution d'indicateur coloré et 2 mL de chloroforme. La solution d'indicateur coloré est une solution aqueuse acidifiée (acide sulfurique) contenant les deux indicateurs (le bromure de dimidium et le bleu de disulphine).

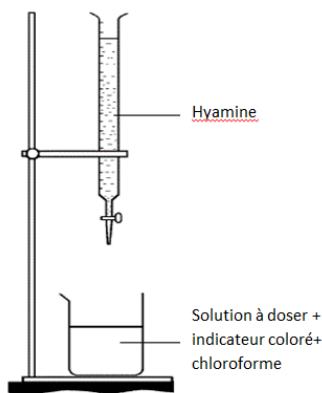
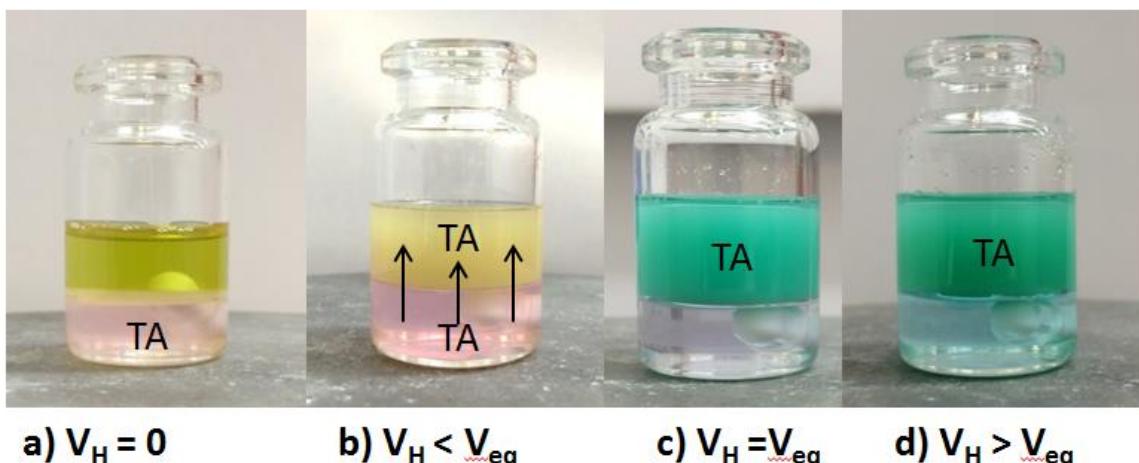


Figure 113 : Dosage colorimétrique à la hyamine des tensioactifs anioniques

Les différentes étapes du dosage colorimétrique sont détaillées ci-dessous :

- le tensioactif anionique forme en milieu acide un complexe avec le bromure de dimidium en excès : ce complexe est soluble dans la phase chloroforme qui devient rose (*Figure 114a*)
- au cours du dosage, l'hyamine forme un complexe incolore avec le tensioactif, soluble dans la phase aqueuse. Le bromure de dimidium est libéré et la phase chloroforme devient de moins en moins colorée (*Figure 114b*)
- à l'équivalence, la phase chloroforme devient incolore, tout le tensioactif étant passé dans la phase aqueuse (*Figure 114c*)
- après l'équivalence, la hyamine en excès se complexe avec le bleu de disulphine et la phase chloroforme se colore en bleu (*Figure 114d*)



*Figure 114 : Les différentes étapes du dosage à la hyamine ( $V_H$  = volume hyamine et  $V_{eq}$  = volume à l'équivalence)*

Une droite d'étalonnage reliant la concentration en tensioactifs (solution initiales de concentrations connues) en fonction du volume équivalent de hyamine est réalisée afin de pouvoir par la suite remonter aux concentrations des solutions à l'équilibre.

#### Dosage par HPLC

Un volume connu de solution de tensioactifs anioniques à analyser est injecté dans un système chromatographique équipé d'une colonne spécifique pour les surfactants. Couplée à un gradient de concentration, elle permet la séparation des tensioactifs.

La colonne est connectée à une pré-colonne et à un détecteur DEDL (Détecteur Evaporatif à Diffusion de Lumière) qui détecte les composés au fur et à mesure de leur élution. Le signal est enregistré en continu par le système d'acquisition. Les surfaces des pics

chromatographiques de l'échantillon sont comparées aux surfaces obtenues à partir des solutions étalons de concentrations connues, de façon à calculer les concentrations de chacun des tensioactifs dans l'échantillon. Les informations plus précises sur la méthode sont confidentielles.

### c) Obtention des isothermes d'adsorption par la méthode des restes

Les différentes étapes de l'obtention des isothermes sont détaillées ci-dessous :

- mise en contact de 25 mL de solution tensioactive avec 15 mg de poudre de silice
- agitation rotative pendant 2 jours à température ambiante
- séparation solide / liquide : centrifugation à 650g pendant 40 min (centrifugeuse thermostatée à 20°C)<sup>37</sup>
- dosage des tensioactifs restant dans le surnageant (concentration à l'équilibre) : les concentrations à l'équilibre sont déterminées grâce aux droites d'étalonnages respectives à chaque technique

La quantité de tensioactifs adsorbée sur la poudre de silice,  $Q$ , est calculée de la manière suivante :

$$Q = \frac{(C_i - C_{eq})V_{TA}}{m_{Si}S_{spé}M_{TA}} \quad (78)$$

avec  $C_i$  la concentration initiale en tensioactifs,  $C_{eq}$  la concentration à l'équilibre en tensioactifs,  $V_{TA}$  le volume de solution de tensioactifs anioniques mis en contact une masse  $m_{Si}$  de poudre de silice,  $S_{spé}$  la valeur de BET de la poudre analysée et  $M_{TA}$  la masse molaire du tensioactif anionique.

#### Remarque :

Afin d'améliorer la séparation solide/liquide, différents filtres ont été testés pour déterminer lequel serait le plus adapté pour les tensioactifs utilisés. La filtration ne doit pas impacter la concentration en tensioactifs mais seulement permettre d'éliminer le solide de la phase surnageante. Pour cela, nous avons dosé à la hyamine une solution d'AOT à 1.3CVC

---

<sup>37</sup> Différentes vitesses et différents temps de centrifugation ont été testés afin de déterminer la vitesse optimale et le temps idéal permettant une bonne séparation de la poudre et de la solution tensioactive. La centrifugation ne doit pas modifier la concentration en tensioactifs à l'équilibre mais doit permettre une bonne séparation des phases solides et liquides. En effet, si des vésicules sont centrifugées, la concentration à l'équilibre se trouvera réduite, et donc la concentration adsorbée surestimée.

dans la saumure avant et après filtration. Les résultats obtenus sont présentés dans le *Tableau 22*.

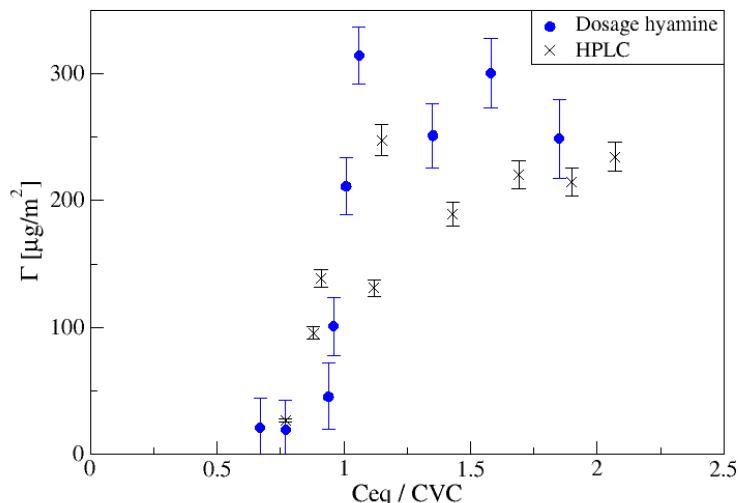
*Tableau 22 : Dosage à la hyamine - mesure du volume équivalent  $V_{eq}$  avant et après filtration (X : mesure non effectuée)*

	Essai 1 $V_{eq}$ [mL]	Essai 2 $V_{eq}$ [mL]	Essai 3 $V_{eq}$ [mL]
<b>Solution non filtrée</b>	0.74	0.69	0.7
<b>Cellulose PP 0.2 µm T38110</b>	0.2	0.17	X
<b>Cellulose PP 0.45 µm</b>	0.34	0.38	X
<b>Non-sterile MILLEX-HV 0.45 µm SLHV025NS</b>	0.6	0.68	X
<b>Non-pyrogenic sterile MILLEX-GV 0.22 µm SLGV 025 BS</b>	0.62	0.54	0.54
<b>Sterile MILLEX-VV 0.1 µm SLVV025LS</b>	0.52	0.42	0.43
<b>Millex-AA 0.8 µm</b>	0.46	0.4	X
<b>Corning Sterile Syringe Filter 0.2 µm 32715085</b>	0.28	0.2	X
<b>Nylon 0.2 µm</b>	0	0	0

Tous les filtres testés affectent la concentration en AOT. Il n'est donc pas possible de filtrer les surnageants avant dosage.

**d) Comparaison des isothermes d'adsorption obtenues avec le dosage à la hyamine et par HPLC :**

La *Figure 115* présente les isothermes obtenues sur la silice amorphe 1 par les deux méthodes de dosage de l'AOT.



*Figure 115 : Isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice amorphe 1 obtenues par deux méthodes de dosage des tensioactifs (dosage hyamine et HPLC)*

La *Figure 116* présente les isothermes obtenues sur le quartz par les deux méthodes de dosage de l'AOT.

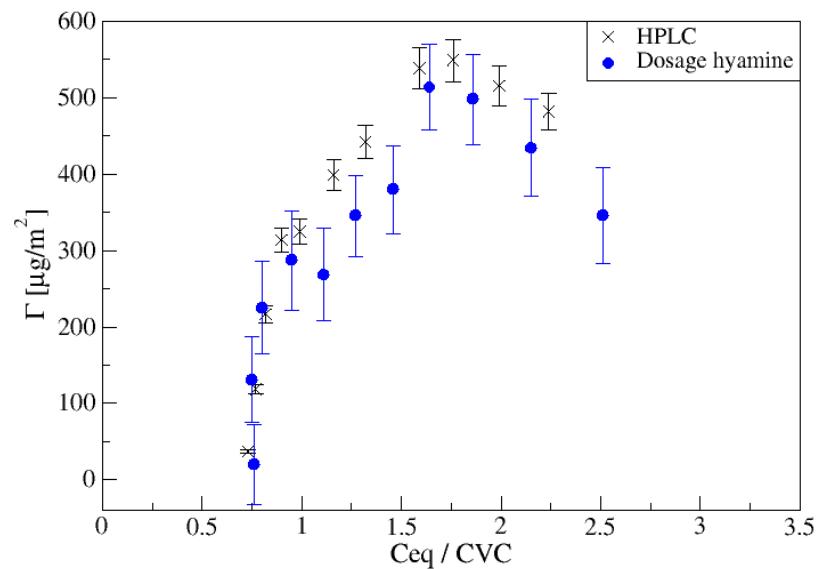


Figure 116 : Isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure sur le quartz obtenues par deux méthodes de dosage des tensioactifs (dosage hyamine et HPLC)

**Annexe 11 : Etude de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice à 20°C avec la QCM-D - Courbes expérimentales complètes pour des concentrations inférieures à la CVC**

**a) AOT 0.1CVC :**

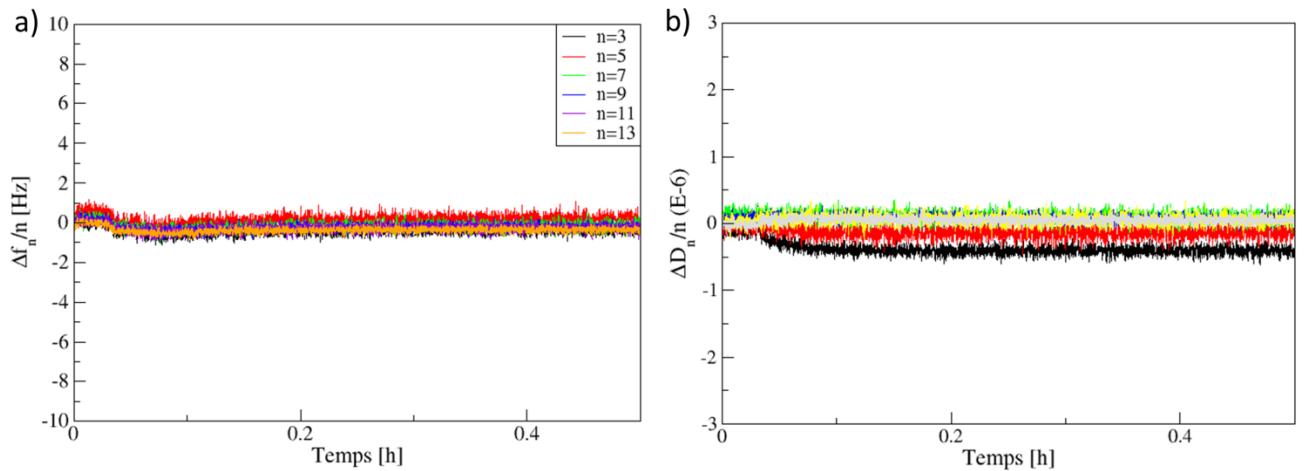


Figure 117 : Adsorption de l'AOT à 0.1CVC sur la silice à 20°C a) variations  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

**b) AOT 0.2CVC :**

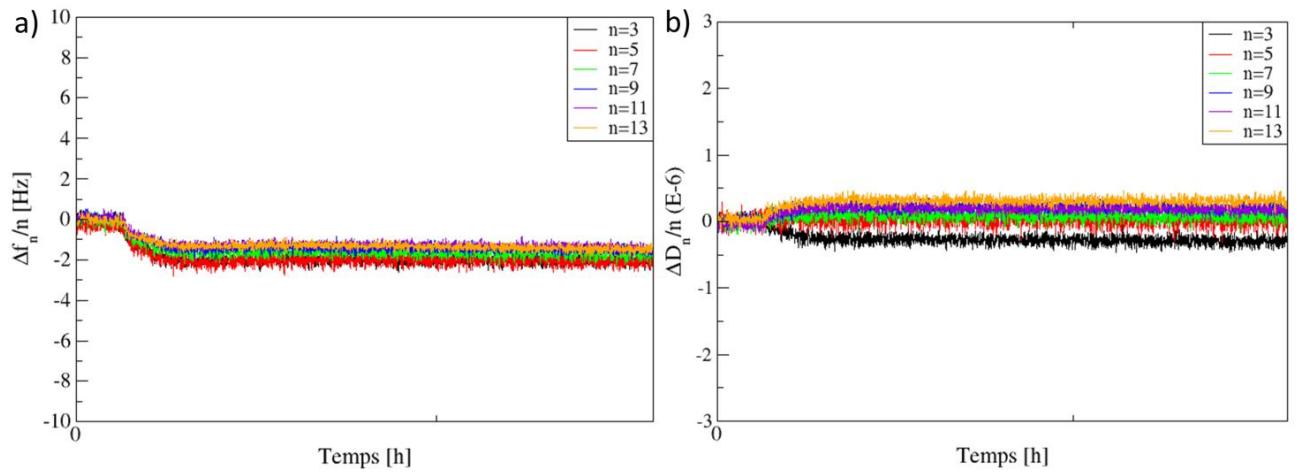


Figure 118 : Adsorption de l'AOT à 0.2CVC sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

c) AOT 0.3CVC :

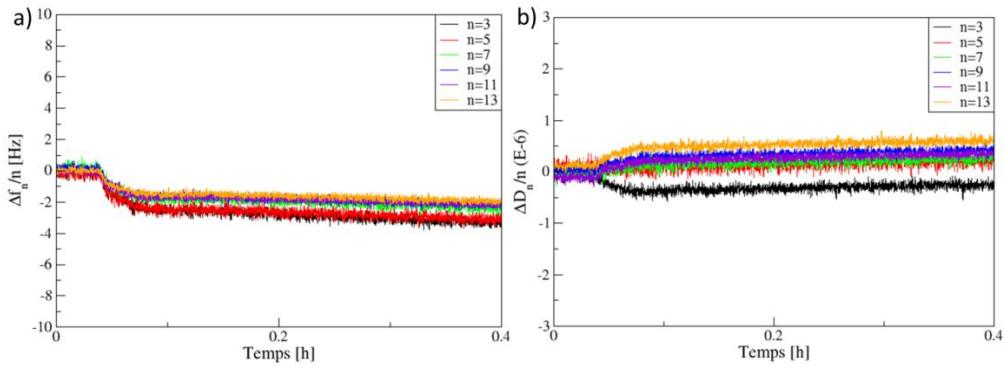


Figure 119 : Adsorption de l'AOT à 0.3CVC sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

d) AOT 0.4CVC :

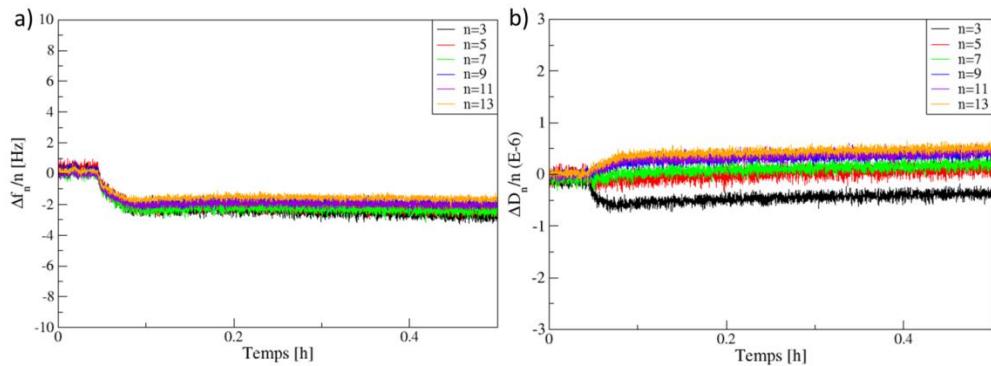


Figure 120 : Adsorption de l'AOT à 0.4CVC sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

e) AOT 0.5CVC :

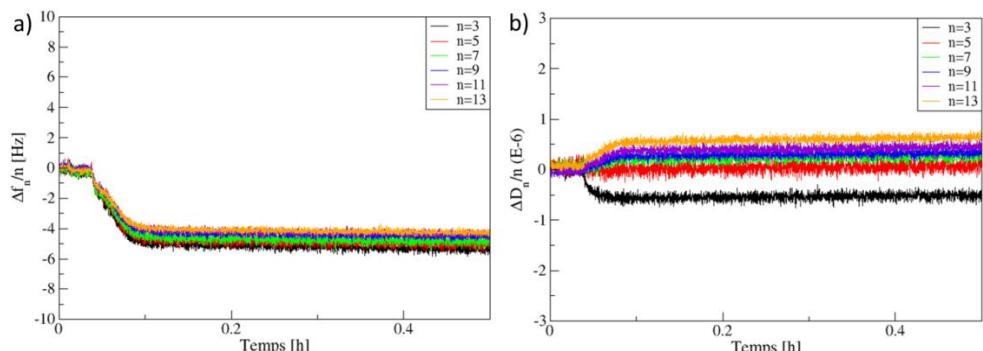


Figure 121 : Adsorption de l'AOT à 0.5CVC sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

**f) AOT 0.6CVC :**

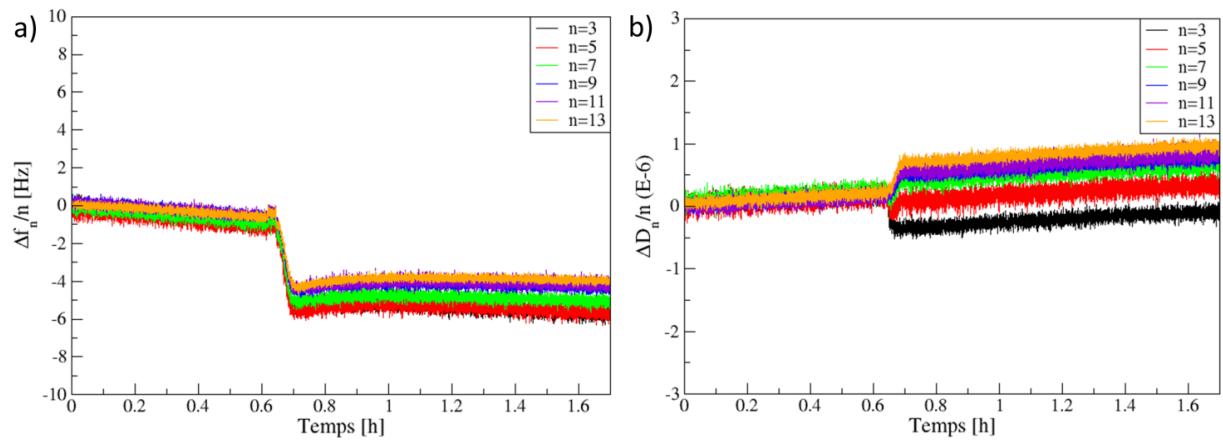


Figure 122 : Adsorption de l'AOT à 0.6CVC sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

**g) AOT 0.7CVC :**

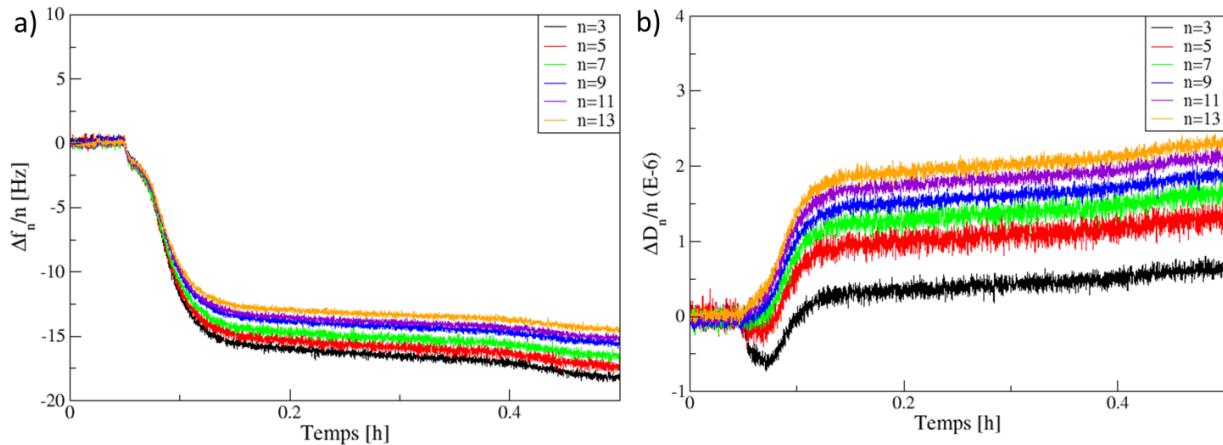
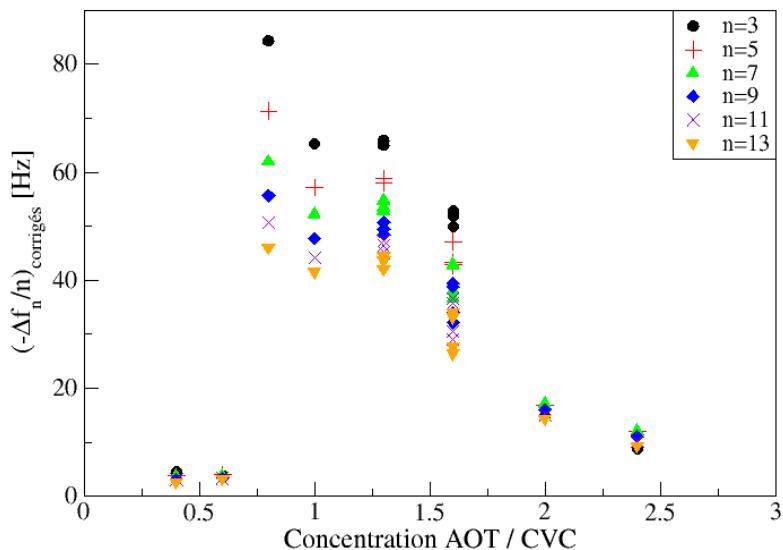


Figure 123 : Adsorption de l'AOT à 0.7CVC sur la silice à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

## Annexe 12 : Exploitation des équations de Kanazawa et Gordon afin de s'affranchir de l'effet de la variation de la viscosité du liquide lors de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice

Un moyen de s'affranchir de l'influence de la variation de la viscosité du liquide sur les réponses obtenues avec la QCM-D afin de n'obtenir que l'influence de la couche adsorbée est de calculer théoriquement le terme de couplage visqueux en utilisant l'équation ( 39 ) de Kanazawa et Gordon. La densité et la viscosité des solutions tensioactives ont été mesurées avec le densimètre Anton Paar DMA 4500M et au Low shear respectivement. Les  $(\Delta f_n/n)_{corrigés}$  finaux correspondant à la différence entre les valeurs expérimentales  $\Delta f_n/n$  et les  $(\Delta f_n/n)_{Kanazawa}$  liés à la variation de la viscosité du liquide (équation de Kanazawa et Gordon) sont présentés sur la *Figure 124*.

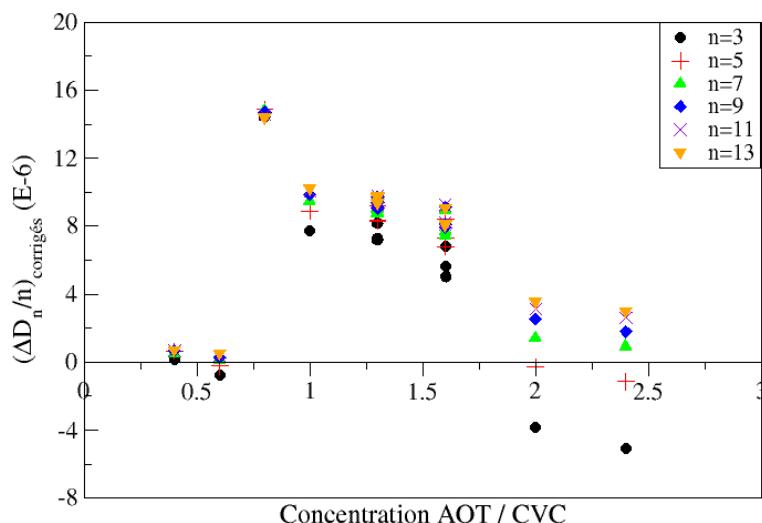


*Figure 124 : Soustraction aux  $\Delta f_n/n$  expérimentaux du terme  $(\Delta f_n/n)_{Kanazawa}$  lié à la variation de la viscosité du liquide calculé avec l'équation ( 39 ) de Kanazawa et Gordon pour quelques points de l'isotherme*

A partir d'une concentration en AOT de 2CVC, tous les  $(\Delta f_n/n)_{corrigés}$  se superposent à une valeur comprise entre 10 et 15 Hz. Cette valeur correspondrait donc à la contribution de la couche adsorbée. Cette couche qui semble rigide (superposition des  $(\Delta f_n/n)$ ). Entre 0.8 et 1.6CVC, les  $(\Delta f_n/n)_{corrigés}$  ne se superposent pas. Deux hypothèses permettent d'expliquer cette situation :

- le Low shear peut ne pas être assez sensible à l'influence de la concentration en tensioactifs sur la viscosité entre 0.8CVC et 1.6CVC
- l'équation de Kanazawa n'est pas valide soit du fait du comportement non Newtonien du fluide soit du fait de la non rigidité de la couche adsorbée

La démarche proposée dans cette partie ne fonctionne pas dans le cas des  $(\Delta D_n/n)_{\text{corrigés}}$ . Les  $(\Delta f_n/n)_{\text{corrigés}}$  sur la *Figure 125* ne se superposent pas et on obtient des valeurs non nulles voire négatives pour une aucune des concentrations présentées. Si la couche adsorbée était rigide, on aurait dû obtenir des  $(\Delta D_n/n)_{\text{corrigés}}$  quasiment nuls au-dessus de 2CVC. La seule variation de la viscosité du liquide ne permet pas (ou n'est pas suffisante) pour interpréter les données obtenues.



*Figure 125 : Soustraction aux  $\Delta D_n/n$  expérimentaux du terme lié à la variation de la viscosité du liquide calculé avec l'équation ( 40 ) de Kanazawa et Gordon pour quelques points de l'isotherme*

## Annexe 13 : Courbes de désorption obtenues lors de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice

### a) AOT 1.3CMC=0.117 g/L dans la saumure :

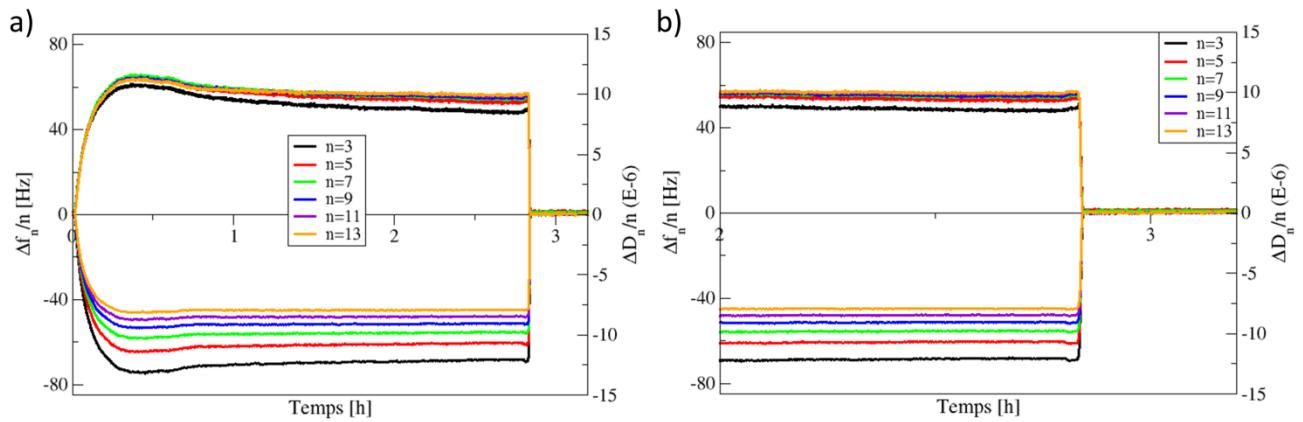


Figure 126 : a) Adsorption d'une solution d'AOT à 1.3CMC (0.117 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption

### b) AOT « Sol 1 » à pH neutre :

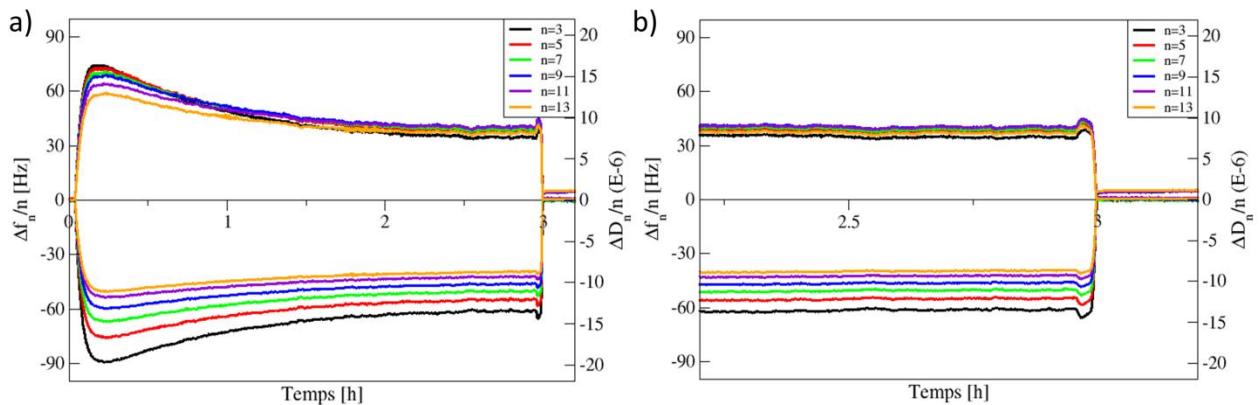


Figure 127 : a) Adsorption d'une solution d'AOT « Sol\_1 » à pH neutre (5.8) sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption

c) AOT « Sol 1 » à pH acide :

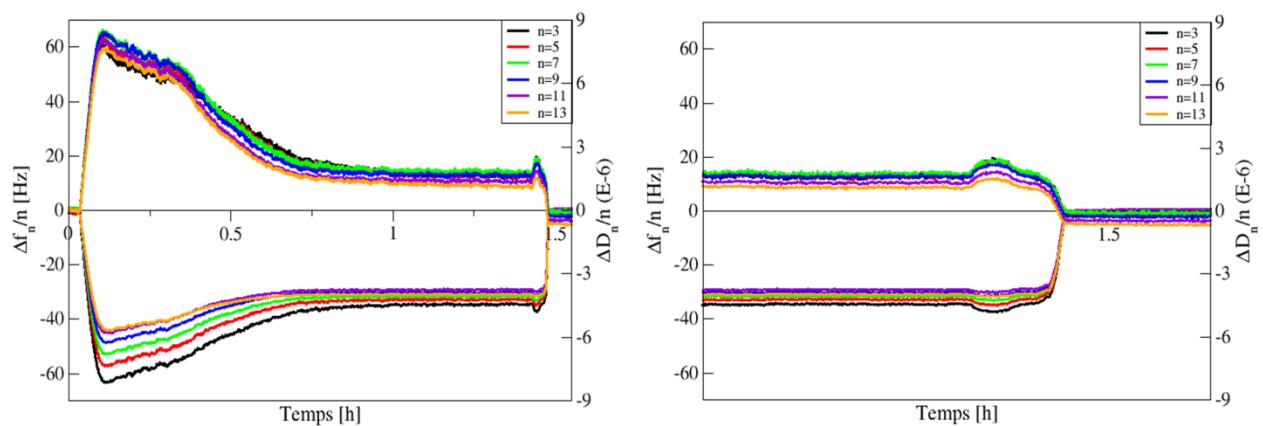


Figure 128 : a) Adsorption d'une solution d'AOT « Sol\_1 » à pH acide (1.5) sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption

d) AOT « Sol 1 » à pH basique :

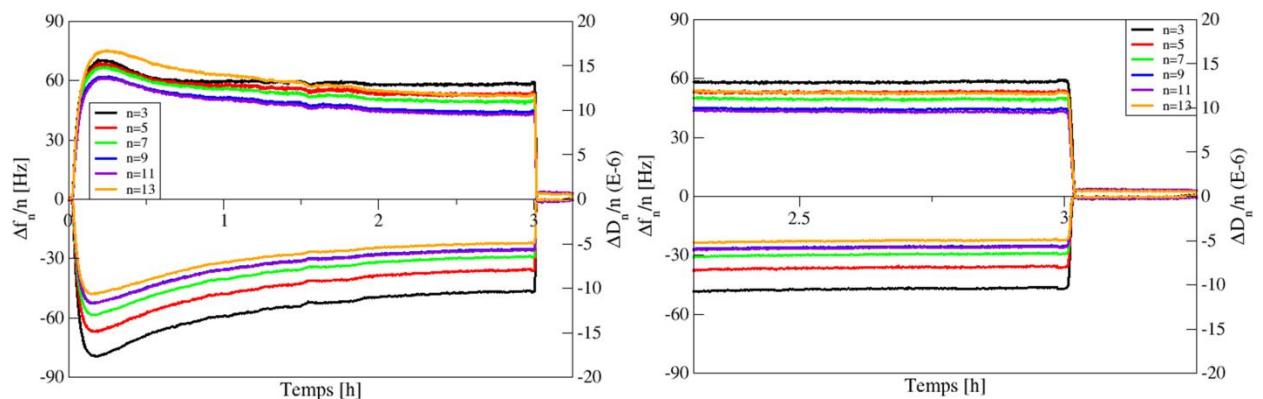


Figure 129 : a) Adsorption d'une solution d'AOT « Sol\_1 » à pH basique (9) sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption

**Annexe 14 : Influence de la concentration en AOT (en milieu saumure) sur la contribution liée à la variation de la viscosité du liquide dans les courbes de QCM-D obtenues lors de la formation d'une couche rigide**

**a) AOT = 1.3CVC = 0.117 g/L dans la saumure**

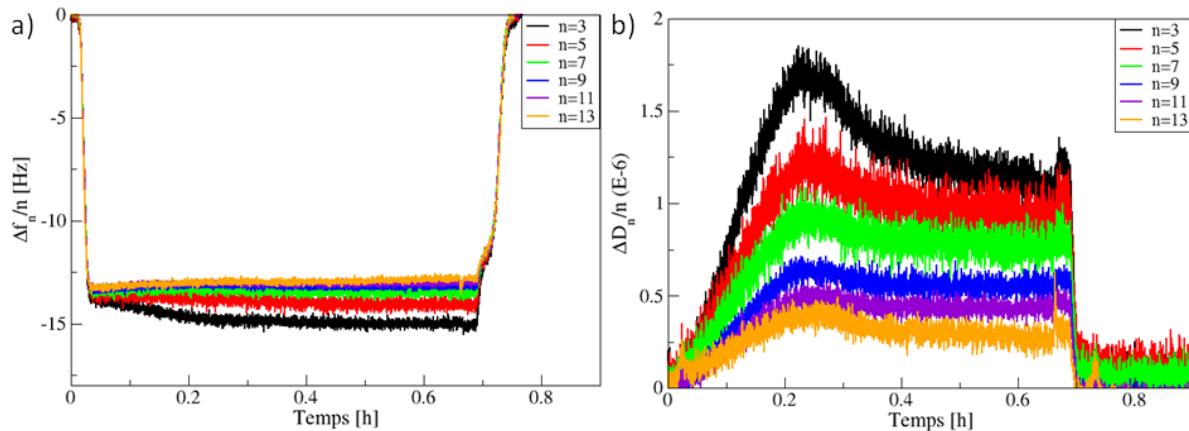


Figure 130 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

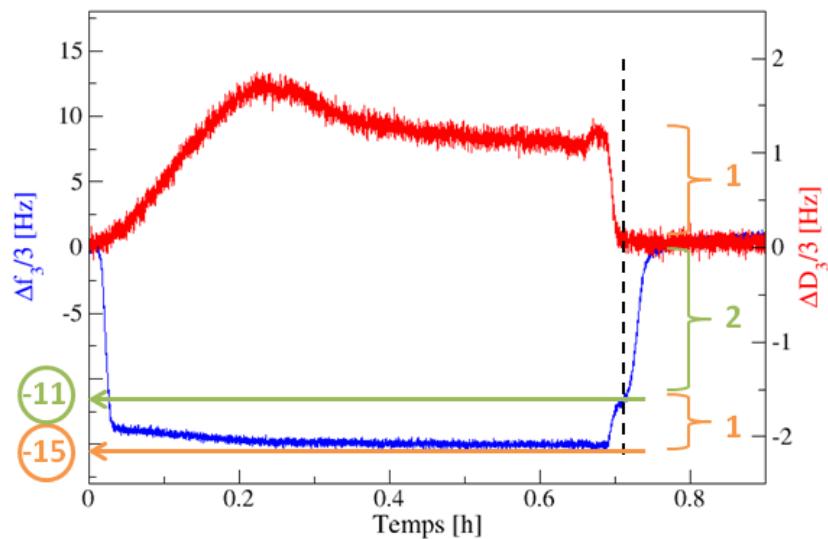


Figure 131 : Etude de la désorption (pour  $n=3$ ) suite à l'adsorption d'une solution d'AOT à 1.3CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C

**b) AOT = 2CVC = 0.18 g/L dans la saumure**

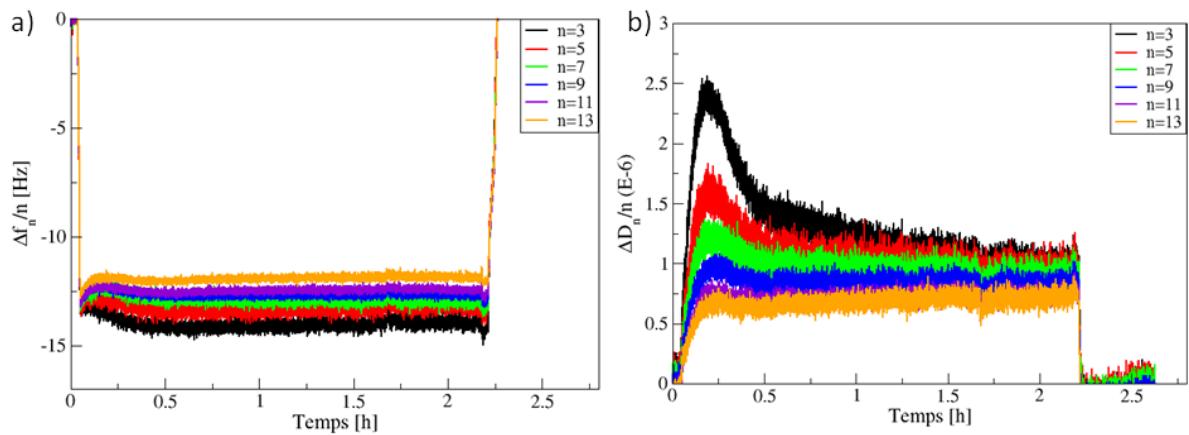


Figure 132 : Adsorption de l'AOT à 2CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de  $\Delta f_n(t)/n$  b) variations de  $\Delta D_n(t)/n$

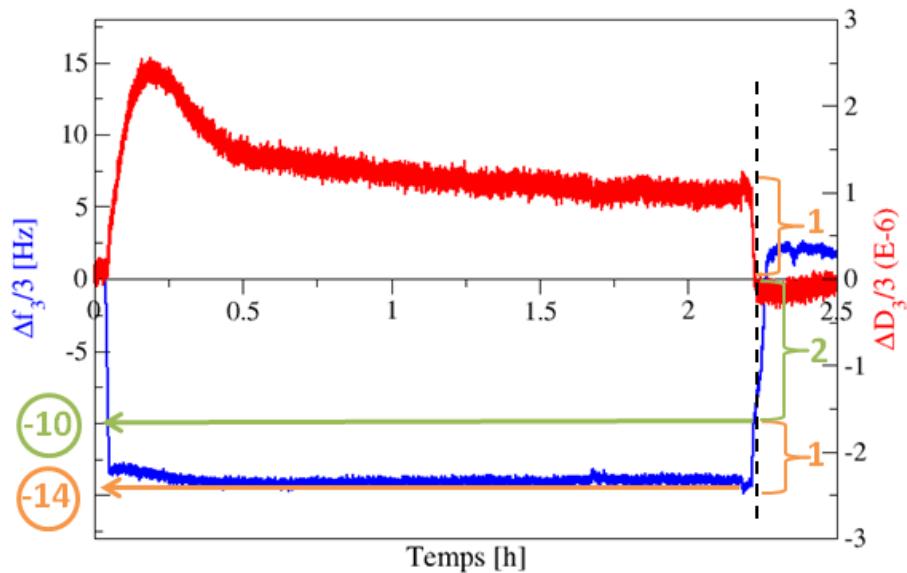


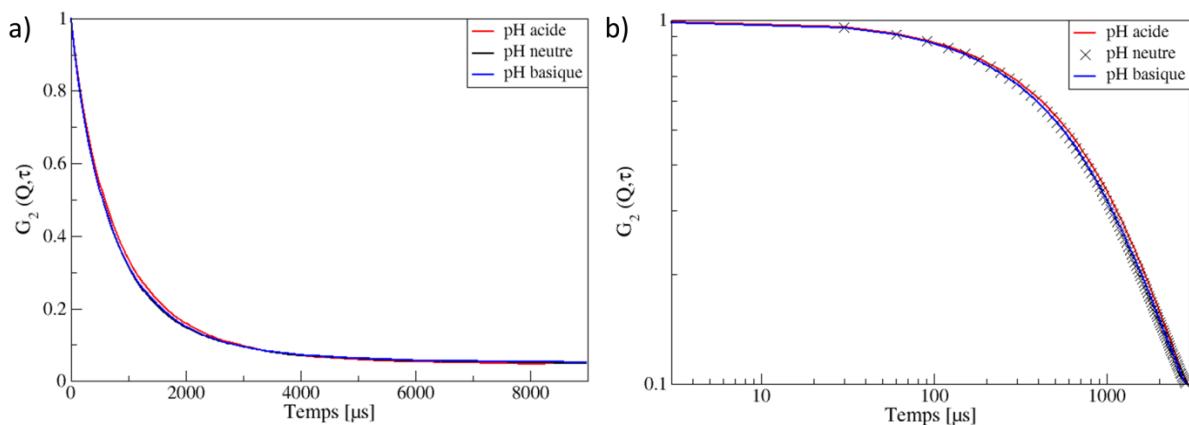
Figure 133 : Etude de la désorption (pour  $n=3$ ) suite à l'adsorption d'une solution d'AOT à 2CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C

## Annexe 15 : Illustration de la présence de vésicules à pH acide et à pH basique pour « Sol\_1 »

L'existence de vésicules aux pH acide ( $\sim 1.5$ ) et basique ( $\sim 9$ ) a été vérifiée par DLS et par des mesures rhéologiques au Low shear.

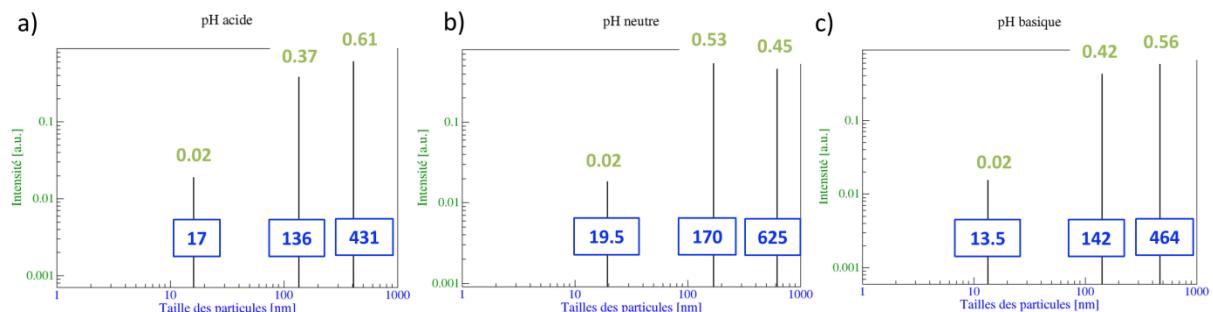
### a) Mesures de DLS :

Les fonctions d'autocorrélations de la solution « Sol\_1 » d'AOT à différents pH sont présentées sur la *Figure 134*. Les trois fonctions d'autocorrélation sont similaires.



*Figure 134 : a) Fonctions d'autocorrélation obtenues pour la solution « Sol\_1 » aux 3 pH étudiés b) Zoom sur les temps courts (échelle des abscisses en log)*

Les distributions en intensité de la taille des vésicules dans « Sol\_1 » à différents pH sont présentées sur la *Figure 135*.



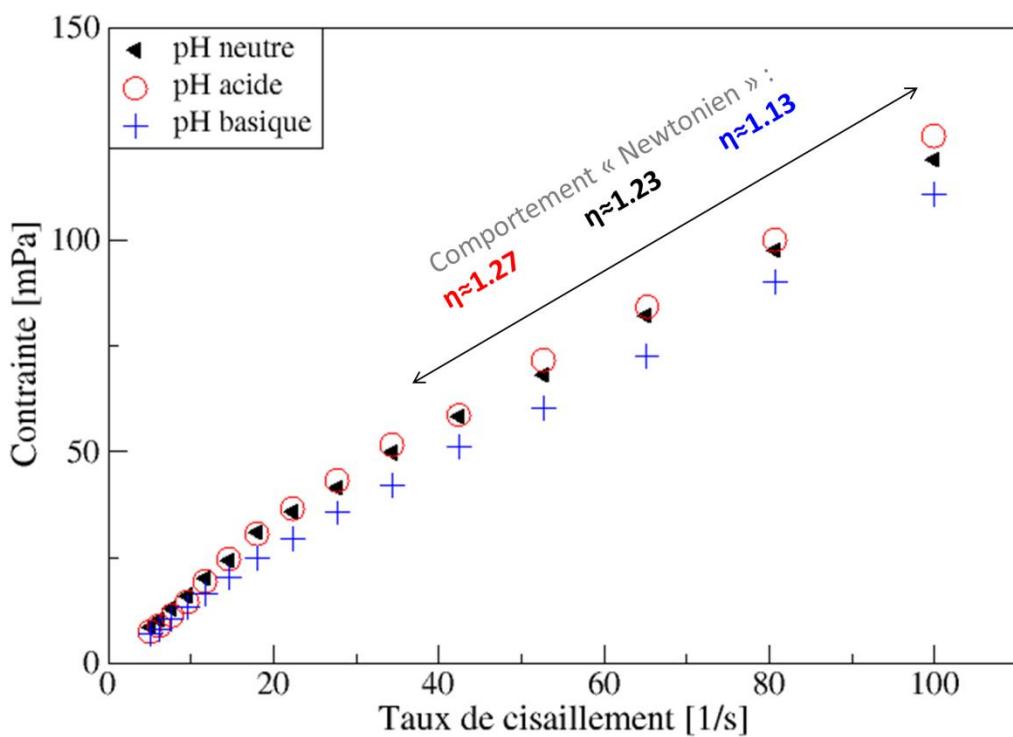
*Figure 135 : Distributions en intensité de la taille des vésicules obtenues avec le modèle de Pade-Laplace pour « Sol\_1 » a) pH acide b) pH neutre c) pH basique*

Dans les trois cas, les vésicules de petites tailles sont majoritaires en solution ( $>99.9\%$ ). On observe mêmes classes de tailles de vésicules en fonction du pH. Seule l'intensité diffusée  $I_{diff}$  diminue avec le pH (à puissance laser constante) :  $I_{diff\_acide} \approx 2000$  kHz;  $I_{diff\_neutre} \approx 1400$  kHz et  $I_{diff\_basique} \approx 800$  kHz.

⇒ Cette diminution de l'intensité diffusée avec le pH pourrait correspondre à une diminution de la CVC avec le pH (non vérifié expérimentalement).

**b) Mesures du comportement rhéologique au Low shear :**

Les comportements rhéologiques de la solution « Sol\_1 » d'AOT à différents pH sont présentés sur la *Figure 136*. On observe dans les trois cas un comportement légèrement rhéo-fluidifiant au faible taux de cisaillement (jusqu'à  $40\text{ s}^{-1}$ ).



*Figure 136 : Comportement rhéologique de « Sol\_1 » à différents pH mesuré au Low shear*

On observe une légère diminution de la viscosité avec le pH : elle pourrait s'expliquer par une augmentation de la CVC avec le pH ou un changement de la taille des vésicules.

## Annexe 16 : Le modèle de Kelvin-Voigt - propagation de l'onde acoustique à travers deux couches viscoélastiques

Dans cette annexe sont détaillées les différentes équations établies par Vonoiva et *al.* [174] menant à celles du modèle de Kelvin-Voigt utilisées avec la microbalance à cristal de quartz. Il s'agit ici de modéliser la propagation de l'onde acoustique  $u_z$  à travers un élément de Voigt soumis à une contrainte de cisaillement  $\sigma_{yz}$  ( 79 ) en fonction de la réponse élastique du ressort  $\mu$  et de la résistance visqueuse  $\eta$  du piston.

$$\sigma_{yz} = \mu \frac{\partial u_z(y, t)}{\partial y} + \eta \frac{\partial v_z(y, t)}{\partial y} \quad ( 79 )$$

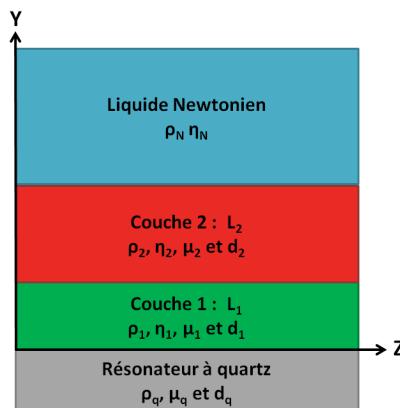
avec  $u_z$  représentant le déplacement de l'onde dans la direction Z du cristal,  $v_z$  la vitesse correspondante,  $\mu$  le module de cisaillement élastique du film et  $\eta$  la viscosité de cisaillement du film. L'équation d'onde dans le cas d'une onde se propageant dans un milieu viscoélastique s'écrit :

$$G^* \frac{\partial^2 u_z(y, t)}{\partial y^2} = -\rho \omega^2 u_z(y, t) \quad ( 80 )$$

La solution générale de l'équation d'onde peut s'exprimer de la manière suivante :

$$u_z(y, t) = (C_1 e^{-i\xi y} + C_2 e^{i\xi y}) e^{i\omega t} \quad ( 81 )$$

avec  $\omega$  la pulsation propre;  $C_1$  et  $C_2$  sont des coefficients déterminés à partir de conditions limites appropriées. On s'intéresse alors au système de la *Figure 137*.



*Figure 137 : Résonateur à quartz recouvert par deux couches viscoélastiques  $L_1$  et  $L_2$ . Le système oscille dans un liquide Newtonien.*

En appliquant les conditions aux limites caractéristiques (« conditions de non glissement »), nous obtenons alors  $v_z$ , la vitesse de l'onde dans la direction Z du résonateur à quartz :

$$v_z(y, t) = v_q \frac{e^{2\xi_1 y} + A e^{2\xi_1 d_1}}{e^{\xi_1 y} (1 + A e^{2\xi_1 d_1})} \quad (82)$$

avec  $A$  :

$$A = \frac{\kappa_1 \xi_1 (1 + l e^{2\xi_2 \Delta d_1}) - \kappa_2 \xi_2 (1 - l e^{2\xi_2 \Delta d_1})}{\kappa_1 \xi_1 (1 + l e^{2\xi_2 \Delta d_1}) + \kappa_2 \xi_2 (1 - l e^{2\xi_2 \Delta d_1})} \quad (83)$$

avec  $l$  :

$$l = \frac{\kappa_2 \xi_2 + \kappa_3 \xi_3 \tanh(\xi_3 \Delta d_2)}{\kappa_2 \xi_2 - \kappa_3 \xi_3 \tanh(\xi_3 \Delta d_2)} \quad (84)$$

avec  $\Delta d_1 = d_2 - d_1$  ;  $\Delta d_2 = d_3 - d_2$ .

$\xi_1$  et  $\xi_2$  s'écrivent :

$$\xi_{1,2} = \sqrt{-\frac{\rho_{1,2} \omega_n^2}{G_{1,2}^*}} \quad (85)$$

$\xi_3$  s'écrit :

$$\xi_3 = \sqrt{i \frac{\rho_3 \omega_n}{\eta_3}} \quad (86)$$

et  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  enfin s'écrivent :

$$\kappa_{1,2} = \eta_{1,2} - \frac{i \mu_{1,2}}{\omega_n} \quad (87)$$

et  $\kappa_3 = \eta_3$ .

On pose alors  $\beta_n$ , représentant l'impédance acoustique d'un film adsorbé viscoélastique :

$$\beta_n = \kappa_1 \xi_1 \frac{1 - Ae^{2\xi_1 d_1}}{1 + Ae^{2\xi_1 d_1}} \quad (88)$$

Les auteurs ont démontré que pour une interface solide/liquide, les variations en fréquence et en dissipations étaient fortement dépendants des modules de conservation et de perte des multicouches. Les variations en fréquences  $\Delta f_n$  et dissipation  $\Delta D_n$  peuvent alors être obtenus à partir des parties imaginaires (89) et réelles (90) de  $\beta_n$  :

$$\Delta f_n = \text{Im} \left( \frac{\beta_n}{2\pi\rho_q h_q} \right) \quad (89)$$

et

$$\Delta D_n = -\text{Re} \left( \frac{\beta_n}{\pi f_n \rho_q h_q} \right) \quad (90)$$

Plus d'informations concernant le modèle viscoélastique de Kelvin Voigt est donné dans la littérature [174].

## Annexe 17 : Comparaison de la qualité des courbes d'ajustements obtenues avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt pour les 3 cas testés

### Cas n°1 : L<sub>1</sub> + liquide Newtonien (saumure)

Le Tableau 23 et le Tableau 24 présentent les valeurs moyennes de  $\Delta f_n/n$  et de  $\Delta D_n/n$ , respectivement, obtenues au plateau sur l'intervalle testé (entre environ 2h35 et 2h50) expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique de Kelvin-Voigt (KV) pour le cas n°1.

Tableau 23 : Valeurs moyennes de  $\Delta f_n/n$  calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°1

	$\Delta f_3/3$	$\Delta f_5/5$	$\Delta f_7/7$	$\Delta f_9/9$	$\Delta f_{11}/11$	$\Delta f_{13}/13$
<b>E</b>	-61.37	-55.16	-50.50	-46.46	-42.45	-39.72
<b>KV</b>	-59.69	-54.05	-49.68	-46.09	-43.03	-40.38
<b>Ecart : E-KV</b>	1.68	1.10	0.82	0.37	-0.58	-0.66

Tableau 24 : Valeurs moyennes de  $\Delta D_n/n$  ( $\times 10^{-6}$ ) calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°1

	$\Delta D_3/3$	$\Delta D_5/5$	$\Delta D_7/7$	$\Delta D_9/9$	$\Delta D_{11}/11$	$\Delta D_{13}/13$
<b>E</b>	7.59	8.31	8.54	8.85	8.79	8.11
<b>KV</b>	7.44	7.96	8.36	8.62	8.77	8.86
<b>Ecart : E-KV</b>	0.16	0.35	0.18	0.24	0.02	-0.74

### Cas n°2 : L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> (de dimension finie) + liquide Newtonien (saumure)

Le Tableau 25 et le Tableau 26 présentent les valeurs moyennes de  $\Delta f_n/n$  et de  $\Delta D_n/n$ , respectivement, obtenues au plateau sur l'intervalle testé (entre environ 2h35 et 2h50) expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique de Kelvin-Voigt (KV) pour le cas n°2.

Tableau 25 : Valeurs moyennes de  $\Delta f_n/n$  calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°2

	$\Delta f_3/3$	$\Delta f_5/5$	$\Delta f_7/7$	$\Delta f_9/9$	$\Delta f_{11}/11$	$\Delta f_{13}/13$
<b>E</b>	-61.38	-55.16	-50.51	-46.46	-42.46	-39.73
<b>KV</b>	-61.12	-55.80	-50.70	-46.24	-42.57	-39.64
<b>Ecart : E-KV</b>	0.25	-0.63	-0.19	0.23	-0.11	0.09

Tableau 26 : Valeurs moyennes de  $\Delta D_n/n$  ( $\times 10^{-6}$ ) calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°2

	$\Delta D_3/3$	$\Delta D_5/5$	$\Delta D_7/7$	$\Delta D_9/9$	$\Delta D_{11}/11$	$\Delta D_{13}/13$
<b>E</b>	7.59	8.31	8.54	8.85	8.79	8.11
<b>KV</b>	7.61	8.28	8.72	8.78	8.59	8.26
<b>Ecart : E-KV</b>	-0.02	0.03	-0.18	0.07	0.20	-0.15

### Cas n°3 : L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> (de dimension infinie) + liquide Newtonien (saumure)

Le Tableau 27 et le Tableau 28 présente les valeurs moyennes de  $\Delta f_n/n$  et de  $\Delta D_n/n$ , respectivement, obtenues au plateau sur l'intervalle testé (entre environ 2h35 et 2h50) expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique de Kelvin-Voigt (KV) pour le cas n°3.

Tableau 27 : Valeurs moyennes de  $\Delta f_n/n$  calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°3

	$\Delta f_3/3$	$\Delta f_5/5$	$\Delta f_7/7$	$\Delta f_9/9$	$\Delta f_{11}/11$	$\Delta f_{13}/13$
<b>E</b>	-61.37	-55.16	-50.51	-46.46	-42.46	-39.73
<b>KV</b>	-61.38	-55.70	-50.64	-46.23	-42.57	-39.62
<b>Ecart : E-KV</b>	-0.002	-0.53	-0.14	0.23	-0.12	0.11

Tableau 28 : Valeurs moyennes de  $\Delta D_n/n$  ( $\times 10^{-6}$ ) calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°3

	$\Delta D_3/3$	$\Delta D_5/5$	$\Delta D_7/7$	$\Delta D_9/9$	$\Delta D_{11}/11$	$\Delta D_{13}/13$
<b>E</b>	7.59	8.31	8.54	8.85	8.79	8.11
<b>KV</b>	7.64	8.23	8.66	8.76	8.61	8.31
<b>Ecart : E-KV</b>	-0.05	0.08	-0.13	0.09	0.19	-0.20

## Annexe 18 : Théorie de la réflectivité spéculaire de neutrons

### a) Expression de l'indice de réfraction neutronique $n_N$ d'un matériau homogène :

La loi de conservation de l'énergie en  $Z=0$  lorsque le neutron incident entre dans un milieu homogène d'indice  $n_N$  (diffusion élastique des neutrons) suppose :

$$\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_N} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_N} + V_Z \quad (91)$$

En remplaçant  $V_Z$  par son expression à l'équation ( 50 ) en  $Z=0$ , le module du vecteur d'onde  $k_n$  dans le milieu d'indice  $n_N$  s'écrit :

$$k_n^2 = k_i^2 - 4\pi\rho_N \quad (92)$$

On peut alors définir l'indice de réfraction neutronique  $n_N$  :

$$n_N^2 = \frac{k_n^2}{k_i^2} \quad (93)$$

$$n_N^2 = 1 - \frac{\lambda_N^2}{\pi} \rho_N \quad (94)$$

Un développement limité au premier ordre de l'équation ( 94 ) donne l'indice de réfraction neutronique  $n_N$  d'un matériau homogène et non absorbant (ex : silicium) :

$$n_N \approx 1 - \frac{\lambda_N^2 \rho_N}{2\pi} \quad (95)$$

### b) Détermination de $A_{n_N}$ et $B_{n_N}$ pour le calcul de la réflectivité : cas de la réflexion sur une interface délimitée par deux milieux d'indices $n_N$ et $n_{N+1}$ :

On considère la propagation de l'onde d'un milieu homogène d'indice  $n_N$  à un autre milieu homogène d'indice  $n_{N+1}$  en  $Z = Z_{n_N}$  (Figure 138).



Figure 138 : Milieux homogènes d'indices  $n_N$  et  $n_{N+1}$

Les solutions des équations de Schrödinger s'expriment :

Pour le milieu d'indice  $n_N$  :

$$\Psi_{n_N}(Z) = A_{n_N} e^{iq_{n_N} Z} + B_{n_N} e^{-iq_{n_N} Z} \quad (96)$$

avec  $A_{n_N}$  et  $B_{n_N}$  les amplitudes respectives des faisceaux incident et réfléchi dans le milieu d'indice  $n_N$  et  $q_{n_N}^2 = q_0^2 - 4\pi\rho_{n_N}$ .

Pour le milieu d'indice  $n_{N+1}$  :

$$\Psi_{n_{N+1}}(Z) = A_{n_{N+1}} e^{iq_{n_{N+1}} Z} + B_{n_{N+1}} e^{-iq_{n_{N+1}} Z} \quad (97)$$

Les conditions de continuité en  $Z = Z_{n_N}$  impliquent :

$$\Psi_{n_N}(Z_{n_N}) = \Psi_{n_{N+1}}(Z_{n_N}) = w(Z_{n_N}) \quad (98)$$

avec  $w(Z_{n_N})$  la fonction égale à  $\Psi_{n_N}(Z_{n_N})$  et  $\Psi_{n_{N+1}}(Z_{n_N})$ .

Les conditions de continuités s'appliquent aussi pour les dérivées premières de  $\Psi$  :

$$\Psi'_{n_N}(Z_{n_N}) = \Psi'_{n_{N+1}}(Z_{n_N}) = w'(Z_{n_N}) \quad (99)$$

On peut alors en déduire les amplitudes des ondes  $A_{n_N}$  et  $B_{n_N}$  :

$$A_{n_N} = \frac{iq_{n_N} w(Z_{n_N}) + w'(Z_{n_N})}{2iq_{n_N}} e^{-iq_{n_N} Z_{n_N}} \quad (100)$$

$$B_{n_N} = \frac{i q_{n_N} w(Z_{n_N}) - w'(Z_{n_N})}{2 i q_{n_N}} e^{i q_{n_N} Z_{n_N}} \quad (101)$$

La réflectivité  $R$  en  $Z = Z_{n_N}$  s'exprime comme le rapport de l'intensité de l'onde réfléchie  $|B_{n_N}|^2$  par le milieu  $n_{N+1}$  sur l'intensité de l'onde incidente  $|A_{n_N}|^2$  venant du milieu  $n_N$  :

$$R = \left| \frac{B_{n_N}}{A_{n_N}} \right|^2 \quad (102)$$

c) Calcul général de la réflectivité pour un système composé de multicouches : méthode des matrices optiques (formalisme matriciel d'Abelès)

Cas d'une couche homogène  $n_1$  déposée sur un milieu de dimension infinie  $n_2$  :

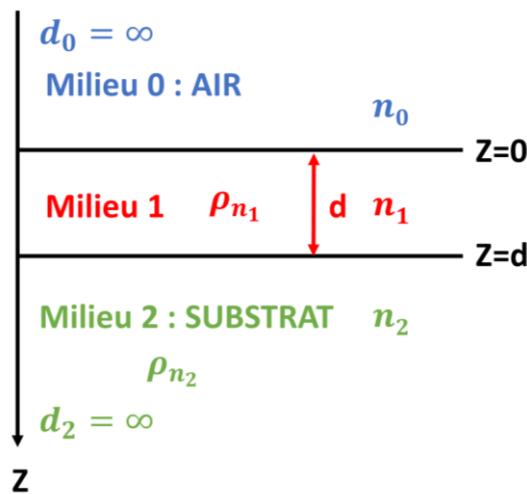


Figure 139 : Cas d'une couche homogène (de dimension finie  $d$  et de densité de longueur de diffusion  $\rho_{n_1}$ ) déposée sur un substrat de dimension infinie

On considère le cas de la Figure 139 et les interfaces suivantes : milieu 0 d'indice  $n_0 = 1$  / milieu 1 d'indice  $n_1$  / milieu 2 d'indice  $n_2$ . En appliquant les conditions de continuités (équations (98) et (99)) en  $Z=0$  et  $Z=d$ , on obtient :

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_0 + B_0 \\ A_1 q_1 - B_1 q_1 &= A_0 q_0 + B_0 q_0 \\ A_1 e^{i q_1 d} + B_1 e^{-i q_1 Z} &= A_2 e^{i q_2 d} \\ A_1 q_1 e^{i q_1 d} - B_1 q_1 e^{-i q_1 Z} &= A_2 q_2 e^{i q_2 d} \end{aligned} \quad (103)$$

En adoptant un formalisme matriciel (chaque interface est décrite par une matrice), les expressions précédentes peuvent s'exprimer :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + q_1/q_0)/2 & (1 - q_1/q_0)/2 \\ (1 - q_1/q_0)/2 & (1 + q_1/q_0)/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \quad (104)$$

et

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + q_2/q_1)e^{iq_2d}e^{-iq_1d}/2 & (1 - q_2/q_1)e^{iq_2d}e^{-iq_1d}/2 \\ (1 - q_2/q_1)e^{iq_2d}e^{-iq_1d}/2 & (1 + q_2/q_1)e^{iq_2d}e^{-iq_1d}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad (105)$$

avec  $q_2^2 = q_0^2 - 4\pi\rho_2$  et  $q_1^2 = q_0^2 - 4\pi\rho_1$ . On peut alors calculer l'expression de  $R$ .

Généralisation à des multicouches :

Ce formalisme matriciel est généralisable pour un nombre quelconque de couches empilées sur un substrat donné. Si on s'intéresse à l'interface en  $Z = d_m$  entre le milieu d'indice  $m$  et le milieu d'indice  $m + 1$  :

$$\begin{pmatrix} A_m \\ B_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + q_{m+1}/q_m)e^{iq_{m+1}d_m}e^{-iq_md_m}/2 & (1 - q_{m+1}/q_m)e^{iq_{m+1}d_m}e^{-iq_md_m}/2 \\ (1 - q_{m+1}/q_m)e^{iq_{m+1}d_m}e^{-iq_md_m}/2 & (1 + q_{m+1}/q_m)e^{iq_{m+1}d_m}e^{-iq_md_m}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{m+1} \\ B_{m+1} \end{pmatrix} \quad (106)$$

On pose alors :

$$\begin{pmatrix} A_m \\ B_m \end{pmatrix} = \mathbf{M}_m \begin{pmatrix} A_{m+1} \\ B_{m+1} \end{pmatrix} \quad (107)$$

Par récurrence, si on considère  $\alpha$  couches déposées sur un substrat d'indice  $n$  :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \mathbf{M}_0 \dots \mathbf{M}_m \dots \mathbf{M}_\alpha \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{21} \\ M_{12} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \quad (108)$$

La réflectivité finale est calculée par :

$$R = \left| \frac{M_{12}}{M_{11}} \right|^2 \quad (109)$$

#### d) Réflectivité de Fresnel : cas d'une interface idéale air/milieu homogène

On applique alors le raisonnement précédent dans le cas d'une interface idéale entre l'air et un milieu homogène de dimension infinie ( $B_{n_{N+1}} = B_{n_1} = 0$ ) d'indice  $n_1$  (Figure 140).

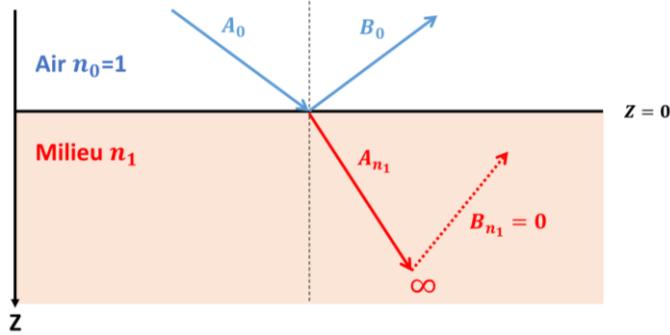


Figure 140 : Réflectivité de Fresnel entre l'air et un milieu homogène de dimension infinie d'indice  $n_1$

L'expression de la fonction d'onde dans le milieu  $n_1$  s'écrit :

$$\Psi_{n_1}(Z) = A_{n_1} e^{iq_{n_1} Z} \quad (110)$$

Les équations de continuité sont alors appliquées en  $Z=0$  :

$$A_0 + B_0 = A_{n_1} \quad (111)$$

$$q_0(A_0 - B_0) = q_{n_1} A_{n_1} \quad (112)$$

L'expression de la réflectivité de Fresnel  $R_F$  est donnée par :

$$R_F = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2 = \left| \frac{q_0 - q_{n_1}}{q_0 + q_{n_1}} \right|^2 = \left| \frac{q_0 - \sqrt{q_0 - q_c}}{q_0 + \sqrt{q_0 - q_c}} \right|^2 \quad (113)$$

Cette démonstration sur un cas idéal permet d'expliquer la démarche qui sera utilisée pour la suite des calculs mais l'expression de  $R_F$  ne sera pas utilisée dans cette thèse car toutes les expériences sont réalisées en milieu liquide.

## Annexe 19 : Paramètres des modèles testés en réflectivité de neutrons

Les paramètres des modèles correspondant aux différentes structures testées dans le Chapitre 3 sont présentés dans cette Annexe.

### a) Structure en bicouche (AOT (H) dans saumure D<sub>2</sub>O) :

Tableau 29 : Paramètres des courbes d'ajustement des différents modèles testés (structure en bicouche) pour les différentes couches du modèle (e couche d'eau ; t1 et t2 : têtes polaires du tensioactifs au contact de la surface et du liquide respectivement ; ch1 : cœur hydrophobe de la bicouche)

	Bicouche (Figure 81a)				Eau+Bicouche (Figure 81b)				Eau+Bicouche+Vésicules co-adsorbées (Figure 82)			
	$\rho_N$	$d$	$\sigma$	$\phi_{eau}$	$\rho_N$	$d$	$\sigma$	$\phi_{eau}$	$\rho_N$	$d$	$\sigma$	$\phi_{eau}$
<b>e</b>					6.4	1.0	0.2	1	6.4	1.3	0.5	1
<b>t1</b>	2.5	1.5	2	0.11	2.1	1.5	0.2	0.02	2.2	1.5	0.2	0.04
<b>ch1</b>	-0.1	0.3	0.02	0.006	0	0.5	0.02		0	0.5	0.02	0.02
<b>t2</b>	2.5	1.5	0.2	0.11	2.1	1.5	0.2	0.02	2.1	1.5	0.2	0.02
<b>B1</b>									4.8	3.7	0.5	0.72

### b) Couche de vésicules adsorbées sur la surface (AOT (H) dans saumure D<sub>2</sub>O) :

#### Modèle à 1 couche

Tableau 30 : Paramètres du modèle à 1 couche nommée V

	$\rho_N$	$d$	$\sigma$	$\phi_{eau}$
<b>V</b>	5.4	11	0	0.83

#### Modèle à 3 couches

Tableau 31 : Paramètres du modèle à 3 couches (B1, C et B2)

	$\rho_N$	$d$	$\sigma$	$\phi_{eau}$
<b>B1</b>	4.0	2.0	0.6	0.58
<b>C</b>	6.2	4.8	0.3	0.97
<b>B2</b>	3.6	2.3	0.2	0.51

c) 2<sup>ème</sup> contraste : AOT (D) dans saumure CMSi

Modèle à 7 couches identique à celui présenté pour AOT (H) dans saumure D<sub>2</sub>O

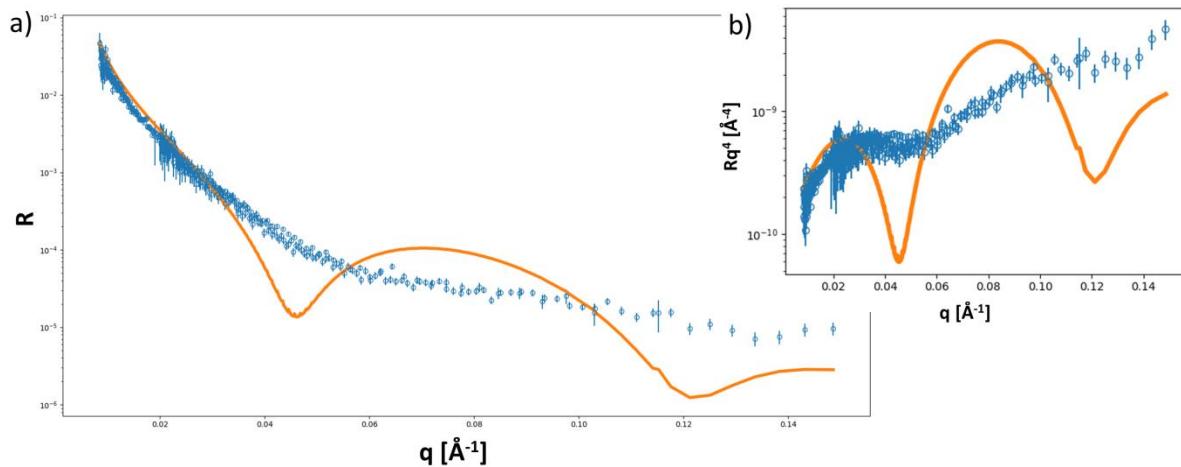


Figure 141 : Ajustement des données expérimentales avec le modèle à 7 couches (celui permettant le meilleur ajustement des données expérimentales obtenues pour AOT (H) dans le D<sub>2</sub>O)

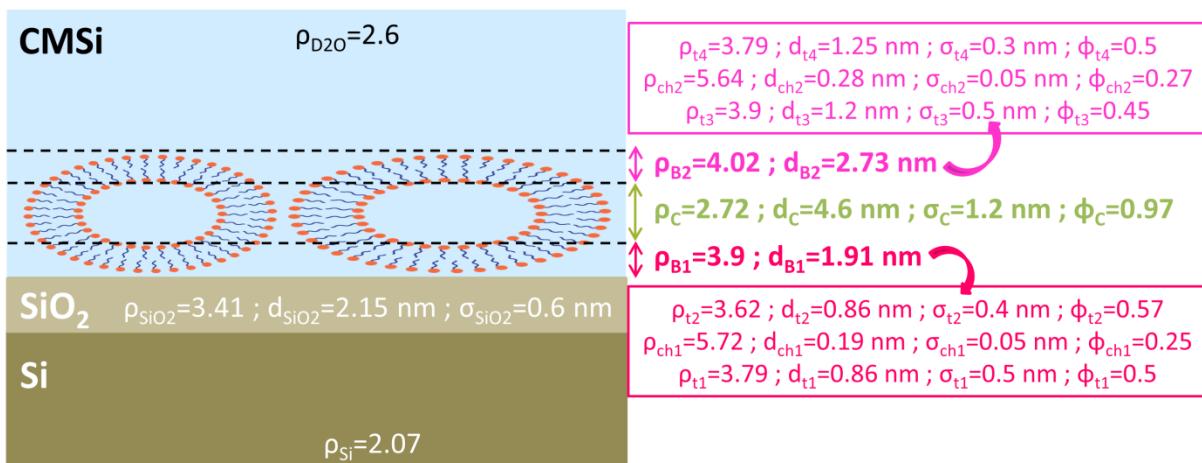
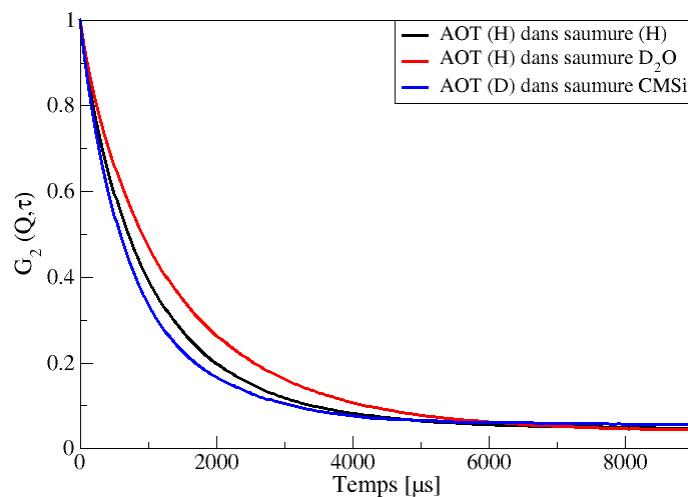


Figure 142 : Paramètres du modèle à 7 couches (celui permettant le meilleur ajustement des données expérimentales obtenues pour AOT (H) dans le D<sub>2</sub>O)

## Annexe 20 : Distribution en taille des vésicules formées dans les solutions utilisées en réflectivité de neutrons

### Comparaison des fonctions d'autocorrélation

Une comparaison des fonctions d'autocorrélation obtenues pour les solutions d'AOT dans la saumure à différents contrastes est présentée sur la *Figure 143*. On observe que les relaxations de  $G_2(Q, \tau)$  ne sont pas les mêmes : on a supposé que ces différences étaient principalement dues à la différence de viscosité entre les saumure à différents contrastes. La mesure au Low shear de la viscosité des solvants utilisés (saumure NaCl sans tensioactifs) donne :  $\eta_{saumure (H)} = 1.02 \text{ cP}$  ;  $\eta_{saumure D_2O} = 1.25 \text{ cP}$  et  $\eta_{saumure CMSi} = 1.10 \text{ cP}$ .



*Figure 143 : Comparaison des fonctions d'autocorrélation de l'intensité diffusée obtenues pour les solutions d'AOT (0.2 g/L) dans la saumure pour les trois contrastes suivants : AOT (H) dans saumure (H) en noir (solution classique décrite dans le chapitre 2) ; AOT (H) dans saumure D<sub>2</sub>O en rouge et AOT (D) dans saumure CMSi en bleu*

### Comparaison de la taille des vésicules

Les distributions en intensité de la taille des vésicules sont obtenues avec le modèle de Pade-Laplace et présentées sur la *Figure 144a*. Pour le calcul du diamètre des vésicules avec l'équation ( 25 ) de Stokes-Einstein, les valeurs de viscosités du solvant prises sont celles mesurées au Low shear. Les trois tailles de vésicules obtenues sont du même ordre de grandeur. La distribution en nombre (*Figure 144b*) montre que les petites vésicules sont majoritaires en solution.

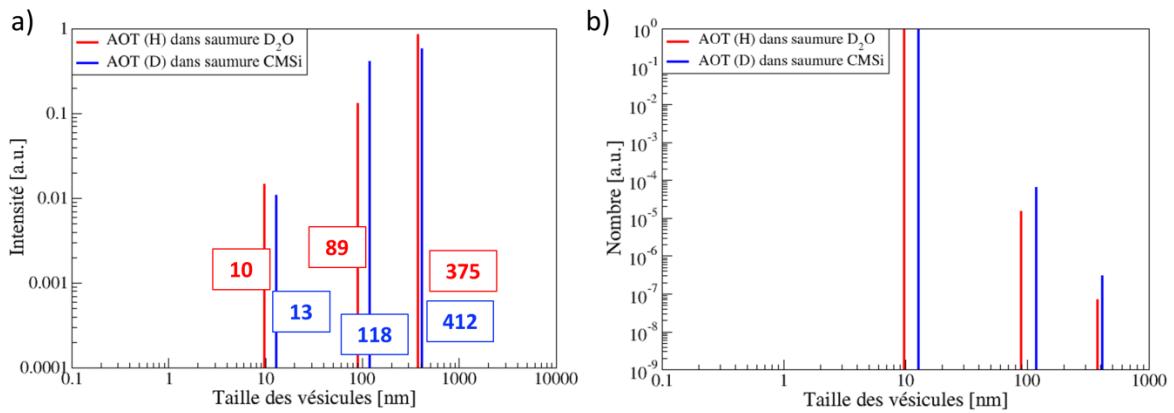


Figure 144 : Résultats DLS obtenus pour les solutions utilisées en réflectivité de neutron a) Distributions en tailles des vésicules obtenues avec le modèle de Pade-Laplace b) Distribution en nombre correspondante

On en déduit que les solutions aux deux contrastes présentent des tailles légèrement différentes mais du même ordre de grandeur : les mesures d'adsorption obtenues avec ces deux contrastes sont donc comparables.

## Annexe 21 : Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice

### a) Description du SDBS (dodécylbenzènesulfonate de sodium)

Le SDBS<sup>38</sup>,  $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ , est un tensioactif anionique composé d'une chaîne hydrocarbonée linéaire reliée à un cycle aromatique et d'une tête polaire sulfonate. La structure du SDBS est présentée sur la *Figure 145*.

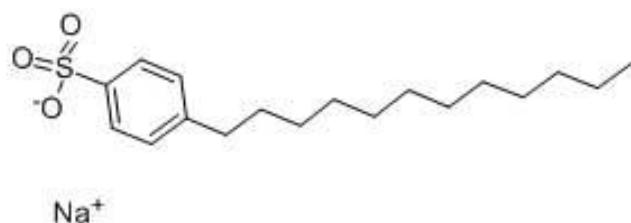


Figure 145 : Structure moléculaire du SDBS

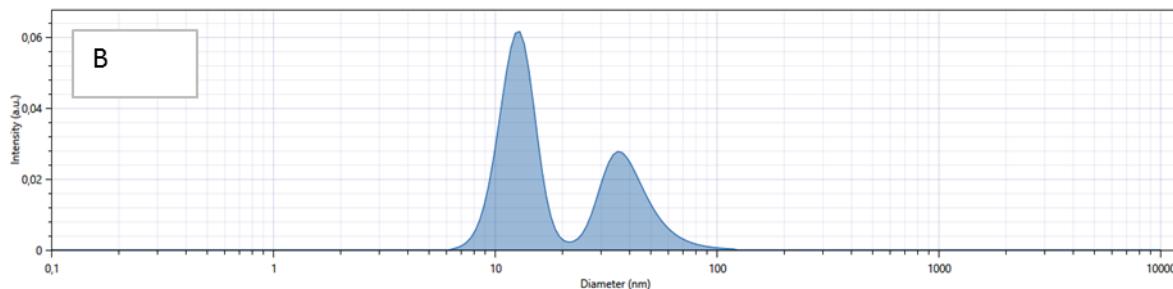
Palazzesi et al. [189] ont montré grâce à des modélisations en dynamique moléculaire de la structure du SDBS que le rayon micellaire moyen était de 20 Å et que le nombre d'agrégation moyen était d'environ 60 (le nombre d'agrégation minimum étant de 28 [190]). Du fait des interactions non-covalentes attractives  $\pi-\pi$  ( $\pi$ -stacking) entre les noyaux aromatiques, le cœur hydrophobe des micelles est très dense et compact. Le nombre d'agrégation augmente avec la concentration en sel : à 24 g/L de SDBS, il passe de 30 à 5.8 g/L (0.1 M) de NaCl à 400 à 15 g/L (0.2 M) de NaCl à 20°C [190]. Valente et al. [191] ont établi qu'à la CMC à température ambiante, le SDBS formait des micelles sphériques mais qu'on observait une transition à la TMC (« Transition Micellar Concentration ») en micelles cylindriques autour de 0.1 M ( $\approx$  35 g/L).

### b) Mesure de la CMC (« Concentration Micellaire Critique »)

Au vu de l'étude bibliographique effectuée et détaillée ci-dessus, nous avons supposé que le SDBS ne formait pas des vésicules mais des micelles en milieu salin dans la gamme de concentration étudiée (le nombre d'agrégation des micelles est de 400 pour une concentration de SDBS de 24 g/L dans une saumure de 15 g/L de NaCl d'après Cheng et al. [190]).

<sup>38</sup> Provenance du SDBS utilisé : le SDBS de grade technique de pureté < 90% provient de Sigma Aldrich et se présente sous la forme d'une poudre jaune clair. Les impuretés sont principalement constituées de chaînes alkyles non sulfonées.

La taille des micelles formées par le SDBS dans la saumure a été analysée par DLS (*Figure 146*). L'analyse DLS montre la présence de deux tailles d'agrégats dont les distributions en intensités sont centrées vers 12 nm et vers 35 nm. Les plus petits agrégats sont majoritaires en solution. Ces tailles peuvent correspondre à des micelles sphériques ou bien à des micelles cylindriques. En effet, le paramètre de packing  $p$  du SDBS est inférieur à 1/3, suggérant une formation préférentielle de micelles en solution plutôt que de vésicules (comme c'est le cas de l'AOT). L'analyse DLS a également été réalisée sur une solution moins concentrée de SDBS ( $\sim 3\text{CMC}=0.06\text{g/L}$ ) dans la saumure située dans la gamme de travail et les résultats sont similaires à ceux trouvés à 18CMC (l'échantillon à 3CMC diffusant très peu, nous avons choisi de montrer la distribution obtenue à 18CMC).



*Figure 146 : Solution de SDBS à 18 CMC (0.36 g/L) dans la saumure - Distribution en taille des micelles obtenue avec le modèle SBL au moyen de l'instrument de DLS VascoKin (Cordouan Technologies)*

Zhai et al. [192] ont démontré une formation spontanée de vésicules pour le SDBS mais à des plus fortes concentrations en SDBS (3.5 g/L) mais aussi en NaCl (21 g/L).

⇒ On suppose alors que le SDBS forme des micelles dans une saumure de 15 g/L de NaCl.

La CMC du SDBS dans la saumure a été mesurée expérimentalement en utilisant la méthode de la lame de Wilhelmy. La CMC est égale à  $0.02 \pm 0.01\text{ g/L}$ .

### **c) Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice**

- **Expériences réalisées avec la QCM-D :**

#### Adsorption du SDBS : C < CMC

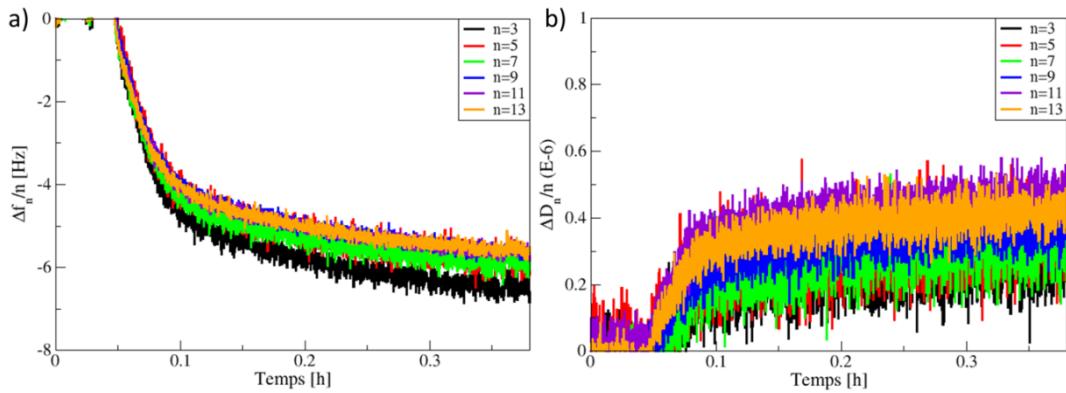


Figure 147 : Adsorption du SDBS à 0.8CMC (0.016 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C  
a) Variations des  $\Delta f_n(t)/n$  b) Variations des  $\Delta D_n(t)/n$

Une faible adsorption est mesurée pour une concentration en SDBS dans la saumure en-dessous de la CMC. Les variations de  $\Delta f_n(t)/n$  sont du même ordre de grandeur celles mesurées avec la QCM-D pour l'AOT à 0.7CVC (Annexe 11g : Figure 123)

#### Adsorption du SDBS : C > CMC

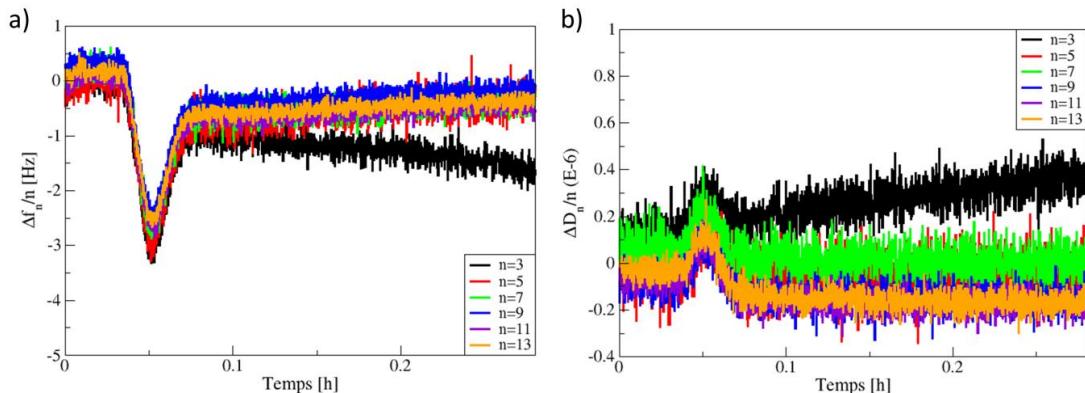


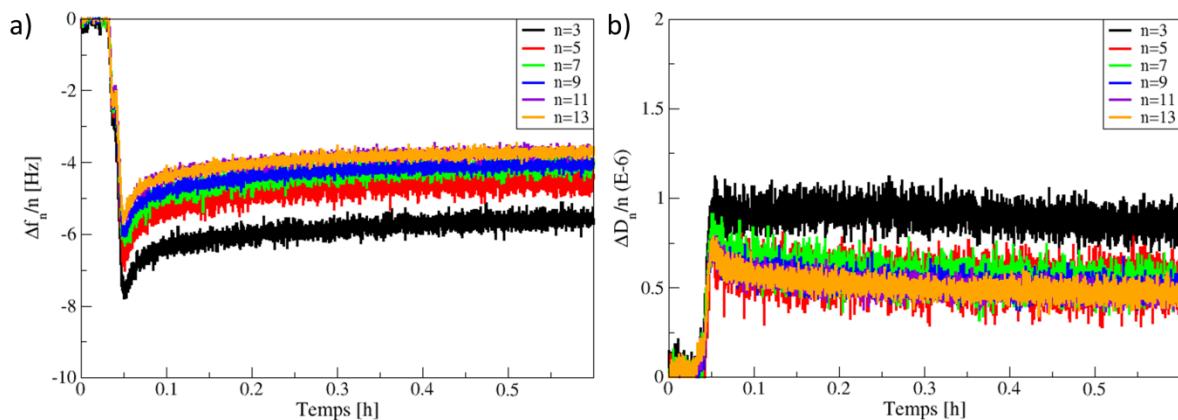
Figure 148 : Adsorption du SDBS à 2CMC (0.04 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C a) Variations des  $\Delta f_n(t)/n$  b) Variations des  $\Delta D_n(t)/n$

Le SDBS ne semble pas s'adsorber au-dessus de la CMC. Plusieurs mesures à différentes concentrations en SDBS ont été effectuées en-dessous et au-dessus de la CMC,

tous démontrant la même tendance : une très faible adsorption est visualisée en-dessous de la CMC alors qu'on ne peut pas mesurer d'adsorption au-dessus de la CMC.

Au vu de l'allure des courbes présentée pour  $C > \text{CMC}$  (*Figure 148*), il semblerait qu'initialement l'adsorption serait favorisée (décroissance des variations de  $\Delta f_n(t)/n$ ) puis les micelles viendraient rapidement « nettoyer » la surface (remontée des  $\Delta f_n(t)/n$ ). Le SDBS présentant de nombreuses impuretés organiques, il semblerait qu'en-dessous de la CMC ce soient les impuretés qui s'adsorbent sur la surface (par exemple les alcanes non sulfonées par interactions hydrophobes avec la surface) d'où la faible adsorption visualisée sur la *Figure 147a*. Ces impuretés adsorbées seraient ensuite déplacées de la surface ou solubilisées dans les micelles après la CMC.

Nous avons ensuite vérifié que le SDBS ne s'adsorbait pas non plus pour des concentrations plus élevées. La *Figure 149* présente les résultats obtenus lors de l'adsorption du SDBS pour  $C >> \text{CMC}$  (5.5CMC) sur la silice.



*Figure 149 : Adsorption du SDBS à 5.5CMC (0.11 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C*  
*a) Variations des  $\Delta f_n(t)/n$  b) Variations des  $\Delta D_n(t)/n$*

On observe alors une faible variation des  $\Delta f_n(t)/n$  et des  $\Delta D_n(t)/n$  : étant donné que le SDBS ne semble pas s'adsorber au-dessus de la CMC, on a supposé que les variations obtenues étaient dues à la variation de la viscosité du liquide. Cette hypothèse a été vérifiée en appliquant le modèle de Kanazawa et Gordon (*Figure 150*) : les variations de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  et de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$  se superposent.

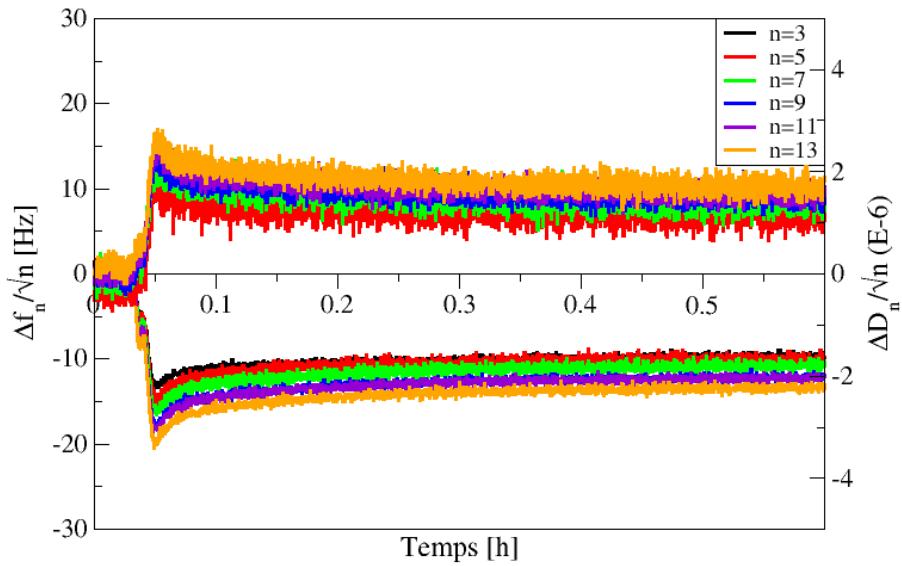


Figure 150 : Application du modèle de Kanazawa et Gordon avec une représentation en  $\sqrt{n}$  des variations mesurées a) évolution de  $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$  b) évolution de  $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$

Afin de vérifier que le SDBS « désorbait » bien les faibles quantités adsorbées en-dessous de la CMC, une expérience en injectant à la suite diverses solutions de SDBS de concentrations croissantes a été réalisée. Les mesures sont présentées sur la Figure 151.

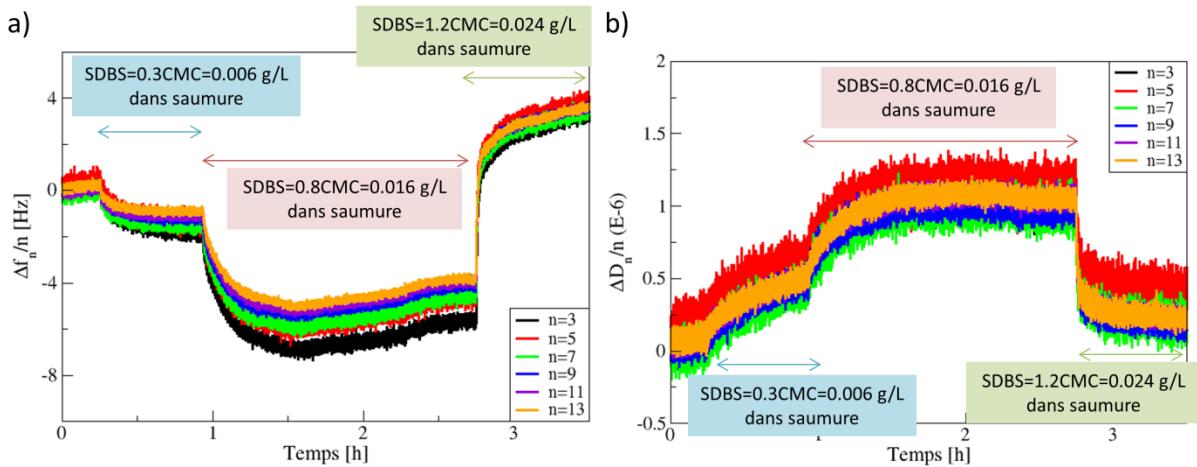
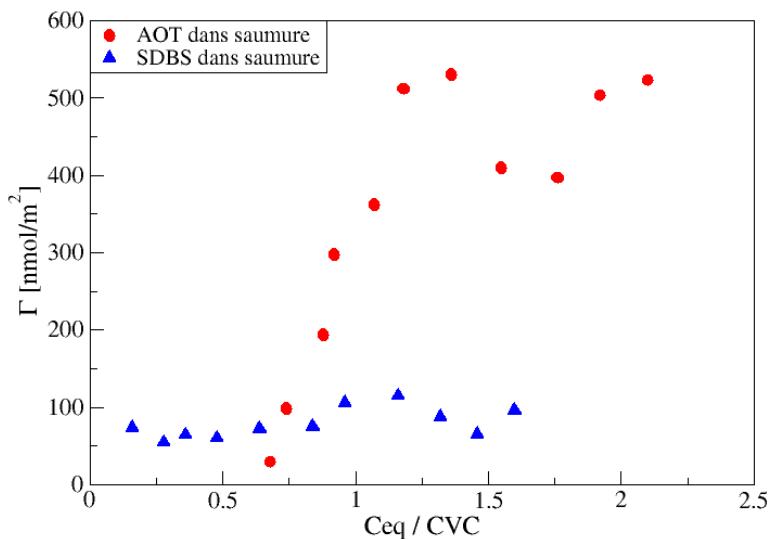


Figure 151 : Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice en augmentant progressivement la concentration en tensioactifs

L'ajout d'une solution concentrée supérieure à la CMC provoque la désorption de la pseudo-couche adsorbée à une concentration inférieure à la CMC.

- **Expériences réalisées avec la méthode des restes :**

L’isotherme d’adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice (silice amorphe 2) a été réalisée en utilisant le même protocole que celui utilisé pour l’AOT (Annexe 10). Une comparaison de l’isotherme du SDBS avec celle obtenue pour l’AOT est présentée sur la *Figure 152*.



*Figure 152 : Comparaison des isothermes d’adsorption de l’AOT dans la saumure (cercles rouges) et du SDBS dans la saumure (triangles bleus) sur la silice amorphe 2*

Les mesures réalisées par la méthode des restes montrent également que l’adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice est négligeable par rapport à celle de l’AOT dans la saumure sur la silice.

⇒ Le SDBS sous forme micellaire ne s’adsorbe pas sur la silice à 20°C.

## Annexe 22 : Expériences AFM sur l'adsorption de l'AOT dans la saumure à pH neutre sur la silice

Les mesures AFM ont été réalisées au LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques). Le microscope à force atomique utilisé est le SmartSPM 1000 Scanning Probe Microscope (AIST-NT, USA). Les expériences sont réalisées avec une pointe en or et les images sont obtenues en mode contact intermittent. La topographie de la surface des échantillons analysés est présentée dans cette annexe. Si la pointe rencontre une bosse, le fond est clair alors que si elle rencontre un creux, le fond est sombre.

### a) Adsorption du CTAB pour une concentration inférieure à la CMC sur du mica

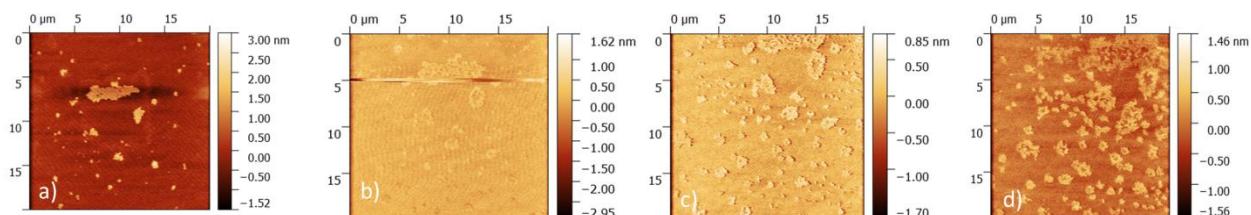


Figure 153 : Adsorption du CTAB < CMC sur le mica - topographies de la surface a)  $t_0$  b)  $t_1$  c)  $t_2$  d)  $t_3$

On observe alors localement des petits agrégats de CTAB à la surface qui grossissent et se multiplient avec le temps. La hauteur de ces agrégats semble correspondre à une bicouche.

### b) Adsorption du CTAB à 0.5CMC sur la silice

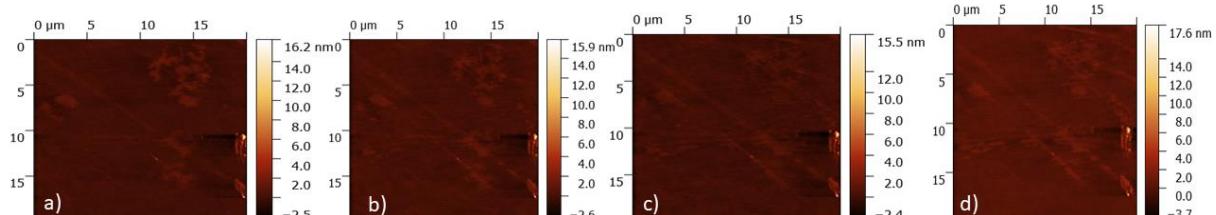
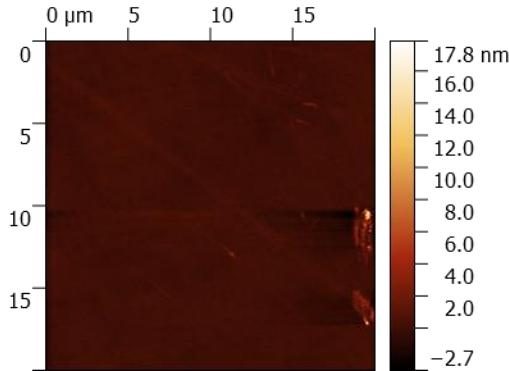


Figure 154 : Adsorption du CTAB à 0.5CMC sur la silice - topographie de la surface a)  $t_0$  b)  $t_1$  c)  $t_2$  d)  $t_3$

Les expériences sont réalisées sur un substrat en silicium (wafer de silicium). L'évolution de la couche adsorbée en fonction du temps ( $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ ) est étudiée en se

focalisant sur un endroit fixe du wafer de silicium (*Figure 154*). On observe également localement des agrégats de CTAB se former sur la surface. La solution de CTAB à 0.5CMC a ensuite été remplacée, sans rinçage préalable, par une solution de CTAB à 2CMC (=2mM).

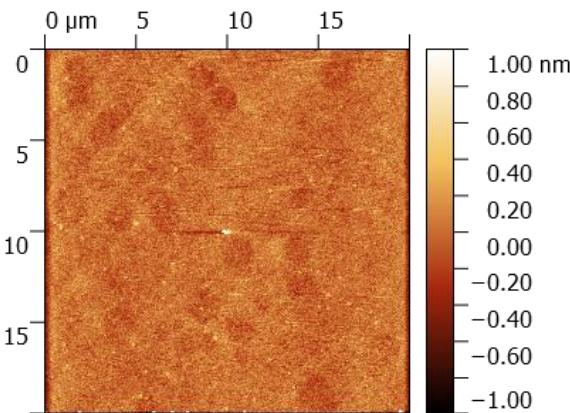


*Figure 155 : Adsorption d'une solution de CTAB à 2CMC sur la silice*

Les images topographiques (*Figure 155*) montrent une couche relativement plane : la couche adsorbée semble alors parfaitement homogène à la surface. Il est alors important de remarquer qu'il devient difficile de visualiser par AFM des couches adsorbées si elles sont homogènes et planes.

### **c) Etude de l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur des wafers de silicium**

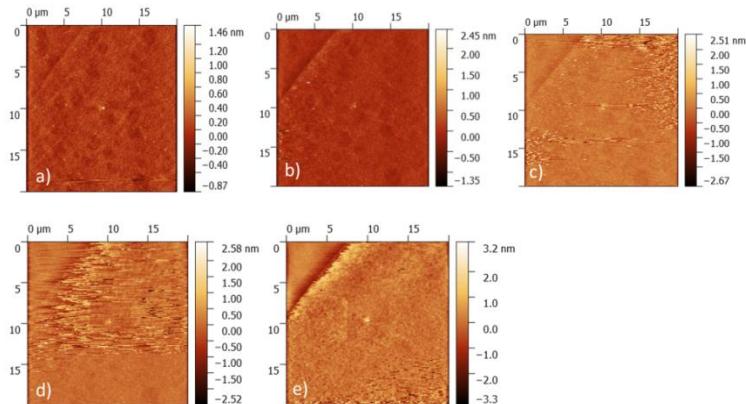
**Essai 1 :** *Série de mesures réalisées avec des wafers nettoyés au piranhas (30/70) pendant 15 min (rinçage final à l'eau mQ puis à l'éthanol)*



*Figure 156 : Injection de la saumure (15 g/L de NaCl) afin de visualiser le wafer « nu »*

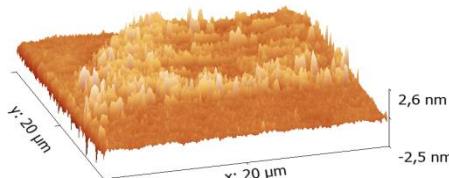
D'après l'image présentée sur la *Figure 156*, le piranhas semble avoir formé des « trous » dans les wafer ! Nous avons tout de même tenté de réaliser une expérience

d'adsorption avec l'AOT. La *Figure 157* présente l'évolution de la couche adsorbée en fonction du temps obtenue avec une solution d'AOT inférieure à la CVC.



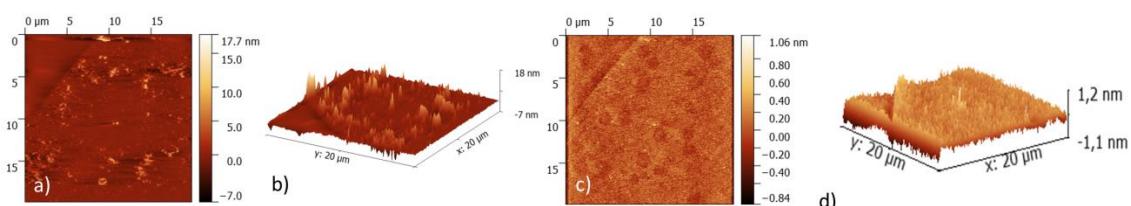
*Figure 157 : Adsorption d'une solution d'AOT à 0.7CVC (0.063g/L) dans la saumure sur la silice a)  $t_0$  b)  $t_0+15$  min c)  $t_0+20$  min d)  $t_0+25$  min e )  $t_0+ 30$  min*

La *Figure 158* montre la topographie finale observée (à  $t_0+ 30$  min) lorsque la structure de la couche adsorbée n'évolue plus. La plage de variation totale de l'épaisseur de la couche adsorbée est de ~2/3 nm : cela semble alors correspondre à une bicouche d'AOT adsorbée sur la surface.



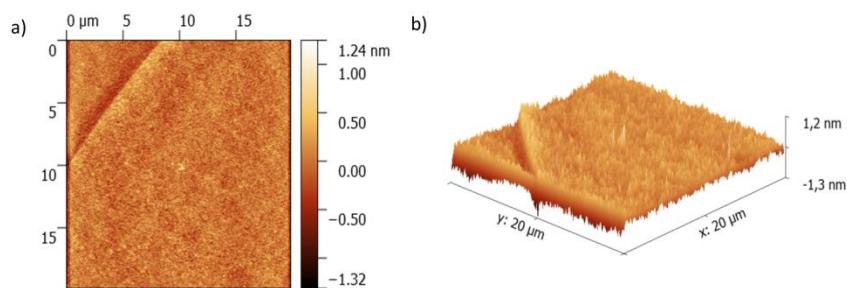
*Figure 158 : Topographie obtenue à  $t_0+ 30$  min*

La désorption a ensuite été étudiée et les résultats à différents temps de désorption sont présentés sur la *Figure 159*.



*Figure 159 : Etude de la désorption a) topographie de la surface à  $t_0$  b) topographie de la surface en 3D à  $t_0$  c) topographie de la surface à  $t_0+ 5$  min d) topographie de la surface en 3D à  $t_0+ 5$  min*

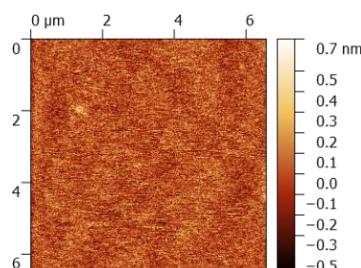
La mesure effectuée à  $t_0$  (de suite après injection de la saumure), montre que la désorption est rapide : la couche adsorbée plutôt plane visualisée sur la *Figure 158* a disparu mais il reste encore localement quelques agrégats adsorbés. La désorption est complètement finalisée à  $t_0 + 5 \text{ min}$ . Nous avons ensuite étudié l'adsorption pour une concentration supérieure à la CVC (*Figure 160*). La surface étant relativement plane et homogène, il est difficile d'affirmer l'existence d'une couche adsorbée. Cependant, nous visualisons moins les détails du wafer, notamment les « trous » formés (*Figure 156*) : cette remarque est en faveur de la formation d'une couche adsorbée homogène.



*Figure 160 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur la silice : topographie de la surface obtenue à  $t_0 + 30 \text{ min}$*

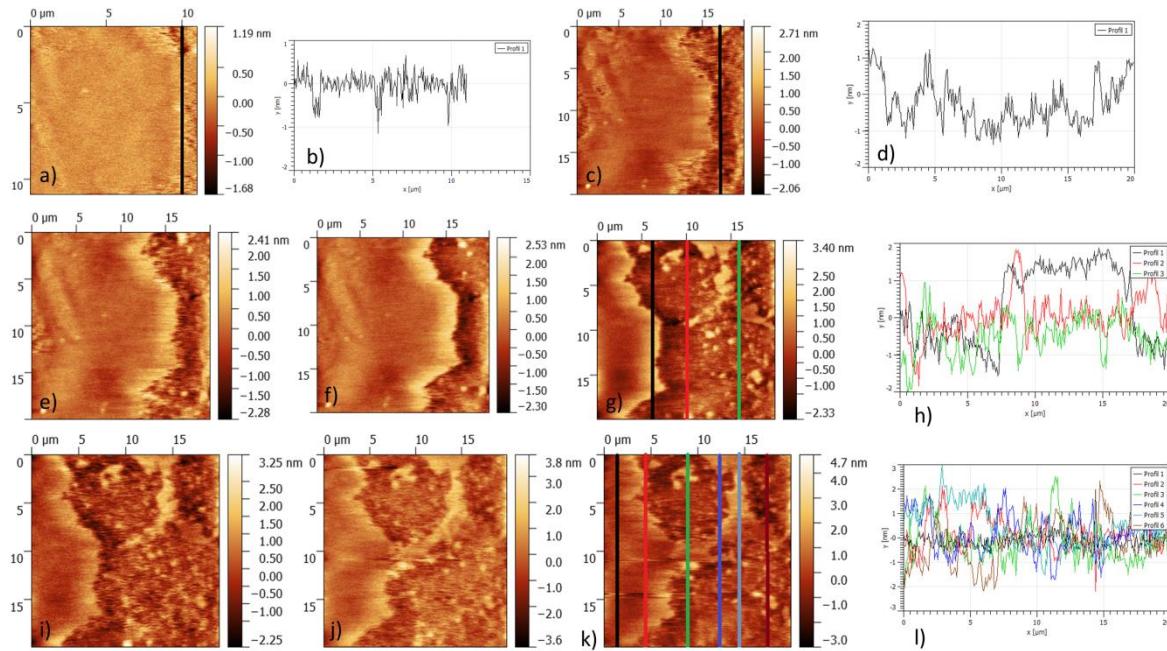
Conclusion : le mélange piranhas utilisé ne semble pas adapté au nettoyage de wafers de silicium pour des mesures AFM. Un nettoyage plus simple (rinçage eau mQ puis éthanol) n'est pas suffisant pour obtenir une surface parfaitement nettoyée (indispensable pour les mesures AFM) : l'adsorption mesuré sur ces wafers est trop difficile à visualiser car la présence de saletés perturbe la mesure.

**Essai 2 :** Série de mesures réalisées avec des wafers oxydés thermiquement à  $650^\circ\text{C}$  (formation d'une couche d'oxyde) et nettoyés à l'eau mQ (bains à ultrasons) et éthanol. Le wafer est collé directement sur le support avec une colle cyano.



*Figure 161 : Injection de la saumure (15 g/L de NaCl) afin de visualiser le wafer « nu » (rugosité évaluée à  $\approx 122 \text{ pm RMS}$ )*

L'adsorption de l'AOT à une concentration supérieure à la CVC est étudiée (*Figure 162*). On observe la croissance d'une couche adsorbée au bout de ~20 min. On remarque qu'il a fallu augmenter la fenêtre d'acquisition (de 7 à 11  $\mu\text{m}$ ) par rapport à la saumure (*Figure 161*) car on s'attend à observer des couches adsorbées relativement épaisses (d'après les résultats obtenus dans le Chapitre 3).



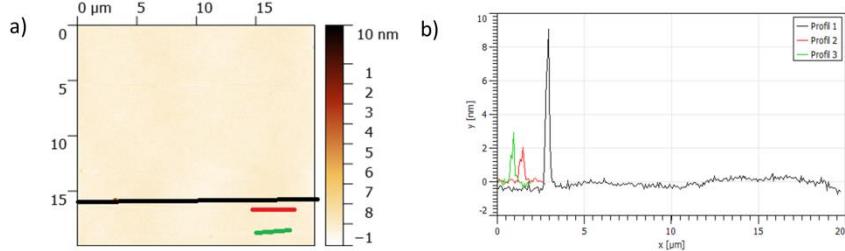
*Figure 162 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur la silice a) topographie de la surface à  $t_0 + 20$  min b) profil de hauteur caractéristique selon la ligne indiquée à  $t_0 + 20$  min c) topographie de la surface à  $t_2$  d) profil de hauteur caractéristique selon la ligne indiquée à  $t_2$  e) topographie de la surface à  $t_3$  f) topographie de la surface à  $t_4$  g) topographie de la surface à  $t_5$  h) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à  $t_5$  i) topographie de la surface à  $t_6$  j) à  $t_7$  k) à  $t_8$  l) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à  $t_8$*

On observe alors une couche non homogène : la colle cyano semble avoir affecté la réactivité de la surface du wafer.

Conclusion : la couche adsorbée visualisée à une épaisseur de ~ 2 / 3 nm mais l'inhomogénéité de la couche semble être lié à une interaction de la colle cyano avec le wafer.

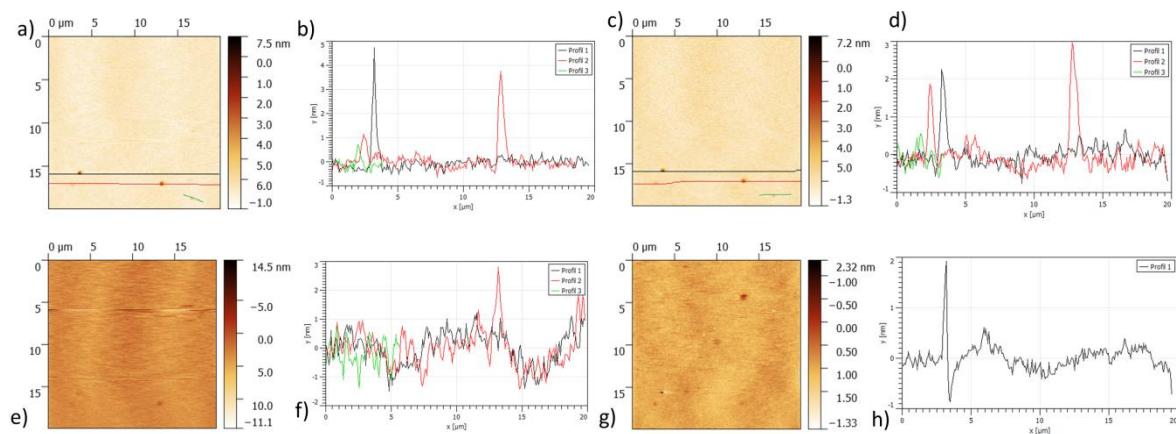
**Essai 3 :** Série de mesures réalisées avec des wafers oxydés thermiquement à 650°C (formation d'une couche d'oxyde) et nettoyés à l'eau mQ (bains à ultrasons) et éthanol. Cette fois ci, seule une petite portion du wafer est collé avec la colle cyano (collage effectué sur le wafer collé entièrement avec la colle cyano sur le support)

On a laissé reposer 1h les wafers avant d'effectuer les mesures afin d'éviter d'avoir des interactions liées aux vapeurs de la colle. Le wafer « nu » a d'abord été mesuré (*Figure 163*).



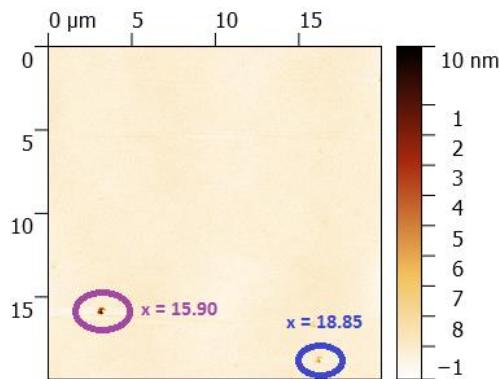
*Figure 163 : Injection de la saumure (15 g/L de NaCl) afin de visualiser le wafer « nu » a) topographie de la surface b) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées*

On observe trois particules (de  $\sim 2$ ,  $3$  et  $10$  nm de hauteur) en bas à gauche de la *Figure 163* : celles-ci sont relativement bien accrochées car elles ne bougent pas de leur positions initiales après plusieurs scans de mesure. Ces trois particules nous serviront de « repère » afin de quantifier l'épaisseur de la couche adsorbée. L'adsorption de l'AOT à une concentration supérieure à la CVC a ensuite été étudiée. La *Figure 164* présente l'évolution temporelle de la couche adsorbée. On observe alors que l'écart entre la surface et la hauteur des particules diminue avec le temps, témoignant de la croissance de la couche adsorbée.



*Figure 164 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC dans la saumure sur la silice a) topographie de la surface à  $t_1$  b) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à  $t_1$  c) topographie de la surface à  $t_2$  d) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à  $t_2$  e) topographie de la surface à  $t_5 \approx 20$  min f) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à  $t_5 \approx 20$  min g) et h) augmentation de la force de la pointe à  $t_6$*

Sur les *Figure 164a* et *Figure 164b*, la force de la pointe a été augmentée : la particule de  $\sim 10$  nm est à nouveau visualisée et l'écart entre la surface du wafer et les particules augmente de environ 1 nm. La structure de la couche adsorbée a donc été perturbée : cette remarque démontre l'existence d'une couche adsorbée sur la surface. L'évolution de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction du temps est répertoriée dans le *Tableau 32* : le calcul de l'épaisseur de la couche adsorbée est effectué par rapport aux deux points de la *Figure 165*.



*Figure 165 : Injection de la saumure : position des deux particules servant de « référence »*

*Tableau 32 : Evolution de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction du temps*

	Hauteur [nm] en $x = 15.90 \mu\text{m}$	Ecart saumure/AOT [nm] en $x=15.90 \mu\text{m}$	Hauteur [nm] $x = 18.85$ [nm]	Ecart saumure/AOT [nm] en $x=18.85 \mu\text{m}$
Saumure $t_0$	8.48	X	3.57	X
AOT $t_1$	6.27	2.21	1.71	1.86
AOT $t_2$	6.37	2.11	1.99	1.58
AOT $t_3$	7.55	0.93	1.95	1.62
AOT $t_4$	5.52	2.96	1.34	2.23
AOT $t_5$	1.94	6.54	?	Particule recouverte

Conclusion : la couche adsorbée est relativement homogène et semble avoir une épaisseur totale de  $\sim 6.5$  nm (calculée par rapport à la particule présente en  $x=15.90 \mu\text{m}$ ). Cette épaisseur est en accord avec les mesures de réflectivité. Cependant, après rinçage de la couche avec la saumure, il a été difficile de visualiser la désorption et il a été impossible de retrouver l'image de départ (*Figure 163*)  $\rightarrow$  problème de pointe contaminée ? Irréversibilité de l'adsorption ?

Remarque : on ne peut utiliser que des solutions relativement diluées pour des mesures AFM. Il a été impossible d'effectuer une mesure lors de l'adsorption d'une solution d'AOT à 55CVC (5 g/L). En effet, les tensioactifs se sont accrochés sur la pointe de l'AFM, perturbant significativement la mesure.

## Annexe 23 : Adsorption du mélange AOT/SDBS dans la saumure sur la silice à 20°C

Le mélange de tensioactifs anioniques étudié est un mélange AOT/SDBS avec une fraction molaire en AOT fixée à  $\alpha_{AOT} = 0.8$ .

### **a) Caractérisation du mélange étudié**

- **Mesures cryo-MET :**

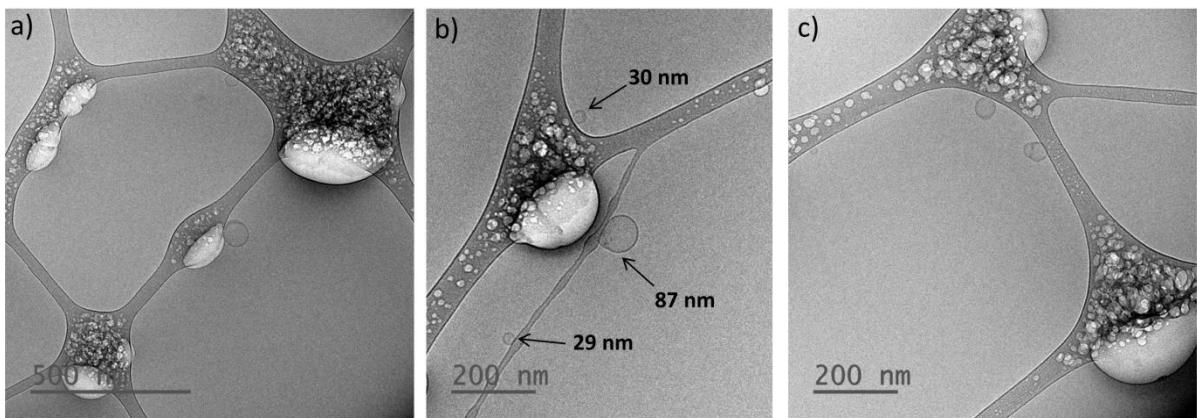


Figure 166 : Images cryo-MET du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.019 g/L) dans la saumure

La structure des agrégats formés par le mélange AOT/SDBS a été caractérisée par cryo-MET (Figure 166). On observe des vésicules unilamellaires sphériques : les tailles sont estimées entre 30 nm à 100 nm environ. Seules quelques vésicules sont visualisées du fait de la faible concentration en tensioactifs analysée.

⇒ On suppose alors que le mélange AOT/SDBS forme des vésicules mixtes en solution.

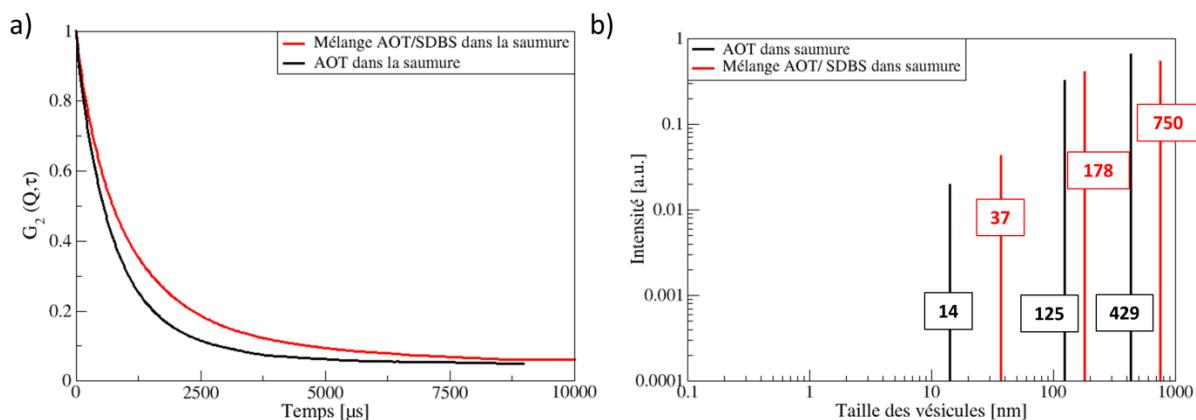
- **Mesure de la CVC du mélange : CVC<sub>m</sub>**

La CVC du mélange dans la saumure a été mesurée expérimentalement en utilisant la méthode de la lame de Wilhelmy. La CVC, nommée CVC<sub>m</sub> est mesurée à :  $1.27 \times 10^{-4}$  M (équivalent à  $0.5\text{CVC}_{\text{AOT}}$  et  $0.44\text{CMC}_{\text{SDBS}}$  seuls).

La  $CVC_m$  étant plus faible que la  $CVC_{AOT}$  et  $CMC_{SDBS}$  (tensioactifs seuls dans la saumure), le phénomène d'agrégation des tensioactifs survient à une concentration plus faible en tensioactifs. Les tensioactifs s'agrègent à plus faible concentration que s'ils étaient seuls dans la saumure.

- **Mesures DLS :**

La *Figure 167* compare les mesures DLS réalisées sur une solution d'AOT (« Sol\_1 » : résultats présentés dans le Chapitre 2) et une solution du mélange AOT/SDBS à 3.6CVC<sub>m</sub> dans la saumure. On observe que la fonction d'autocorrélation (*Figure 167a*) correspondant à l'AOT seul relaxe beaucoup plus vite que celle du mélange. La solution du mélange contient des vésicules de plus grosses tailles par rapport à la solution d'AOT seule (*Figure 167b*).



*Figure 167 : Comparaison des résultats DLS pour une solution d'AOT (« Sol\_1 ») et du mélange AOT (0.16 g/L)/SDBS (0.032 g/L) à 3.6CVC<sub>m</sub> dans la saumure a) Comparaison des fonctions d'autocorrélation de l'intensité diffusée b) Distribution en taille des vésicules obtenues avec le modèle de Pade-Laplace*

- **Adsorption du mélange sur la silice**

- **Adsorption mesurée avec la QCM-D :**

L'adsorption du mélange caractérisé précédemment a été étudiée par QCM-D : quelques courbes expérimentales obtenues à différentes concentrations sont présentées ci-dessous.

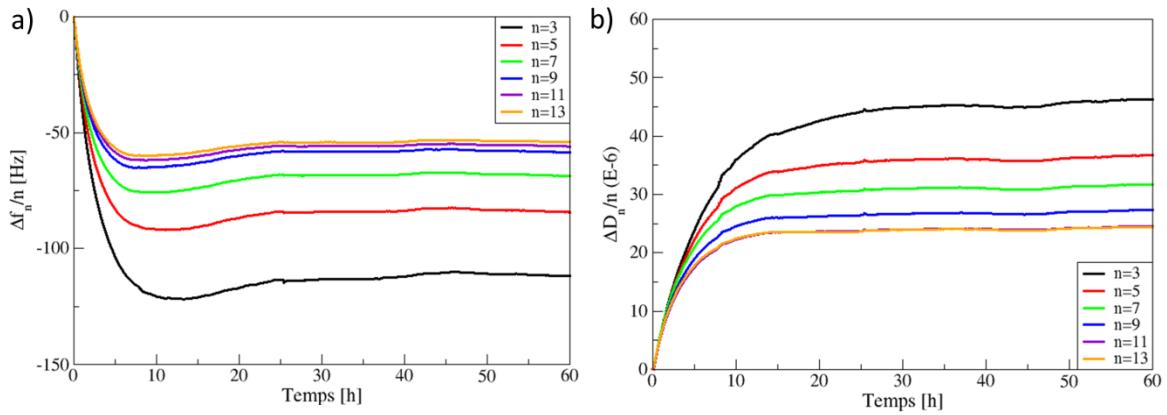


Figure 168 : Adsorption du mélange AOT ( $0.55CVC_{AOT}=0.05$  g/L) / SDBS ( $0.5CMC_{SDBS}=0.01$  g/L) à  $1.1CVC_m$  dans la saumure sur la silice

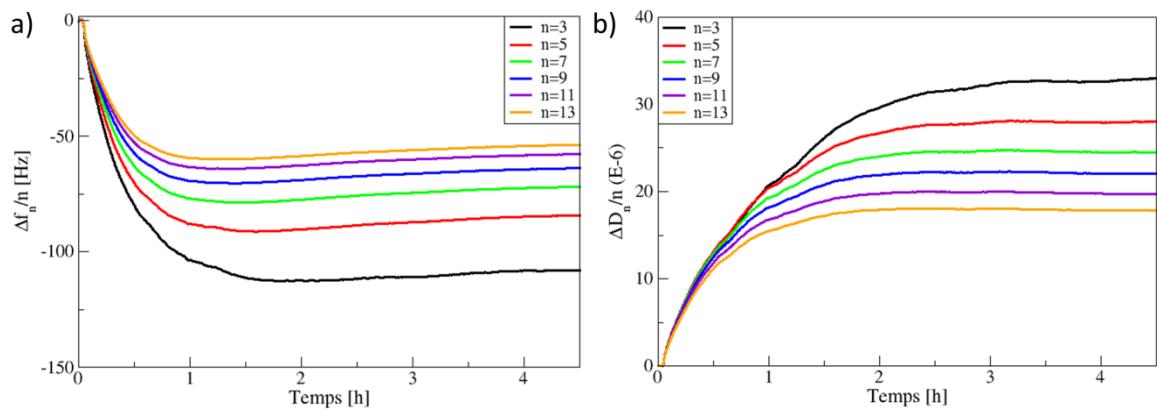


Figure 169 : Adsorption du mélange AOT ( $0.8CVC_{AOT}=0.072$  g/L) / SDBS ( $0.7CMC_{SDBS}=0.014$  g/L) à  $1.6CVC_m$  dans la saumure sur la silice

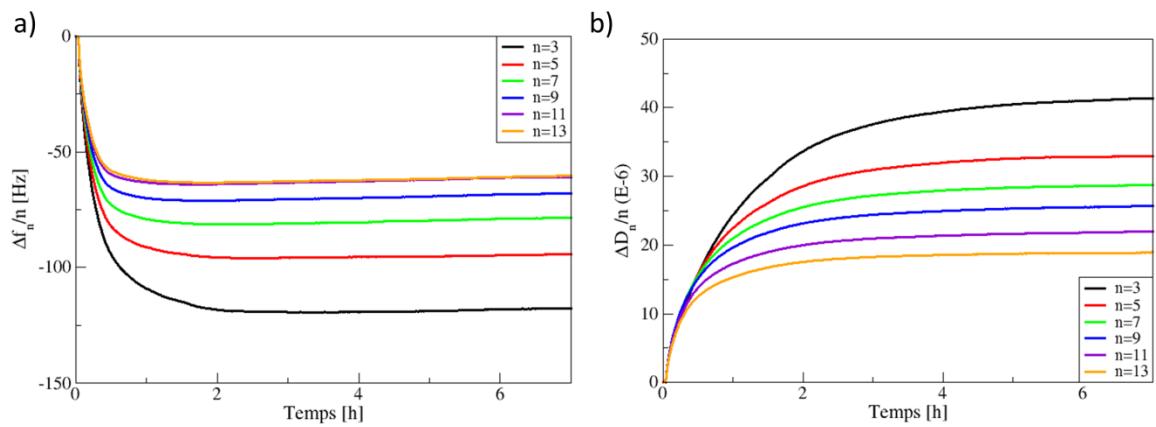


Figure 170 : Adsorption du mélange AOT ( $CVC_{AOT}=0.09$  g/L) / SDBS ( $0.9CMC_{SDBS}=0.018$  g/L) à  $2CVC_m$  dans la saumure sur la silice

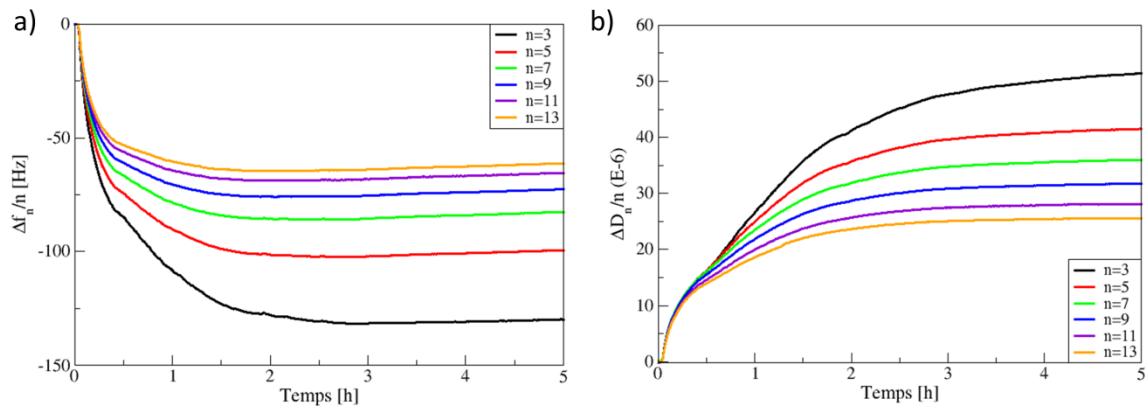


Figure 171 : Adsorption du mélange AOT ( $1.2CVC_{AOT}=0.11\text{ g/L}$ ) / SDBS ( $1.06CMC_{SDBS}=0.021\text{ g/L}$ ) à  $2.4CVC_m$  dans la saumure sur la silice

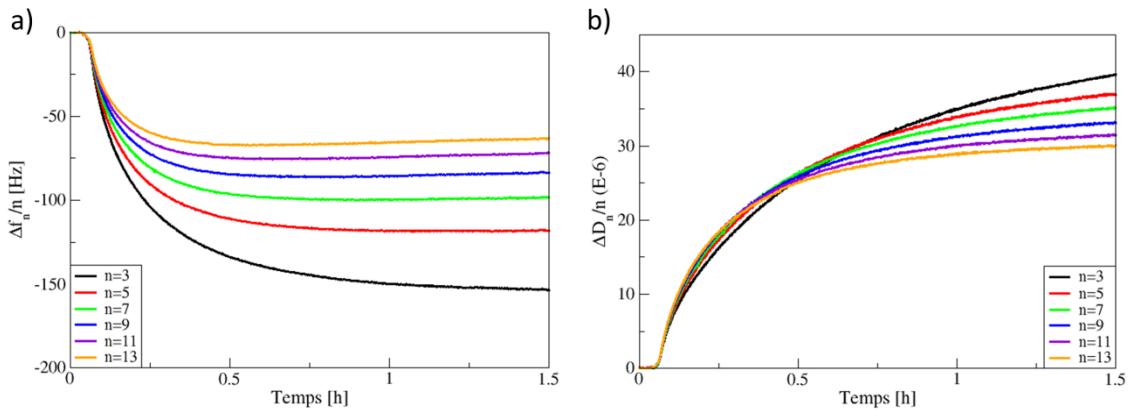


Figure 172 : Adsorption du mélange AOT ( $1.6CVC_{AOT}=0.144\text{ g/L}$ ) / SDBS ( $1.4CMC_{SDBS}=0.028\text{ g/L}$ ) à  $3.2CVC_m$  dans la saumure sur la silice

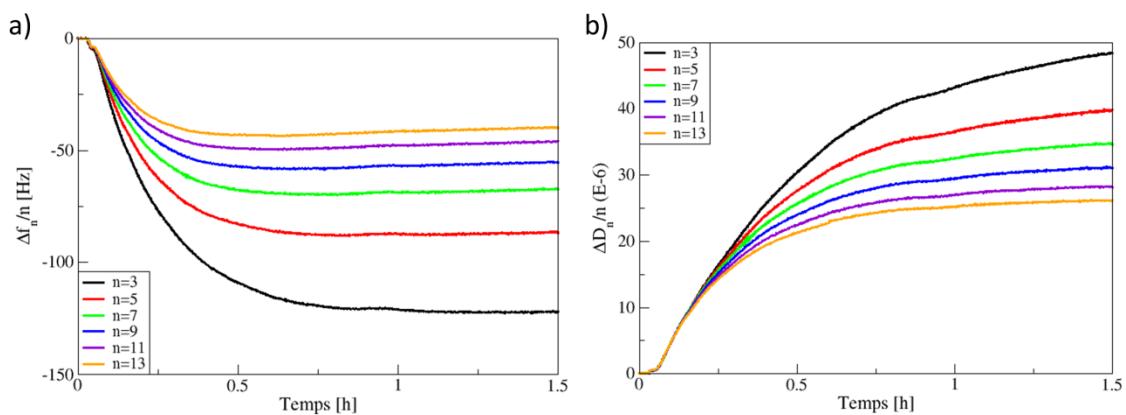


Figure 173 : Adsorption du mélange AOT ( $2CVC_{AOT}=0.18\text{ g/L}$ ) / SDBS ( $1.76CMC_{SDBS}=0.035\text{ g/L}$ ) à  $4CVC_m$  dans la saumure sur la silice

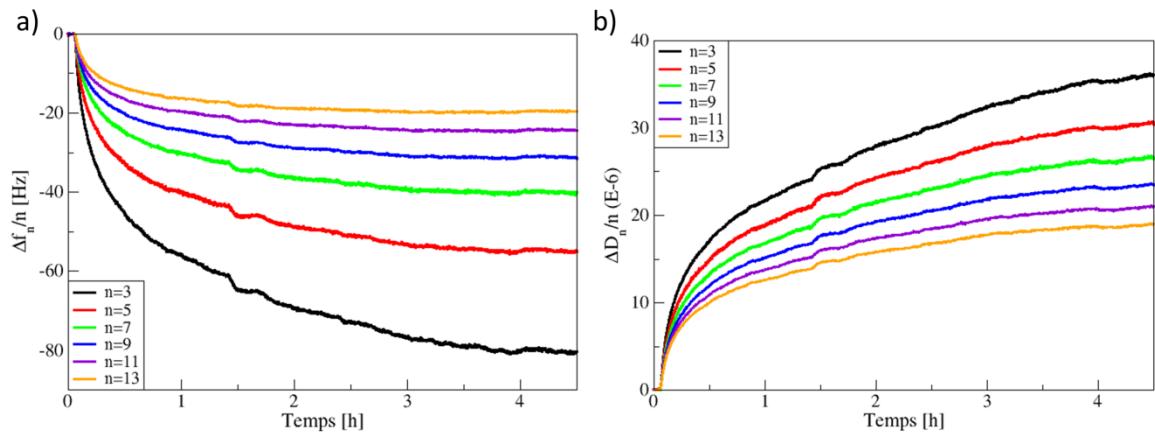


Figure 174 : Adsorption du mélange AOT ( $2.9\text{CVC}_{\text{AOT}}=0.26\text{ g/L}$ ) / SDBS ( $2.6\text{CMC}_{\text{SDBS}}=0.05\text{ g/L}$ ) à  $5.8\text{CVC}_m$  dans la saumure sur la silice

- **Comparaison de l'adsorption de l'AOT et du mélange sur la silice pour  $n=3$  :**

La comparaison des résultats obtenus pour l'AOT et le mélange montre qu'une adsorption est mesurable à une concentration plus faible en AOT pour le mélange. L'apparition de vésicules à plus faible concentration en AOT lors du mélange de l'AOT avec le SDBS semble expliquer ces résultats obtenus.

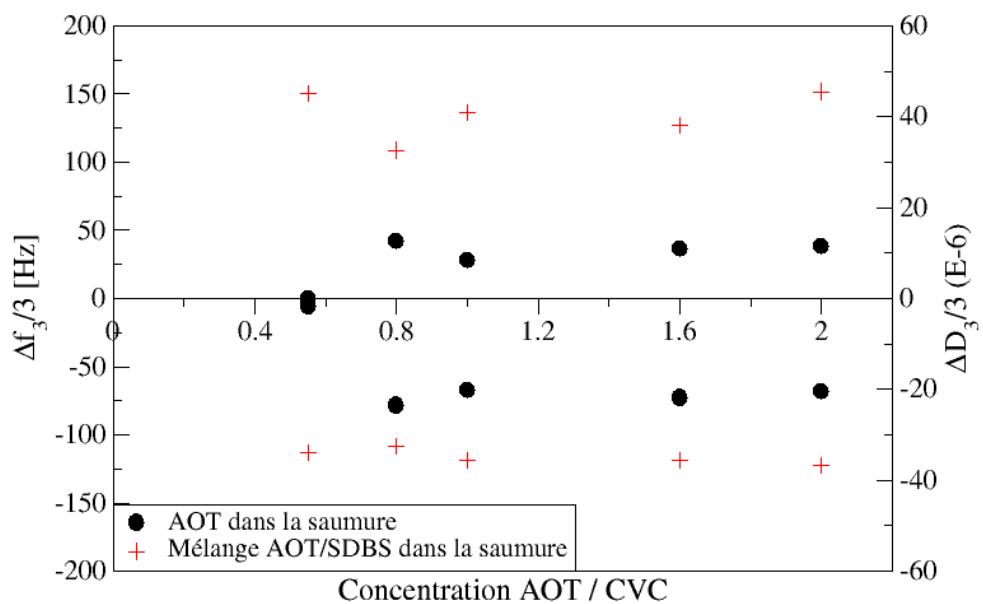
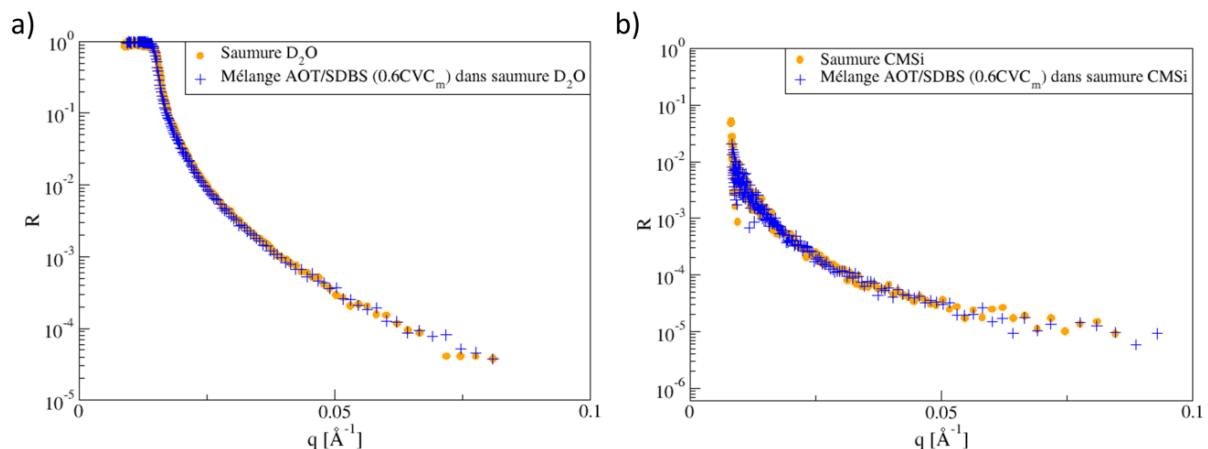


Figure 175 : Comparaison des variations de  $\Delta f_3(t)/3$  et de  $\Delta D_3(t)/3$  obtenus lors de l'adsorption de l'AOT seul (rond noir) et du mélange AOT/SDBS (croix rouge) dans la saumure sur la silice

- **Expériences de réflectivité de neutrons :**

Les mesures d'adsorption du mélange à une concentration inférieure à la  $CVC_m$  sur la silice à deux contrastes sont présentées sur la *Figure 176*. Les profils de réflectivités obtenus avec la saumure et avec la solution tensioactive sont identiques : aucune adsorption n'est donc mesurée en-dessous de la  $CVC_m$ .



*Figure 176 : Profils de réflectivité obtenus lors de l'adsorption du mélange AOT (0.027 g/L) / SDBS (0.005 g/L) à 0.6CVC<sub>m</sub> sur la silice à 20°C dans une saumure a) D<sub>2</sub>O b) CMSi – les tensioactifs AOT et SDBS sont sous forme hydrogénée*

L'adsorption du mélange à une concentration supérieure à la  $CVC_m$  a été étudié et les résultats sont présentés sur la *Figure 177*. Une couche adsorbée est mesurée, en accord avec les mesures obtenues avec la QCM-D. L'extension du plateau de réflectivité (pour une concentration du mélange au-dessus de la  $CVC_m$ ) étant quasiment identique à celui obtenu avec la saumure, nous pouvons affirmer l'adsorption d'une couche très hydratée et peu contrastée. De plus, l'amplitude de l'oscillation visualisée étant plus faible que celle de l'AOT, nous pouvons suggérer une concentration plus faible en tensioactifs dans la couche adsorbée du mélange que dans celle de l'AOT seul. Le début de l'oscillation intervenant à une valeur de  $q$  supérieure à celle obtenue pour l'AOT seul, l'épaisseur de la couche est donc plus faible que celle de l'AOT seul. La réflectivité montre donc l'adsorption d'une couche très hydratée mais moins dense en tensioactifs que celle de l'AOT seul.

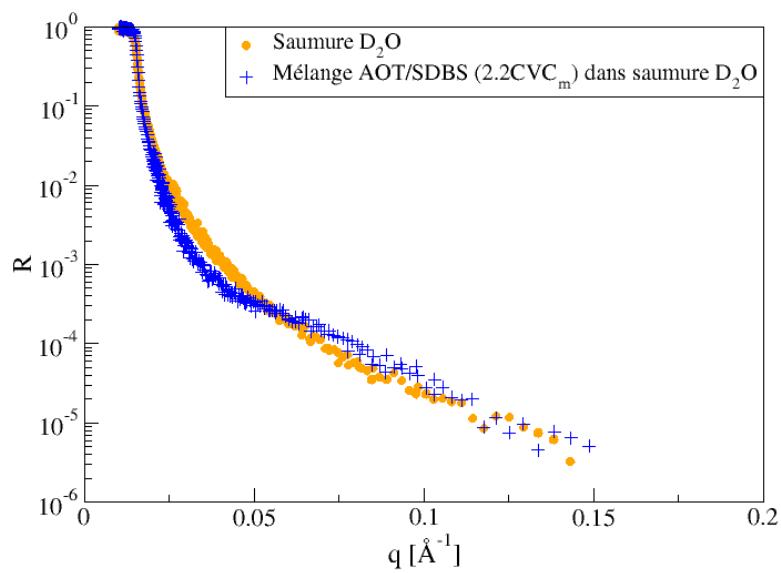


Figure 177 : Profils de réflectivité obtenus lors de l'adsorption du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.02 g/L) à 2.2CVC<sub>m</sub> dans une saumure D<sub>2</sub>O sur la silice à 20°C - les tensioactifs AOT et SDBS sont sous forme hydrogénée

# Table des illustrations

Figure 1 : Schéma d'un ganglion de pétrole piégé dans un pore [4] .....	14
Figure 2 : Schéma d'une molécule amphiphile.....	20
Figure 3 : Evolution des différents paramètres (tension de surface, concentrations en monomères et micelles) en fonction de la concentration totale en tensioactifs .....	22
Figure 4 : Paramètre d'empilement et morphologie des agrégats de tensioactifs [18]. Reproduced with permission of RSC.....	24
Figure 5 : Diagramme de phase du système binaire AOT/C <sub>12</sub> E <sub>4</sub> dans le D <sub>2</sub> O - L <sub>1</sub> : micelles sphériques ou cylindriques ; L <sub>α</sub> : phase lamellaire ; MLV : large multilamellar vesicles ; ULV : small unilamellar vesicles ; zone grise : échantillon turbide - séparation des phases après quelques jours [19]. Reprinted with permission of ACS. ....	25
Figure 6 : Représentations schématiques des micelles sphériques ou en forme d'ellipsoïdes .....	26
Figure 7 : Schéma d'une vésicule unilamellaire.....	26
Figure 8 : Schéma d'une phase lamellaire L <sub>α</sub> et d'une phase éponge L <sub>3</sub> [27]. Reprinted with permission of ACS. ....	27
Figure 9 : Représentation schématique de la double couche électrique .....	29
Figure 10 : Théorie DLVO : Evolution du potentiel d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation [16] .....	32
Figure 11 : Structures des agrégats de surface possibles obtenus sur une surface hydrophile ou hydrophobe [61].....	36
Figure 12 : a) Modèle en deux étapes [58]. Reproduced with permission of the Faraday Division of the Chemical Society b) Modèle à 4 régions [67]. Reprinted with permission of ACS.....	37
Figure 13 : Bilan des différents mécanismes de rupture des vésicules (SUV) adsorbées sur une surface solide reporté dans la littérature [76]. Reprinted with permission of ACS. ....	39
Figure 14 : Etat intermédiaire possible d'adsorption de vésicules sur une surface solide [76]. Reprinted with permission of ACS. ....	41
Figure 15 : Représentation et schéma d'une molécule d'AOT .....	44
Figure 16 : Diagramme de phase AOT/NaCl/H <sub>2</sub> O à 30°C - L <sub>1</sub> : phase optiquement isotrope ; L <sub>α</sub> : phase lamellaire ; L <sub>3</sub> : phase éponge - la ligne en pointillée sépare les régions correspondant à une dispersion instable (en-dessous) et stable (au-dessus) de sphérolites (vésicules multi-lamellaires) [96]. Reprinted with permission of ACS.....	45
Figure 17 : Région ultra-diluée du diagramme de phase [108] : - limite monomère/L <sub>1</sub> (CVC) ; --- limite L <sub>1</sub> / L <sub>1</sub> + L <sub>α</sub> ; • structure vésiculaire ; ○ monomères. Reproduced with permission of EDP Sciences.....	46
Figure 18 : Détermination de la CMC (•) ou CVC (■) par la méthode de la lame de Wilhelmy.....	48
Figure 19 : a) Relation entre la contrainte et le taux de cisaillement pour différentes solutions de tensioactifs b) Mesure de la viscosité des solutions de tensioactifs en supposant un comportement Newtonien .....	50
Figure 20 : Images cryo-MET d'un échantillon de saumure à différents grossissements.....	52
Figure 21 : Image cryo-MET d'une solution d'AOT concentrée à 55CVC (5 g/L) dans la saumure .....	52
Figure 22 : Image cryo-MET d'une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans la saumure ..	53
Figure 23 : Propagation du rayonnement dans un milieu a) homogène b) inhomogène .....	54
Figure 24 : Domaines en tailles accessibles par les trois techniques (performances idéales) ..	54

Figure 25 : Principe des techniques de diffusion utilisées : SAXS, MALS et DLS .....	55
Figure 26 : Schéma général de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de $Q$ (espace réciproque) pour des agrégats dispersés dans un milieu homogène (espace direct). Domaines de tailles de l'agrégat sondés en fonction de $Q$ : 1 = arrangement structural des agrégats dans le milieu ; 2 = taille caractéristique de l'agrégat ; 3 = interface agrégat / milieu continu .....	57
Figure 27 : Dimensions sondées de la vésicule dans l'espace direct et correspondance des domaines d'intensité dans l'espace réciproque dans la gamme de $Q$ explorée par MALS et SAXS : 1 → taille de la vésicule ; 2 → facteur de forme de la vésicule ( $D_f$ : dimension fractale) ; 3 → bicouches des vésicules .....	58
Figure 28 : Données expérimentales obtenues avec le MALS (•) et le SAXS [Conf 1 (•) et Conf 2 (•)] .....	64
Figure 29 : Paramètres de la bicouche des vésicules : $et$ et $ec$ épaisseurs des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe de la bicouche ; $psol$ , $pt$ et $pc$ densités de longueur de diffusion électroniques du solvant, des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe .....	66
Figure 30 : Modèle présentant le meilleur ajustement des données expérimentales : évolution de $VP(Q)$ en fonction de $Q$ .....	67
Figure 31 : Principales caractéristiques de la bicouche obtenues avec l'équation (22) .....	68
Figure 32 : Analyse des données expérimentales aux faibles valeurs de $Q$ .....	70
Figure 33 : Distribution bi-log-normale associée au modèle de la Figure 30 pour $R1=220\text{ nm}$ et $R2=80\text{ nm}$ .....	71
Figure 34 : Déphasage entre les ondes diffusées par les particules $j1$ et $j2$ .....	72
Figure 35 : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps pour des petites particules (courbe rouge) et des grosses particules (courbe verte) .....	73
Figure 36 : Chronogramme d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière .....	75
Figure 37 : Modèle des cumulants pour une solution d'AOT dans la saumure a) Distribution en intensité en fonction de la taille des particules b) Courbe des « résidus » correspondante .....	76
Figure 38 : Comparaison des fonctions d'autocorrélation obtenues pour des solutions d'AOT en solution aqueuse (en rouge) ou dans la saumure (en bleu) .....	77
Figure 39 : Analyse des courbes de résidus obtenues pour une même solution a) « mauvais » résidus b) « bons » résidus c) distribution en taille obtenue avec de « mauvais » résidus d) distribution en taille obtenue avec de « bons » résidus .....	78
Figure 40 : Distribution en intensité de la taille des vésicules dans « Sol_1 » .....	79
Figure 41 : Distribution en nombre de la taille des vésicules formées dans la solution « Sol_1 » à partir de la théorie de Mie (trait plein noir) ou de la théorie RGD (trait en pointillés rouge) .....	80
Figure 42 : Analyse de la distribution en intensité de la taille des vésicules pour une solution d'AOT dans la saumure a) $AOT=1.3CVC$ b) $AOT=0.8CVC$ .....	81
Figure 43 : Groupes fonctionnels possibles à la surface de la silice ; groupements hydrophiles (silanols) et groupements hydrophobes (siloxanes) [63,134] .....	84
Figure 44 : Espèces de surfaces possibles .....	85
Figure 45 : Adsorption du SDS à pH 4.5 à différentes salinités sur la silice amorphe [135]. Reprinted with permission of Taylor & Francis Group. ....	86
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) .....	88
Figure 47 : Vibration du quartz en cisaillement d'épaisseur a) schéma d'un quartz d'épaisseur $eq$ excité à sa fréquence propre b) schéma d'un quartz d'épaisseur $eq$ avec une couche adsorbée rigide d'épaisseur $ec$ .....	89
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 .	93

Figure 49 : Résumé des différents cas possibles avec $\eta L$ et $\eta TA$ la viscosité du liquide (solvant) et de la solution tensioactive dans ce même solvant respectivement, $\Gamma$ la quantité adsorbée sur le quartz et $\chi$ le couplage caractérisant la zone de contact entre la couche adsorbée et la surface .....	95
Figure 50 : Montage expérimental de la QCM-D.....	96
Figure 51 : Décroissance temporelle de l'amplitude d'oscillation du cristal lorsque la tension alternative imposée au résonateur à quartz est coupée .....	97
Figure 52 : Exemple de courbe obtenue avec la QCM-D.....	98
Figure 53 : Energie de surface en fonction de la densité de surface des groupements silanols [159]. Reprinted with permission of AIP Publishing. ....	100
Figure 54 : Etude du passage d'une solution de glycérol à 10% <i>m</i> 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 $\Delta D_n(t)n$ .....	101
Figure 55 : Application du modèle de Kanazawa et Gordon a) évolution de $\Delta f_n(t)n$ b) évolution de $\Delta D_n(t)n$ .....	101
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 <i>mQ</i> a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	103
Figure 57 : Adsorption de l'AOT à 10CMC (10 g/L) dans l'eau <i>mQ</i> sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	106
Figure 58 : Variations de $\Delta f_{33}$ (en bleu) et de $\Delta D_{33}$ (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 $\eta TA$ par la solution de viscosité $\eta L$ ; 2 = désorption des tensioactifs adsorbés .....	107
Figure 59 : Rupture des vésicules de POPC 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. ....	109
Figure 60 : Adsorption de vésicules HIV-1 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.....	110
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).....	112
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 $\Delta D_5(t)5$ .....	114
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 $-\Delta f_{nn}$ en fonction de la concentration b) variations de $\Delta D_{nn}$ en fonction de la concentration.....	116
Figure 64 : Adsorption de « Sol_1 » sur la silice à pH neutre (~ 6) et à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	117
Figure 65: Adsorption de l'AOT (1.3CVC) dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ et de $\Delta D_n(t)n$ b) Exploitation de la cinétique de désorption pour $n=3$ . L'expérience a été répétée trois fois et les mesures sont répétables (Annexe 8c) .....	120
Figure 66 : a) Adsorption d'une solution plus concentrée d'AOT à 5 g/L (55CVC) dans la saumure et sur la silice à 20°C : variations de $\Delta f_n(t)n$ et de $\Delta D_n(t)n$ b) Comparaison des $\Delta f_n(t)n$ obtenus pour « Sol_1 » et une solution d'AOT à 55CVC .....	122
Figure 67 : Adsorption de « Sol_1 » à pH acide (~1.5) sur la silice à 20°C a) variations des $\Delta f_n(t)n$ b) variations des $\Delta D_n(t)n$ .....	123
Figure 68 : Adsorption de « Sol_1 » à pH basique (~9) sur la silice à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	125

Figure 69 : Comparaison des réponses obtenues avec la QCM-D aux 3 pH étudiés avec « Sol_1 » a) Comparaison des cinétiques des variations de $\Delta f_3(t)$ b) Comparaison des $\Delta f_n(t)$ pour $n=3, 5$ et $7$ pour les solutions à pH neutre et basique .....	126
Figure 70 : Comparaison des réponses obtenues avec la QCM-D aux 3 pH étudiés avec « Sol_1 » a) Comparaison des cinétiques des variations de $\Delta D_3(t)$ b) Comparaison des $\Delta D_n(t)$ pour $n=3, 5$ et $7$ pour les solutions à pH neutre et basique .....	126
Figure 71 : Evolution des $(-\Delta f_n(t))$ aux valeurs plateau en fonction du rang de l'harmonique .....	127
Figure 72 : Elément viscoélastique de Voigt représentant la couche adsorbée .....	130
Figure 73 : Résonateur à quartz recouvert par deux couches viscoélastiques $L_1$ et $L_2$ . Le système oscille dans un liquide Newtonien de dimension semi-infinie .....	131
Figure 74 : Réflectivité spéculaire de neutron .....	134
Figure 75 : Principe d'une expérience de réflectivité spéculaire de neutrons ( $\theta_i = \theta_r$ ) : $k_i$ et $k_r$ sont les vecteurs d'ondes des faisceaux incident et réfléchi et $Q_Z$ le vecteur de diffusion dirigé selon $Z$ .....	136
Figure 76 : Milieux homogènes d'indices $n_N$ et $n_{N+1}$ .....	139
Figure 77 : Simulation du profil de réflectivité pour les interfaces Si/SiO <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> O – les milieux Si et D <sub>2</sub> O ont des épaisseurs infinies ; $\rho_{SiO_2}$ , $d_{SiO_2}$ et $\sigma_{SiO_2}$ sont la densité de longueur de diffusion, l'épaisseur et la rugosité de la couche de SiO <sub>2</sub> respectivement .....	140
Figure 78 : Couche de nickel d'épaisseur $d_{Ni}$ finie déposée sur un substrat silicium d'épaisseur infinie [177] .....	141
Figure 79 : Adsorption de l'AOT pour $C < CVC$ (0.6CVC) sur la silice – comparaison des profils de réflectivité obtenus pour la saumure (noir) et pour l'AOT (rouge) à différents contrastes a) AOT (H) dans saumure D <sub>2</sub> O b) AOT (D) dans saumure CMSi .....	144
Figure 80 : Adsorption de l'AOT pour $C > CVC$ (2.2CVC) sur la silice – comparaison des profils de réflectivité obtenus pour la saumure (noir) et pour l'AOT (rouge) à différents contrastes a) AOT (H) dans saumure D <sub>2</sub> O b) AOT (D) dans saumure CMSi .....	145
Figure 81 : Courbes d'ajustements obtenues pour deux modèles structuraux différents a) adsorption directe de la bicouche à la surface b) ajout d'une couche d'eau séparant la bicouche de la surface .....	146
Figure 82 : Co-adsorption de quelques vésicules à la surface de la bicouche .....	147
Figure 83 : Couche de vésicules adsorbées à la surface a) modèle à 1 couche b) modèle à 3 couches .....	148
Figure 84 : Modèle à 7 couches correspondant à une couche de vésicules adsorbées sur la silice .....	148
Figure 85 : Modèle donnant le meilleur ajustement des données expérimentales pour le 1 <sup>er</sup> contraste (AOT (H) dans une saumure D <sub>2</sub> O) .....	149
Figure 86 : Paramètres du modèle à 7 couches permettant le meilleur ajustement des données expérimentales obtenues pour le 1 <sup>er</sup> contraste et $\phi$ la fraction volumique d'eau .....	149
Figure 87 : Modèle donnant le meilleur ajustement des données expérimentales pour le 2 <sup>ème</sup> contraste (AOT(D) dans saumure CMSi) .....	150
Figure 88 : Paramètres du modèle à 7 couches permettant le meilleur ajustement des données obtenues pour le 2 <sup>ème</sup> contraste .....	151
Figure 89 : Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice à 20°C en augmentant progressivement la concentration en tensioactifs étudié avec la QCM-D a) variations de $\Delta f_n(t)$ b) variations de $\Delta D_n(t)$ .....	157
Figure 90 : Image cryo-MET du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.019 g/L) à 1.1CVC <sub>m</sub> dans la saumure .....	159

Figure 91 : a) Profils de réflectivité obtenus lors de l'adsorption du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.02 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C b) Comparaison des profils de réflectivité obtenus pour l'AOT et le mélange dans la saumure .....	160
Figure 92 : Adsorption du mélange AOT (0.09 g/L) / SDBS (0.018 g/L) à 2CVC <sub>m</sub> sur la silice à 20°C a) variations des $\Delta f_n(t)n$ b) variations des $\Delta D_n(t)n$ .....	160
Figure 93 : Différentes phases obtenues pour les systèmes saumure / tensioactifs / huile... ....	177
Figure 94 : Grille de cuivre recouverte d'une membrane à trous .....	180
Figure 95 : Artefacts possibles pouvant survenir lors d'expériences cryo-MET .....	181
Figure 96 : Diffusion de la lumière par une particule selon la théorie de Mie (1 & 2 sont des volumes infinitésimaux distincts de la particule diffusante) .....	182
Figure 97 : Théorie de diffusion de la lumière en fonction de la dimension L des articles par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident.....	183
Figure 98 : a) Isotherme d'adsorption de l'AOT sur une couche d'or : évolution de la quantité d'AOT adsorbée en fonction de la concentration d'AOT injectée normalisée par la CMC b) Evolution de la dissipation en fonction de la concentration d'AOT injectée normalisée par la CMC .....	188
Figure 99 : Schéma des diverses couches d'un résonateur à quartz utilisé avec la QCM-D	191
Figure 100 : Analyse EDX : a) dépôt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) dépôt SiO <sub>2</sub> sur le résonateur à quartz .....	192
Figure 101 : Analyse en électrons secondaires a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) SiO <sub>2</sub> .....	193
Figure 102 : Images AFM a) Couche SiO <sub>2</sub> b) Couche Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	193
Figure 103 : Mesure d'angle de contact sur une électrode à quartz recouverte de silice....	194
Figure 104 : Injection d'une solution de glycérol (10% <i>m</i> ) sur la silice à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	195
Figure 105 : Adsorption de l'AOT à 1.5CMC (1.5 g/L) dans l'eau <i>mQ</i> sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	196
Figure 106 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	196
Figure 107 : Adsorption de l'AOT à 1.5CMC (1.5 g/L) dans l'eau <i>mQ</i> sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	197
Figure 108 : Adsorption de l'AOT à 10CMC (10 g/L) dans l'eau <i>mQ</i> sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	197
Figure 109 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	198
Figure 110 : Adsorption de « Sol_1 » sur la silice à pH neutre a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	198
Figure 111 : Adsorption de « Sol_1 » sur la silice à pH acide a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	199
Figure 112 : Adsorption de « Sol_1 » sur la silice à pH basique a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	199
Figure 113 : Dosage colorimétrique à la hyamine des tensioactifs anioniques .....	200
Figure 114 : Les différentes étapes du dosage à la hyamine (V <sub>H</sub> = volume hyamine et V <sub>eq</sub> = volume à l'équivalence) .....	201
Figure 115 : Isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice amorphe 1 obtenues par deux méthodes de dosage des tensioactifs (dosage hyamine et HPLC) .....	203
Figure 116 : Isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure sur le quartz obtenues par deux méthodes de dosage des tensioactifs (dosage hyamine et HPLC) .....	204
Figure 117 : Adsorption de l'AOT à 0.1CVC sur la silice à 20°C a) variations $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	205
Figure 118 : Adsorption de l'AOT à 0.2CVC sur la silice à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)n$ b) variations de $\Delta D_n(t)n$ .....	205

<i>Figure 119 : Adsorption de l'AOT à 0.3CVC sur la silice à 20°C a) variations de <math>\Delta fn(t)n</math> b) variations de <math>\Delta Dn(t)n</math> .....</i>	206
<i>Figure 120 : Adsorption de l'AOT à 0.4CVC sur la silice à 20°C a) variations de <math>\Delta fn(t)n</math> b) variations de <math>\Delta Dn(t)n</math> .....</i>	206
<i>Figure 121 : Adsorption de l'AOT à 0.5CVC sur la silice à 20°C a) variations de <math>\Delta fn(t)n</math> b) variations de <math>\Delta Dn(t)n</math> .....</i>	206
<i>Figure 122 : Adsorption de l'AOT à 0.6CVC sur la silice à 20°C a) variations de <math>\Delta fn(t)n</math> b) variations de <math>\Delta Dn(t)n</math> .....</i>	207
<i>Figure 123 : Adsorption de l'AOT à 0.7CVC sur la silice à 20°C a) variations de <math>\Delta fn(t)n</math> b) variations de <math>\Delta Dn(t)n</math> .....</i>	207
<i>Figure 124 : Soustraction aux <math>\Delta fn</math> expérimentaux du terme <math>\Delta fn/n</math> Kanazawa lié à la variation de la viscosité du liquide calculé avec l'équation ( 39 ) de Kanazawa et Gordon pour quelques points de l'isotherme .....</i>	208
<i>Figure 125 : Soustraction aux <math>\Delta Dn</math> expérimentaux du terme lié à la variation de la viscosité du liquide calculé avec l'équation ( 40 ) de Kanazawa et Gordon pour quelques points de l'isotherme .....</i>	209
<i>Figure 126 : a) Adsorption d'une solution d'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption .....</i>	210
<i>Figure 127 : a) Adsorption d'une solution d'AOT « Sol_1 » à pH neutre (5.8) sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption .....</i>	210
<i>Figure 128 : a) Adsorption d'une solution d'AOT « Sol_1 » à pH acide (1.5) sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption .....</i>	211
<i>Figure 129 : a) Adsorption d'une solution d'AOT « Sol_1 » à pH basique (9) sur la silice à 20°C b) Zoom sur la désorption .....</i>	211
<i>Figure 130 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de <math>\Delta fn(t)n</math> b) variations de <math>\Delta Dn(t)n</math> .....</i>	212
<i>Figure 131 : Etude de la désorption (pour n=3) suite à l'adsorption d'une solution d'AOT à 1.3CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C .....</i>	212
<i>Figure 132 : Adsorption de l'AOT à 2CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de <math>\Delta fn(t)n</math> b) variations de <math>\Delta Dn(t)n</math> .....</i>	213
<i>Figure 133 : Etude de la désorption (pour n=3) suite à l'adsorption d'une solution d'AOT à 2CVC dans la saumure sur l'alumine à 20°C .....</i>	213
<i>Figure 134 : a) Fonctions d'autocorrélation obtenues pour la solution « Sol_1 » aux 3 pH étudiés b) Zoom sur les temps courts (échelle des abscisses en log) .....</i>	214
<i>Figure 135 : Distributions en intensité de la taille des vésicules obtenues avec le modèle de Pade-Laplace pour « Sol_1 » a) pH acide b) pH neutre c) pH basique .....</i>	214
<i>Figure 136 : Comportement rhéologique de « Sol_1 » à différents pH mesuré au Low shear .....</i>	215
<i>Figure 137 : Résonateur à quartz recouvert par deux couches viscoélastiques <math>L_1</math> et <math>L_2</math>. Le système oscille dans un liquide Newtonien. ....</i>	216
<i>Figure 138 : Milieux homogènes d'indices <math>nN</math> et <math>nN + 1</math> .....</i>	222
<i>Figure 139 : Cas d'une couche homogène (de dimension finie <math>d</math> et de densité de longueur de diffusion <math>pn1</math>) déposée sur un substrat de dimension infinie .....</i>	223
<i>Figure 140 : Réflectivité de Fresnel entre l'air et un milieu homogène de dimension infinie d'indice <math>n1</math> .....</i>	225
<i>Figure 141 : Ajustement des données expérimentales avec le modèle à 7 couches (celui permettant le meilleur ajustement des données expérimentales obtenues pour AOT (H) dans le <math>D_2O</math>) .....</i>	227
<i>Figure 142 : Paramètres du modèle à 7 couches (celui permettant le meilleur ajustement des données expérimentales obtenues pour AOT (H) dans le <math>D_2O</math>) .....</i>	227

Figure 143 : Comparaison des fonctions d'autocorrélation de l'intensité diffusée obtenues pour les solutions d'AOT (0.2 g/L) dans la saumure pour les trois contrastes suivants : AOT (H) dans saumure (H) en noir (solution classique décrite dans le chapitre 2) ; AOT (H) dans saumure D <sub>2</sub> O en rouge et AOT (D) dans saumure CMSi en bleu.....	228
Figure 144 : Résultats DLS obtenus pour les solutions utilisées en réflectivité de neutron a) Distributions en tailles des vésicules obtenues avec le modèle de Pade-Laplace b) Distribution en nombre correspondante .....	229
Figure 145 : Structure moléculaire du SDBS .....	230
Figure 146 : Solution de SDBS à 18 CMC (0.36 g/L) dans la saumure - Distribution en taille des micelles obtenue avec le modèle SBL au moyen de l'instrument de DLS VascoKin (Cordouan Technologies).....	231
Figure 147 : Adsorption du SDBS à 0.8CMC (0.016 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C a) Variations des $\Delta f_n(t)n$ b) Variations des $\Delta D_n(t)n$ .....	232
Figure 148 : Adsorption du SDBS à 2CMC (0.04 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C a) Variations des $\Delta f_n(t)n$ b) Variations des $\Delta D_n(t)n$ .....	232
Figure 149 : Adsorption du SDBS à 5.5CMC (0.11 g/L) dans la saumure sur la silice à 20°C a) Variations des $\Delta f_n(t)n$ b) Variations des $\Delta D_n(t)n$ .....	233
Figure 150 : Application du modèle de Kanazawa et Gordon avec une représentation en $n$ des variations mesurées a) évolution de $\Delta f_n(t)n$ b) évolution de $\Delta D_n(t)n$ .....	234
Figure 151 : Adsorption du SDBS dans la saumure sur la silice en augmentant progressivement la concentration en tensioactifs .....	234
Figure 152 : Comparaison des isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure (cercles rouges) et du SDBS dans la saumure (triangles bleus) sur la silice amorphe 2 .....	235
Figure 153 : Adsorption du CTAB < CMC sur le mica - topographies de la surface a) t0 b) t1 c) t2 d) t3 .....	236
Figure 154 : Adsorption du CTAB à 0.5CMC sur la silice - topographie de la surface a) t0 b) t1 c) t2 d) t3 .....	236
Figure 155 : Adsorption d'une solution de CTAB à 2CMC sur la silice .....	237
Figure 156 : Injection de la saumure (15 g/L de NaCl) afin de visualiser le wafer « nu » ...	237
Figure 157 : Adsorption d'une solution d'AOT à 0.7CVC (0.063g/L) dans la saumure sur la silice a) t0 b) t0+15 min c) t0+ 20 min d) t0+25 min e ) t0+ 30 min .....	238
Figure 158 : Topographie obtenue à t0+ 30 min .....	238
Figure 159 : Etude de la désorption a) topographie de la surface à t0 b) topographie de la surface en 3D à t0 c) topographie de la surface à t0+ 5 min d) topographie de la surface en 3D à t0+ 5 min .....	238
Figure 160 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur la silice : topographie de la surface obtenue à t0+ 30 min.....	239
Figure 161 : Injection de la saumure (15 g/L de NaCl) afin de visualiser le wafer « nu » (rugosité évaluée à $\approx 122$ pm RMS) .....	239
Figure 162 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure sur la silice a) topographie de la surface à t0 +20 min b) profil de hauteur caractéristique selon la ligne indiquée à t0+ 20 min c) topographie de la surface à t2 d) profil de hauteur caractéristique selon la ligne indiquée à t2 e) topographie de la surface à t3 f) topographie de la surface à t4 g) topographie de la surface à t5 h) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à t5 i) topographie de la surface à t6 j) à t7 k) à t8 l) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à t8 .....	240
Figure 163 : Injection de la saumure (15 g/L de NaCl) afin de visualiser le wafer « nu » a) topographie de la surface b) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées ...	241
Figure 164 : Adsorption de l'AOT à 1.3CVC dans la saumure sur la silice a) topographie de la surface à t1 b) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à t1 c)	

<i>topographie de la surface à t2 d) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à t2 e) topographie de la surface à t5 ≈ 20 min f) profil de hauteur caractéristique selon les lignes indiquées à t5 ≈ 20 min g) et h) augmentation de la force de la pointe à t6 .... 241</i>	241
<i>Figure 165 : Injection de la saumure : position des deux particules servant de « référence » .....</i>	242
<i>Figure 166 : Images cryo-MET du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.019 g/L) dans la saumure .....</i>	243
<i>Figure 167 : Comparaison des résultats DLS pour une solution d'AOT (« Sol_1 ») et du mélange AOT (0.16 g/L)/SDBS (0.032 g/L) à 3.6CVC<sub>m</sub> dans la saumure a) Comparaison des fonctions d'autocorrélation de l'intensité diffusée b) Distribution en taille des vésicules obtenues avec le modèle de Pade-Laplace.....</i>	244
<i>Figure 168 : Adsorption du mélange AOT (0.55CVC<sub>AOT</sub>=0.05 g/L) / SDBS (0.5CMC<sub>SDBS</sub>=0.01 g/L) à 1.1CVC<sub>m</sub> dans la saumure sur la silice .....</i>	245
<i>Figure 169 : Adsorption du mélange AOT (0.8CVC<sub>AOT</sub>=0.072 g/L) / SDBS (0.7CMC<sub>SDBS</sub>=0.014 g/L) à 1.6CVC<sub>m</sub> dans la saumure sur la silice .....</i>	245
<i>Figure 170 : Adsorption du mélange AOT (CVC<sub>AOT</sub>=0.09 g/L) / SDBS (0.9CMC<sub>SDBS</sub>=0.018 g/L) à 2CVC<sub>m</sub> dans la saumure sur la silice .....</i>	245
<i>Figure 171 : Adsorption du mélange AOT (1.2CVC<sub>AOT</sub>=0.11 g/L) / SDBS (1.06CMC<sub>SDBS</sub>=0.021 g/L) à 2.4CVC<sub>m</sub> dans la saumure sur la silice .....</i>	246
<i>Figure 172 : Adsorption du mélange AOT (1.6CVC<sub>AOT</sub>=0.144 g/L) / SDBS (1.4CMC<sub>SDBS</sub>=0.028 g/L) à 3.2CVC<sub>m</sub> dans la saumure sur la silice .....</i>	246
<i>Figure 173 : Adsorption du mélange AOT (2CVC<sub>AOT</sub>=0.18 g/L) / SDBS (1.76CMC<sub>SDBS</sub>=0.035 g/L) à 4CVC<sub>m</sub> dans la saumure sur la silice .....</i>	246
<i>Figure 174 : Adsorption du mélange AOT (2.9CVC<sub>AOT</sub>=0.26 g/L) / SDBS (2.6CMC<sub>SDBS</sub>=0.05 g/L) à 5.8CVC<sub>m</sub> dans la saumure sur la silice .....</i>	247
<i>Figure 175 : Comparaison des variations de Δf3(t)3 et de ΔD3(t)3 obtenus lors de l'adsorption de l'AOT seul (rond noir) et du mélange AOT/SDBS (croix rouge) dans la saumure sur la silice .....</i>	247
<i>Figure 176 : Profils de réflectivité obtenus lors de l'adsorption du mélange AOT (0.027 g/L) / SDBS (0.005 g/L) à 0.6CVC<sub>m</sub> sur la silice à 20°C dans une saumure a) D<sub>2</sub>O b) CMSi – les tensioactifs AOT et SDBS sont sous forme hydrogénée .....</i>	248
<i>Figure 177 : Profils de réflectivité obtenus lors de l'adsorption du mélange AOT (0.099 g/L) / SDBS (0.02 g/L) à 2.2CVC<sub>m</sub> dans une saumure D<sub>2</sub>O sur la silice à 20°C - les tensioactifs AOT et SDBS sont sous forme hydrogénée .....</i>	249

# Table des tableaux

Tableau 1 : Modèles à l'équilibre d'isothermes d'adsorption.....	34
Tableau 2 : Caractéristiques moléculaires de l'AOT dans l'eau $mQ$ à $20^\circ C$ .....	44
Tableau 3 : Valeurs de CMC ou CVC mesurées à $20^\circ C$ .....	49
Tableau 4 : Expressions du rayon de giration .....	60
Tableau 5 : Configurations utilisées .....	62
Tableau 6 : Densités de longueur de diffusion électroniques .....	63
Tableau 7 : Epaisseurs de bicouches d'AOT répertoriées dans la littérature.....	68
Tableau 8 : Caractéristiques des vésicules d'AOT formées dans la saumure (dv diamètre des vésicules, et et ec épaisseurs des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe de la bicouche, $\phi_{tet}$ et $\phi_{c}$ fractions volumiques d'eau dans les têtes hydrophiles et dans le cœur hydrophobe) .....	81
Tableau 9 : Caractéristiques des résonateurs à quartz .....	99
Tableau 10 : Quantités de tensioactifs anioniques adsorbées sur l'alumine au plateau d'adsorption $\Gamma$ .....	103
Tableau 11 : Caractéristiques des poudres de silice utilisées .....	112
Tableau 12 : Caractéristiques des isothermes d'adsorption de l'AOT dans la saumure sur différentes silices .....	113
Tableau 13 : Différences expérimentales au niveau des deux méthodes utilisées .....	115
Tableau 14 : Démarche proposée pour tenter de fournir une caractérisation complète de la couche adsorbée obtenue pour « Sol_1 ».....	119
Tableau 15 : Comparaison des valeurs de $\Delta f_{nn}$ obtenues au plateau d'adsorption pour « Sol_1 » et pour la solution concentrée à 5 g/L .....	122
Tableau 16 : Comparaison des valeurs de $\Delta D_{nn}$ obtenues au plateau d'adsorption pour « Sol_1 » et pour la solution concentrée à 5 g/L .....	122
Tableau 17 : Paramètres calculés avec le modèle de Kelvin-Voigt – les paramètres fixés sont $\rho N = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$ ; $\eta N = 1 \text{ cP}$ ; $\rho 1 = 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho 2 = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$ ; le paramètre $\chi^2$ rend compte de la qualité de l'ajustement des courbes expérimentales .....	132
Tableau 18 : Densités de longueur de diffusion neutroniques des matériaux utilisés dans cette étude .....	142
Tableau 19 : Quantité d'AOT adsorbée sur une couche d'or au plateau d'adsorption atteint vers 1.7CMC à $25^\circ C$ .....	188
Tableau 20 : Adsorption du CTAB (1.6CMC) sur la silice à $25^\circ C$ .....	189
Tableau 21 : Adsorption du SDS (10 mM) sur l'alumine à $20^\circ C$ (essai 1 : électrode neuve sans nettoyage et essai 2 : même électrode que essai 1 mais nettoyée à l'acide).....	190
Tableau 22 : Dosage à la hyamine - mesure du volume équivalent $V_{eq}$ avant et après filtration (X : mesure non effectuée) .....	203
Tableau 23 : Valeurs moyennes de $\Delta f_{nn}$ calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°1 .....	219
Tableau 24 : Valeurs moyennes de $\Delta D_{nn}$ ( $\times 10^6$ ) calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°1 .....	219
Tableau 25 : Valeurs moyennes de $\Delta f_{nn}$ calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°2 .....	220
Tableau 26 : Valeurs moyennes de $\Delta D_{nn}$ ( $\times 10^6$ ) calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°2 .....	220

<i>Tableau 27 : Valeurs moyennes de <math>\Delta f_{nn}</math> calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°3 .....</i>	220
<i>Tableau 28 : Valeurs moyennes de <math>\Delta D_{nn}</math> (<math>\times 10^{-6}</math>) calculées sur l'intervalle testé obtenues expérimentalement (E) et avec le modèle mathématique (KV) pour le cas n°3 .....</i>	220
<i>Tableau 29 : Paramètres des courbes d'ajustement des différents modèles testés (structure en bicouche) pour les différentes couches du modèle (e couche d'eau ; t1 et t2 : têtes polaires du tensioactifs au contact de la surface et du liquide respectivement ; ch1 : cœur hydrophobe de la bicouche) .....</i>	226
<i>Tableau 30 : Paramètres du modèle à 1 couche nommée V .....</i>	226
<i>Tableau 31 : Paramètres du modèle à 3 couches (B1, C et B2) .....</i>	226
<i>Tableau 32 : Evolution de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction du temps .....</i>	242

## **Etude des conditions d'adsorption des tensioactifs sur des surfaces représentatives des roches réservoirs – Application à l'GOR chimique**

L'injection chimique, qui est une des techniques utilisée dans la récupération assistée du pétrole (GOR), consiste à injecter dans le puits une formulation contenant des tensioactifs afin d'améliorer la mobilité de l'huile piégée dans le réservoir. Dans cette méthode, les tensioactifs anioniques sont utilisés du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. Cependant, la perte de tensioactifs en raison de leur adsorption sur les roches réservoirs a un impact considérable sur la viabilité économique du procédé. L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption de l'AOT (bis(diéthyl-2,hexyl)sulfosuccinate de sodium) dans une saumure composée de 15 g/L de NaCl sur la silice, modélisant le réservoir, à température ambiante. La caractérisation de la structure des agrégats d'AOT à différentes échelles moléculaires a été réalisée par cryo-MET et par la combinaison de trois techniques d'interactions rayonnement-matière (MALS, SAXS et DLS). Les résultats ont démontré la présence de vésicules polydispersées en solution. Les solutions sont composées majoritairement de vésicules de 14 nm de diamètre. La caractérisation de la couche adsorbée formée sur la silice a été effectuée avec la microbalance à cristal de quartz (QCM-D) ainsi que la réflectivité de neutrons. La QCM-D suit les variations temporelles de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz ( $\Delta f$ ) ainsi que de sa dissipation ( $\Delta D$ , quantifie la perte d'énergie provoquée par la couche adsorbée). En général,  $\Delta f$  est linéairement corrélé à la quantité adsorbée dans le cas de l'adsorption d'une couche rigide ( $\Delta D \approx 0$ ). Si  $\Delta D$  n'est pas nul, des informations sur la souplesse de la couche adsorbée peuvent être obtenues. Les résultats montrent de fortes variations de la fréquence ainsi que de la dissipation. Nous avons supposé la formation d'une couche fine inhomogène composée principalement de vésicules. Les expériences de réflectivité de neutrons ont confirmé cette hypothèse par la détermination de l'épaisseur, de la structure ainsi que de la composition de la couche adsorbée. La combinaison de ces deux techniques a mis en évidence que l'adsorption de vésicules sur la surface était possible malgré des conditions environnementales non favorables à leur adsorption.

Mots clés : [ tensioactif – AOT – vésicule – DLS – MALS – SAXS – cryo-MET – adsorption – couche adsorbée – QCM-D – réflectivité de neutrons – silice – EOR ]

## **Study of the adsorption conditions of surfactants on surfaces mimicking rock reservoirs. Applied to EOR**

Chemical flooding, which is one method used in Enhanced Oil Recovery (GOR), consists in injecting a surfactant formulation in order to mobilize oil trapped in the reservoir rock. Anionic surfactants such as sulfonate surfactants are generally used as they provide the best performances in terms of oil recovery. However, surfactants loss due to adsorption onto reservoir rock surface has a significant negative economic impact for GOR processes. The aim of this study is to characterize the anionic surfactant layer adsorbed on silica at room temperature. As model surfactant, we used AOT (sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) in brine 1.5wt% NaCl. Silica has been chosen to mimic the reservoir rock. AOT aggregates in brine solution have been characterized at different length scales by cryo-TEM and the combination of three scattering techniques (SAXS, MALS, DLS). Results show a polydisperse vesicle size distribution mainly composed of small vesicles (14 nm diameter). The characterization of the adsorbed layer has been done by means of a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (QCM-D) and neutron reflectivity. QCM-D follows temporal variations of the resonant frequency ( $\Delta f$ ) of a quartz crystal and its dissipation ( $\Delta D$ , which represents the loss of energy caused by the adsorbed layer). Generally,  $\Delta f$  is linearly related to the adsorbed mass in the case of a rigid film ( $\Delta D \approx 0$ ). If  $\Delta D$  is not zero, it can inform about the softness of the adsorbed layer. Results show large frequency and dissipation shifts. We assumed the formation of a thin inhomogeneous layer mainly composed of surfactant vesicles. Neutron reflectivity experiments allowed the determination of the thickness, structure and composition of the adsorbed layer. Combining both techniques gave evidence of vesicle adsorption even during unfavorable conditions.

Keywords : [ surfactant – AOT – vesicle – DLS – MALS – SAXS – cryo-TEM – adsorption – adsorbed layer – QCM-D – neutron reflectivity – silica – EOR ]