

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 chimique¹ 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 surface². 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 γ la tension de surface, Γ_i la quantité de tensioactifs adsorbée à l'interface et μ_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.

¹ 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.

² 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].

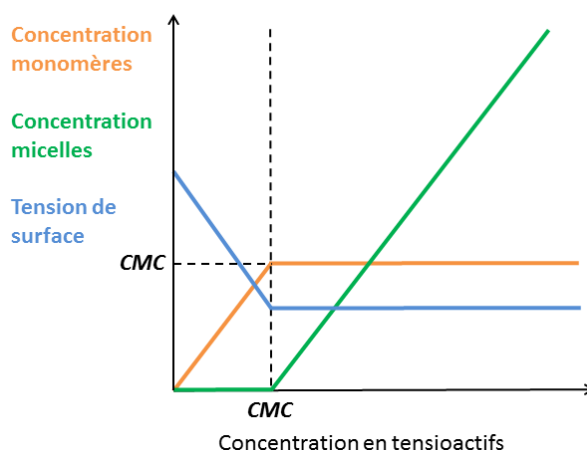


Figure 3 : Evolution des différents paramètres (tension de surface, concentrations en monomères et micelles) en fonction de la concentration totale en tensioactifs

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_{12}) [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)

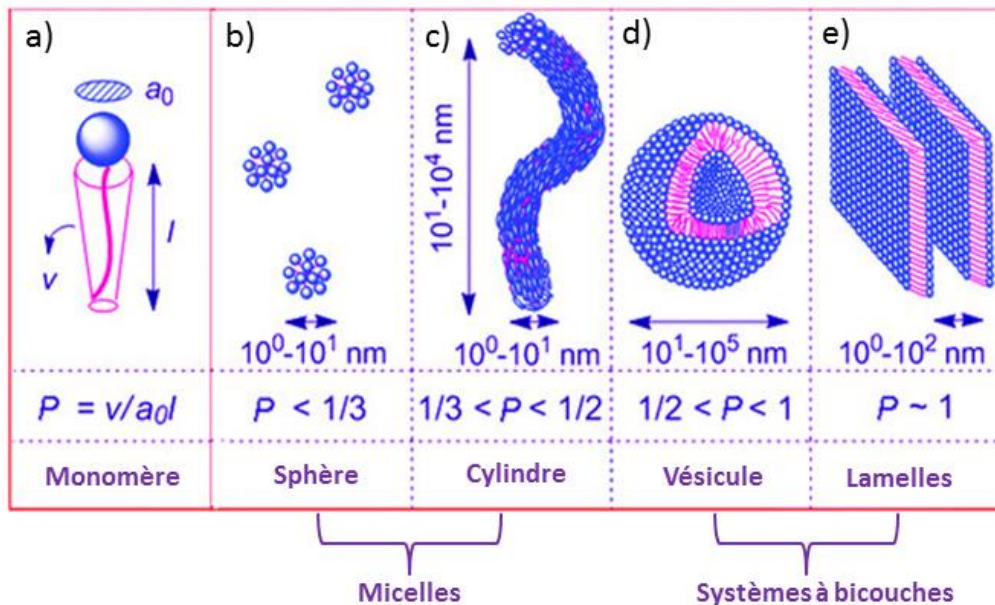
La première favorise l'agrégation des tensioactifs afin d'exclure les chaînes hydrocarbonées de l'eau alors que la seconde s'y oppose : c'est la théorie des forces opposées énoncée par Tanford *et al.* [17]. Ainsi les forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées tendent à diminuer l'aire occupée 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 ($C_{12}E_4$).

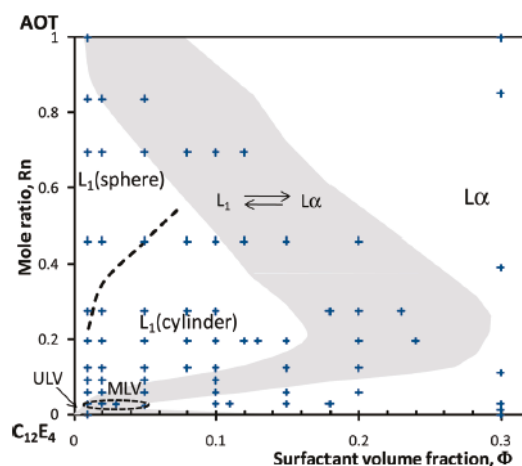


Figure 5 : Diagramme de phase du système binaire AOT/ $C_{12}E_4$ dans le D_2O - L_1 : micelles sphériques ou cylindriques ; L_α : phase lamellaire ; MLV : large multilamellar vesicles ; ULV : small unilamellar vesicles ; zone grise : échantillon turbide - séparation des phases après quelques jours [19]. 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 allongées (*prolate* – en forme de « bâtonnets ») ou encore ellipsoïdes aplaties (*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).

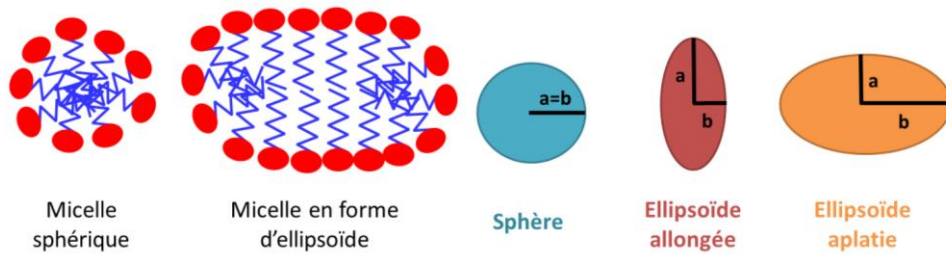


Figure 6 : Représentations schématiques des micelles sphériques ou en forme d'ellipsoïdes

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_3 , 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].

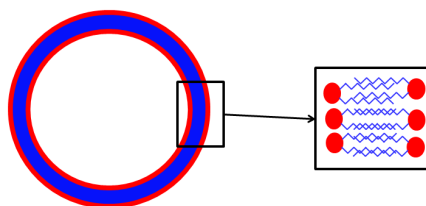


Figure 7 : Schéma d'une vésicule unilamellaire

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 aplaties 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_α est quant à elle composée d'un empilement successif régulier de bicouches infinies planes et de couches de solvant (*Figure 8*). Enfin, la phase éponge L_3 est une bicouche unique multi-connectée dite « bicontinue » (*Figure 8*).

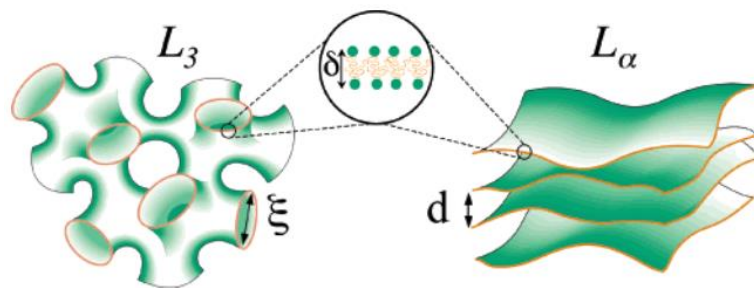


Figure 8 : Schéma d'une phase lamellaire L_α et d'une phase éponge L_3 [27]. Reprinted with permission of ACS.

En général, pour les tensioactifs ayant une forte propension à former des bicouches (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 bicouches 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.

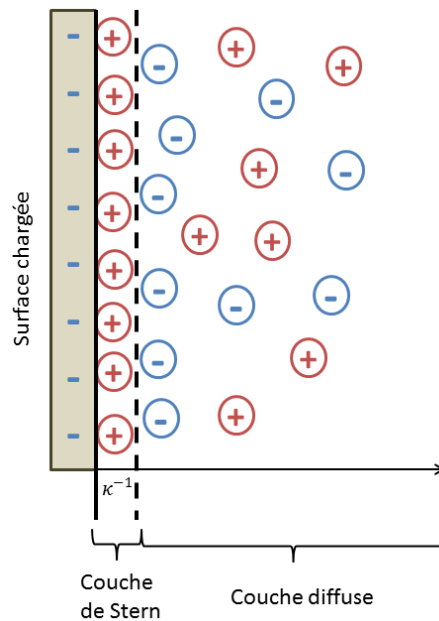


Figure 9 : Représentation schématique de la double couche électrique

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, κ^{-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, Verwey, 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.

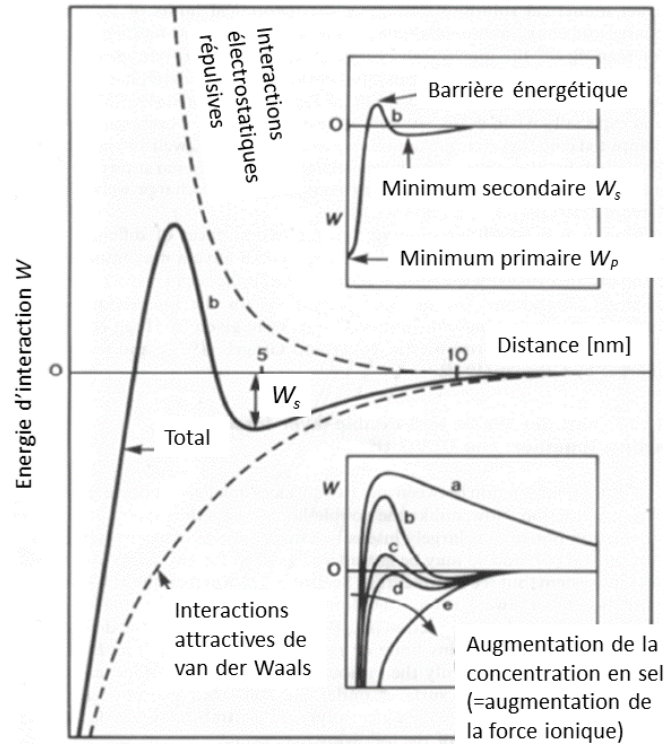


Figure 10 : Théorie DLVO : Evolution du potentiel d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation [16]

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 apparait. 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, Γ , 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.

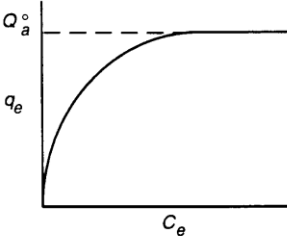
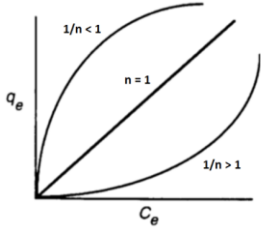
Classification des isothermes d'adsorption

Giles et *al.* [35,36] ont développé une théorie permettant de classer 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

	Langmuir	Freundlich
Equation	$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$\Gamma = K_F C_{eq}^{1/n}$
Paramètres	Γ_{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
Hypothèses	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 $0.1 < 1/n < 0.5$: adsorption favorable $0.5 < 1/n < 1$: adsorption facile $1/n > 1$: adsorption défavorable
Courbes		

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 (Γ_{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

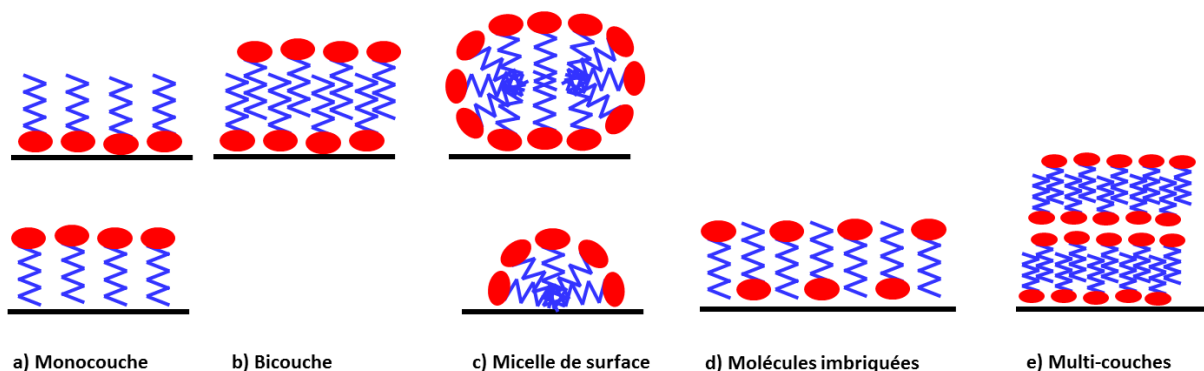


Figure 11 : Structures des agrégats de surface possibles obtenus sur une surface hydrophile ou hydrophobe [61]

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 prédiction 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 \rightarrow agrégats de surface de type micelles) provient d'une modification des interactions mises en jeu : interactions électrostatiques entre le tensioactif et la surface \rightarrow interactions latérales entre les chaînes hydrophobes du tensioactif.

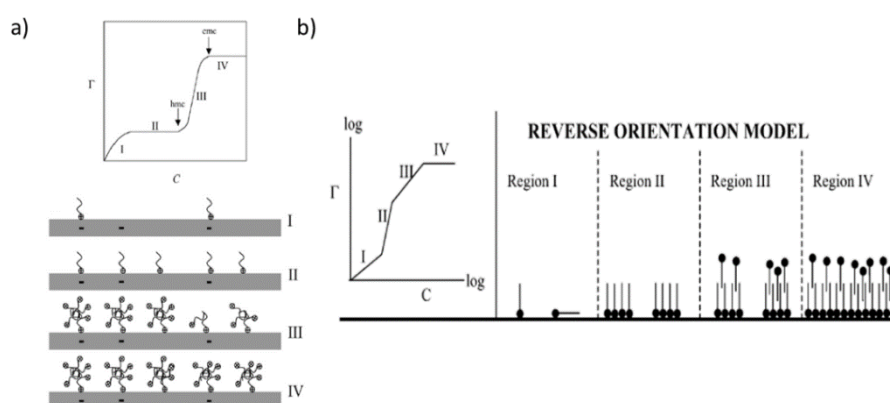


Figure 12 : a) Modèle en deux étapes [58]. Reproduced with permission of the Faraday Division of the Chemical Society b) Modèle à 4 régions [67]. Reprinted with permission of ACS.

Dans le modèles à 4 régions (*Figure 12b*), la courbe appelée « isotherme de Somasundaran–Fuerstenau » 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 adsorbés 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*

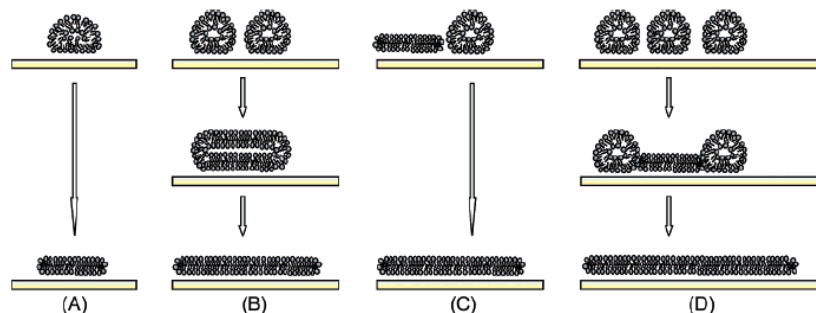


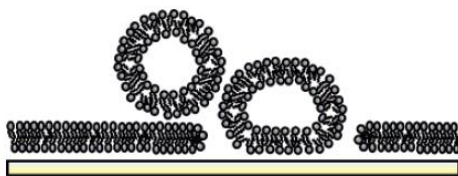
Figure 13 : Bilan des différents mécanismes de rupture des vésicules (SUV) adsorbées sur une surface solide reporté dans la littérature [76]. Reprinted with permission of ACS.

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 Ca^{2+} ou 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.