1 Introduction à la physico-chimie des surfaces

Christine Dupont-Gillain

1.1. Généralités

Une surface (ou interface) est la région d'un système diphasique qui se situe à la frontière entre les deux phases. On trouve des zones superficielles à la frontière entre deux phases solides distinctes (comme dans les alliages), entre une phase solide et une phase liquide, entre une phase liquide et une phase gazeuse, entre deux liquides immiscibles (comme dans les émulsions), ou encore entre une phase solide et une phase gazeuse. La transition entre les propriétés d'une phase et celles d'une autre s'opère à l'interface. Bien que pour des raisons de description géométrique et mathématique, on considère généralement la surface comme un plan, la transition entre deux phases s'étend sur une certaine épaisseur et la zone de surface est en réalité tridimensionnelle [1].

La science des surfaces est d'une importance capitale dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques. Améliorer l'adhésion entre deux matériaux, rendre un matériau biocompatible, concevoir un biocapteur, développer des catalyseurs, ou lutter contre la (bio)corrosion sont autant de défis qui ne peuvent se relever qu'en s'appuyant sur des techniques de caractérisation et de modification des surfaces.

Qu'est-ce qui justifie de considérer les surfaces comme une catégorie de systèmes à part entière et d'y consacrer une science bien spécifique ? Les surfaces ont, en fait, des propriétés très particulières qui découlent de la discontinuité qui les caractérise. Contrairement à une molécule (ou un atome) qui se situe dans la masse d'un matériau, une molécule localisée à l'interface est soumise à des interactions radicalement différentes selon la direction. Par exemple, à l'interface huile-eau, les molécules d'eau ne peuvent établir des ponts hydrogène que du côté de la phase aqueuse. Cette discontinuité des interactions possibles génère des phénomènes tout à fait particuliers. Les surfaces sont des lieux de haute réactivité, ce qui est largement exploité en catalyse hétérogène par exemple. Elles ont tendance à se modifier au contact du milieu environnant, soit *via* l'adsorption de composés présents dans l'une des phases, soit *via* la réorganisation de l'une des phases (enrichissement ou appauvrissement en surface d'un constituant ou d'une fonction chimique de cette phase).

La science des surfaces est étroitement liée à celle des colloïdes, ces petites particules dont la taille est de l'ordre de 1 à 1 000 nm. En effet, les matériaux finement divisés développent des aires interfaciales très élevées. Des poudres de particules nanométriques ou des matériaux présentant des pores à cette échelle ont des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Le rapport surface sur volume de ces matériaux est donc très élevé, et leur comportement est largement décrit par la physico-chimie des interfaces [1, 2]. Par exemple, le charbon actif est utilisé pour des applications en filtration en raison de son aire spécifique élevée, qui permet l'élimination de composés qui s'y adsorbent en quantités importantes. Ceci est illustré sur la figure 1.1. Une solution de colorant alimentaire mise en contact avec du charbon actif (typiquement utilisé pour les filtres d'aquariums) se décolore complètement en quelques heures, *via* l'adsorption des molécules de colorant à la surface des pores du charbon actif. La tendance qu'ont ces surfaces à se lier au colorant trouve son origine dans l'énergie de surface élevée du matériau, qui se réduit suite à l'adsorption. L'explicitation du concept d'énergie de surface fait l'objet du paragraphe 1.2, et le processus d'adsorption fera l'objet du paragraphe 1.3 de ce chapitre.

Ce chapitre introductif vise à donner une vue d'ensemble des concepts importants en science des surfaces et à éveiller la curiosité à ce sujet. S'adressant à un public diversifié, il ne rentre pas dans les détails théoriques, pour lesquels le lecteur est invité à consulter les articles ou les livres de référence cités dans le texte.

Fig. 1.1. – Solution de colorant alimentaire jaune, avant (gauche) et après (droite) traitement à l'aide de granules de charbon actif, *via* leur introduction directe dans la solution.

1.2. Tension superficielle et mouillabilité

1.2.1. Concepts

Nous avons déjà tous observé un insecte marcher sur l'eau comme si celle-ci présentait une peau superficielle ; nous avons déjà remarqué qu'il est possible de remplir un verre d'eau un peu au-delà du niveau supérieur de celui-ci, la

surface du liquide prenant une forme bombée ; nous avons peut-être vu du mercure former des gouttelettes sphériques qui roulent sur une surface en l'effleurant à peine, ou le mince filet d'eau s'écoulant d'un robinet se transformer en un chapelet de gouttelettes. Toutes ces observations sont liées à la tension superficielle, ou énergie de surface, de ces liquides. Agrandir la surface d'un liquide coûte de l'énergie. Spontanément, un liquide tend à diminuer son aire interfaciale, pour réduire l'énergie du système [1].

Le concept d'énergie de surface, illustré ci-avant pour les interfaces liquide-air, peut être étendu à tous les types d'interface. La tension superficielle γ est la variation d'énergie libre dG rapportée à l'augmentation de l'aire interfaciale dA d'une unité d'aire :

$$dG = \gamma \, dA \tag{1.1}$$

Comme les systèmes tendent spontanément à diminuer leur énergie libre ($dG < 0$), la tendance naturelle des systèmes comportant des interfaces est donc de diminuer l'aire interfaciale. Ceci explique la coalescence spontanée de la phase dispersée d'une émulsion, ou le mûrissement d'Ostwald qui s'observe lors de la maturation des précipités solides.

Le tableau 1.1 présente les tensions superficielles γ_{LV} de quelques liquides. L'indice LV souligne le fait qu'il s'agit de la tension interfaciale liée à l'interface entre une phase liquide (L) et une phase vapeur (V). Il faut noter que la phase vapeur est couramment assimilée au vide. Dans le cas d'une interface entre un liquide L et un solide S, on dénotera la tension interfaciale γ_{LS}, et ainsi de suite pour les autres types d'interfaces. On notera que les unités de la tension superficielle sont données en unités d'énergie par unité de surface ($J \cdot m^{-2}$), ou en unités de force par unité de longueur ($N \cdot m^{-1}$). Les liquides figurant au tableau 1.1 sont classés par ordre de tension superficielle croissante. Ceci fait apparaître le lien existant entre la tension interfaciale et la nature des interactions qui lient entre elles les molécules (ou atomes) de la phase concernée. Plus les interactions qui agissent au sein du liquide sont fortes, plus il faudra fournir de l'énergie au système pour augmenter l'aire interfaciale, et plus la tension superficielle sera élevée. Ainsi, la faible valeur de γ_{LV} de l'hexane est associée aux interactions faibles de type London-van der Waals agissant entre les molécules apolaires d'hexane. Les valeurs de plus en plus élevées mesurées pour l'éthanol, le 2-aminoéthanol et l'eau sont le reflet de l'influence croissante des ponts hydrogènes s'établissant entre ces molécules. Enfin, les atomes du mercure interagissent *via* des liaisons métalliques, qui sont plus fortes encore. On peut d'ailleurs établir une corrélation entre la température d'ébullition des liquides et leur tension superficielle.

Tableau 1.1. – Tension superficielle γ_{LV} de liquides choisis [3].

liquide	γ_{LV} **[mJ m^{-2}]**
hexane	18,4
éthanol	22,4
2-aminoéthanol	48,3
eau	72,9
mercure	486,5

De la notion de tension superficielle découle assez facilement l'évaluation du travail de cohésion et du travail d'adhésion [1, 4]. La cohésion traduit l'attraction se produisant entre des entités d'une même substance, tandis que l'adhésion traduit l'attraction existant entre des substances différentes. La figure 1.2 illustre ces deux phénomènes. Si on fait le bilan des interfaces créées et perdues pour contrer la cohésion d'un matériau solide 1 sur une section d'aire unitaire, on remonte au travail de cohésion W_{11} *via* l'équation suivante :

$$W_{11} = 2\,\gamma_1 = 2\,\gamma_{SV} \tag{1.2}$$

En effet, deux unités d'aire d'interface solide-vide sont créées lors du processus de séparation. En ce qui concerne l'adhésion entre les solides 1 et 2, la même approche permet d'écrire que le travail d'adhésion W_{12} sur une surface d'aire unitaire vaut :

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{1.3}$$

En effet, le processus de séparation des deux matériaux conduit à la création d'une unité d'aire d'interface solide 1-vide et d'une unité d'aire d'interface solide 2-vide, ainsi qu'à la perte d'une unité d'aire d'interface solide 1-solide 2.

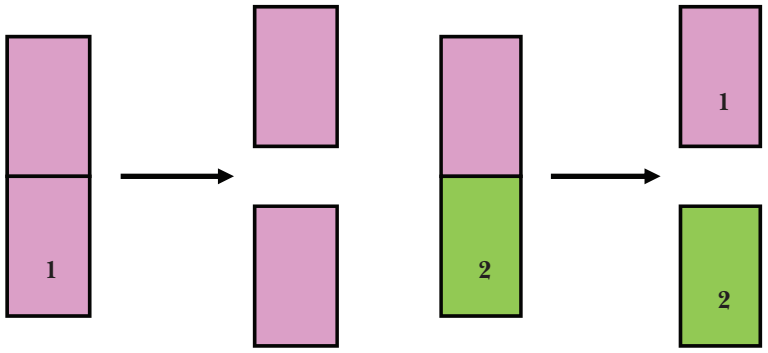

Fig. 1.2. – Illustration du travail de cohésion (gauche) et d'adhésion (droite). Les solides 1 et 2 sont placés dans un environnement assimilé au vide.

Quand on dépose une goutte de liquide sur la surface d'un matériau solide, la forme que prendra la goutte dépendra de l'équilibre qui va s'établir entre la tendance à la cohésion du liquide qui constitue la goutte et sa tendance à adhérer au solide. La mouillabilité d'un solide peut être quantifiée *via* la mesure de l'angle de contact du liquide sur ce solide. L'angle de contact θ est l'angle formé entre le plan de la surface solide et la tangente à la goutte, prise au point de contact triple entre les trois phases solide, liquide et vide (ou gazeuse), comme l'illustre la figure 1.3. Ainsi, le mercure aura un angle de contact très élevé (θ ~140°) sur la plupart des substrats solides, alors que l'angle de contact de l'eau sera faible sur les substrats plus polaires, que l'on qualifiera d'hydrophiles, et élevé sur les substrats apolaires, que l'on qualifiera d'hydrophobes. En effet, si les molécules d'eau peuvent établir des ponts hydrogènes avec la surface solide, la tendance favorable à l'adhésion sur ce solide contrebalancera la cohésion élevée de l'eau.

Le bilan vectoriel que l'on peut effectuer à partir d'une projection dans le plan horizontal des tensions interfaciales impliquées lorsqu'une goutte de liquide déposée sur un support solide atteint l'état d'équilibre (Fig. 1.3) permet de déduire l'équation de Young [1, 2] :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \qquad (1.4)$$

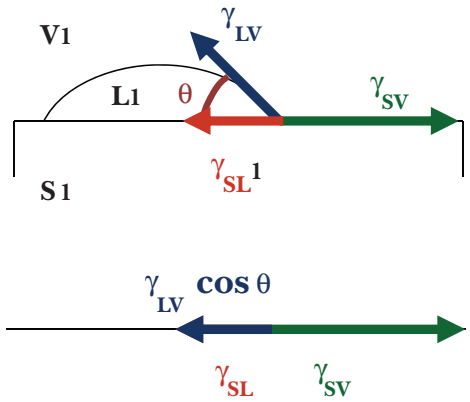

Fig. 1.3. – Haut : Représentation schématique d'une goutte de liquide (L) déposée sur un substrat solide (S) dans un environnement assimilé au vide (V), illustrant la manière dont on définit l'angle de contact θ, et l'action des tensions interfaciales impliquées. Bas : Projection des tensions interfaciales sur un plan horizontal, qui permet de déduire l'équation de Young (Eq. (1.4)).

Cette équation lie les différentes tensions interfaciales impliquées entre elles. L'angle de contact θ peut être mesuré de manière directe, à l'aide d'un système de capture de l'image du profil d'une goutte de liquide déposée sur

un solide ; image qui sera ensuite analysée pour déterminer la valeur de θ. Il s'agit de mesures rapides et peu coûteuses. L'information générée, pour un liquide de tension superficielle γ_{LV} connue, permet de classer des surfaces solides en fonction de leur affinité pour le liquide utilisé. C'est donc une première approche expérimentale de choix pour évaluer le succès de la modification de surface de matériaux solides. On notera toutefois que le résultat obtenu dépend de γ_{SL} et de γ_{SV}. Des méthodes basées sur l'utilisation de plusieurs liquides (γ_{LV} variable) permettent d'estimer γ_{SV}. Il faut toutefois les utiliser avec prudence car les hypothèses qui sous-tendent l'application de ces méthodes sont rarement rencontrées (surface idéale lisse et impénétrable par le liquide ; état d'équilibre thermodynamique atteint ; approximations relatives à la quantification des interactions).

1.2.2. Applications

La tendance qu'ont les systèmes à réduire leur énergie interfaciale, outre le fait qu'elle explique l'instabilité des systèmes colloïdaux (les particules de petite taille ont tendance à s'agréger pour réduire les zones interfaciales), est aussi à l'origine du phénomène d'adsorption (paragraphe 1.3) et de la contamination de la surface des matériaux solides. Les matériaux dont l'énergie de surface est élevée auront particulièrement tendance à se contaminer. En effet, pour un matériau en contact avec l'air, l'adsorption de molécules organiques peu polaires présentes dans l'atmosphère aura pour résultat la diminution de l'énergie superficielle du matériau. C'est ainsi que, si on détermine la composition chimique de l'extrême surface de l'acier inoxydable, on trouvera essentiellement du carbone, et les éléments métalliques typiques de ce matériau seront largement sous-représentés par rapport à leur fraction attendue dans la masse du matériau.

La tension superficielle et la mouillabilité sont aussi les concepts clés pour comprendre l'adhésion capillaire [4]. Celle-ci s'observe lorsque deux surfaces solides sont mises en contact par le biais d'un film mince d'un liquide qui les mouille bien (θ faible). Nous en faisons l'expérience lorsque nous déposons nos mains mouillées dans le sable, dont nous avons ensuite du mal à nous débarrasser, ou, plus rarement, lorsque nous faisons coller une cuillère sur notre nez (Fig. 1.4a). L'adhésion capillaire résulte en fait de la dépression créée au sein du film liquide qui sépare les deux surfaces solides, pour autant que le ménisque soit concave, ce qui sera le cas lorsque les surfaces sont bien mouillées par le liquide (Fig. 1.4c). Ainsi, deux plaques de verre peuvent adhérer l'une à l'autre grâce à une mince couche d'eau les séparant (l'angle de contact de l'eau sur du verre propre est de l'ordre de 0°). Inversement, deux plaques de polytétrafluoroéthylène (PTFE, plus communément appelé téflon), qui présentent un angle de contact de l'eau très élevé (θ ~110°), n'adhèrent pas *via* un film d'eau, car le ménisque créé est cette fois-ci convexe, et la pression qui règne à l'intérieur du liquide est supérieure à la pression atmosphérique (Fig. 1.4b et Fig. 1.4c). Le lien entre la tension superficielle du liquide et la pression de

part et d'autre du ménisque formé par ce liquide est décrit par l'équation de Laplace [1], qui sort toutefois du cadre de cet exposé introductif.

La compréhension et la maîtrise de l'adhésion capillaire ouvrent de nombreuses perspectives, que ce soit pour en tirer parti ou parce qu'il est souhaitable de l'éviter. Certains modes de construction sont basés sur l'utilisation de particules minérales mouillées, qui forment des ensembles robustes grâce à la forte adhésion capillaire se développant au cours du séchage (enduits en argile par exemple). Dans les processus industriels qui visent à produire des poudres (pigments, médicaments, aliments…), il est généralement nécessaire d'éviter l'adhésion capillaire afin d'obtenir une poudre dont les particules ne forment pas d'agrégats et se dispersent aisément dans l'eau. Pour y parvenir, il faudra éventuellement recourir à la lyophilisation ou au séchage à l'aide de CO_2 supercritique. L'objectif de ces techniques est d'éviter une adhésion capillaire entre particules, qui les forcerait à entrer intimement en contact et empêcherait leur dispersion ultérieure.

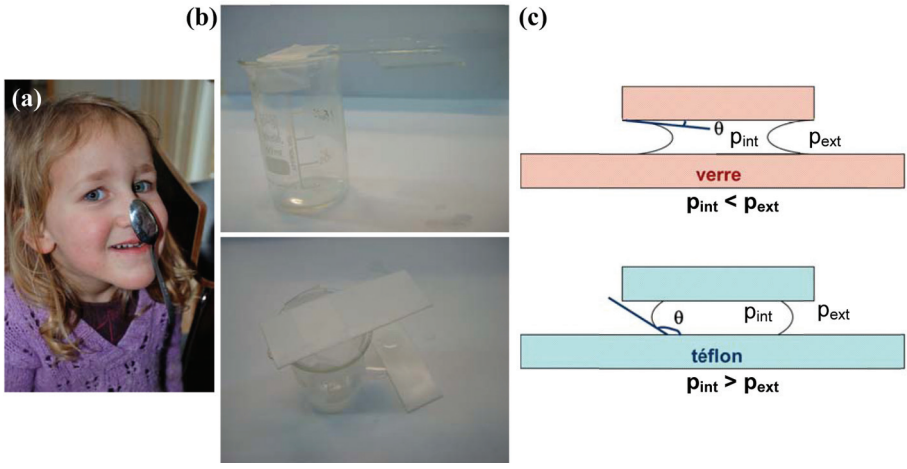

Fig. 1.4. – Illustrations (a et b-haut) et principe (c-haut) de l'adhésion capillaire. (b, c) Haut : adhésion capillaire entre deux lames de microscopie en verre, entre lesquelles une goutte d'eau a été déposée. Une lame a été immobilisée au-dessus d'un bécher, la deuxième a été placée perpendiculairement sous cette première lame. (b, c) Bas : absence d'adhésion capillaire dans les mêmes conditions mais avec deux plaques de téflon.

Les surfaces superhydrophobes sont des surfaces dont l'angle de contact avec l'eau est plus élevé que 150°. On trouve de telles surfaces dans la Nature (feuilles du lotus, des capucines, de certains choux). On parle d'ailleurs « d'effet lotus » pour désigner les propriétés de ces surfaces [5]. L'observation et l'analyse de ces végétaux a permis de comprendre que l'angle de contact de l'eau très élevé était le fruit de la combinaison d'une chimie de surface particulière (la cire épicuticulaire est très hydrophobe), et d'une topographie qui l'est tout

autant (juxtaposition d'une rugosité à l'échelle du micromètre causée par la présence des cellules végétales, et d'une rugosité à l'échelle du nanomètre causée par les cristaux de cire). *Via* des approches biomimétiques, c'est-à-dire inspirées des solutions proposées par la Nature, des matériaux superhydrophobes sont maintenant créés [6, 7]. Leur principal avantage réside dans le fait que les gouttes d'eau, qui ont un contact minimal avec la surface et s'y déplacent en roulant sur elles-mêmes, peuvent y récolter les dépôts de poussières ou autres agents salissants. Ces surfaces sont donc auto-nettoyantes. La figure 1.5 illustre ce phénomène.

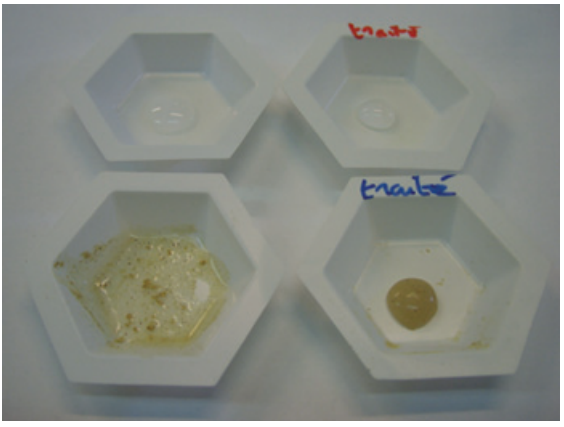

Fig. 1.5. – Quatre nacelles de pesée en polyéthylène. À gauche : nacelles telles quelles. À droite : nacelles traitées avec un revêtement qui les rend superhydrophobes (spray Tegotop® 105 ; produit commercial). Haut : une goutte d'eau a été déposée sur la nacelle. Bas : une goutte d'eau a été déposée sur la nacelle préalablement salie avec du poivre. On a fait circuler la goutte d'eau sur la nacelle pour tenter de récolter le poivre, ce qui ne fonctionne que dans le cas de la nacelle superhydrophobe (en bas à droite).

1.3. Adsorption

Dans un système diphasique, si un composé présent dans l'une des phases est capable de s'y déplacer (soluté au sein d'une phase liquide ; chaîne polymère au-delà de la température de transition vitreuse, etc.), et si ce composé permet de réduire la tension interfaciale en établissant des interactions favorables avec les deux phases, il aura tendance à se retrouver dans la zone interfaciale. L'adsorption désigne cette accumulation d'un composé à l'interface. On notera que le mot « a*d*sorption » se distingue du mot « a*b*sorption » (qui désigne lui la pénétration du composé à l'intérieur d'une phase). La figure 1.6 présente le profil de concentration d'un soluté qui s'adsorbe à l'interface entre les phases immiscibles α (liquide) et β (liquide, solide ou gazeuse). La zone hachurée

représente la quantité de soluté que l'on peut considérer comme attachée à la zone interfaciale, en d'autres mots la quantité adsorbée ou excès de surface, Γ. Cette quantité adsorbée est évaluée en tenant compte d'une position du plan interfacial définie en s'assurant que le solvant lui-même ne présente pas d'excès de surface (ici : la décroissance de la concentration en solvant étant linéaire dans la zone interfaciale, le plan de la surface est localisé à la moitié de la valeur de la concentration au cœur de la phase α) [1].

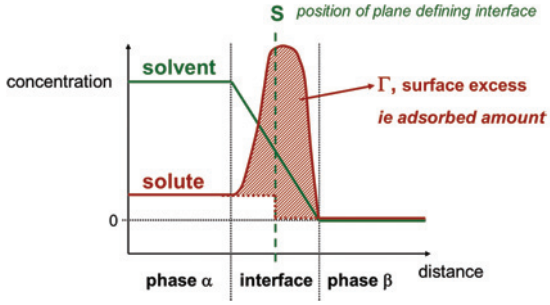

Fig. 1.6. – Représentation schématique des profils de concentration d'un solvant et d'un soluté présents dans une phase α, au contact d'une phase β et dans la zone interfaciale séparant ces deux phases. La zone hachurée en rouge représente l'excès de surface du soluté associé à l'interface. La ligne en tirets verts représente la position du plan définissant la frontière entre les deux phases. Par convention, la position de ce plan est telle qu'il n'y ait pas d'excès de surface du solvant lui-même.

L'occupation préférentielle de l'interface par un composé présent dans l'une des phases est illustrée sur la figure 1.7. Une goutte de détergent de vaisselle a été déposée au milieu d'une surface d'eau sur laquelle on avait préalablement dispersé du poivre. Les molécules amphiphiles du détergent s'accumulent spontanément à l'interface (donc s'y adsorbent), repoussant les grains de poivre sur les bords du récipient. Ceci met en évidence le concept de pression de surface Π, qui résulte de la différence entre la tension de surface γ_0 de l'eau, dont les molécules sont liées par des ponts hydrogène, et la tension de surface γ de l'eau additionnée d'un détergent, qui est plus basse en raison des interactions plus faibles, de type « van der Waals », entre les chaînes aliphatiques du détergent accumulé à l'interface :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \tag{1.5}$$

Cette pression de surface provoque le mouvement des grains de poivre vers les bords du récipient, tout comme elle provoque le déplacement d'un morceau de plastique déposé sur l'eau et derrière lequel on dépose une goutte de détergent.

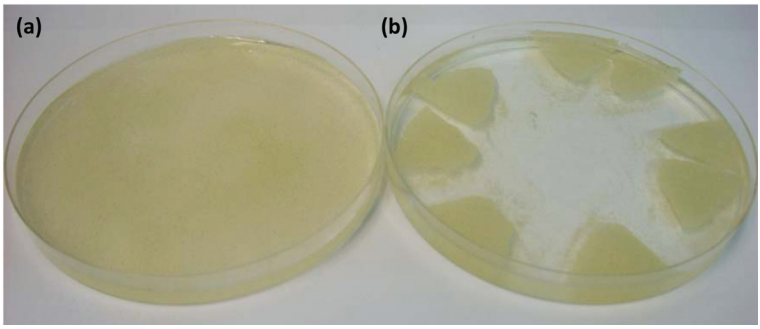

FIG. 1.7. – Surface d'eau sur laquelle on a dispersé du poivre, (a) avant et (b) après le dépôt d'une goutte de détergent de vaisselle au centre du récipient.

Le plus généralement, l'adsorption repose sur l'établissement d'interactions faibles (forces de van der Waals, interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions hydrophobes) entre la surface et le composé qui s'adsorbe. On parle alors de physisorption. L'adsorption peut aussi résulter de la formation de liens covalents entre le composé qui s'adsorbe et la surface, et on parle dans ce cas de chimisorption. L'adsorption est un phénomène qui peut être selon les cas considéré comme essentiellement réversible (cas de molécules de gaz sur un support solide) ou largement irréversible (cas des protéines adsorbées sur un matériau solide). Dans le premier cas, la désorption est constamment en compétition avec l'adsorption, alors que dans le second cas, la désorption est très limitée [2].

Dans le cas d'une adsorption réversible, on peut modéliser le processus sur la base du modèle de Langmuir [1]. Celui-ci repose sur l'hypothèse que l'adsorption est réversible, et que la surface est constituée d'un nombre défini de sites d'adsorption qui sont tous équivalents et qui peuvent chacun être occupés par une entité adsorbée, ce qui correspond typiquement à une chimisorption. Le phénomène d'adsorption peut alors être considéré comme un équilibre chimique menant à la formation d'un complexe site-particule (s-p) à partir du site libre (s) et de la particule libre (p) (ion, molécule) :

$$s + p \leftrightarrows s\text{-}p \tag{1.6}$$

À cet équilibre chimique, on peut associer une constante d'équilibre K :

$$K = (s\text{-}p) \,/\, (s)\ (p) \tag{1.7}$$

On peut ensuite définir la fraction des sites occupés Θ sur base du nombre de sites occupés ($n_{s\text{-}p}$) et de sites libres (n_s) :

$$\Theta = n_{s\text{-}p} \,/\, n_{total} = n_{s\text{-}p} \,/\, (n_{s\text{-}p} + n_s) \tag{1.8}$$

En combinant les équations (1.7) et (1.8), et en assimilant les activités aux concentrations, on trouve finalement l'équation de Langmuir :

$$\Theta = C / ((1/K) + C) \tag{1.9}$$

Avec C, la concentration à l'équilibre de la particule qui s'adsorbe, dans la phase au contact de la surface.

Il faut noter que, dans le cas de l'adsorption sur un solide, présentant des sites d'adsorption s, à partir d'une phase liquide contenant le solvant l et le soluté p, l'équation (1.6) s'écrit plutôt :

$$s\text{-}l + p \leftrightarrows s\text{-}p + l \tag{1.10}$$

Le développement qui en découle, pour autant que l'on se trouve en régime dilué, conduit à un résultat similaire à celui présenté ci-dessus (Eq. (1.9)), l'activité du solvant dans la phase liquide pouvant être considérée comme constante [1].

La figure 1.8 représente l'équation de Langmuir sous la forme d'un graphe de l'évolution de la fraction des sites occupés Θ en fonction de la concentration C du composé qui s'adsorbe. On note qu'aux concentrations élevées ($C >> 1/K$), Θ tend asymptotiquement vers 1 (tous les sites sont occupés, ou encore, on a atteint la quantité adsorbée maximale possible), alors qu'aux concentrations faibles ($C << 1/K$), $\Theta \sim KC$ et on peut assimiler l'allure du graphe à une droite de pente K. Par ailleurs, la moitié des sites est occupée ($\Theta = 0{,}5$) pour une concentration égale à $1/K$. À partir de données expérimentales (isotherme d'adsorption), on peut, sur base de ce modèle, avoir accès à la valeur de la constante K, qui indique la propension à former le complexe s-p (Eq. (1.6)), et nous renseigne donc sur l'affinité pour l'interface du composé qui s'adsorbe.

Il est tentant d'appliquer le modèle de Langmuir à de nombreuses situations pour lesquelles des données relatives à la quantité adsorbée ont été obtenues expérimentalement. Très souvent, l'adéquation entre le modèle mathématique et les données sera jugée bonne voire excellente. Comme pour toute modélisation, il faut toutefois bien garder en tête les hypothèses qui sous-tendent le modèle. En ce qui concerne l'adsorption des protéines, l'hypothèse de réversibilité n'est d'habitude pas rencontrée, et l'application du modèle de Langmuir n'est donc pas rigoureuse. La mise en graphique selon l'équation de Langmuir permet néanmoins d'appréhender de manière sommaire une affinité apparente et l'existence d'une saturation. Dans le cas de l'adsorption d'ions, l'expression peut être adaptée en considérant que la constante K varie avec le potentiel électrique local et donc avec la quantité adsorbée.

Il existe d'autres modèles pour décrire le phénomène d'adsorption, mais leur présentation dépasse le cadre de cet exposé introductif.

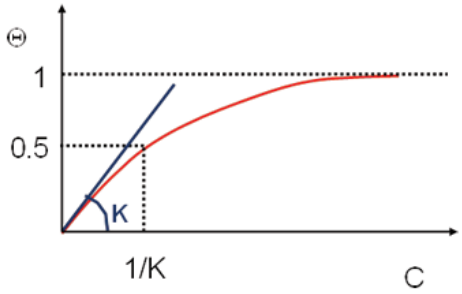

FIG. 1.8. – Évolution de la fraction Θ des sites de surface occupés en fonction de la concentration C à l'équilibre du composé qui s'adsorbe, telle que décrite par le modèle de Langmuir. K est la constante d'équilibre de la réaction d'association entre le site d'adsorption et la particule adsorbée.

1.4. Surfaces chargées

1.4.1. Concepts

Parmi les interactions faibles qui sont à la base notamment des processus d'adsorption, les interactions électrostatiques occupent une place importante. Ces interactions électrostatiques trouvent leur origine dans la présence de charges électriques aux interfaces. En effet, quasiment toutes les surfaces sont chargées électriquement [1]. La présence de charges de surface peut être attribuée à : (i) des réactions acide-base s'y produisant, avec la déprotonation de fonctions acides qui génère des charges négatives, ou la protonation de fonctions basiques qui génère des charges positives ; (ii) la dissolution sélective d'un ion constitutif d'un sel : *a priori*, au sein d'un cristal ionique, il y a électroneutralité, mais il peut y avoir un enrichissement de la surface de ce cristal en l'un de ses ions si la propension à passer en solution n'est pas identique pour les différents ions constitutifs du cristal ; (iii) des défauts structurels du solide, comme c'est le cas pour les argiles dites gonflantes (smectites), dans lesquelles des substitutions par exemple du Si^{4+} par l'Al^{3+}, ou d'Al^{3+} par Mg^{2+}, génèrent la présence de charges négatives en surface, qui sont compensées par des ions alcalins mobiles entre les feuillets de ces argiles ; (iv) l'adsorption préférentielle d'ions qui modifient le potentiel électrique intrinsèque de la surface, comme l'illustre l'accumulation d'ions phosphate à la surface de divers métaux. Il faut noter qu'une surface peut porter à la fois des charges négatives et positives. On parle dans ce cas de surface zwitterionique. C'est par exemple généralement le cas des surfaces biologiques.

Afin de pouvoir ultérieurement modéliser et comprendre les interactions entre deux surfaces chargées en prenant en compte l'intensité et la distance

sur laquelle opèrent les interactions électrostatiques, il est nécessaire de décrire la distribution des ions présents en solution à proximité d'un support solide chargé, et la variation du potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à l'interface. Dans une première approche, on peut considérer que les charges de surface sont entièrement compensées par des ions de signe opposé positionnés à proximité de l'interface. Le potentiel électrique évolue dans ce cas linéairement, d'une valeur égale au potentiel électrique intrinsèque à la surface Ψ_0 au niveau de l'interface, à une valeur nulle au-delà du plan dans lequel sont localisés les contre-ions. La figure 1.9 illustre ce modèle, dit modèle de Helmholtz ou du condensateur plan [1, 2]. Ce modèle peut toutefois être taxé de simpliste, puisqu'il considère une situation très figée et ordonnée, peu compatible avec la tendance au désordre des systèmes.

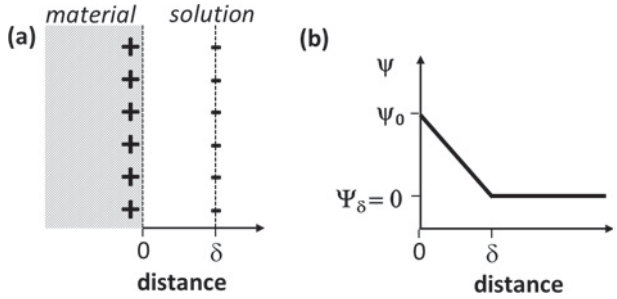

Fig. 1.9. – (a) Représentation d'une surface solide chargée au contact d'une solution contenant des ions, selon le modèle de Helmholtz : des contre-ions de signe opposé aux charges de surface s'alignent le long de la surface pour en compenser la charge, à une distance δ de celle-ci. (b) Évolution du potentiel électrique ψ en fonction de la distance selon le modèle illustré en (a).

Des modèles plus sophistiqués décrivant la distribution des ions à proximité d'une surface chargée ont été développés [1, 2]. Le modèle de Gouy-Chapman, et l'approximation de ce modèle pour les potentiels de surface faibles proposée par Debye-Hückel, ont conduit à une représentation de type « double couche diffuse ». Sans entrer dans les détails, on considère ici que l'on retrouve à proximité de la surface des ions de signe tant opposé qu'identique aux charges de surface, avec toutefois une surreprésentation des contre-ions, et une sous-représentation des co-ions par rapport au cœur de la solution (Fig. 10a et Fig. 10b). L'évolution du potentiel électrique ψ en fonction de la distance x est décrite par l'équation suivante :

$$\Psi = \Psi_d \exp(-x/\kappa^{-1}) \tag{1.11}$$

Avec Ψ_d, le potentiel à l'origine de la double couche diffuse, et κ^{-1}, la longueur de Debye. Cette évolution est représentée sur la figure 10c.

On notera que, quand $x = \kappa^{-1}$, le rapport $\Psi / \Psi_d = \exp(-1) = 0{,}368$. En d'autres mots, la longueur de Debye est la distance dont il faut s'éloigner de la surface pour qu'il ne subsiste qu'environ un tiers du potentiel initial. La longueur de Debye est inversement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique du milieu. La force ionique I d'un milieu est fonction de la concentration et de la valence des ions présents. Ainsi, plus la concentration en sels dans le milieu est importante, plus courte sera la distance sur laquelle la charge de surface est compensée, et plus courte sera la distance sur laquelle les interactions électrostatiques peuvent être effectives. Par ailleurs, à concentration identique, un sel multivalent écrantera la charge sur une distance plus courte qu'un sel monovalent. Le tableau 1.2 résume les longueurs de Debye typiques de milieux aqueux de concentration saline variable.

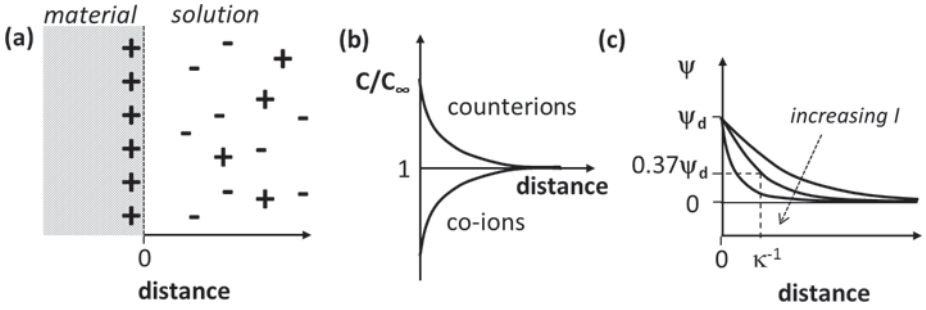

Fig. 1.10. – (a) Représentation d'une surface solide chargée au contact d'une solution contenant des ions, selon le modèle de la double couche diffuse : des contre-ions de signe opposé aux charges de surface et des co-ions sont respectivement surreprésentés et sous-représentés à proximité de la surface comparativement au cœur de la solution, comme le montre leurs profils de concentration C en (b), avec C_∞, la concentration en ions au cœur de la solution. (c) Évolution du potentiel électrique ψ en fonction de la distance selon le modèle illustré en (a).

Tableau 1.2. – Longueur de Debye de milieux aqueux de force ionique variable.

Forces ioniques I (M)	κ^{-1} (nm)	Milieux aqueux concernés
1	0,3	Eau de mer
10^{-1}	1	Milieu de culture, fluides biologiques, eaux industrielles
10^{-3}	10	Eau de distribution
10^{-5}	100	Lac de montagne
10^{-6}	300	Eau distillée

Pour tenir compte à la fois de la tendance au désordre des systèmes et de l'affinité particulière de certains ions pour les surfaces, les interfaces chargées seront en définitive décrites sur base d'un modèle global qui englobe le modèle de Helmholtz et le modèle de la double couche diffuse. Ceci est illustré sur la figure 1.11. Une première diminution du potentiel, linéaire, se produit suite à l'accumulation d'ions ayant une affinité particulière pour la surface, à grande proximité de celle-ci, dans une zone appelée couche de Stern. Le potentiel résiduel est écranté par des ions indifférents de la double couche diffuse. En pratique, lorsque l'on mesure le potentiel électrique d'une surface, on utilise généralement des méthodes électrocinétiques. Le potentiel mesuré (appelé potentiel ζ) correspond au potentiel au plan de glissement entre la surface et la solution, que l'on considère proche du potentiel à l'origine de la double couche diffuse, c'est-à-dire du potentiel au niveau de la couche de Stern. On parle de point isoélectrique (pie) quand le potentiel ζ d'une surface est nul. Il faut noter que cela ne correspond pas toujours au point de charge nulle (pcn), qui correspond à la situation pour laquelle $\Psi_0 = 0$ V. En effet, si des contre-ions sont adsorbés dans la couche de Stern, le potentiel mesuré au plan de glissement diffère du potentiel intrinsèque de la surface.

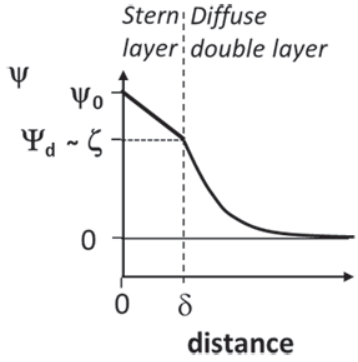

Fig. 1.11. – Représentation d'une surface solide chargée au contact d'une solution contenant des ions, selon le modèle global, basé sur la présence de contre-ions dans la couche de Stern, et d'une double couche diffuse. Le potentiel Ψ_d à l'origine de la double couche diffuse peut être assimilé au potentiel ζ accessible expérimentalement *via* les méthodes électrocinétiques.

1.4.2. Interactions entre surfaces chargées

Quand deux surfaces chargées se rapprochent, la suite sera fonction des différentes interactions pouvant se produire, et tout particulièrement des interactions électrostatiques. Pour deux surfaces de même nature, portant donc la même charge électrique, la contribution des interactions électrostatiques sera répulsive. Ces surfaces n'adhéreront donc que si les autres interactions attractives possibles sont suffisamment fortes pour contrebalancer l'effet de la

répulsion électrostatique. Si on considère une suspension de particules chargées, cette suspension sera stable si la répulsion électrostatique est dominante, et en particulier si celle-ci s'exerce à grande distance, empêchant les interactions se manifestant à plus courte distance (comme les forces de van der Waals) de produire leur effet. On peut provoquer la coagulation de cette suspension en diminuant la contribution de la répulsion électrostatique. D'une part, une modification du pH peut altérer le potentiel électrique de la surface. D'autre part, l'ajout de sels dans le milieu peut réduire la distance sur laquelle la répulsion électrostatique est effective. Ceci est illustré sur la figure 1.12. Une suspension de particules d'or a été synthétisée par réduction d'un sel d'or en présence de citrate [8]. Les particules sont chargées négativement en surface. La suspension d'origine, à pH 4, est stable dans le temps et est rouge, ce qui correspond à des particules d'un diamètre de l'ordre de 20 nm. Il existe en effet un lien direct entre la taille de particules d'or et la coloration de la suspension obtenue [9]. Après l'ajout de KCl, cette coloration reste inchangée, et la suspension reste stable. Par contre, l'ajout de $CeCl_3$ provoque une modification immédiate de la couleur de la suspension, qui devient bleue-mauve. Le diamètre estimé des agrégats obtenus est de l'ordre de 60 nm. De plus, la suspension est instable, et en quelques heures, un dépôt noirâtre et un surnageant totalement transparent sont observés. Ce phénomène illustre très directement la notion de longueur de Debye. En milieu de force ionique faible, les particules d'or se repoussent, en raison des charges négatives portées par les groupements citrate de surface. En présence d'un sel trivalent, la force ionique plus élevée provoque la contraction de la double couche diffuse (donc la diminution de la longueur de Debye), et les répulsions électrostatiques entre particules ne se font plus ressentir que sur une très courte distance. Dans ce cas de figure, les forces de van der Waals provoquent l'agrégation des particules, qui finissent par sédimenter.

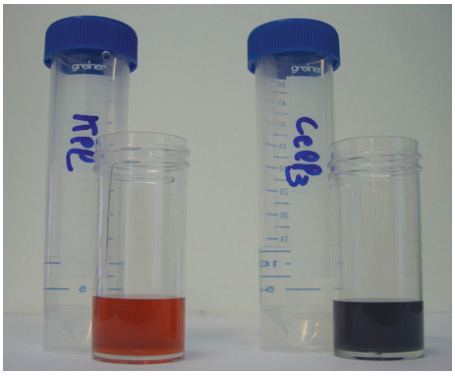

Fig. 1.12. – Suspensions de colloïdes d'or portant des groupements citrate en surface, après l'ajout de quelques gouttes (gauche) d'une solution de KCl, (droite) d'une solution de $CeCl_3$. La suspension bleue-mauve obtenue après l'ajout de $CeCl_3$ devient transparente, avec un dépôt noirâtre, au bout de quelques heures, alors que la suspension rouge obtenue en présence de KCl est stable (expérience réalisée sur base de la référence [8]).

La théorie DLVO (du nom de ses auteurs : Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) permet de prédire les interactions entre deux surfaces soumises à des interactions électrostatiques et de van der Waals [4]. L'énergie libre totale d'interaction entre deux particules G_{tot} (ou entre deux surfaces planes, ou encore une surface plane et une particule) est calculée sur base de la somme de l'énergie libre attribuée aux interactions électrostatiques G_{electr} et de celle attribuée aux interactions de van der Waals G_{vdw} :

$$G_{tot} = G_{electr} + G_{vdW} \tag{1.12}$$

Pour des particules ou surfaces de même charge de surface, G_{electr} est toujours positive (potentiel répulsif), alors que G_{vdW} est toujours négative (potentiel attractif). Cependant, l'intensité de ces contributions respectives dépend de la distance, et la résultante G_{tot} dépend donc de l'évolution de G_{eletr} et G_{vdW} en fonction de la distance. Ceci est illustré sur la figure 1.13. Quand la répulsion électrostatique s'exerce à grande distance (longueur de Debye élevée ; Fig. 1.13a), la barrière répulsive générée empêche l'action des forces de van der Waals, et l'adhésion ne se produit pas. Dans le cas d'une suspension de particules, celle-ci sera stable. Si, par contre, la longueur de Debye est faible (Fig. 1.13b), les forces de van der Waals produiront leur effet et l'adhésion sera possible. Dans le cas d'une suspension de particules, il y aura coagulation. Des situations intermédiaires peuvent se produire, dans lesquelles un minimum attractif secondaire, cependant suivi à plus courte distance d'une barrière répulsive, maintiendra les particules à une certaine distance l'une de l'autre.

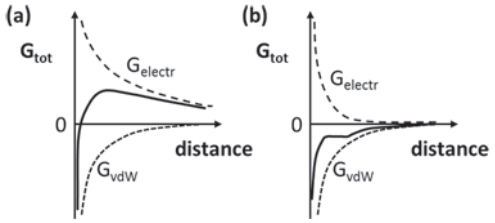

Fig. 1.13. – Représentation schématique de l'application du modèle DLVO à deux situations différentes : (a) la contribution des forces électrostatiques s'exerce à longue distance ; (b) la contribution des forces électrostatiques ne s'exerce qu'à très courte distance.

Si la théorie DLVO peut apparaître comme étant un formidable outil pour prédire et comprendre l'adhésion, il faut toutefois se rappeler ses limites. D'une part, elle s'applique à des surfaces idéales : lisses, homogènes, rigides, et à des distances très courtes entre ces surfaces. D'autre part, elle néglige toutes les interactions autres que celles de van der Waals et électrostatiques. Ainsi, les répulsions dues à l'hydratation de surfaces hydrophiles, ou l'attraction entre des surfaces hydrophobes ne sont pas prises en compte. De

même, toutes les interactions générées par la présence de macromolécules aux interfaces sont négligées : répulsion stérique, attraction par pontage entre macromolécules ou entre macromolécule et surface. Dans le cas particulier des biofilms, la théorie DLVO apparaît donc comme très simpliste : les microorganismes portent en effet à leur surface de nombreuses biomacromolécules, et secrètent des exopolymères qui viennent modifier la surface des supports solides. Le lecteur est invité à étudier plus en profondeur l'effet de macromolécules, et en particulier de macromolécules chargées, aux interfaces [4]. Par ailleurs, des interactions spécifiques, propres aux systèmes biologiques, sont aussi possibles entre microorganismes et biomacromolécules adsorbées sur les supports solides [10]. Enfin, l'effet d'une couche molle en surface des microorganismes et de l'hétérogénéité de leur surface a été pris en compte dans des théories électrocinétiques plus avancées, qu'il sera utile d'examiner [11].

1.5. Caractérisation et modification des surfaces

Au terme de ce chapitre, il convient de souligner l'importance des outils de caractérisation des interfaces. La surface d'un matériau ne représente qu'une infime portion de celui-ci. Les outils conventionnels du spécialiste en matériaux ne s'appliquent généralement pas à l'étude des surfaces, le signal généré par celles-ci étant négligeable par rapport à celui provenant du cœur du matériau. Les techniques les plus courantes d'analyse des surfaces incluent les mesures de mouillabilité, les spectroscopies sensibles à l'extrême surface (spectrométrie des photoélectrons X – XPS – ou ultraviolet – UPS ; spectrométrie de masse des ions secondaires – ToF-SIMS ; spectroscopie infrarouge en mode sensible à la surface – ATR-FTIR, PM-IRRAS), et les microscopies électroniques (SEM) et à champ proche (STM, AFM et techniques apparentées). Les références suivantes permettront au lecteur de se familiariser avec le principe de ces techniques et leur application à des systèmes à l'interface entre matériaux et systèmes biologiques [12-14]. Il faut noter que la résolution spatiale et la profondeur analysée dépendent fortement de la technique utilisée. Il faut donc y être attentif lorsque l'on interprète les données obtenues.

Les propriétés de surface des matériaux solides et des microorganismes jouent un rôle central dans les processus de formation des biofilms, de biocorrosion et de biodétérioriation. Très logiquement, des stratégies de prévention se basent sur la modification des propriétés physico-chimiques de surface des supports solides. On distingue deux grandes familles d'approches pour de telles modifications : (i) le dépôt d'un revêtement sur le matériau (par exemple, dépôt d'une mince couche polymère à la surface d'un alliage métallique) ; (ii) l'altération superficielle du matériau existant (par exemple, l'électropolissage d'un alliage métallique). Dans les deux cas, l'objectif est de conserver les propriétés en masse du matériau (propriétés mécaniques notamment), tout en modifiant les interactions du matériau vis-à-vis de son environnement, ce qui se

joue à l'interface. Les références suivantes donnent le principe de différentes stratégies de modification de surface [15, 16].

1.6. Remerciements

Mes remerciements vont à Paul Rouxhet, pour sa relecture attentive du manuscrit, et surtout pour m'avoir transmis sa passion des interfaces et bien plus encore. Je remercie également le comité organisateur de l'école BIODEMAT, et en particulier Isabelle Frateur, pour l'énergie mise au profit de la communauté scientifique et en particulier des jeunes chercheurs à cette occasion.

Références

[1] Hiemenz P.C., Rajagopalan R. (1997) "Principles of Colloid and Surface Chemistry." Marcel Dekker, New York, 650 p.
[2] Norde W. (2003) "Colloids and Interfaces in Life Sciences." Marcel Dekker, New York, 433 p.
[3] Jasper J.J. (1972) "The surface tension of pure liquid compounds." J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 841-1010.
[4] Israelachvili J.N. (2011) "Intermolecular and Surface Forces." Academic Press, Oxford, 674 p.
[5] Barthlott W., Neinhuis C. (1997) "Purity of the sacred Lotus, or escape from contamination in biological surfaces." Planta, 202, 1-8.
[6] Erbil H.Y. *et al.* (2003) "Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface." Science, 299, 1377-1380.
[7] Puukilainen E. *et al.* (2007) "Superhydrophobic polyolefin surfaces: controlled micro- and nanostructures." Langmuir, 23, 7263-7268.
[8] Bucak S., Rende D. (2014) "Colloid and Surface Chemistry: a laboratory guide for exploration of the nano world." CRC Press, Boca Raton, 161-166.
[9] Haiss W. *et al.* (2007) "Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra." Anal. Chem., 79, 4215-4221.
[10] Klemm P., Schembri M.A. (2000) "Bacterial adhesins: function and structure." Int. J. Med. Microbiol., 290, 27-35.
[11] Gaboriaud F., Duval J.F.L. (2010) "Progress in electrohydrodynamics of soft microbial particle interphases." Curr. Opinion Coll. Interface Sci., 15, 184-195.
[12] Vickerman J.C., Gilmore I. (2009) "Surface Analysis: the principal techniques." Wiley, Chichester, 686 p.
[13] Rivière J.C., Myhra S. (2009) "Handbook of Surface and Interface Analysis: methods for problem-solving." CRC Press, Boca Raton, 671 p.

[14] Ratner B.D. (2004) "Surface properties and surface characterization of materials." In: Biomaterials Science – an introduction to materials in medicine, Ratner B. *et al.* Eds, Elsevier Academic Press, San Diego, 40-59.

[15] Ratner B.D. (2004) "Physicochemical surface modification of materials used in medicine." In: Biomaterials Science – an introduction to materials in medicine, Ratner B. *et al.* Eds, Elsevier Academic Press, San Diego, 201-218.

[16] Garcia A.J. (2011) "Surface modification of biomaterials." In: Principles of Regenerative Medicine, Atala A. *et al.* Eds, Academic Press, 663-673.