

MICROBALANCE À QUARTZ

Suivi *in situ* de l'efficacité d'un protocole de nettoyage lessiviel

Par O. FAVRAT, CEA-CESTA et G. MONTEIL, ENSMM

La qualité d'un nettoyage lessiviel repose sur trois critères : l'état physico-chimique de la surface traitée, le coût du nettoyage et l'impact environnemental. Une méthode, basée sur la technique de la microbalance à quartz, a permis d'évaluer *in situ* l'influence de différents paramètres (degré de contamination, nature et concentration de détergent sur le temps de nettoyage).

Plusieurs critères sont à prendre en considération lors de l'étude des protocoles de nettoyage. L'efficacité du nettoyage en termes de quantité de polluant retiré ou laissé sur la surface est le critère le plus évident. Un point tout aussi intéressant est l'analyse des moyens mis en œuvre (énergie, temps, effluents générés...) pour obtenir cet état de surface. L'influence des paramètres d'un nettoyage lessiviel sur ses performances sera donc ici étudiée.

De nombreuses méthodes d'analyse ont été développées pour vérifier la propreté d'une surface après nettoyage. Ainsi, des résidus organiques peuvent être détectés par spectroscopie photoélectrique par rayons X [1, 2], par ellipsométrie [3, 4], par

spectroscopie infrarouge [5, 6] ou encore par la technique de la microbalance à quartz.

L'utilisation de cette dernière technique pour l'étude de l'efficacité d'un nettoyage a été mise en avant par Weerawardena *et al.* [7-9]. La méthode proposée permet de suivre en temps réel l'évolution d'un nettoyage en phase aqueuse. Ainsi, l'efficacité de plusieurs tensioactifs sur l'élimination de différents polluants organiques a été étudiée et a permis d'une part de mettre en évidence les mécanismes de nettoyage mais aussi de pouvoir hiérarchiser les tensioactifs selon le pourcentage de pollution éliminé. Il a également été démontré que le pourcentage de pollution éliminé augmentait brusquement au-delà de la concentration micellaire critique du surfactant considéré. En revanche, l'influence des différents paramètres de nettoyage sur sa qualité et son efficacité n'a été que partiellement étudiée. En effet, plusieurs phénomènes comme le « roll-up », l'émulsification et la solubilisation participent au mécanisme de nettoyage. Leur efficacité dépend de plusieurs paramètres comme la température de la solution lessivielle, sa concentration en détergent, l'affinité entre le détergent et le polluant, le vieillissement de la solution...

Une méthode basée sur la technique de la microbalance à quartz (QCM pour Quartz Crystal Microbalance) permettant d'observer en temps réel les différentes étapes d'un protocole de nettoyage sera présentée. Cette technique permet de mesurer de petites variations de masse – de la centaine de nanogrammes par centimètre carré à plusieurs dizaines de microgrammes par centimètre carré – sur la surface d'un résonateur à quartz. En effet, l'ajout ou le retrait d'une couche déposée à la surface du quartz modifie sa fréquence de résonance. Dans le cas de couches homogènes, la relation de Sauerbrey relie cette ➡

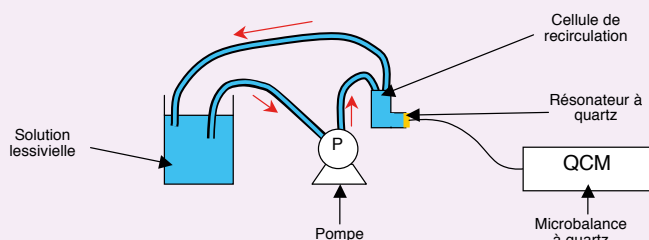
→ variation de fréquence à la variation de masse correspondante par la formule suivante :

$$\Delta f = \frac{2f_0^2}{p_q \cdot c} \frac{\Delta m}{S}$$

Avec Δf la différence de fréquence mesurée (en Hz), Δm la variation de masse (en g), p_q la masse volumique du quartz ($2,648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), c la célérité de l'onde transverse du quartz ($3,34 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un cristal de coupe AT), S l'aire sensible du résonateur (en cm^2) et f_0 la fréquence de résonance fondamentale (en Hz).

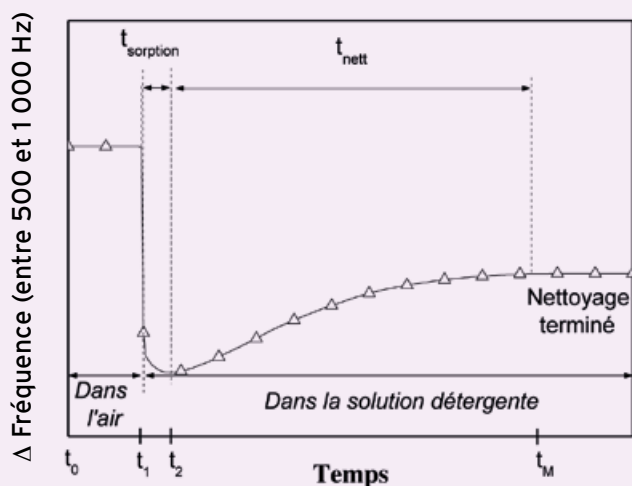
Pour simuler une contamination organique, un acide gras (acide stéarique, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) est déposé à la surface du résonateur à quartz. Puis, nous suivrons sa variation de fréquence de résonance (et donc la variation de masse associée) lors de son immersion dans une solution lessivienne.

1 Schéma du dispositif de nettoyage



Un résonateur à quartz est placé dans une cellule de recirculation de 100 mL.

2 Allure typique de la fréquence en fonction du temps



Allure générale de la variation de fréquence de résonance au cours du nettoyage.

Pour illustrer cette méthode, les influences de deux paramètres – la concentration de détergent et le degré de pollution initial de l'échantillon – sur le temps nécessaire pour obtenir une surface propre seront étudiées.

Partie expérimentale

Préparation des échantillons

Les résonateurs à quartz utilisés sont des cristaux de coupe AT, de diamètre 25,4 mm, d'épaisseur 330 μm et de fréquence de résonance à 5 MHz. Ils sont revêtus d'électrodes d'or d'une épaisseur de 250 nm qui constituent la partie sensible. La microbalance à quartz, les résonateurs et la cellule de recirculation proviennent de Testbourne Ltd (Angleterre).

Avant utilisation, les résonateurs à quartz ont été nettoyés 4 minutes dans une solution lessivienne (GP 17.40 SUP de NGL Cleaning Technology, Suisse) à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 60°C . Ils ont ensuite été rincés à l'eau dure puis à l'eau déminéralisée et séchés.

Pour réaliser les couches de contamination, le résonateur à quartz est posé sur un plateau tournant. L'acide stéarique, en solution dans du tétrahydrofurane (THF), est déposé sur l'échantillon puis la rotation du plateau permet l'étalement de la couche. Après évaporation du THF, le film solide d'acide stéarique restant simule une couche de contamination.

Afin d'étudier l'influence de la concentration de détergent sur le temps effectif de nettoyage, les échantillons ont été pollués par spin coating de manière à obtenir un degré de pollution fixe et égal à $9,0 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'acide stéarique. Pour l'étude de l'influence du degré de contamination initiale, les échantillons ont été pollués par spin coating afin d'obtenir une gamme de pollution comprise entre $4,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $16,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ces quantités ont été déterminées par la microbalance à quartz. Les résonateurs ont été conservés au moins 24 heures à 20°C avant utilisation.

Dispositif expérimental

Pour chaque essai, une solution lessivienne de 400 mL d'eau déminéralisée avec le détergent à la concentration souhaitée a été préparée. Le résonateur à quartz est placé dans une cellule de recirculation de 100 mL et une pompe fait circuler cette solution comme illustré par la figure 1. Le débit mesuré est de $840 \pm 40 \text{ mL}/\text{min}$. Le résonateur à quartz est donc laissé à l'air libre avant d'être immergé dans la solution lessivienne. Sa fréquence de résonance est alors mesurée en temps réel, permettant ainsi de suivre les prises et pertes de masse à sa surface. La figure 2 montre l'allure typique de la fréquence en fonction du temps.

De t_0 à t_1 , le résonateur à quartz est dans l'air. Puis, à t_1 , la pompe est mise en marche. Le liquide circule dans le dispositif. Une rapide décroissance de la fréquence de résonance en raison du changement de milieu est alors observée. Jusqu'au temps t_2 , la décroissance plus modérée de la fréquence de résonance s'explique par la prise de masse à la surface du résonateur liée à l'adsorption et l'absorption d'eau et des agents actifs du détergent.

Ce phénomène a déjà été mis en évidence par Weerawardena *et al.* avec la technique de la microbalance à quartz [7] et par Bäckström *et al.* par ellipsométrie *in situ* [10]. À partir de t_2 et jusqu'à t^M , la fréquence augmente, traduisant la perte de masse à la surface du quartz. Les phénomènes de nettoyage deviennent donc prépondérants sur les phénomènes d'adsorption et d'absorption. Ensuite, comme la fréquence de résonance se stabilise, il n'y a donc plus de perte de masse à la surface du résonateur et par conséquent un équilibre de l'état de surface de l'échantillon est atteint et le test est stoppé. Après ce nettoyage, le quartz est rincé à l'eau dure puis à l'eau déminéralisée et est enfin séché. Une nouvelle mesure de la fréquence de résonance permet de connaître la masse résiduelle. Le test est considéré valide si plus de 90 % de la pollution initiale a été éliminée. Dans ce cas, deux paramètres sont définis. D'une part $t_{\text{sorption}} = t_2 - t_1$ qui représente le temps d'adsorption et d'absorption d'eau et de détergent préalable au détachement du film de pollution et d'autre part $t_{\text{net}} = t_M - t_1$ qui est considéré comme le temps effectif de nettoyage, c'est-à-dire le temps nécessaire et suffisant pour que le nettoyage soit total. Cette dernière grandeur servira à caractériser l'efficacité du protocole de nettoyage.

Pour illustrer cette méthode, deux produits lessiviels utilisés habituellement pour le nettoyage méticuleux des surfaces ont été utilisés. Afin de se focaliser uniquement sur la méthode, les détergents utilisés ont été anonymés (détergent A et détergent B).

Résultats

Tests préliminaires

Paramètres expérimentaux

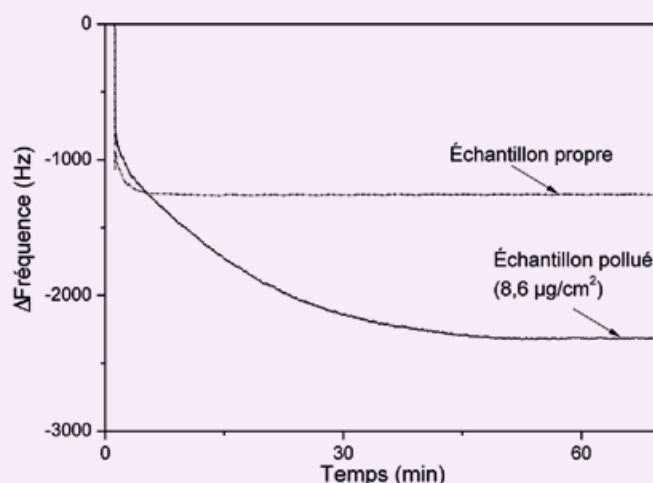
Dans un premier temps, les tests ont été conduits à température ambiante, soit 20 ± 1 °C. Les concentrations de lessiviels ont été choisies en fonction des valeurs conseillées par le fournisseur, soit 25 g/L et 50 g/L respectivement pour les détergents A et B. Dans les deux cas, la mesure de la fréquence de résonance du quartz après nettoyage indique une contamination résiduelle inférieure à $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, donc inférieure à la quantité tolérée. Les temps de nettoyage pour les deux protocoles sont donnés dans le **tableau A**. Le nettoyage est assez rapide pour le détergent A. En revanche, le protocole ne semble pas adapté pour le détergent B et aboutit

à un temps de nettoyage assez long. Pour travailler avec des temps similaires et relativement courts, la température de la solution de détergent B a été augmentée à 35 °C. Ainsi, t_{net} descend à 3 minutes et 30 secondes pour une concentration de 50 g/L. Les essais avec le détergent B se feront alors à 35 °C.

Influence de l'eau seule

Dans un premier temps, il a fallu vérifier que l'eau seule, même à 35 °C ne permet pas l'élimination de l'acide stéarique. Les mesures réalisées avec un échantillon pollué avec $8,6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'acide stéarique et un échantillon propre sont présentées à la **figure 3**.

3 Fréquence des résonateurs



Les résonateurs ont été plongés dans l'eau déminéralisée à 35 °C.

Pour un échantillon exempt de pollution, on observe le phénomène déjà décrit de chute de la fréquence de résonance. Pour l'échantillon pollué, une diminution de la fréquence de résonance est également observée. Dans le premier cas, la chute de la fréquence de résonance est principalement liée au changement de l'interface résonateur / air vers résonateur / eau et le signal se stabilise très vite. Dans le second cas, une même chute brutale s'opère pour les mêmes raisons mais le temps de stabilisation est beaucoup plus long. Dans les deux cas, après rinçage et séchage des échantillons, la fréquence de résonance mesurée à l'air est identique à la fréquence de résonance initiale. Ceci nous permet donc de dresser plusieurs conclusions préliminaires. L'échantillon pollué présente une durée de stabilisation de l'ordre de 45 minutes durant lesquelles on observe une prise de masse (diminution de la fréquence de résonance) qui traduit les effets de la diffusion de l'eau dans le dépôt d'acide stéarique jusqu'à sa complète hydratation. Le fait que le signal soit stable au-delà de 45 minutes indique clairement que l'eau seule n'a aucun effet détergent sur la pollution par l'acide ➔

A Résultats du test préliminaire à 20 ± 1 °C

	Détergent A	Détergent B
Concentration utilisée	25 g/L	50 g/L
t_{net} pour une pollution de $9,0 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	2 min	18 min

Le temps de nettoyage apparaît nettement différent selon le type de détergent utilisé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

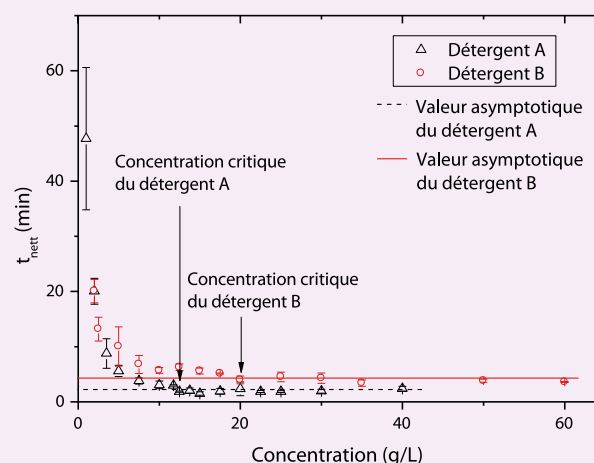
- 1 Ren, S., S. Yang, and Y. Zhao,** *Preparation and characterization of an ultrahydrophobic surface based on a stearic acid self-assembled monolayer over polyethyleneimine thin films.* Surface Science, 2003. 546: p. 64-74.
- 2 Scheuerlein, C. and M. Taborelli,** *The assessment of metal surface cleanliness by XPS.* Applied Surface Science, 2006. 252: p. 4279-4288.
- 3 Ulman, A.,** *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly.* 1991: Academic Press. 1-6.
- 4 Gonella, G., et al.,** *Spectro-ellipsometry on cadmium stearate Langmuir-Blodgett films.* Materials Science and Engineering, 2002. 22: p. 359-366.
- 5 Tikka, H.-K., M. Suvanto, and T.A. Pakkanen,** *Soiling of pure PVC studied by FTIR, optical microscopy, and AFM.* Journal of Colloid and Interface science, 2004. 273: p. 388-393.
- 6 Kang, Y.S., D.K. Lee, and P. Stroeve,** *FTIR and UV-vis spectroscopy studies of Langmuir-Blodgett films of stearic acid/gamma-Fe₂O₃ nanoparticles.* Thin Solid Films, 1998. 327-329: p. 541-544.
- 7 Weerawardena, A., et al.,** *Real time monitoring of the detergency process by using a quartz crystal microbalance.* Langmuir, 1998. 14: p. 575-577.
- 8 Weerawardena, A., et al.,** *A quartz crystal microbalance study of the removal of solid organic soils from a hard surface in aqueous surfactant solution.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. 146: p. 185-197.
- 9 Weerawardena, A., et al.,** *Removal of a solid organic soil from a hard surface by glucose-derived surfactants: effect of surfactant chain length, headgroup polymerisation and anomeric configuration.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. 169: p. 317-328.
- 10 Bäckström, K., et al.,** *Cleaning of polymer and metal surfaces studied by ellipsometry.* Journal of Colloid and Interface science, 1984. 99(2): p. 549-552.

➔ stéarique à 35 °C et que sa solubilisation n'est pas observée. Cette observation est par ailleurs confirmée par les mesures des fréquences de résonance avant et après le test. De ce fait, dans la suite de l'étude, il sera possible d'attribuer aux seuls détergents les effets de réduction de masse de polluants déposés.

Influence de la concentration de détergent

L'évolution du temps de nettoyage en fonction de la concentration de détergent est semblable pour les deux détergents (**figure 4**) : un temps de nettoyage plutôt long aux faibles concentrations pour ensuite diminuer fortement. Le comportement asymptotique de t_{net} lorsque la concentration tend vers zéro est expliqué en s'appuyant sur la **figure 3** : pour une concentration nulle de lessiviel, t_{net} est infini puisqu'il n'y a pas d'élimination de la couche de pollution. Le comportement asymptotique, lorsque la concentration de lessiviel devient importante marqué pour les détergents A et B, permet de définir une concentration critique au-delà de laquelle la durée de nettoyage est stable. De manière graphique, elle peut être évaluée à 12,5 g/L pour le détergent A et à 20 g/L pour le détergent B (**figure 4**). Il apparaît déjà assez nettement que sur le seul critère de cette concentration critique, il est possible de différencier l'efficacité de plusieurs protocoles de nettoyage. Par ailleurs, le temps de nettoyage limite, c'est-à-dire le temps de nettoyage au-delà de cette valeur critique de concentration est stable et est chiffré à 118 ± 16 secondes pour le détergent A et 236 ± 25 secondes pour le détergent B. Ici encore, du strict point de vue de l'efficacité, il est possible de hiérarchiser les protocoles de nettoyage lessiviel à l'aide de ce critère de durée de nettoyage. Il apparaît alors possible d'optimiser le processus à l'aide de ces deux critères.

4 Détermination graphique du temps critique



La concentration critique, au-delà de laquelle la durée de nettoyage est stable, peut être évaluée à 12,5 g/L pour le détergent A et à 20 g/L pour le détergent B.

Influence du degré de contamination initial

Il est raisonnable de supposer que le degré de contamination (*i.e.* la quantité d'acide stéarique déposée à la surface du résonateur) est un paramètre impactant grandement le temps de nettoyage. Pour mesurer cette influence, des échantillons ont été pollués par spin coating avec des quantités variables d'acide stéarique. Les mesures par microbalance à quartz indiquent que ces quantités sont comprises entre 4,5 et 16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Les **figures 5 a et b** montrent l'évolution du temps de nettoyage en fonction de la contamination initiale après nettoyage lessiviel avec le détergent A (a) et le détergent B (b).

Il est constaté comme attendu que t_{net} augmente avec le degré de contamination initial, quel que soit le lessiviel et sa concentration. Ainsi, pour une concentration de détergent A de 10 g/L, le temps de nettoyage varie de 120 secondes pour une contamination initiale de 4,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ à 374 secondes pour une contamination initiale de 15,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Cependant, la relative dispersion des résultats ne nous permet pas de qualifier plus précisément cette croissance.

Les deux concentrations choisies pour le détergent A sont inférieures à la concentration critique évaluée précédemment à 12,5 g/L. Les temps de nettoyage obtenus sont bien distincts pour ces deux concentrations et ce, quel que soit le degré de contamination initial. Pour les tests réalisés avec le détergent B, les deux concentrations choisies (20 g/L et 50 g/L) sont supérieures ou égales à la concentration critique évaluée à 20 g/L. Les deux nuages de points de la **figure 4** sont confondus, ce qui signifie qu'à contamination initiale égale, t_{net} est le même pour les deux concentrations de détergent. Bien que la concentration critique a été définie et chiffrée pour une contamination

initiale de $9,0 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, il semble qu'elle soit aussi valable pour des contaminations plus faibles (jusqu'à deux fois moins) et plus élevées (jusqu'à deux fois plus).

Le suivi *in situ* à l'aide de la microbalance à quartz des différentes étapes d'un nettoyage par produit lessiviel d'une surface d'or polluée par de l'acide stéarique a permis de qualifier différents protocoles de nettoyage. Ainsi, dès les tests préliminaires, il a été possible de déterminer les protocoles de nettoyage les plus adaptés et de les améliorer par la suite. L'influence de deux paramètres – la concentration de détergent et la contamination initiale – sur le temps de nettoyage a par ailleurs été étudiée.

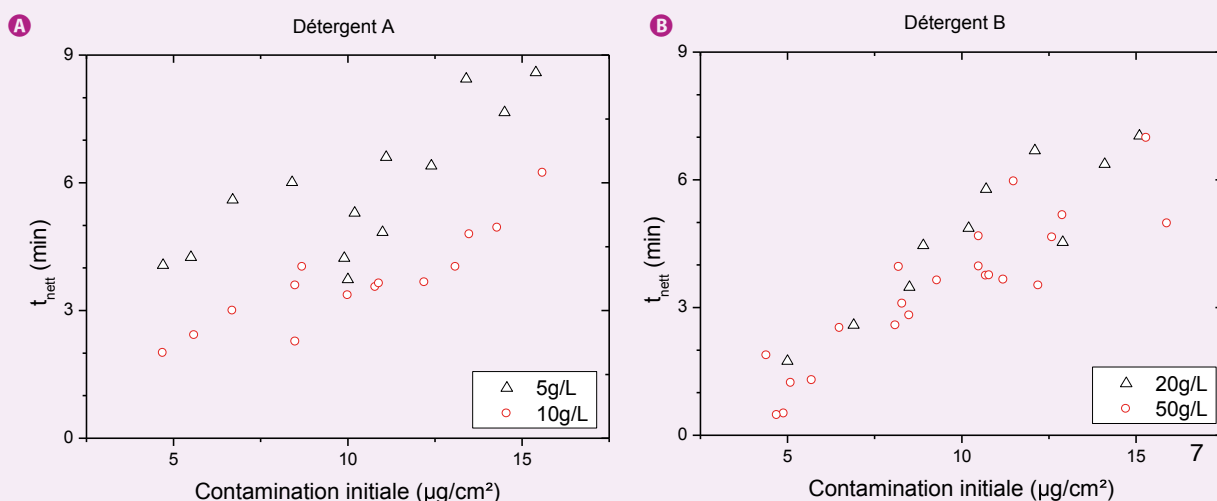
L'évolution du temps de nettoyage en fonction de la concentration de lessiviel se rapproche d'un comportement exponentiel. En dessous d'une concentration critique, le temps de nettoyage diminue lorsque la concentration augmente. Au-delà de cette concentration, l'ajout de détergent n'a plus d'effet sur le temps de nettoyage : il existe un temps limite.

Les essais réalisés avec différentes quantités de contamination initiale laissent apparaître, comme on pouvait le pressentir, que le temps de nettoyage augmente de manière générale avec le degré de pollution. Cependant, aucune réelle corrélation n'est avérée. Ces tests tendent également à montrer que la concentration critique n'est pas fonction de la contamination initiale. ■

Remerciements

Les auteurs remercient le conseil général du Doubs (25) qui a financé cette étude ainsi que l'Institut Femto-ST au sein duquel se sont déroulés ces travaux.

5 Évolution du temps de nettoyage



Évolution du temps de nettoyage en fonction de la contamination initiale, après nettoyage lessiviel avec le détergent A (a) et le détergent B (b).