

Formulation des microémulsions par la méthode du HLD

par **Jean-Louis SALAGER**

*Ingénieur de l'École nationale supérieure des industries chimiques de Nancy (ENSIC)
Professeur à l'université des Andes, Mérida (Venezuela)*

Raquel ANTÓN

*Ingénieur chimiste de l'université d'Orient, Puerto La Cruz (Venezuela)
Professeur à l'université des Andes, Mérida (Venezuela)*

José María ANDÉREZ

*Ingénieur chimiste de l'université des Andes, Mérida (Venezuela)
Professeur à l'université des Andes, Mérida (Venezuela)*

et **Jean-Marie AUBRY**

*Ingénieur de l'École supérieure de physique et chimie industrielles de Paris (ESPCI)
Professeur à l'École nationale supérieure de chimie de Lille (ENSCL)*

1. Généralités.....	J 2 157 - 2
1.1 Définition des micro et macroémulsions.....	— 2
1.2 Applications industrielles des microémulsions	— 2
1.3 Le HLD, un concept fédérateur pour la formulation des micro et macroémulsions.....	— 3
2. Premiers concepts de formulation des systèmes eau-huile-surfactif.....	— 3
2.1 Variables de composition et variables de formulation physico-chimique	— 3
2.2 Bilan Hydrophile-Lipophile (HLB) de Griffin.....	— 3
2.3 Température d'inversion de phase (PIT) de Shinoda	— 4
2.4 Rapport <i>R</i> de Winsor	— 4
3. Concept de différence hydrophile-lipophile (HLD)	— 5
3.1 Équivalences entre les variables de formulation	— 5
3.2 Fondements thermodynamiques et physico-chimiques du HLD	— 6
3.3 Comparaison du HLD avec les autres concepts de formulation.....	— 8
3.4 HLD des mélanges de surfactifs.....	— 9
3.5 HLD des huiles complexes.....	— 10
3.6 Influence des électrolytes sur le HLD.....	— 11
4. Balayages de formulation.....	— 11
4.1 Principe du balayage de formulation	— 11
4.2 Compensations entre deux balayages.....	— 13
4.3 Influence de la concentration en surfactif	— 13
5. Applications de la méthode HLD	— 14
5.1 Caractérisation des huiles et des surfactifs inconnus	— 14
5.2 Classification des surfactifs	— 15
5.3 Diagrammes de phase et microémulsions.....	— 16
5.4 Exemples de formulation de microémulsions	— 17
6. Conclusion	— 19
Références bibliographiques	— 19

Certains systèmes eau-huile-surfactif forment, à l'équilibre, des microémulsions. Contrairement aux macroémulsions, les microémulsions sont des systèmes monophasiques, **thermodynamiquement stables**, généralement transparents ou translucides, de faible viscosité, qui contiennent des microdomaines labiles d'eau et d'huile séparés par un film souple de surfactif.

En fonction de leurs formulations, les systèmes eau-huile-surfactif présentent, à l'équilibre, une ou plusieurs phases : soit une microémulsion seule (Winsor IV), soit une microémulsion en équilibre avec une phase huileuse (Winsor I) ou une phase aqueuse (Winsor II), soit une microémulsion en équilibre à la fois avec une phase huileuse et une phase aqueuse (Winsor III). Dans ce dernier cas, la formulation du système est qualifiée « **d'optimale** » lorsque la microémulsion médiane contient des **quantités égales d'eau et d'huile**. Pour cette formulation particulière, expérimentalement et thermodynamiquement bien définie, la solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de surfactif et les tensions interfaciales microémulsion/eau et microémulsion/huile sont toutes deux ultrabasses.

Cette formulation est choisie comme point zéro pour établir une échelle absolue de classification des systèmes eau-huile-surfactif indépendamment de leurs compositions chimiques. Cette échelle est basée sur la **notion de HLD** (différence hydrophile-lipophile) qui exprime quantitativement l'écart entre une formulation quelconque et la formulation optimale. À la différence des concepts classiques de formulation (HLB, PIT, R de Winsor), le concept du HLD rassemble, sous forme d'une expression numérique, la contribution de toutes les variables de formulation (nature du surfactif et de l'huile, type et quantité d'électrolyte et d'alcool, température). Cet outil de formulation permet :

- de comparer quantitativement les influences relatives de chacun des paramètres ;
- d'établir expérimentalement des échelles de classification des huiles ou des surfactifs ;
- de formuler des microémulsions possédant des propriétés « sur mesure ».

1. Généralités

1.1 Définition des micro et macroémulsions

Certaines substances naturelles et de nombreux produits fabriqués par l'homme sont des systèmes dispersés liquide-liquide non miscibles stabilisés par un surfactif (terme francisé du mot anglais *surfactant*). Ils sont rassemblés sous le terme générique d'émulsions auquel est souvent accolé un préfixe tel que macro, micro, mini ou nano, suivant des critères mal définis [34]. Les émulsions sont utilisées comme véhicules de conditionnement mixtes aqueux-organiques de peintures, bitumes, produits alimentaires, produits pharmaceutiques, produits cosmétiques et d'hygiène, combustibles, fluides d'usinage ou de forage, produits phytosanitaires...

■ On utilise le terme **macroémulsion** ou simplement **émulsion** pour désigner des systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles appelées symboliquement eau (E) et huile (H). Le diamètre des gouttes des émulsions classiques excède le micromètre, valeur correspondant à peu près à la dimension minimale accessible par agitation mécanique.

■ Au-dessous d'une taille de gouttelette de 100 nm, on parle de **mini** ou **nanoémulsions**. Ce sont également des systèmes biphasiques, mais leur préparation exige des méthodes non conventionnelles, encore mal comprises, comme l'inversion de phase. Quelle

que soit la dimension de leurs gouttelettes, toutes ces émulsions sont des systèmes **thermodynamiquement instables** qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases [1] [2].

■ Quant aux **microémulsions**, ce ne sont pas des émulsions constituées de très petites gouttelettes, comme le croyait Schulman lorsqu'il proposa cette dénomination en 1959 [6], mais des systèmes monophasiques dans lesquels un surfactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Les microémulsions présentent des microdomaines pas nécessairement sphériques, de petite dimension, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Contrairement aux macro/mini/nanoémulsions, elles sont **thermodynamiquement stables**.

1.2 Applications industrielles des microémulsions

Les microémulsions n'ont pas encore reçu beaucoup d'applications industrielles, mais cette situation devrait évoluer rapidement si l'on en croit les nombreuses utilisations potentielles citées dans la littérature [3] [4]. Les applications récemment développées mettent à profit une des trois propriétés originales des microémulsions :

- existence de tensions interfaciales ultrabasses (récupération améliorée du pétrole) ;

— pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles (décontamination des sols, parfums sans alcool...);

— présence de microdomaines aqueux ou huileux (fabrication de nanoparticules, réactions enzymatiques).

1.3 Le HLD, un concept fédérateur pour la formulation des micro et macroémulsions

En fonction de leur formulation, les systèmes eau-huile-surfactif présentent, à l'équilibre, une, deux ou trois phases dont l'une contient la quasi-totalité du surfactif. Cette phase est soit une solution micellaire (à faible concentration en surfactif), soit une microémulsion quand certaines conditions physico-chimiques sont satisfaites. L'agitation d'un tel système conduit à une macroémulsion dont la phase dispersante peut être aqueuse (émulsions H/E) ou huileuse (émulsions E/H). En adoptant certains protocoles de fabrication particuliers, on peut préparer des **émulsions multiples** H/E/H (ou E/H/E) constituées de gouttelettes d'huile (ou d'eau) dispersées dans des gouttelettes d'eau (ou d'huile) plus grosses, elles-mêmes dispersées dans une phase continue huileuse (ou aqueuse). Dans l'état actuel des connaissances, il apparaît que le type (E/H, H/E, H/E/H ou E/H/E) et les propriétés (stabilité, rhéologie, diamètre des gouttelettes) des macroémulsions sont directement liés au comportement de phase des microémulsions correspondantes. C'est la raison principale pour laquelle il est préférable de traiter la formulation des micro et macroémulsions de façon unifiée. On verra, dans un autre article [J 2 157] de ce traité, comment le concept de HLD (acronyme anglais de *Différence Hydrophile-Lipophile*), décrit ici pour la formulation des microémulsions, constitue également un outil de choix pour la conception et l'élaboration des macroémulsions.

2. Premiers concepts de formulation des systèmes eau-huile-surfactif

2.1 Variables de composition et variables de formulation physico-chimique

La formulation des microémulsions se ramène au choix des valeurs de deux types de variables : les variables de composition et les variables de formulation physico-chimique.

■ On appelle variables de **composition** les proportions relatives des constituants principaux du système : le surfactif, l'eau et l'huile. Lorsque ceux-ci sont purs, les propriétés du mélange peuvent être représentées dans un diagramme ternaire eau/huile/surfactif ou exprimées en fonction de deux variables indépendantes : le rapport volumique eau/huile et la concentration en surfactif. Dans la pratique, il y a beaucoup plus de composés et donc plus de variables de composition indépendantes. Pour étudier de tels systèmes, on est amené à rassembler les constituants en trois pseudo-constituants (composés hydrophiles, lipophiles et surfactifs) supposés se comporter de façon analogue à des constituants purs équivalents.

■ Les variables dites de **formulation physico-chimique** incluent tous les autres paramètres, physiques (température, pression) ou chimiques (nature des constituants principaux et des additifs, proportion des additifs) susceptibles d'influer sur le système. Celui-ci

contient au moins trois composés : la phase aqueuse, la phase huileuse et le(s) surfactif(s). Il faut plus d'une variable pour décrire chacun d'entre eux. Le surfactif est, par exemple, défini par la nature chimique de son groupe hydrophile et la longueur de sa chaîne lipophile. En ce qui concerne la phase aqueuse, elle contient généralement un ou plusieurs électrolytes dont le type et la concentration doivent être précisés. Quant à la phase huileuse, c'est souvent le composé le plus difficile à décrire sur le plan chimique, car il faut indiquer la longueur du squelette carboné, la présence éventuelle de groupes fonctionnels et les isoméries de position. Le problème est encore plus complexe dans le cas des huiles industrielles (coupes pétrolières, pétrole brut, huiles essentielles, huiles végétales...) car elles sont constituées d'un mélange de dizaines, voire de centaines, de composés. Enfin, beaucoup de microémulsions contiennent une autre famille d'additifs, les cosurfactifs (alcools et autres amphiphiles à chaîne courte, typiquement de C₃ à C₆) qui se répartissent de façon complexe entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la zone interfaciale. Ils ont pour fonction d'éviter la formation de gels en s'insérant entre les molécules de surfactifs susceptibles de former des cristaux liquides.

Dans les cas pratiques, le formulateur se trouve confronté à un nombre considérable de paramètres susceptibles de produire un effet sur le produit final. Il lui est impossible de préparer systématiquement toutes les formulations possibles et il est donc primordial de réaliser les expériences les plus riches en informations physico-chimiques. Depuis un demi-siècle, divers concepts ont été proposés pour réduire le nombre de degrés de liberté et faciliter la tâche du formulateur.

2.2 Bilan Hydrophile-Lipophile (HLB) de Griffin

La première expression numérique du concept de formulation des systèmes eau-huile-surfactif est le HLB (en anglais, *Hydrophilic Lipophilic Balance*), proposé il y a 50 ans par Griffin pour rendre compte de l'équilibre entre les deux tendances (hydrophile et lipophile) des surfactifs [1] [5] [34]. La méthode HLB tient également compte de la nature de l'huile à travers la notion de « HLB requis » qui correspond au HLB du mélange de surfactifs conduisant à l'émulsion la plus stable avec l'huile considérée. À l'époque où il a été introduit, le HLB a considérablement facilité le travail des formulateurs qui ne disposaient d'aucun guide de formulation, hormis la tendance indiquée par la règle de Bancroft [5], à savoir que la phase externe d'une émulsion est, en général, celle dans laquelle le surfactif est le plus soluble.

Du fait de son extrême simplicité, le HLB reste encore très utilisé en dépit de son imprécision, de l'ordre de 2 unités, et de ses nombreuses limitations. En effet, le HLB correspond essentiellement à une propriété du surfactif, alors que les propriétés des systèmes eau-huile-surfactif, à l'équilibre ou en émulsion, dépendent aussi d'autres variables comme la nature et la concentration des électrolytes, la présence d'alcools, la température, ainsi que de la composition même du système. Il faut donc utiliser le HLB avec discernement, en prenant les précautions préconisées dans la référence [34] parue dans ce traité. On peut dire qu'en définitive le HLB reste utile pour comparer l'hydrophilie de surfactifs non ioniques d'une même famille utilisés dans des conditions strictement identiques de formulation (température, nature et proportions des constituants). Dans les autres cas, il est conseillé de l'utiliser plutôt comme guide qualitatif que comme grandeur quantitative précise.

2.3 Température d'inversion de phase (PIT) de Shinoda

Les solutions aqueuses de surfactifs non ioniques sont sensibles à la température, car leurs groupes hydrophiles polyéthoxylés se désolvatent progressivement au cours du chauffage. Au-dessus d'une certaine température, appelée point de trouble, le surfactif n'est plus soluble dans l'eau et se sépare sous forme d'une phase distincte. En présence d'une phase huileuse, le surfactif désolvaté migre dans cette phase. La température à laquelle intervient ce changement d'affinité est en général celle à laquelle l'émulsion s'inverse, raison pour laquelle elle a été appelée **température d'inversion de phase** (en anglais, *Phase Inversion Temperature* ou *PIT*) par Shinoda en 1969. Le PIT diffère du point de trouble car il dépend de la nature de la phase huileuse. Par rapport au HLB qui dépend essentiellement du surfactif seul, le PIT possède l'avantage d'être mesurable précisément et de prendre en compte le surfactif dans son environnement physico-chimique [7]. Le PIT peut donc être considéré comme la première mesure expérimentale précise d'un paramètre de formulation qui tient compte à la fois du surfactif, de la phase aqueuse et de l'huile. Cette méthode est toutefois limitée aux surfactifs non ioniques pour lesquels l'inversion de phase intervient dans la zone de température où l'eau est liquide.

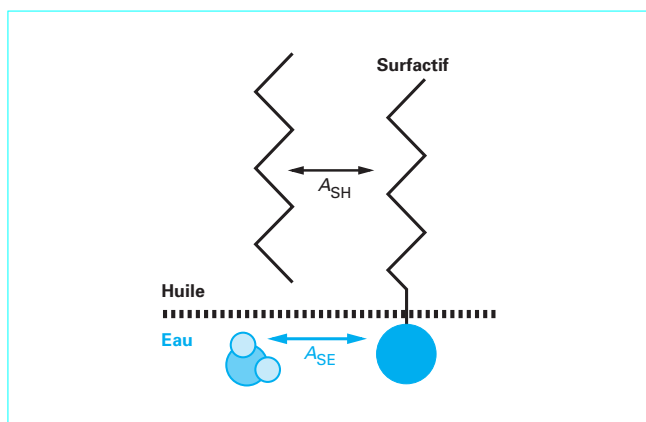


Figure 1 – Interactions entre une molécule de surfactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines d'eau et d'huile situées de part et d'autre de l'interface

2.4 Rapport R de Winsor

En 1954, Winsor publia un livre qui résumait ses recherches antérieures sur le comportement de phase des systèmes eau-huile-surfactif [8]. Pour expliquer ses résultats, il proposa un concept nouveau : le rapport R entre les interactions des molécules de surfactif localisées à l'interface avec les molécules voisines d'huile et d'eau respectivement (équation (1) et figure 1) :

$$R = A_{SH}/A_{SE} \quad (1)$$

avec A interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale, E, H, S indices se référant respectivement à l'Eau, à l'Huile et au Surfactif.

Suivant que le rapport R est supérieur, inférieur ou égal à l'unité, on obtient des diagrammes de phase caractéristiques appelés **diagrammes de Winsor I, II ou III**, représentés sur la figure 2 [9]. À forte concentration en surfactif, on observe toujours une zone monophasique à laquelle on se réfère en parlant d'un **comportement de type Winsor IV**. Dans les cas idéalisés des diagrammes de Winsor, cette zone monophasique s'étend jusqu'aux sommets E et H ; cela suppose que le surfactif soit complètement miscible à la fois avec l'eau et avec l'huile. Au voisinage du côté EH , on observe la présence d'une zone polyphasique (en général biphasique) s'étendant sur toute la largeur du diagramme, sauf lorsque les phases aqueuses et huileuses sont partiellement miscibles entre elles (c'est le cas représenté). Si l'on se déplace vers le haut du diagramme en ajoutant du surfactif, la largeur de la zone biphasique diminue, ce qui signifie que le surfactif rend l'eau et l'huile de plus en plus compatibles. À partir d'une certaine concentration en surfactif, comprise entre 10 % et 50 %, la zone polyphasique disparaît et le surfactif « cosolubilise » l'eau et l'huile sous forme de structures plus ou moins bien organisées, telles que des microémulsions ou des gels (zone monophasique).

Les lignes tracées dans la zone biphasique sont appelées **lignes de conjugaison ou de partage**. La ligne de conjugaison passant par un certain point de la zone diphasique atteint la frontière binodale en deux points représentatifs de la composition des deux phases en équilibre. L'inclinaison des lignes de conjugaison indique que la plus grande partie du surfactif se trouve dans l'eau dans le cas de Winsor I et dans l'huile dans le cas de Winsor II. Dans le cas du diagramme Winsor III, il existe une zone, inscrite dans un triangle, où le système se sépare en trois phases : une microémulsion (dont la composition correspond au sommet supérieur du triangle)

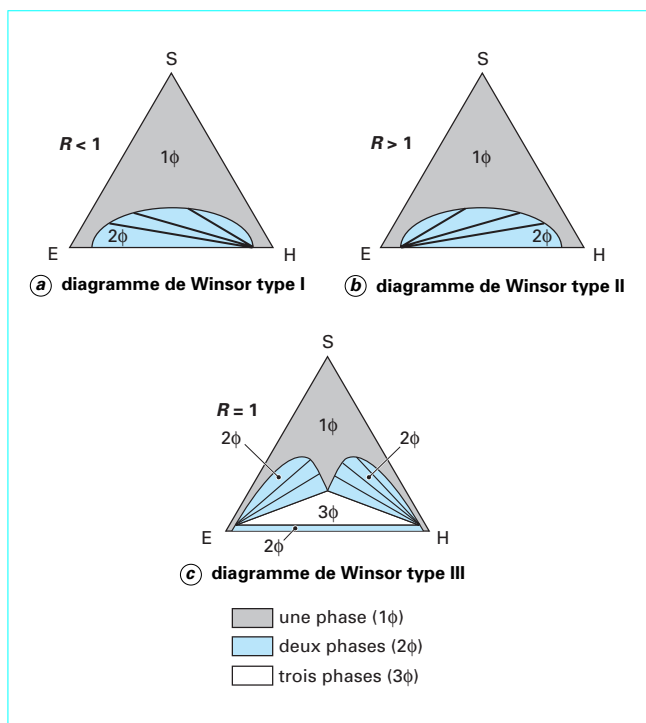


Figure 2 – Les trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R

contenant pratiquement tout le surfactif et deux autres phases constituées d'eau et d'huile pratiquement pures [8] [9] [10].

L'intérêt principal des travaux de Winsor fut de montrer que le comportement de phase et les nombreuses propriétés qui en découlent dépendent non pas des valeurs des différentes variables de formulation, et donc de la valeur particulière des différentes interactions A_{SH} et A_{SE} , mais de la valeur du rapport R , c'est-à-dire d'un bilan d'interactions entre le surfactif à l'interface et son envi-

ronnement physico-chimique. Ce résultat est très important à la fois du point de vue fondamental et pratique, car il signifie que la formulation physico-chimique peut être représentée au moyen d'une seule variable généralisée R . Malheureusement, la valeur du rapport R ne peut être, ni estimée précisément par le calcul, ni déterminée expérimentalement.

3. Concept de différence hydrophile-lipophile (HLD)

3.1 Équivalences entre les variables de formulation

Dans les années 1970, de nombreuses études portèrent sur la récupération améliorée du pétrole au moyen de surfactifs. Un effort théorique et expérimental sans précédent fut consacré à la formulation des systèmes eau-huile-surfactif. Il en ressortit la notion de **formulation optimale**, pour laquelle la tension interfaciale entre la microémulsion et le pétrole s'abaisse à un point tel que les forces capillaires piégeant le pétrole dans les pores du gisement disparaissent ou deviennent négligeables. Le qualificatif optimal était employé dans ce cas car il permettait une récupération maximale de pétrole.

Par la suite, la notion de formulation optimale a été conservée car elle correspond à une formulation toute particulière pour laquelle :

- le rapport R de Winsor est égal à l'unité (figure 2c) car le surfactif possède la même affinité pour l'eau que pour l'huile ;
- la solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de surfactif ;
- les tensions interfaciales microémulsion/eau et microémulsion/huile sont toutes deux ultrabasses.

De nombreuses expériences ont permis d'étudier l'influence des différentes variables de formulation sur lesquelles on pouvait jouer pour aboutir à la formulation optimale. En comparant leurs effets respectifs, il a été possible d'établir des **équivalences numériques entre ces variables** pour divers types de surfactifs, d'huiles et de phases aqueuses [9] [11] [13].

À partir de ces travaux, on a été amené à définir une relation quantitative, conceptuellement similaire au rapport R de Winsor mais exprimée comme une somme algébrique de différentes contributions (on en discutera le sens physique au paragraphe 3.2). Pour l'instant, il suffit de remarquer que tous les termes qui augmentent la valeur du HLD accroissent l'affinité du surfactif pour l'huile ou diminuent son affinité pour l'eau, et réciproquement.

En d'autres termes, cette expression traduit l'écart à la **formulation optimale** et on l'appelle la **différence hydrophile lipophile (Hydrophilic Lipophilic Deviation = HLD, en anglais)**.

Le HLD est un nombre **sans dimension** qui, dans le cas simplifié où la phase aqueuse est une solution de chlorure de sodium et l'huile un n -alcane, s'exprime selon les relations (2) ou (3) suivant que le surfactif est ionique ou non ionique (éthoxylé).

$$\text{HLD} = \sigma + \ln \text{Sel} - k \text{ACN} + t \Delta T + aA \quad (2)$$

$$\text{HLD} = \alpha - \text{EON} + b \text{Sel} - k \text{ACN} + t \Delta T + aA \quad (3)$$

avec EON nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des surfactifs non ioniques éthoxylés,

Sel salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse,

ACN	nombre d'atomes de carbone de la molécule de n -alcane,
ΔT	différence de température par rapport à la température de référence (25 °C),
A	pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté,
σ, α, k, t	paramètres caractéristiques du surfactif considéré,
a	constante caractéristique de l'alcool et du type de surfactif,
b	constante caractéristique du sel éventuellement ajouté.

Contrairement au HLB, qui tient essentiellement compte du surfactif, le HLD, comme le R de Winsor, est un concept global incluant toutes les contributions physico-chimiques de la formulation.

Cependant, à la différence du rapport R uniquement qualitatif, le HLD est une expression numérique qui permet de faire des calculs et de prédire les compensations entre les effets des différentes variables. Les valeurs numériques de ces paramètres sont déterminées expérimentalement par la méthode du balayage de formulation (cf. § 4). Pour pouvoir comparer les surfactifs entre eux, on est amené à introduire les paramètres σ/k (surfactifs ioniques) ou $[\alpha - \text{EON}]/k$ (surfactifs non ioniques) dont on discutera le sens physique plus loin (cf. § 3.4). Pour l'instant, il suffit de noter que plus la valeur de ces paramètres (qui peuvent être positifs ou négatifs) est basse, plus le surfactif est hydrophile [9] [11]. On trouvera les valeurs de tous ces paramètres pour quelques surfactifs typiques dans les tableaux 1, 2 et 3 et des exemples d'utilisation des relations (2) et (3) dans l'encadré 1 (et tableau 4).

Tableau 1 – Valeurs du paramètre b , caractéristique du sel ajouté (surfactifs non ioniques)

Sel	NaCl	CaCl ₂	KCl
b	0,13	0,10	0,09

Tableau 2 – Valeurs du paramètre a , caractéristique de l'alcool ajouté (1)

Alcool	a pour les surfactifs	
	ioniques	non ioniques
1- ou 2-Propanol	0	- 0,2
1-Butanol	+ 0,3 à 0,6	+ 0,35
2-Butanol	+ 0,05	- 0,05
Isopentanol	+ 1,0	+ 0,6
1-Pentanol	+ 1,1	+ 0,7
1-Hexanol	+ 4	+ 1,1

(1) Paramètres valables pour des pourcentages faibles d'alcool (< 3 %). En raison du phénomène de fractionnement (cf. § 4.3), a varie en fonction de la concentration du surfactif et du rapport E/H.

Tableau 3 – Valeurs expérimentales des paramètres σ , α , k , t de quelques surfactifs typiques (1)

Surfactif	σ ou α	k	σ/k ou $[\alpha - \text{EON}]/k$	t (°C) ⁻¹
iso-C ₉ benzènesulfonate de sodium	- 1,6	0,16	- 10	- 0,01
iso-C ₁₂ benzènesulfonate de sodium	- 0,6	0,16	- 3,5	- 0,01
iso-C ₁₂ o-xylènesulfonate de sodium	+ 0,5	0,16	+ 3,5	- 0,01
iso-C ₁₂ p-benzoate de sodium	+ 0,6	0,16	+ 4	- 0,01
C ₁₂ carboxylate de sodium	- 2,4	0,10	- 24	- 0,01
C ₁₂ sulfate de sodium	- 3,0	0,10	- 30	- 0,01
C ₁₂ ammonium, chlorure (à pH 3)	- 0,8	0,17	- 5	- 0,02
C ₁₂ triméthylammonium, chlorure	- 3,6	0,19	- 19	- 0,02
C ₁₆ triméthylammonium, chlorure	- 1,7	0,19	- 9	- 0,02
iso-C ₈ phénol éthoxylé	+ 6,2 (2)	0,15	+ 7,7 (3)	0,06
iso-C ₉ phénol éthoxylé	+ 6,5 (2)	0,15	+ 10 (3)	0,06
iso-C ₁₂ phénol éthoxylé	+ 7,3 (2)	0,15	+ 15 (3)	0,06
iso-C ₁₈ phénol éthoxylé	+ 9,5 (2)	0,15	+ 30 (3)	0,06
C ₁₀ alcool éthoxylé	+ 5,3	0,15	+ 2 (3)	-
C ₁₂ alcool éthoxylé	+ 5,9	0,15	+ 6 (3)	-
iso-C ₁₃ alcool éthoxylé	+ 4,3	0,15	- 5 (3)	0,06
C ₁₄ alcool éthoxylé	+ 6,6	0,15	+ 11 (3)	-

(1) C_n symbolise une chaîne alkyle linéaire à n carbones et iso-C_n une chaîne ramifiée.

(2) Valeurs de α obtenues avec 1 % de surfactif et un rapport E/H égal à 4.

(3) Valeurs de $[\alpha - \text{EON}]/k$ obtenues pour EON = 5.

Encadré 1 – Équivalences entre les variables de formulation

Considérons deux surfactifs typiques, l'un ionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS) et l'autre non ionique le nonylphénol polyéthoxylé (NPO) en présence d'une huile de nature variable, de NaCl et de 1-pentanol.

Les formules donnant les variations de HLD en fonction des variables de formulation sont reportées ci-dessous :

$$\text{HLD (SDS, pentanol, NaCl)} = -3 + \ln \text{Sel} - 0,10 \times \text{ACN} - 0,01 \times \Delta T + 1,1 \times (\% \text{ pentanol})$$

$$\text{HLD (NPO, pentanol, NaCl)} = 6,5 - \text{EON} + 0,13 \times \text{Sel} - 0,15 \times \text{ACN} + 0,06 \times \Delta T + 0,7 \times (\% \text{ pentanol})$$

Ces équations permettent de comparer les influences relatives de chacune de ces variables sur le HLD connaissant leur domaine maximal de variation (tableau 4).

On constate que les variables sur lesquelles on peut jouer le plus efficacement pour modifier le HLD sont respectivement la salinité ou le pourcentage de pentanol pour les surfactifs ioniques et le nombre d'EON ou la température pour les surfactifs non ioniques.

Tableau 4 – Changement de HLD induit par chacune des variables de formulation pour le SDS et le NPO

Variable	EON	Sel (1)	ACN	ΔT	% pentanol
Domaine	2 à 20	0,2 % à 20 %	5 à 16	0 °C à 100 °C	0 % à 3 %
$\Delta \text{HLD (SDS)}$		+ 4,6	- 1,1	- 1,0	+ 3,3
$\Delta \text{HLD (NPO)}$	- 18	+ 2,6	- 1,6	+ 6,0	+ 2,1

(1) Dans le cas des surfactifs ioniques, la salinité minimale ne peut pas être égale à zéro car la tête polaire ionique apporte elle-même une certaine salinité (en pratique, on prendra $S > 0,2\%$).

3.2 Fondements thermodynamiques et physico-chimiques du HLD

Dans un système triphasique de type Winsor III, la plus grande partie du surfactif se trouve dans la microémulsion (M) située dans la phase médiane. La plupart des molécules de surfactif et une partie des molécules du cosurfactif y forment un film séparant les

microdomaines aqueux et huileux. Ce film, qui assure un double rôle d'agent séparateur et compatibilisant entre les microdomaines aqueux et huileux, est souvent qualifié « d'interfacial » bien qu'il n'y ait pas réellement d'interface au sein de la microémulsion.

Les concentrations en surfactif dans les phases aqueuse (E) et huileuse (H), situées de part et d'autre de la microémulsion, ne sont pas nulles. Le système triphasique étant à l'équilibre (équation (4)), on peut exprimer le coefficient de partage du surfactif entre les phases huileuse et aqueuse K_p (équation (5)) :



$$K_p = \frac{[\text{Surfactif}]_H}{[\text{Surfactif}]_E} \quad (5)$$

Pour une valeur nulle du HLD (formulation optimale), la microémulsion cosolubilise des quantités égales d'eau et d'huile car les amphiphiles présents dans le film « interfacial » possèdent une affinité égale pour les phases aqueuse et huileuse. Cet état particulier (pris comme référence) est associé à une valeur précise du coefficient de partage que l'on note K_p^0 . Pour un surfactif donné, K_p^0 est une constante indépendante des variables de formulation (concentration en surfactif, huile, sel, alcool, température).

Pour tous les systèmes possédant un HLD nul, le coefficient de partage du surfactif est égal à K_p^0 .

En revanche, lorsqu'on s'éloigne de la formulation optimale, K_p n'est plus égal à K_p^0 et la valeur du HLD n'est plus égale à 0. Il a été établi expérimentalement que la variation du HLD est reliée à la variation de K_p [11] [12] par la formule (équation (6)) :

$$\text{HLD} = \ln \left[\frac{K_p}{K_p^0} \right] = \ln \left[\frac{[\text{Surfactif}]_H}{[\text{Surfactif}]_E} \right] - \ln K_p^0 \quad (6)$$

Toutes les variables de formulation susceptibles d'accroître l'affinité du surfactif pour l'huile, ou de diminuer son affinité pour l'eau, augmentent la valeur du rapport $[\text{Surfactif}]_H/[\text{Surfactif}]_E$ et donc celle de K_p . Par suite, le HLD augmente et le système tend à évoluer dans le sens $W \text{ I} \rightarrow W \text{ III} \rightarrow W \text{ II}$ (cf. figure 3, p. 11). Au contraire, les paramètres qui accroissent l'affinité du surfactif pour l'eau (ou diminuent son affinité pour l'huile) diminuent la valeur du HLD et provoquent l'évolution du système dans le sens inverse.

En examinant l'influence sur K_p de chacun des paramètres figurant dans les expressions (2) et (3) du HLD, il devient possible d'expliquer l'origine physique, le signe et l'ampleur de la variation induite sur la valeur du HLD (tableau 5).

■ Surfactif (σ , α et EON)

Si l'on rallonge la chaîne hydrocarbonée du surfactif, celui-ci devient plus hydrophobe et son affinité pour l'eau décroît. En conséquence, les trois grandeurs : $[\text{Surfactif}]_H/[\text{Surfactif}]_E$, K_p et HLD augmentent (équations (5) et (6)). Au contraire, si la chaîne hydrocarbonée est ramifiée, le surfactif est sensiblement moins hydrophobe que le surfactif isomère à chaîne linéaire. La nature du groupe polaire joue aussi un rôle essentiel sur la valeur du HLD. En particulier, pour un surfactif non ionique éthoxylé, l'augmentation du nombre de groupes oxyéthylénés (EON) accroît énormément son hydrophilie.

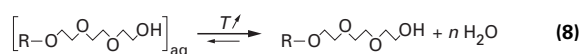
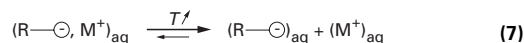
Pour un surfactif pur, la concentration du surfactif est sans influence sur le coefficient de partage et donc sur le HLD. Cependant, en pratique, on observe souvent un effet de concentration car la plupart des surfactifs commerciaux sont constitués d'un mélange de composés qui donnent lieu à des phénomènes de fractionnement (cf. § 4.3).

Tableau 5 – Influence des différents paramètres de formulation sur le coefficient de partage K_p et sur la valeur du HLD

Modification apportée au système	Influence sur K_p et HLD
Surfactif (σ, α et EON)	
Longueur de la chaîne hydrocarbonée (σ , α)	↗ ↗
Ramification de la chaîne hydrocarbonée (σ , α)	↘
Nombre de groupes oxyéthylénés (EON)	↘ ↘ ↘
Concentration du surfactif (s'il est pur)	sans influence
Température (ΔT)	
Surfactif non ionique	↗ ↗ ↗
Surfactif ionique	↘
Salinité de la phase aqueuse (Sel)	
Surfactif non ionique	↗
Surfactif ionique	↗ ↗ ↗
Structure moléculaire de l'huile (ACN et EACN)	
Longueur de la chaîne hydrocarbonée (ACN)	↘
Ramification ou cyclisation de la chaîne hydrocarbonée (EACN)	↗
Alcool (a et A)	
Masse molaire de l'alcool (a)	↗ ↗ ↗
Concentration en alcool léger C_2 ou C_3 (A)	peu d'influence
Concentration en alcool lourd C_5 ou C_6 (A)	↗ ↗

■ Température (ΔT)

Une augmentation de température provoque des effets inverses sur l'hydrophilie des surfactifs selon leur nature. Pour un surfactif ionique, elle favorise la dissociation des paires d'ions et accroît quelque peu l'hydrophilie (équation (7)), tandis que, pour un surfactif non ionique, elle tend à rompre les liaisons hydrogène existant entre les molécules d'eau d'hydratation et la partie polaire du surfactif et diminue sensiblement l'hydrophilie du surfactif (équation (8)).



■ Salinité (Sel)

L'augmentation de la salinité de la phase aqueuse diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des surfactifs pour la phase aqueuse. Cet effet est renforcé, pour les surfactifs ioniques, par le déplacement de l'équilibre (7) vers la gauche ; la diminution d'hydrophilie devient alors très importante.

■ Structure moléculaire de l'huile (ACN et EACN)

L'effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée d'une huile simple, telle qu'un alcane linéaire, est un peu plus difficile à expliquer car deux effets jouent en sens inverses. En effet, la dissolution d'un surfactif dans un alcane fait intervenir deux phénomènes :

rupture de liaisons alcane-alcane puis création de liaisons alcane-chaîne hydrophobe du surfactif. En première approximation, l'énergie d'interaction de type London est proportionnelle au nombre de groupes méthylènes présents dans les molécules en interaction. L'énergie perdue est donc proportionnelle au carré du nombre de carbones de l'alcane (ACN)², tandis que l'énergie gagnée est proportionnelle au produit (ACN) (SACN), où SACN est le nombre de carbones de la chaîne lipophile du surfactif. Lorsque l'ACN de l'alcane augmente pour une valeur donnée de SACN, le premier terme (au carré) croît plus vite que le second. En d'autres termes, plus l'ACN de l'alcane est élevé, plus son pouvoir solubilisant est faible en raison de l'accroissement de son énergie d'autoassociation. Pour des raisons analogues, le remplacement d'un alcane linéaire par un alcane cyclique ou ramifié possédant le même nombre de carbones augmente l'affinité du surfactif pour l'huile.

■ Alcool (α et A)

Les cosurfactifs comme les alcools sont des amphiphiles peu efficaces. Une partie des molécules d'alcool vont s'insérer entre les molécules de surfactif constitutives du film interfacial tandis que le reste se répartit entre les phases aqueuse et huileuse selon son affinité relative. Les alcools à chaîne courte (éthanol, propanol et isopropanol) sont plutôt hydrophiles et accroissent légèrement l'affinité du surfactif pour la phase aqueuse tandis que les alcools à chaînes plus longues (pentanol, hexanol) se localisent principalement dans la phase huileuse et augmentent l'affinité du surfactif pour l'huile. Les alcools intermédiaires (butanol, isobutanol) possèdent des affinités presque égales pour l'huile et pour l'eau, ils ne modifient donc pas notablement le HLD mais ils assouplissent le film interfacial et accélèrent l'obtention de l'état d'équilibre.

3.3 Comparaison du HLD avec les autres concepts de formulation

Le HLD prend en compte de façon quantitative toutes les variables de formulation des systèmes eau-huile-surfactif ; il doit donc pouvoir être relié aux autres concepts moins généraux (HLB, PIT) ou uniquement qualitatif (R de Winsor), (cf. encadré 2).

■ Par définition, le **HLB** d'un surfactif non ionique polyéthoxylé est égal à 1/5 du pourcentage en masse de la partie hydrophile du surfactif [34]. Pour une famille donnée de surfactifs, il diminue donc régulièrement lorsque la longueur de la chaîne lipophile augmente. La valeur du HLD d'un surfactif non ionique est, quant à elle, basée sur une mesure expérimentale précise qui prend en compte, non seulement le véritable rapport hydrophile/lipophile du surfactif à travers les paramètres EON et α , mais également tout son environnement physico-chimique exprimé par les autres termes de l'équation (3). Pour comparer les concepts HLB et HLD, on peut considérer un type donné de surfactif, par exemple les alcools éthoxylés, et observer comment évolue α en fonction de la chaîne lipophile (tableau 3). Comme attendu, α augmente régulièrement pour les chaînes linéaires de C₁₀ à C₁₄ ; en revanche, pour les chaînes ramifiées en C₁₃, α est beaucoup plus bas que prévu. Cette différence provient du fait qu'une chaîne ramifiée se révèle expérimentalement moins lipophile que son isomère linéaire. Or la définition même du HLB basée sur un simple rapport pondéral est incapable de prendre en compte cet effet d'isomérisation, alors que le HLD le met aisément en évidence.

■ En ce qui concerne le **PIT** (température d'inversion de l'émulsion), l'expérience montre qu'il correspond à la température pour laquelle le HLD est égal à 0. En exprimant dans la relation (3) que le HLD est nul lorsque T est égal au PIT, on peut en déduire que le PIT dépend aussi de la partie lipophile du surfactif, de l'huile, de la salinité et de la présence d'alcool (équation (9)).

$$\text{PIT} = 25 + \frac{-\alpha + \text{EON} - b \text{ Sel} + k \text{ ACN} - a A}{t} \quad (9)$$

Encadré 2 – Comparaison des différents concepts de formulation

HLD et HLB

Considérons le système nonylphénol heptaéthoxylé/heptane/40 °C/2 % de pentanol/5 % de NaCl. Le HLB du surfactif calculé selon la méthode de Griffin est égal à 11,7 :

$$\text{HLB} = \frac{7 \times (\text{masse molaire de } \text{OCH}_2\text{CH}_2)}{5 \times (\text{masse molaire du tensioactif})} \times 100 = \frac{7 \times 44}{5 \times 528} \times 100 = 11,7$$

Cette valeur correspond à un surfactif légèrement hydrophile puisque Griffin situe le HLB d'un surfactif équilibré à 10.

Le HLD calculé pour le même système est égal à + 1,4 ou - 0,5 suivant que l'on tient compte ou non de l'environnement physico-chimique (salinité, nature de l'huile, température, nature et % d'alcool) :

$$\text{HLD (surfactif seul)} = 6,5 - 7 = -0,5$$

$$\text{HLD (système complet)} = 6,5 - 7 + 0,13 \times 5 - 0,15 \times 7 + 0,06 \times (40 - 25) + 0,7 \times 2 = + 1,4$$

On retrouve donc bien la tendance légèrement hydrophile du surfactif (HLD négatif) si l'on ne tient pas compte de tous les paramètres de formulation. En revanche, contrairement au HLB, le HLD traduit bien la tendance nettement lipophile du surfactif quand celui-ci est placé dans l'environnement physico-chimique indiqué.

HLD et PIT

Shinoda indique que, pour le système eau/hexadécane/nonylphénol 9,6 fois éthoxylé, la température d'inversion de l'émulsion se situe à 113 °C (référence [1], vol 1, p. 353). Si l'on calcule l'expression du HLD de ce système en maintenant toutes les variables de formulation aux valeurs fixées hormis la température, on trouve que le HLD s'annule pour $T = 117$ °C, en bon accord avec la température trouvée par Shinoda. Cependant, cette concordance n'est pas toujours aussi bonne lorsque la pureté et la concentration du surfactif utilisé pour mesurer le HLD et le PIT sont trop différentes :

$$\text{HLD (système de Shinoda)} = 6,5 - 9,6 - 0,15 \times 16 + 0,06 (T - 25) = -7,0 + 0,06 T$$

Les méthodes du PIT et du HLD sont conceptuellement apparentées car elles sont toutes deux basées sur une modification graduelle d'une ou plusieurs variables de formulation jusqu'à provoquer l'inversion de phase (PIT) ou l'obtention de la formulation optimale (HLD). Cependant, le HLD joue sur 4 paramètres de formulation (salinité, nature de l'huile, température, ajout d'alcool) et le PIT sur un seul (température), ce qui limite pratiquement son champ d'action aux surfactifs non ioniques présentant une température d'inversion de phase comprise entre 0 et 100 °C (tableau 4).

■ Les notions de HLD et de **rapport R de Winsor** sont basées sur la même approche conceptuelle. Par définition, lorsque le surfactif est équilibré en termes d'affinités relatives pour les phases aqueuses et huileuses (système triphasique de type Winsor III dont la phase microémulsion contient autant d'eau que d'huile), le HLD est égal à 0 et le rapport de Winsor vaut 1. L'avantage du HLD par rapport au rapport R de Winsor réside dans l'existence des expressions numériques (2) et (3) qui permettent de prévoir quantitativement les modifications à apporter au système pour rendre le surfactif plus hydrophile, plus lipophile ou équilibré.

En résumé, le HLD exprime donc le même concept que :

- la déviation de R par rapport à l'unité ;
- ou, en termes moins généraux, la déviation du HLB par rapport à 10 ;
- ou la déviation de la température par rapport au PIT du système considéré.

Les expressions (2) et (3) du HLD correspondent à des systèmes simples contenant un surfactif pur, une solution aqueuse de chlorure de sodium, un alcane et un alcool. Ces relations doivent être adaptées lorsque les systèmes sont plus compliqués (mélanges de surfactifs, huiles complexes, électrolytes variés...).

3.4 HLD des mélanges de surfactifs

■ Lorsque le surfactif n'est pas une substance pure mais un **mélange de surfactifs ioniques**, le calcul du paramètre σ_m du mélange diffère suivant que les groupes polaires sont identiques ou non. Dans le premier cas, σ_m est simplement égal à la somme des coefficients σ_i de chaque espèce, pondérés de leurs fractions molaires x_i dans le mélange de surfactifs (équation (10)) [9] :

$$\sigma_m = \sum x_i \sigma_i \quad (10)$$

Pour les surfactifs ioniques ayant des groupes polaires différents, on doit tenir compte du fait que la constante k de l'équation (2) dépend du groupe polaire.

Exemple : k est égal à 0,10 pour un alkylsulfate et à 0,16 pour un alkylbenzènesulfonate.

La règle des mélanges s'applique alors sur le paramètre σ/k (équation (11)) [11].

$$\left[\frac{\sigma_m}{k_m} \right] = \sum x_i \left[\frac{\sigma_i}{k_i} \right] \quad (11)$$

Le paramètre k moyen (k_m) se calcule à partir de la relation (12) :

$$k_m = \sum x_i k_i \quad (12)$$

Le terme σ/k est appelé EPACNUS, acronyme pour « *Extrapolated Preferred Alkane Carbon Number at Unit Salinity and no alcohol* », car, d'après l'équation (2), ce n'est autre que l'ACN de l'alcane produisant une formulation optimale (HLD = 0) à 25 °C ($\Delta T = 0$), en présence de 1 % de NaCl ($SeI = 1$) et en absence d'alcool ($A = 0$). L'adjectif « extrapolé » se réfère au fait qu'il peut très bien ne pas correspondre à un alcane existant et, qu'en particulier, il peut être négatif.

Pour une famille donnée de surfactifs anioniques et cationiques à chaîne linéaire, l'EPACNUS augmente linéairement avec la longueur de chaîne du groupe alkyle [9], exprimée par le nombre d'atomes de carbone du groupe lipophile et appelé SACN (*Surfactant Alkyl Carbon Number*) (cf. tableau 6 et encadré 3 [12]) :

$$\frac{\sigma}{k} = \frac{\sigma_0}{k} + 2,25 \times \text{SACN} \quad (13)$$

■ Il existe une relation analogue pour les **surfactifs non ioniques** à chaîne linéaire (équation (14)) :

$$\frac{\alpha}{k} = \frac{\alpha_0}{k} + 2,25 \times \text{SACN} \quad (14)$$

Il faut noter que la variation du paramètre σ/k en fonction de la longueur de chaîne alkyle d'un surfactif ionique est exactement la même que la variation du paramètre α/k en fonction de la longueur

de chaîne alkyle d'un surfactif non ionique (équations (13) et (14)). C'est la raison pour laquelle on divise les deux paramètres caractéristiques σ et α par le coefficient k de façon à les exprimer dans une même unité (ACN).

Encadré 3 – Influence de la longueur de chaîne du surfactif sur le HLD

On peut modifier la valeur du HLD en changeant la longueur de la chaîne lipophile du surfactif [9] [11]. Considérons, par exemple, les formules exprimant le HLD des alkylsulfates ($\sigma_0 = -5,7$; $k = 0,10$) et des alkylbenzènesulfonates ($\sigma_0 = -4,8$; $k = 0,16$) de sodium :

$$\text{HLD (alkylsulfates)} = -5,7 + 0,225 \times \text{SACN} + \ln SeI - 0,10 \times \text{ACN} + (t\Delta T + aA)$$

$$\text{HLD (alkylbenzènesulfonates)} = -4,8 + 0,36 \times \text{SACN} + \ln SeI - 0,16 \times \text{ACN} + (t\Delta T + aA)$$

Pour les alkylsulfates, le passage d'une chaîne dodécyl (SACN = 12) à une chaîne hexadécyl (SACN = 16) augmente la valeur de σ (et donc le HLD) de 0,90 unité. Une modification équivalente du HLD peut être obtenue en multipliant la salinité (NaCl) par un facteur 2,46 ou en diminuant l'ACN de l'huile de 9 unités.

Pour les alkylbenzènesulfonates, le même allongement de la chaîne alkyle augmente le HLD de 1,44 unités. Une modification équivalente peut être obtenue en diminuant l'ACN de l'huile de 9 unités comme pour les alkylsulfates. En revanche, la salinité doit être multipliée par un facteur 4,22.

Les valeurs σ_0/k et de α_0/k sont caractéristiques du type de surfactif (tableau 6). Il faut noter l'influence considérable de la ramification du groupe lipophile sur la valeur du rapport α_0/k des alcools éthoxylés [11]. L'écart est égal à 15 unités, c'est-à-dire équivalent à une variation de 2,3 groupes oxyde d'éthylène. Cela signifie que, lorsqu'un doute existe sur la structure isomérique de la partie lipophile du surfactif, il est préférable de contrôler expérimentalement la valeur de σ ou α .

Tableau 6 – Valeurs des paramètres σ_0/k , α_0/k et k caractéristiques des principaux types de surfactifs

Surfactif	σ_0/k ou α_0/k	k
C_n carboxylate de sodium	-50	0,10
C_n sulfate de sodium	-57	0,10
iso- C_n benzènesulfonate de sodium	-30	0,16
C_n ammonium, chlorure à pH 3	-32	0,17
C_n triméthylammonium, chlorure	-47	0,19
C_n pyridinium, chlorure	-47	0,19
iso- C_n phénol EON	23,2	0,15
C_n alcool éthoxylé	13,3	0,15
iso- C_n alcool éthoxylé	-1,7	0,15

Pour un mélange de surfactifs non ioniques possédant un même groupe lipophile, on peut calculer le nombre moyen de groupes oxyde d'éthylène par la relation suivante (équation (15)), où x_i est

égal à la fraction molaire du surfactif i dans le mélange considéré et EON_i son nombre de groupes oxyde d'éthylène.

$$EON_m = \sum x_i EON_i \quad (15)$$

Cette relation permet, en particulier, d'évaluer l'EON moyen des surfactifs polyéthoxylés commerciaux qui sont toujours constitués d'un mélange statistique de surfactifs purs différant entre eux par le nombre de groupes oxyde d'éthylène. Les propriétés du mélange sont d'autant plus proches de celles du surfactif pur de même EON_m que les surfactifs mélangés sont « voisins ». Si ce n'est pas le cas, on assiste alors à des phénomènes de partage différentiel, dans lequel les différentes espèces de surfactifs se comportent de façon indépendante [14].

Ce problème de fractionnement ne se pose pas avec les surfactifs ioniques car deux surfactifs ioniques de même groupe polaire peuvent être considérés comme « voisins » si leurs chaînes lipophiles diffèrent de moins de 10 carbones. Cette condition étant généralement satisfaite, il en va tout autrement avec les surfactifs non ioniques, en particulier ceux possédant un faible nombre de groupes oxyde d'éthylène ($EON < 10$). En effet, au-delà d'une différence supérieure à 3 unités d'EON entre deux surfactifs purs ou supérieure à 4 unités entre deux surfactifs industriels, on assiste à un fractionnement préférentiel, dans la phase huile et à l'interface, d'autant plus prononcé que le degré d'éthoxylation est bas et que la concentration du surfactif est faible [14].

On a donc intérêt à mélanger des surfactifs d'hydrophilies relativement voisines et surtout à éviter de mélanger deux surfactifs d'hydrophilies trop différentes. En d'autres termes, si l'on est amené à mélanger un surfactif contenant une moyenne de 4 groupes oxyde d'éthylène avec un autre contenant en moyenne 12 de ces groupes, il est recommandé d'ajouter au mélange une certaine quantité de surfactifs de la même famille contenant 6 et 8 groupes oxyde d'éthylène, pour réduire les effets du fractionnement.

3.5 HLD des huiles complexes

Lorsque la phase huileuse n'est pas constituée d'un alcane linéaire pur, on utilise la **notion d'alcane équivalent** (EACN en anglais). Par définition, l'EACN de l'huile étudiée est égal au ACN de l'alcane linéaire qui produit la formulation optimale dans les mêmes conditions expérimentales que l'huile.

L'EACN dépend du nombre total d'atomes de carbone de la molécule, mais aussi de la ramification et de la cyclisation du squelette carboné.

Exemple : l'EACN du cyclohexane est égal à 3,5 et non 6.

La cyclisation est responsable de la faible valeur de l'EACN des hydrocarbures terpéniques que l'on trouve dans les huiles essentielles. Ainsi, le limonène, terpène en C_{10} monocyclique, a un EACN légèrement supérieur à 9, alors que le pinène, autre terpène en C_{10} mais cette fois bicyclique, a un EACN égal à 7,5.

Les groupes polaires diminuent considérablement la valeur de l'EACN ; ainsi, pour le benzène, $EACN = 0$, et pour l'oléate d'éthyle (20 carbones, une double liaison et une fonction ester) $EACN = 6,5$. L'EACN de l'huile de soja est proche de 18, en accord avec le fait qu'elle contient trois esters similaires à l'oléate d'éthyle.

L'EACN d'une huile peut être obtenu expérimentalement (cf. § 4 et 5.1) ou par calcul lorsque sa structure moléculaire dérive d'une huile plus simple déjà répertoriée. Ainsi, l'EACN des alkylbenzènes est simplement égal au nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle, car le noyau benzénique apporte une contribution nulle. De la même façon, l'EACN des alkylcyclohexanes est obtenu en ajoutant 3,5 unités au nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle. Les valeurs des EACN de quelques huiles typiques sont répertoriées dans le tableau 7.

Huile	EACN
Huile de paraffine	+ 20 à + 25
Huile de soja	+ 18
Triglycéride en C_8 - C_{10}	+ 15
Diglycéride en C_{10} - C_{12}	+ 9
Alcane linéaire à n carbones	+ n
Kérosène	+ 9 à + 11
Limonène	+ 9
Pinène	+ 7,5
Oléate d'éthyle	+ 6,5
Cyclohexane	+ 3,5
Tétrachloroéthylène	+ 3
<i>p</i> -Xylène	+ 2
Toluène	+ 1
Benzène	0
Tétrachlorométhane	0
1,1,1-Trichloroéthane	- 2,5
Trichloroéthylène	- 4
1,2-Dichlorobenzène	- 5
1,2-Dichloroéthane	- 12
Dichlorométhane	- 14
Chloroforme	- 14
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	- 22

On est parfois amené à attribuer une valeur négative d'EACN à certaines huiles polaires telles que les hydrocarbures chlorés [15]. Cela signifie simplement que, dans les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de la formulation optimale, les expressions (2) et (3) du HLD ne s'annulent que si l'EACN de l'huile utilisée possède une valeur négative [2] [3] [14]. Dans ce cas, il n'y a évidemment pas d'alcane réel présentant un comportement équivalent.

Pour des mélanges d'huiles, on peut calculer un EACN moyen par une simple règle de mélange où x_i est la fraction molaire de l'huile i dans le mélange d'huiles (équation (16)).

$$EACN_m = \sum x_i EACN_i \quad (16)$$

Cette loi est bien vérifiée tant que les huiles possèdent des polarités comparables ; dans le cas contraire, on assiste à des phénomènes de ségrégation moléculaire : le mélange d'huiles proche du film interfacial n'a pas la même composition que celui localisé au

cœur des microdomaines huileux et tout se passe comme si les composés les plus polaires de l'huile s'accumulaient près de l'interface [33].

3.6 Influence des électrolytes sur le HLD

Pour les électrolytes différents du chlorure de sodium, l'équation (3) est facilement transposable pour les surfactifs non ioniques en utilisant une valeur appropriée du coefficient b (tableau 1). Il n'en est pas de même avec les surfactifs ioniques, surtout lorsque les contre-ions sont polyvalents, car il peut se former une paire d'ions très stable qui conduit à une précipitation. Ce type de phénomène se produit, par exemple, lorsque les alkylsulfonates de sodium sont mis en présence d'ions calcium.

On ne peut pas considérer qu'il s'agit simplement d'un nouveau surfactif car le taux de dissociation et, par conséquent, l'hydrophilie du groupe polaire, ne sont plus caractéristiques du surfactif, mais sont susceptibles d'être altérés par la salinité, la température ou le pH. C'est en particulier le cas des systèmes contenant des acides gras ou des amines grasses (très peu hydrophiles), qui peuvent s'ioniser en ions carboxylate ou ammonium (très hydrophiles) suivant le pH. Comme l'ionisation dépend du pH, du pK_a des surfactifs et des affinités relatives de ses formes neutres et ionisées pour la zone interfaciale, l'hydrophilie du système varie aussi en fonction du pH, mais de façon complexe et encore mal comprise [3] [16]. Il faut donc réaliser des essais préliminaires pour s'assurer de la compatibilité entre les surfactifs utilisés et les électrolytes ajoutés.

4. Balayages de formulation

4.1 Principe du balayage de formulation

Pour modifier de façon contrôlée la formulation d'un système eau-huile-surfactif, on utilise la méthode du balayage unidimensionnel. Celle-ci consiste à préparer une série de mélanges eau-huile-surfactif identiques, à l'exception d'une des variables de formulation appelée **variable de balayage** [9]. Généralement, la composition est choisie pour que le point représentatif du système soit situé au milieu de la zone polyphasique du diagramme de Winsor, c'est-à-dire avec quelques pour-cent de surfactif (0,5 à 5 %) et des volumes égaux d'eau et d'huile (figure 3). La variable de balayage peut être quelconque ; par commodité, on préfère souvent jouer sur les variables qui provoquent les plus grands changements de HLD, à savoir, la salinité pour les surfactifs ioniques et l'EON moyen pour les surfactifs non ioniques (tableau 4). Néanmoins d'autres variables de balayage peuvent présenter des avantages spécifiques ; ainsi, la température ne nécessite pas l'ajout de réactif supplémentaire et le changement qu'elle induit est complètement réversible [17].

Après avoir préparé la série de tubes correspondant à un balayage de HLD, on laisse s'équilibrer les systèmes à température constante pendant un ou deux jours, parfois plus si le liquide est visqueux ou si le surfactif possède une masse molaire élevée. Le processus d'équilibrage peut être accéléré en inclinant très délicatement chaque tube une ou deux fois, mais en évitant soigneusement toute agitation susceptible de produire une émulsion.

La figure 3 illustre l'aspect d'une série de tubes à essais correspondant à un balayage de salinité pour un système contenant de l'eau salée, un alcane, un surfactif ionique et un peu de 2-butanol (3 %). Tous les tubes contiennent les mêmes proportions des quatre constituants. Le point représentatif du système global est indiqué par un carré sur les diagrammes de phase ; il correspond ici à

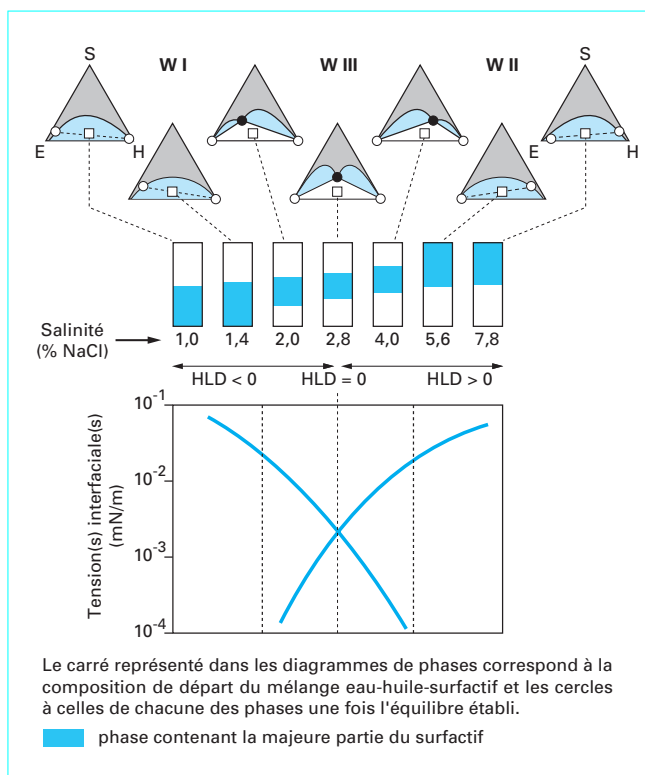


Figure 3 – Influence de la salinité sur les diagrammes de phases, l'aspect des tubes et les tensions interfaciales H/M et E/M

4 % de surfactif et des proportions égales d'eau et d'huile. Quand la salinité augmente graduellement, l'aspect des tubes et des diagrammes de phase, évolue comme indiqué sur la figure 3. La phase ombrée contient la majeure partie du surfactif. On la repère facilement dans la pratique, car elle présente, au voisinage de la formulation optimale, une certaine turbidité due à la diffusion de la lumière par les structures délimitées par le surfactif (micelles gonflées ou microémulsion). Dans le cas où toutes les phases sont parfaitement transparentes, on peut détecter la phase contenant la solution micellaire ou la microémulsion à l'aide d'un laser de poche dont le faisceau devient visible par effet Tyndall. Si plusieurs tubes présentent trois phases, la salinité optimale (ici 2,8 % de NaCl) correspond au centre de la zone où l'on obtient des systèmes triphasiques de type Winsor III. Le tube correspondant à cette « formulation optimale » (HLD = 0) peut être repéré facilement lorsque le rapport volumique eau/huile est égal à un. C'est le tube pour lequel la phase médiane (microémulsion) contient des quantités égales d'eau et d'huile et pour lequel les phases huileuses et aqueuses, situées de part et d'autre, ont des volumes égaux (figures 3, 4 et 5).

Dans certains cas, on n'obtient pas de système triphasique, soit parce qu'on passe directement d'un côté à l'autre de la zone triphasique car l'incrément de HLD d'un tube au suivant est trop grand, soit parce que le surfactif n'est pas assez efficace pour former une microémulsion. Ce phénomène est observé avec les huiles polycaténaires de masse molaire élevée comme les huiles végétales. La formulation optimale est alors cernée en repérant le dernier tube où le surfactif se trouve dans l'eau et le premier où il se trouve dans l'huile.

De façon plus précise, on peut mesurer la tension interfaciale entre les phases de chaque tube de façon à repérer le minimum

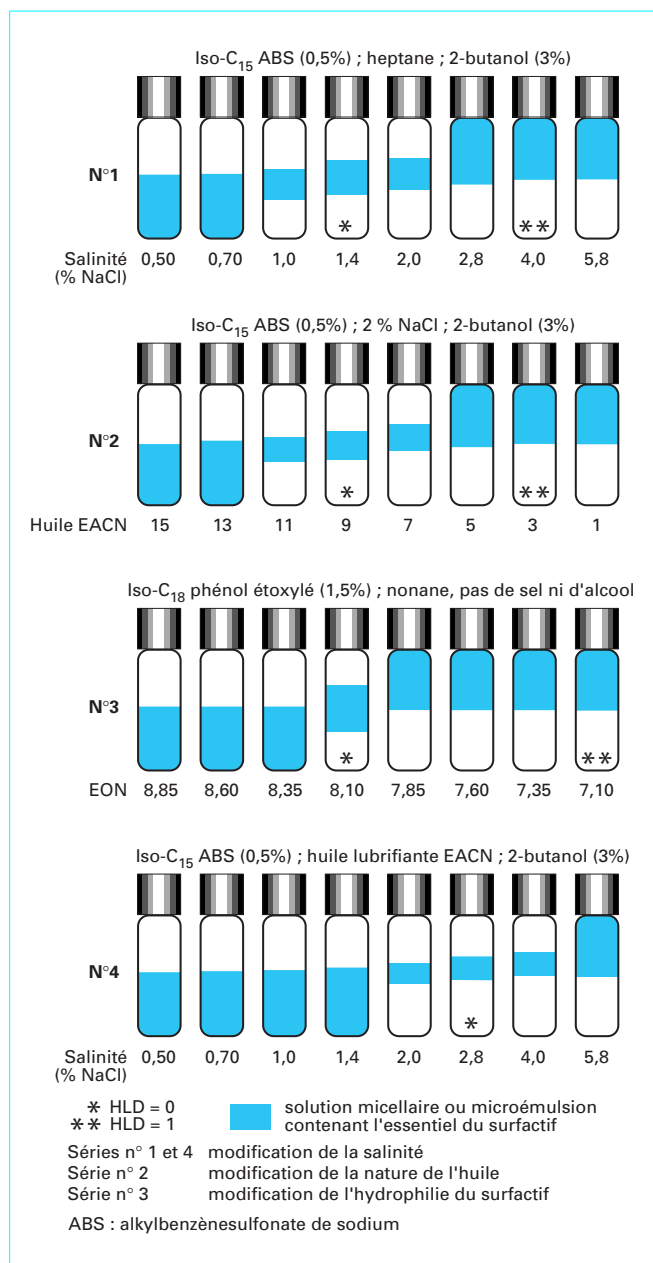


Figure 4 – Exemples de balayages de formulation

de tension qui coïncide avec la formulation optimale. La figure 3 présente la variation typique de la tension interfaciale, ou plus exactement des tensions interfaciales puisque dans la zone triphasique, il y a deux interfaces. Ces mesures nécessitent un tensiomètre à goutte tournante car les tensions interfaciales sont inférieures à 0,1 mN/m. Elles sont parfois si basses (< 1 µN/m) qu'il devient difficile de les déterminer précisément. En fait, cela importe peu puisque l'on cherche seulement à détecter la position du minimum de tension et non sa valeur exacte. De plus, les courbes représentant le logarithme de la tension en fonction du HLD sont souvent symétriques par rapport à la formulation optimale.

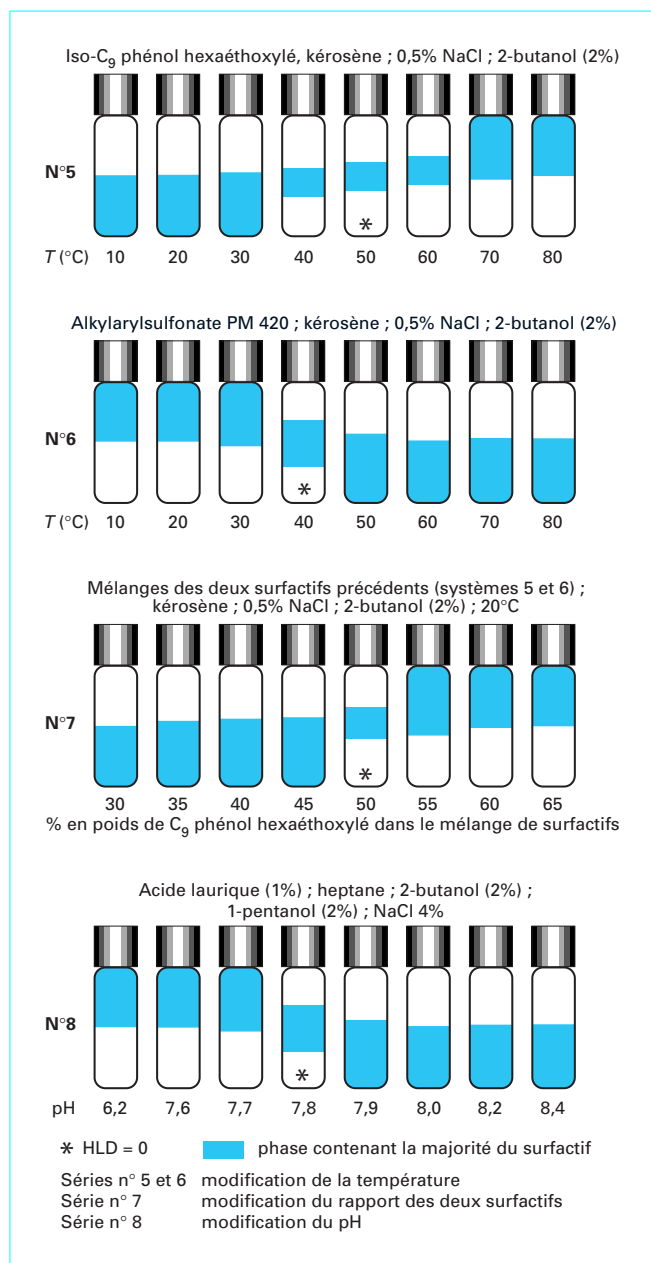


Figure 5 – Autres exemples de balayages

En présence de certains surfactifs, il se forme des mésophases plus ou moins gélifiées qui compliquent l'observation des tubes. Ce problème peut être évité en introduisant du désordre dans les phases cristallines liquides, soit en augmentant la température, soit en ajoutant un amphiphile de dimension très différente du surfactif principal [18] dont il faudra tenir compte lors du calcul du HLD. En pratique, l'ajout de quelques pour-cent (1 à 3%) d'un alcool tel que le 2-butanol, ou d'un mélange de 1-propanol et de 1-butanol, élimine les gels sans affecter significativement la valeur du HLD. Cette opération est pratiquement indispensable pour les surfactifs ioniques mais souvent facultative pour les surfactifs non ioniques car ce sont déjà des mélanges.

4.2 Compensations entre deux balayages

La technique du balayage unidimensionnel peut être utilisée pour comparer deux formulations ou pour fixer le HLD à une valeur donnée ou encore pour évaluer la valeur d'un paramètre caractéristique d'un des composants du système.

La figure 4 montre des séries de tubes correspondant à quatre balayages de formulation, dans le sens du HLD croissant de gauche à droite. La phase ombrée est la solution micellaire ou la microémulsion qui contient l'essentiel du surfactif. On passe successivement d'un système de type Winsor I à un Winsor III puis à un Winsor II, en diminuant l'EACN de l'huile (série n° 2), en augmentant la salinité des systèmes à base de surfactif ionique (série n° 1 et 4) ou en diminuant l'EON lorsque le surfactif utilisé est non ionique (série n° 3).

Dans ces balayages, tous les systèmes indiqués par un astérisque (*) sont dans la même situation physico-chimique (HLD = 0), alors qu'ils ont des formulations totalement différentes. De la même façon, tous les systèmes indiqués par deux astérisques (**) sont, eux aussi, dans une situation physico-chimique identique, avec cette fois une valeur de HLD égale à 1 calculée en utilisant les relations (2) et (3). On dispose ainsi d'une échelle de HLD permettant de comparer quantitativement des systèmes très différents. Cependant, en pratique, il est préférable de maintenir constantes toutes les variables de formulation hormis celle que l'on souhaite étudier et celle avec laquelle on effectue le balayage. Cette méthode consiste à provoquer une modification non contrôlée de la formulation (et donc du HLD) et à réajuster le HLD à 0 en jouant sur la variable de balayage choisie. Il est ainsi possible :

- de déterminer le paramètre caractéristique d'un composé inconnu (cf. § 5.1) ;
- de réaliser rapidement un contrôle qualité d'une matière première ;
- de tester des hypothèses concernant l'influence de certains produits ou d'une impureté ;
- de vérifier la validité de règles de mélange telles que la règle d'additivité des HLB [1] [34].

La figure 5 représente d'autres exemples typiques de balayages. Pour les séries de tubes n° 5 et 6, la variable de formulation est la température qui croît de gauche à droite. On constate que pour le surfactif non ionique (série n° 5) une augmentation de température produit une augmentation de HLD, alors que c'est le contraire pour le surfactif anionique. Cet antagonisme peut d'ailleurs être mis à profit pour formuler des systèmes insensibles à la température en mélangeant des surfactifs ioniques et non ioniques en proportions appropriées [19] [20]. Ainsi, à 20 °C, le système n° 5 formulé à partir de nonylphénol hexaéthoxylé présente un HLD négatif alors que, dans le système contenant l'alkylsulfonate seul (série n° 6), il est positif. En mélangeant ces deux surfactifs en proportion appropriée, ici 50/50, on parvient à ajuster la valeur du HLD à 0. Les équations (2) et (3) peuvent être combinées pour tenter de décrire les propriétés du mélange obtenu. Cependant, le pouvoir prédictif de l'équation résultante est faible car elle ne tient pas compte des interactions moléculaires existant entre les différents types de surfactifs.

Exemple : le mélange anionique - non ionique s'accompagne souvent d'une légère baisse d'hydrophilie par rapport à la valeur moyenne calculée. De façon encore plus dramatique, le mélange cationique-anionique produit un nouveau type de surfactif appelé catanionique qui est beaucoup moins ionisé et donc beaucoup moins hydrophile que ses composants [16] [21] [22] [23].

Les surfactifs porteurs d'un groupe fonctionnel sensible au pH contiennent *de facto* un mélange de deux surfactifs d'hydrophilies très différentes. Ainsi, à faible pH, les acides gras ne sont pas dissociés et peuvent être considérés comme des surfactifs très lipophiles. En revanche, à pH élevé, ils forment des carboxylates appelés savons qui sont très hydrophiles. On peut donc utiliser le pH pour modifier le HLD de façon continue. Le balayage n° 8

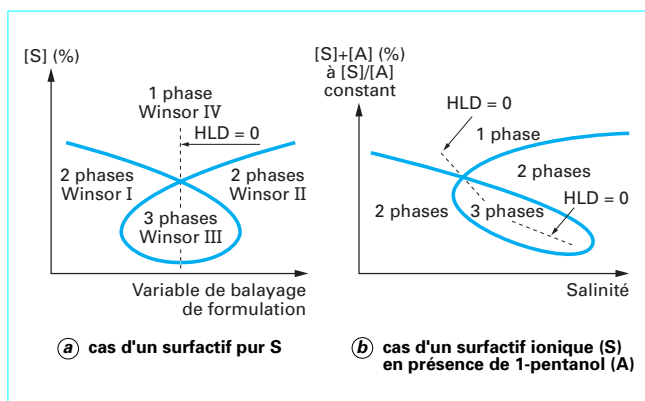


Figure 6 – Diagramme de phase (pourcentage du surfactif en fonction de la variable de balayage choisie)

indique que c'est autour de pH 7,8 que la contribution lipophile de l'acide est exactement compensée par celle du savon hydrophile pour produire HLD = 0 [16].

Le concept de formulation généralisée offre donc au formulateur de microémulsions (et d'émulsions) une vaste palette de variables de formulation parmi lesquelles il pourra choisir celle sur laquelle il préfère jouer pour préparer une microémulsion de type donné (Winsor I, II, III). Il peut le faire en changeant une seule variable ou n'importe quelle combinaison mieux appropriée en termes de coût, de simplicité expérimentale ou de toute autre contrainte.

4.3 Influence de la concentration en surfactif

Pour expliquer l'influence de la concentration du surfactif sur le type de système (Winsor I, II, III ou IV) observé lors de balayages de formulation, on peut s'appuyer sur un diagramme de phase ayant comme ordonnée le pourcentage du surfactif [S] et comme abscisse la valeur de la variable de balayage choisie (salinité, EON, ACN, température...).

Lorsque le système eau-huile-surfactif est un ternaire vrai contenant un **surfactif pur**, la frontière délimitant les zones mono-, bi- et triphasiques forme un « γ droit » (figure 6a) [9], [11], [25], [26]. La zone triphasique (Winsor III) est localisée à l'intérieur de la boucle du γ et la droite verticale en tireté correspond à la formulation optimale (HLD = 0) pour laquelle la microémulsion contient un volume égal d'eau et d'huile et présente une courbure interfaciale moyenne nulle. Si l'on augmente progressivement la quantité de surfactif, en maintenant constants les variables de formulation et le rapport eau/huile, on reste à la formulation optimale mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point tricritique où le système devient monophasique (Winsor IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroît jusqu'à disparaître complètement lorsque la concentration du surfactif devient inférieure à sa CMC.

Dans la pratique, cette situation est exceptionnelle car, soit le surfactif est lui-même un mélange (cas des surfactifs non ioniques commerciaux), soit le **mélange amphiphile** contient deux surfactifs ou un surfactif et un alcool (cas des surfactifs ioniques). Or ces mélanges ne se comportent pas comme des pseudocomposés parfaits, car chacun des constituants se partage entre l'interface et les différentes phases, suivant des constantes de partage différentes [14]. Cet effet est d'autant plus marqué que les surfactifs et

cosurfactifs sont différents, et que la concentration du mélange amphiphile est basse (typiquement < 5 % pour les surfactifs non ioniques et < 1 % pour les surfactifs ioniques).

Quand la concentration en surfactif diminue (à concentration constante d'alcool), le mélange de surfactifs effectivement présents évolue différemment suivant le type de surfactif. Pour les systèmes non ioniques, les surfactifs les plus hydrophobes tendent à quitter l'interface pour passer dans la phase huileuse. En revanche, pour les systèmes ioniques, ce sont les surfactifs les plus hydrophiles qui migrent préférentiellement dans la phase aqueuse de façon à maintenir leur concentration égale à la concentration micellaire critique (CMC). En conséquence, le système surfactif présent à l'interface diffère de celui introduit initialement et tend à devenir de plus en plus hydrophile pour les systèmes non ioniques et de plus en plus lipophile pour les systèmes ioniques [14] [24].

Pour un mélange de surfactif ionique S et d'alcool A, le γ subit (ou non) une déformation vers la droite ou la gauche suivant la nature de l'alcool. Ainsi, si l'on effectue des balayages de salinité sur un système eau/heptane/dodécylsulfate de sodium/1-pentanol, on constate que la salinité optimale (HLD = 0) augmente quand la concentration [S] + [A] (avec [S]/[A] constant) diminue et le γ est incliné vers la gauche (figure 6b) [25]. Cela signifie que l'interface devient de plus en plus hydrophile car, à faible concentration, le dodécylsulfate de sodium (très hydrophile) a plus d'affinité pour l'interface que le pentanol (hydrophobe). Avec des alcools hydrophiles (méthanol, éthanol, propanol), le γ est très légèrement incliné vers la droite et, pour des alcools intermédiaires (2-butanol, mélange propanol/butanol), le γ est pratiquement vertical.

5. Applications de la méthode HLD

5.1 Caractérisation des huiles et des surfactifs inconnus

Pour déterminer expérimentalement l'un quelconque des paramètres caractéristiques d'une huile (EACN), d'un surfactif (σ , α , k , t), d'un sel (b) ou d'un alcool (a), on peut employer la méthode du double balayage (cf. § 4.2) qui consiste à modifier deux variables de formulation, X_1 et X_2 , tout en maintenant les autres constantes. Les expressions (2) et (3) du HLD se réduisent alors à l'équation (17), où C_1 et C_2 représentent les coefficients numériques correspondant aux variables X_1 et X_2 :

$$\text{HLD} = C_1 X_1 + C_2 X_2 + \text{autres effets constants} = 0 \quad (17)$$

L'une des variables (X_1) est choisie comme variable de balayage. C'est souvent la salinité de la phase aqueuse pour les systèmes ioniques ou l'EON d'un mélange de surfactifs éthoxylés non ioniques. X_2 correspond à la variable étudiée. Ce peut être, par exemple, l'EACN d'une huile inconnue ou le α ou le σ d'un surfactif que l'on cherche à caractériser. Un premier balayage est réalisé en utilisant une substance dont la valeur de X_2 est connue. Puis on détermine la valeur de X_1 qui permet d'obtenir la formulation optimale (HLD = 0). Un deuxième balayage est alors effectué avec une substance dont on ignore la valeur X_2 et on détermine la nouvelle valeur de la variable balayée X_1' qui conduit à HLD = 0. Les autres effets étant constants, ils s'éliminent en faisant la différence entre les deux expressions de l'équation (17) :

$$C_1 (X_1 - X_1') + C_2 (X_2 - X_2') = 0 \quad (18)$$

La relation (18) permet de calculer X_2' connaissant les valeurs tabulées de X_2 , C_1 et C_2 et les valeurs expérimentales de X_1 et X_1' . Pour éviter d'avoir une valeur de X_2' difficile, voire impossible à

atteindre expérimentalement, il est préférable de choisir une valeur de référence X_2 aussi proche que possible de la valeur recherchée X_2' .

On trouvera dans l'exemple 1 la détermination de l'EACN d'une huile lubrifiante et dans les exemples 2, 3 et 4 des méthodes de calcul des paramètres caractéristiques de divers surfactifs en utilisant les méthodes du simple ou du double balayage ou une méthode basée sur le mélange de 2 surfactifs, l'un connu et l'autre pas.

Exemple 1 : détermination de l'EACN d'une huile inconnue

Les formulations des tubes des séries n° 1 et 4 de la figure 4 ne diffèrent que par la nature de l'huile (heptane ou huile lubrifiante). En repérant les valeurs de salinité pour lesquelles le HLD est égal à 0 (systèmes de type Winsor III « équilibré ») et en appliquant la relation (2) à ces deux systèmes, on peut en déduire la valeur de l'alcane équivalent (= EACN) de l'huile inconnue :

$$\text{Système n° 1 : } 0 = \sigma + \ln Sel_1 - k \text{ ACN} + t \Delta T + a A$$

$$\text{Système n° 4 : } 0 = \sigma + \ln Sel_4 - k \text{ EACN} + t \Delta T + a A$$

Connaissant les valeurs expérimentales de Sel_1 (= 1,4), Sel_4 (= 2,8) et les valeurs tabulées de k (= 0,16) pour les alkylbenzènes sulfonés et d'ACN (= 7) pour l'heptane, on peut en déduire la valeur de l'huile inconnue :

$$\text{EACN (huile lubrifiante)} = \frac{\ln 2,8 - \ln 1,4}{0,16} + 7 = 11,3$$

Exemple 2 : caractérisation d'un surfactif inconnu par la méthode du simple balayage

Une expérience rapporte que l'on obtient, à 25 °C, un système triphasique avec 1 % de polysorbate 85 (trioléate de sorbitan avec 20 groupes oxyde d'éthylène), de l'eau et de l'heptane isovolumiques, 1 % de NaCl et 3 % de 2-butanol. En introduisant les valeurs connues de b (= 0,13), k (= 0,15) et a (= -0,05) dans la relation (3), on peut calculer le paramètre (α - EON) qui traduit l'hydrophilie du surfactif et permet de le classer de façon absolue par rapport à d'autres surfactifs de structures chimiques totalement différentes (cf. § 5.2) :

$$\text{HLD} = (\alpha - \text{EON}) + 0,13 \times 1 - 0,15 \times 7 - 0,05 \times 3 = 0$$

$$\text{d'où } (\alpha - \text{EON}) = 1,07$$

Exemple 3 : caractérisation d'un surfactif inconnu par la méthode du double balayage

Un premier balayage est réalisé avec un système contenant un surfactif connu dont l'hydrophilie est proche de celle du surfactif inconnu. Ainsi, on trouve une salinité optimale égale à 1,4 % de NaCl pour un système composé de 1 % de C₁₂ alkylbenzène sulfonate (σ = -0,78), d'eau et d'octane isovolumiques, de 3 % de 2-butanol et de 2 % d'isopentanol à 25 °C. Or, on sait qu'avec 2 % d'isopentanol, la linéarité de la relation (2) en fonction de la concentration d'alcool n'est plus tout à fait assurée. Plutôt que d'appliquer la relation (2) avec une valeur imprécise de a , on préfère répéter le balayage dans les mêmes conditions en remplaçant l'alkylbenzène sulfonate par un n -alkylsulfate de sodium inconnu. Avec ce nouveau surfactif, la salinité optimale est égale à 8,2 %. En appliquant deux fois la relation HLD = 0 et en éliminant les termes inchangés (effets de l'huile, de l'alcool et de la température), on obtient la relation (19) :

$$\ln Sel_1 - \ln Sel_2 + \sigma_1 - \sigma_2 = 0 \quad (19)$$

En substituant $Sel_1 = 1,4$; $Sel_2 = 8,2$; $\sigma_1 = -0,78$ on obtient :

$$\sigma_2 = -2,55$$

Exemple 4 : caractérisation d'un surfactif inconnu par la méthode du mélange de surfactifs

Le principe de la méthode consiste à effectuer deux balayages de HLD, l'un avec un surfactif connu, l'autre avec un mélange de ce surfactif connu avec du surfactif inconnu. Les deux surfactifs doivent posséder des hydrophilies différentes pour permettre le balayage de HLD, mais suffisamment proches pour éviter les problèmes de fractionnement (cf. § 3.4 et 4.3). Ainsi, on peut reprendre l'exemple précédent (3) en effectuant le deuxième balayage de salinité avec un mélange à masse égale de C₁₂ alkylbenzènesulfonate et du *n*-alkylsulfate de sodium inconnu. La salinité optimale est observée avec 3,4 % de NaCl. Dans ces conditions, on obtient la relation (20), dérivée de l'équation (19) en remplaçant l'indice 2 par l'indice *m* :

$$\ln Sel_1 - \ln Sel_m + \sigma_1 - \sigma_m = 0 \quad (20)$$

En substituant $Sel_1 = 1,4$; $Sel_m = 3,4$; $\sigma_1 = -0,78$, on obtient $\sigma_m = -1,67$.

On calcule alors σ_2 à partir de la relation (10) :

$$\sigma_m = \sum x_i \sigma_i = 0,5 \sigma_1 + 0,5 \sigma_2$$

d'où

$$\sigma_2 = -2,56$$

Lorsque l'on ignore la masse molaire du surfactif inconnu, on peut supposer, dans un premier temps, que les deux surfactifs ont la même masse molaire ($x_1 = x_2 = 0,5$). Puis on calcule, par la relation (13), une valeur approximative du nombre de carbones de la chaîne alkyle (SACN) qui permet d'estimer la masse molaire. Celui-ci permet d'affiner les valeurs de x_2 et de σ_2 par itérations successives.

Dans le cas présent la fraction en masse de l'alkylsulfate est 47,5 %, une différence négligeable vis-à-vis de 50 % en mole car les deux masses molaires sont très proches.

5.2 Classification des surfactifs

Une classification des surfactifs basée sur le HLD ne peut être établie que lorsque les conditions opératoires sont bien définies car l'hydrophilie apparente d'un surfactif dépend non seulement de sa structure moléculaire mais aussi de son environnement physico-chimique.

Exemple : un surfactif non ionique peut paraître plus hydrophile qu'un surfactif ionique à température ambiante mais plus hydrophobe à température plus élevée du fait des signes opposés du paramètre *t* pour ces deux types de surfactifs (cf. équations (2) et (3)).

Les conditions retenues pour effectuer la classification peuvent être quelconques ; en général, on choisit les plus simples possibles, à savoir :

- absence d'alcool ($A = 0$) ;
- température de 25 °C ($\Delta T = 0$) ;
- absence de sel ($Se = 0$) pour les surfactifs non ioniques, et salinité égale à 1 % ($\ln Sel = 0$) pour les surfactifs ioniques.

Quant à l'incrément associé à la nature de l'huile (ACN ou EACN), on en tient compte en choisissant, comme paramètres caractéristiques de classification des surfactifs, le rapport σ/k pour les surfactifs ioniques et le rapport $(\alpha - EON)/k$ pour les surfactifs non ioniques.

Les paramètres σ/k et $(\alpha - EON)/k$ ont l'avantage de posséder un sens physique : ils sont égaux au nombre de carbones de l'alcane (ou de l'alcane équivalent) qui donne une microémulsion optimale avec le surfactif considéré dans les conditions expérimentales précisées antérieurement.

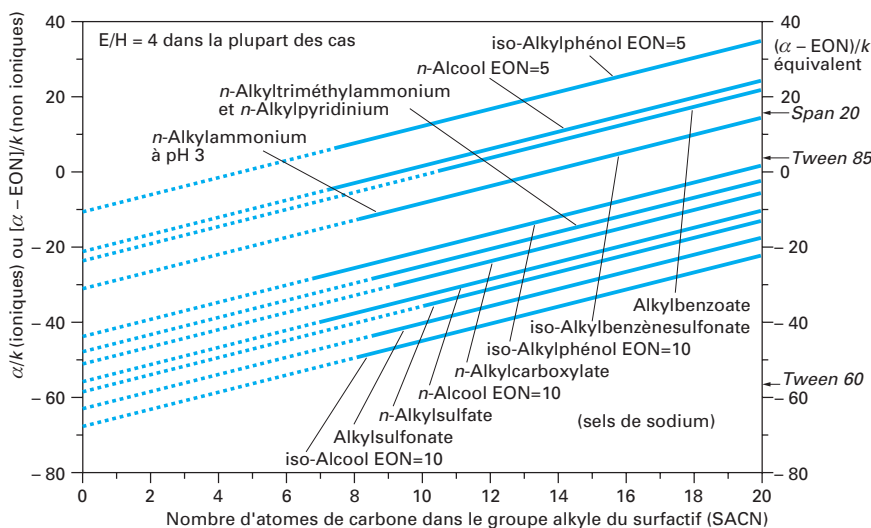
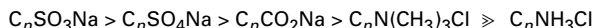


Figure 7 – Classification des surfactifs en fonction de la nature chimique de la tête polaire et du nombre de carbones de la chaîne alkyle

La figure 7 représente l'évolution du paramètre caractéristique de différentes familles de surfactifs en fonction de la longueur de la chaîne alkyle. Cette classification permet :

- de comparer les différentes familles entre elles ;
 - de trouver un surfactif équivalent à un surfactif que l'on souhaite remplacer ;
 - de classer un surfactif inconnu par rapport aux autres [9] [11] [16].
- A la différence de l'échelle de classification HLB des surfactifs, cette nouvelle méthode est fondée sur une mesure expérimentale précise reflétant la véritable affinité d'un surfactif pour les systèmes eau/huile. Les surfactifs les plus hydrophiles étant localisés en bas du diagramme, on en déduit que, pour une même chaîne alkyle, l'hydrophilie des surfactifs ioniques varie en fonction de la nature de leur tête polaire selon l'ordre suivant :



On peut aussi comparer des surfactifs ioniques et non ioniques.

Exemple : les alcools décaéthylxylés à chaîne ramifiée (iso-alcool EON₁₀) sont plus hydrophiles que n'importe quel surfactif ionique de la figure 7.

Il faut cependant rappeler que la salinité choisie pour construire cette figure est égale à 1 % ou 0 % suivant que le surfactif est ionique ou non. En présence de 1 % de NaCl, la droite de l'iso-alcool EON₁₀ se décalerait légèrement vers le haut de 0,9 unité.

Quelques surfactifs plus ou moins hydrophiles dérivés du sorbitan (connus sous les noms commerciaux *Span* et *Tween*) ont été placés pour montrer comment la méthode du HLD peut permettre un classement non ambigu de n'importe quel surfactif. Les points représentatifs de ces surfactifs sont placés sur l'axe droit des ordonnées car le nombre de carbones de leurs groupes alkyles est supérieur à 20.

5.3 Diagrammes de phase et microémulsions

La méthode du HLD permet de formuler des microémulsions à partir de systèmes eau-huile-surfactif possédant un rapport volumique eau/huile donné. Ce rapport est souvent fixé à 1/1 pour faciliter le repérage de la formulation optimale mais il peut être quelconque, par exemple 4/1 si l'objectif du formulateur est d'aboutir à une microémulsion riche en eau ou s'il souhaite mesurer l'EACN d'une huile disponible en petite quantité. Cependant, il est parfois nécessaire de savoir comment évolue le système lorsque l'on modifie le rapport eau/huile. Il faut alors construire tout ou partie du diagramme de phase ternaire eau-huile-surfactif ou plutôt du diagramme pseudoternaire mélange amphiphile-phase aqueuse-phase huileuse car la plupart des microémulsions contiennent plus de trois constituants.

La figure 8 représente un diagramme ternaire idéalisé de type Winsor III montrant l'évolution du type de structure formée lorsque l'on modifie le rapport eau/huile et la concentration en surfactif.

Dans la zone monophasique, située dans la partie supérieure du diagramme ternaire, on trouve les microémulsions ainsi que d'autres types de structures d'agrégations [16] [27] [28]. Le type de structure dépend de trois facteurs :

- les interactions entre les molécules amphiphiles ;
- la formulation (c'est-à-dire la valeur du HLD), qui traduit l'effet des interactions entre les molécules amphiphiles et les molécules d'eau et d'huile ;
- le rapport eau/huile.

Plus fortes sont les interactions entre les molécules de surfactifs et plus la concentration de surfactif est élevée, plus on aura tendance à obtenir des structures rigides de type cristal liquide. Divers facteurs favorisent ce phénomène : la présence d'un groupe polaire ionique

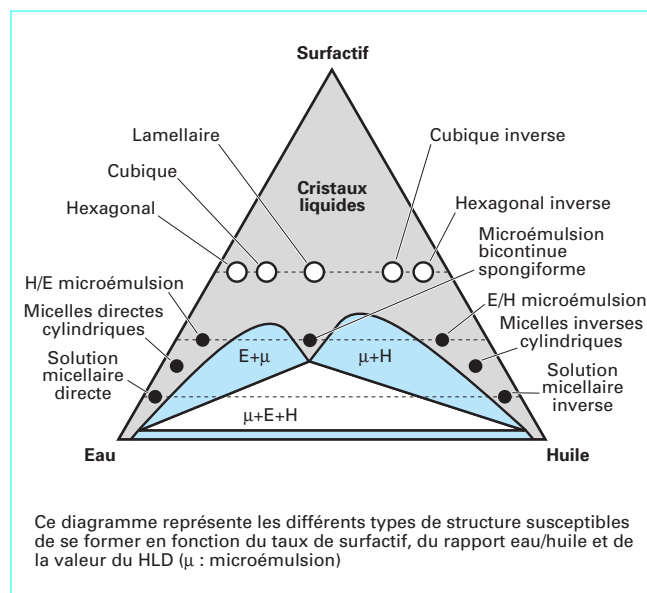


Figure 8 – Diagramme de phase idéalisé de type Winsor III

ou d'une chaîne lipophile linéaire, la pureté du surfactif et l'absence de cosurfactif. En revanche, tous les facteurs susceptibles d'accroître le désordre au niveau du film interfacial facilitent la formation des microémulsions qui peuvent être considérées comme des structures « fondues » des cristaux liquides correspondants. Le désordre peut être provoqué par une augmentation de température, par la réduction de la concentration de surfactif, par la présence de groupes polaires non ioniques, par l'addition d'électrolyte, par le mélange de surfactifs possédant des groupes hydrophiles ou lipophiles de différentes longueurs, par l'existence de ramifications ou de doubles liaisons dans la chaîne lipophile ou par l'ajout d'un cosurfactif de taille très différente de celle du surfactif, comme les amines ou les alcools courts. Certains surfactifs possèdent une structure moléculaire qui favorise un certain type d'association.

Exemple : la présence de deux chaînes lipophiles (phospholipides, dioctylsulfosuccinate, didodécylidiméthylammonium) tend à favoriser la formation de structures à faible courbure comme les bicouches, les cristaux liquides lamellaires, les vésicules et les liposomes.

L'influence du rapport eau/huile peut être analysée en effectuant trois coupes horizontales (c'est-à-dire à concentration constante en surfactif) dans le diagramme ternaire de la figure 8. À forte concentration en surfactif, on se situe dans la zone des mésophases constituées de cristaux liquides dont la structure dépend des quantités relatives d'eau et d'huile. Ainsi, en partant de systèmes riches en eau et en augmentant progressivement la proportion d'huile, on rencontre successivement des phases hexagonales, cubiques, lamellaires L_{α} , cubiques inverses, et enfin hexagonales inverses. À plus faible concentration en surfactif, les phases rencontrées sont beaucoup plus fluides. On observe d'abord une microémulsion H/E composée de micelles gonflées non percolées, puis une zone biphasique constituée d'une phase aqueuse en équilibre avec des microémulsions dont les micelles ont gonflé jusqu'à percoler. Pour un rapport eau/huile proche de un, une seule phase subsiste : il s'agit d'une microémulsion bicontinue spongiforme qui occupe la plus grande partie de la zone centrale. En continuant à accroître la proportion d'huile, on entre à nouveau dans une zone biphasique constituée d'huile en équilibre avec une microémulsion percolée. Puis on obtient une microémulsion E/H composée de micelles inverses gonflées.

À plus faible concentration en surfactif, on observe des zones bi et triphasiques constituées de microémulsions percolées en équilibre avec de l'eau ou/et de l'huile presque pures et, à chacune des extrémités, on trouve des solutions micellaires directes ou inverses. Il n'existe pas de frontière définie entre les solutions micellaires directes (ou inverses) et les microémulsions H/E (ou E/H) ou bicontinues de la figure 8.

La formulation (c'est-à-dire la valeur du HLD) régit la courbure de la couche de surfactif séparant les microdomaines d'eau et d'huile de la microémulsion. Pour $HLD = 0$, la courbure moyenne doit être nulle ; on doit donc trouver à proximité de la médiane eau/huile = 1 des cristaux liquides lamellaires et des microémulsions bicontinues spongiformes plus ou moins labiles. Quand le rapport eau/huile diffère notablement de l'unité, la condition de courbure nulle est maintenue grâce à la formation d'une structure spongiforme à bicouche. Le fluide minoritaire est à l'intérieur de la bicouche et le liquide majoritaire est situé de part et d'autre. Lorsqu'elles existent, les structures ne respectant pas la condition de courbure nulle sont reléguées dans des zones très proches des côtés surfactif-eau et surfactif-huile.

Lorsqu'on s'écarte de la formulation optimale ($HLD = 0$), le HLD devient positif (ou négatif) et le film interfacial tend à se courber en exposant sa face convexe vers l'huile (ou l'eau). Corrélativement, le diagramme ternaire évolue vers un diagramme de type Winsor II (ou Winsor I) pour lequel la zone des microémulsions E/H (ou H/E) et bicontinue se déplace vers la gauche (ou vers la droite) tandis que la zone des microémulsions H/E (ou E/H) disparaît (cf. figure 3). Plus la valeur absolue du HLD augmente, plus la courbure naturelle s'accroît et plus le diamètre des micelles gonflées diminue. Ces petites structures diffusent moins la lumière visible et les microémulsions deviennent plus transparentes. Comme autre conséquence, la solubilisation diminue et la zone polyphasique s'étend davantage, réduisant ainsi la zone dans laquelle peuvent se former les microémulsions.

5.4 Exemples de formulation de microémulsions

De nombreuses microémulsions ont été mises au point dans une perspective d'application industrielle. Il existe plusieurs raisons pour lesquelles on préfère recourir à des microémulsions plutôt qu'à des émulsions ou à des mélanges de solvants miscibles. De façon générale, on cherche à exploiter l'une des trois propriétés originales des microémulsions : l'existence de tensions interfaciales ultrabasses entre les microémulsions bicontinues et les phases aqueuses et huileuses en équilibre, le pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles, la présence de microgouttelettes aqueuses de taille nanométrique dans les microémulsions E/H pouvant servir de microréacteurs. Les trois exemples présentés ci-dessous illustrent chacune de ces utilisations.

5.4.1 Récupération améliorée du pétrole par les microémulsions optimales

C'est l'application pétrolière des systèmes de basse tension interfaciale qui a été à l'origine des recherches réalisées depuis trois décades en matière de microémulsions [29] [30]. Après une période plus ou moins courte, on est amené à injecter de l'eau dans certains puits pour drainer le pétrole vers les puits producteurs. Cette opération permet d'atteindre une production cumulée inférieure à 30 % du pétrole originellement en place dans le gisement. Le reste du pétrole, soit plus de 70 %, ne peut être déplacé par un simple drainage à l'eau car il est piégé dans les roches poreuses par des forces capillaires. La réduction de ces forces à un niveau permettant de libérer le pétrole passe par l'obtention d'une

tension interfaciale de l'ordre de 0,001 mN/m, c'est-à-dire 1 000 à 10 000 fois plus faible que celle rencontrée normalement à l'interface eau-pétrole. Les paragraphes précédents ont montré que cette condition pouvait être remplie quand le diagramme de phase est du type Winsor III et que la formulation est optimale ($HLD = 0$). Le problème revient donc à ajuster à 0 la valeur du HLD pour une microémulsion en équilibre avec un mélange complexe d'hydrocarbures pétroliers et une phase aqueuse contenant des électrolytes. Le point « microémulsion bicontinue spongiforme » de la figure 8 correspond à la meilleure microémulsion pour l'application visée car la quantité de surfactif nécessaire à la solubilisation d'une quantité donnée d'huile et d'eau est minimale.

La formule exprimant le HLD en fonction des variables de formulation indique qu'il existe de nombreuses possibilités pour atteindre $HLD = 0$. Dans la pratique, on utilise ces degrés de liberté pour satisfaire les autres contraintes techniques et économiques : surfactifs et cosurfactifs peu coûteux, obtention de microémulsions bicontinues avec la plus basse concentration possible de surfactif, tolérance aux électrolytes, faible adsorption de surfactif sur la roche magasin, compatibilité avec la phase aqueuse injectée qui contient des polymères et d'autres additifs. Ainsi, quand le prix du surfactif est le facteur limitant, on peut choisir des sulfonates de pétrole bon marché ou bien, s'il s'agit d'un brut acide, on peut simplement injecter une solution aqueuse basique qui réagit *in situ* avec les acides carboxyliques présents dans le brut pour produire des surfactifs apparentés aux savons [31]. En présence d'une forte salinité bivalente (Ca^{2+}), on préfère les surfactifs non ioniques ou des mélanges anioniques-non ioniques intramoléculaires comme les éthoxysulfates.

De nombreux essais pilotes ont montré à la fois les difficultés et le potentiel de ces méthodes dont la mise en œuvre a été toutefois retardée par la baisse des prix du pétrole au début des années 1980. Si les prix du pétrole se maintiennent durant plusieurs années au-delà de 25 \$ par baril ou si des impératifs stratégiques l'exigent, ces méthodes pourraient être mises rapidement en pratique, en commençant par les gisements de bruts légers peu salés, où la technologie actuelle permet d'envisager la récupération de la moitié du pétrole restant dans le gisement après le drainage à l'eau.

5.4.2 Concentrés autoémulsifiables

Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de disposer d'un liquide riche en huile, appelé concentré autoémulsifiable, capable de se disperser spontanément dans l'eau pour conduire à une émulsion fine H/E. Ce procédé facilite le stockage des produits actifs contenus dans le concentré et évite d'avoir à transporter l'eau présente dans la formulation finale. Citons les cas des concentrés phytosanitaires qui doivent être dilués dans l'eau par l'agriculteur avant épandage sur le champ et les huiles de coupe des métaux dont le concentré, essentiellement huileux, est mélangé à l'eau avant emploi pour obtenir une émulsion cumulant les propriétés de lubrification et de refroidissement requises pour ce type de produit.

Les concentrés autoémulsifiables sont le plus souvent constitués de microémulsions bicontinues localisées dans la zone monophasique d'un diagramme de type Winsor III, ou de microémulsions E/H situées à droite de la zone monophasique d'un diagramme de type Winsor I. Lors de la dilution par l'eau, il se produit une inversion de phase qui engendre des émulsions H/E très fines et très stables (cf. [J 2 157] dans les Techniques de l'Ingénieur, article sur la formulation des émulsions par la méthode du HLD à paraître). On trouve dans les brevets des exemples de telles microémulsions formulées à partir de surfactifs anioniques, cationiques ou non ioniques (cf. exemple 5). Cependant, il est préférable d'associer un surfactif ionique avec un non ionique pour accroître la stabilité du concentré vis-à-vis d'un changement de température et éviter ainsi un déphasage intempestif pendant la période de stockage.

Exemple 5 : formulation de concentrés parfumés autoémulsifiables

La méthode du balayage de formulation permet de déterminer l'EACN d'une huile parfumée telle que le limonène (EACN = 9,2) et donc de formuler une microémulsion. Cependant, la méthode du HLD ne permet pas de prédire l'efficacité d'un surfactif donné, c'est-à-dire la quantité d'huile susceptible d'être solubilisée par gramme de surfactif. Il faut donc comparer expérimentalement les surfactifs candidats pour sélectionner le plus approprié en termes de pouvoir solubilisant, de prix de revient de la formule et de respect des réglementations en vigueur.

Dans le tableau 8, on a résumé le résultat des expériences de balayage de salinité réalisées avec le limonène et un surfactif anionique (SDS), non ionique (nonylphénol éthoxylé) ou cationique (bromure d'octadécyltriméthylammonium). Dans toutes ces expériences, la température était maintenue à 25 °C et le rapport eau/huile à 1.

On constate que la microémulsion optimale à base de SDS dissout une quantité élevée de limonène (13 mL/g de SDS) et donc une quantité égale d'eau. Elle nécessite néanmoins l'ajout de 5 % d'alcool. La microémulsion à base de nonylphénol éthoxylé requiert moins d'alcool mais elle ne solubilise que 4 mL de limonène. L'ammonium quaternaire s'avère bien plus performant puisque la microémulsion optimale contient 20 mL de limonène et seulement 2 % de pentanol.

Tableau 8 – Exemple de balayage de salinité avec le limonène

Surfactif	Formulation optimale (HLD =0)			Solubilité du limonène dans le surfactif (mL/g)
	Cosurfactif	NaCl (%)	EON	
SDS	1-pentanol, (5 %)	3,5	–	13
C ₉ -phénol(EO) <i>n</i>	2-butanol, (2 %)	3,0	5,7	4
C ₁₈ -N(CH ₃) ₃ Br	1-pentanol, (2 %)	1,5	–	20

5.4.3 Microémulsions comme milieux réactionnels

Les microémulsions constituent des milieux réactionnels sans équivalent pour la synthèse de composés minéraux, organiques ou macromoléculaires [4]. Ce sont les seuls systèmes capables de **dissoudre simultanément des concentrations élevées de composés hydrophiles et de composés hydrophobes**.

Elles diffèrent fondamentalement des autres milieux cosolubilisants tels que les solvants mixtes hydroorganiques (eau/alcool, eau/THF...) ou les solvants organiques polaires méthanol, diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), hexaméthylphosphoramide (HMPT)... car elles provoquent une **compartmentalisation des réactifs** : les sels minéraux ou organiques et les composés neutres très hydrophiles (H₂O₂, NH₃, N₂H₂...) se concentrent dans les microdomaines aqueux de la microémulsion, tandis que les substrats typiquement organiques (alcènes, hydrocarbures aromatiques, halogénures d'alkyles...) se localisent dans le compartiment organique. La gamme de surfactifs et de solvants susceptibles d'entrer dans la composition des microémulsions étant très large (alcanes, solvants chlorés ou aromatiques, huiles silicones, perfluorées ou végétales, CO₂ supercritique...), on peut formuler des microémulsions « sur mesure » respectant des contraintes imposées en termes d'innocuité, de

coût ou de points éclair et leur conférer des propriétés solubilisantes adaptées à n'importe quel type de substrat.

Toutes les réactions pour lesquelles il est nécessaire d'avoir simultanément des réactifs hydrophiles et hydrophobes sont potentiellement réalisables dans des microémulsions appropriées.

L'un des domaines de recherche les plus dynamiques concerne les **réactions enzymatiques**. Pour ces réactions, la capacité des microémulsions à **solubiliser** des molécules hydrophobes est très utile car la faible solubilité du substrat dans l'eau est un facteur limitant qui conduit à une faible productivité volumique des réacteurs. Quelques enzymes telles que les lipases peuvent fonctionner dans des solvants organiques pratiquement anhydres. En revanche, la plupart des autres enzymes perdent rapidement leurs propriétés catalytiques dans des milieux pauvres en eau. L'intérêt des microémulsions tient au fait que, dans de tels systèmes, la proportion d'eau peut être ajustée à volonté de façon à fournir à l'enzyme des conditions favorables à son fonctionnement. D'autre part, la proportion d'eau présente dans la microémulsion peut influencer sur le sens même de certaines réactions mettant en jeu une molécule d'eau. Ainsi les lipases hydrolysent les esters dans des milieux réactionnels riches en eau mais catalysent au contraire les réactions d'estérification ou de transestérification dans des microémulsions E/H. Dans ce type de microémulsions, les enzymes très hydrophiles se localisent au cœur même de la gouttelette aqueuse alors qu'elles tendent à se concentrer à l'interface en entrant en compétition avec le surfactif lorsqu'elles possèdent des propriétés amphiphiles. Le choix du surfactif est essentiel pour permettre à la réaction enzymatique de se dérouler efficacement. Ainsi, l'hydrolyse des triglycérides catalysée par les lipases est rapide en présence de surfactif ionique alors qu'elle est extrêmement lente avec un surfactif non ionique. Cette différence s'explique par l'encombrement stérique des chaînes polyéthoxylées qui empêchent l'enzyme de parvenir à l'interface.

Certaines applications utilisent une autre propriété intéressante des microémulsions E/H et H/E : le **confinement des réactifs dans des microgouttelettes monodisperses de diamètre ajustable**. Ainsi, la préparation de nouveaux matériaux particuliers (pigments, filtres solaires, latex, mémoires magnétiques, phytosanitaires...) requiert souvent un contrôle précis de leur morphologie et de leur taille. Les domaines aqueux ou organiques de taille nanométrique présents dans les **microémulsions E/H ou H/E constituent des nanoréacteurs** idéaux pour la synthèse de telles nanoparticules dont le diamètre peut varier entre 1 et 100 nm. Le principal facteur gouvernant la taille des microgouttelettes de la microémulsion est le rapport molaire [eau]/[surfactif]. La monodispersité des particules obtenues dépend de trois paramètres : les vitesses relatives de nucléation et de croissance des particules, la compartimentalisation des réactifs dans des microgouttelettes bien séparées et la nature des espèces adsorbées à l'interface qui peuvent stabiliser les particules d'une certaine taille et les empêcher de coaguler. Pour la synthèse de nanoparticules métalliques (Pt, Au, Cu, Pd, Rh, Ir), de borures métalliques, ou d'oxydes minéraux (Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, ZrO₂), seule la propriété de confinement des microémulsions est mise en œuvre puisque tous les réactifs sont hydrophiles. De la même façon, des microémulsions E/H ou H/E ont été utilisées pour effectuer des polymérisations de monomères hydrophiles (acrylamide) ou hydrophobes (styrène, méthacrylate de méthyle, acrylate de butyle), de façon à obtenir des particules de latex de petite taille.

D'autres applications exploitent les trois propriétés fondamentales des microémulsions E/H : la **cosolubilisation** des réactifs hydrophiles et hydrophobes, leur **compartmentalisation** dans des domaines aqueux et organiques bien séparés et le **confinement** des réactifs hydrophiles dans des gouttelettes aqueuses de taille nanométrique.

Exemple : une microémulsion E/H à base de SDS, de dichlorométhane et de butanol a été mise au point pour permettre l'oxydation sélective de substrats organiques variés (terpènes, hydrocarbures aromatiques, stéroïdes, hétérocycles, sulfures) par une source chimique d'oxygène singulet, $^1O_2^*$. Cet état excité de l'oxygène est habituellement préparé par photooxydation sensibilisée. Ici, $^1O_2^*$ est obtenu par la dismutation du peroxyde d'hydrogène en présence de molybdate de sodium. La durée de vie relativement brève de cette espèce ne lui permet de parcourir qu'environ 200 nm avant sa désactivation en oxygène ordinaire. Au début de la réaction, le substrat organique se trouve dans la phase organique continue tandis que les réactifs minéraux (H_2O_2 et Na_2MoO_4) sont confinés dans des microgouttelettes aqueuses dont la taille est inférieure à 50 nm. L'oxygène singulet engendré à l'intérieur des gouttelettes diffuse, avant sa désactivation, dans la phase continue organique où il oxyde le substrat. De plus, le confinement des réactifs minéraux permet d'éviter les réactions parasites entre le substrat organique et le peroxyde d'hydrogène ou les peroxomolybdates intermédiaires [32].

Le principal problème rencontré dans l'utilisation des microémulsions à l'échelle préparative est le traitement du milieu réactionnel. Séparer le surfactif du produit n'est pas une opération triviale car les méthodes de purification habituelles telles que la distillation ou l'extraction sélective s'avèrent délicates en raison des phénomènes d'émulsification ou de moussage provoqués par le surfactif. Lorsque le surfactif est ionique et peu soluble dans les solvants organiques, on peut évaporer l'eau, le cosurfactif et le solvant organique de façon à obtenir un résidu pâteux contenant les produits minéraux, le surfactif et le produit organique. Ce résidu est repris par un solvant organique qui dissout sélectivement le produit organique recherché. Une solution plus élégante consiste à jouer sur certaines variables de formulation (salinité, température, ajout

d'alcool ou d'un solvant approprié) pour transformer la microémulsion finale en un système biphasique de type Winsor I ou II selon les besoins. Suivant sa structure moléculaire, le produit formé sera extrait dans la phase organique ou aqueuse en excès tandis que le surfactif restera dans la phase microdispersée.

6. Conclusion

La notion de HLD, fondée sur la thermodynamique et expérimentalement mesurable, fournit une méthodologie pour une classification non ambiguë des surfactifs et des huiles. Elle permet aussi de concevoir des microémulsions E/H, H/E ou bicontinues respectant un cahier des charges fixé. Elle prend en compte la plupart des paramètres sur lesquels le formulateur peut jouer pour ajuster sa formule et permet de connaître leur influence sur la courbure spontanée du film interfacial.

Bien que le HLD ne soit pas suffisant pour modéliser l'ensemble d'un diagramme de phase eau-huile-surfactif, c'est un outil performant pour prédire les variations du comportement de phase, pour comparer divers systèmes indépendamment de leur formulation précise et pour imaginer des solutions variées à un problème de formulation donné. On verra dans un autre article [J 2 157] dédié aux émulsions que le concept HLD constitue également un outil de choix pour guider l'expérimentateur dans la formulation d'émulsions sur mesure.

Les auteurs remercient le CDCHT-ULA et le CONICIT pour leur appui financier aux programmes de recherche et divulgation du Laboratoire de formulation, interfaces, rhéologie et procédés (FIRP) de l'université des Andes.

Références bibliographiques

- [1] BECHER (P.) éd. – *Encyclopedia of emulsion technology*. M. Dekker, New York, 4 vol. (1983-96).
- [2] SjöBLom (J.) éd. – *Emulsions and emulsion stability* Surfactant Science Series vol. 61, M. Dekker, New York (1996).
- [3] SOLANS (C.) et KUNIEDA (H.) éd.s. – *Industrial applications of microemulsions*. Surfactant science series vol. 66, M. Dekker, New York (1997).
- [4] KUMAR (K.) et MITTAL (K.) éd.s. – *Handbook of microemulsion science and technology*. M. Dekker, New York (1999).
- [5] BECHER (P.). – *Émulsions : theory and practice*, 2^e ed. R. Kreiger Publishing, Huntington USA (1977).
- [6] SCHULMAN (J.H.), STOECKENIUS (W) et PRINCE (L.M.). – *J. Phys. Chem.*, 63, p. 1677 (1959).
- [7] SHINODA (K.) et KUNIEDA (H.). – *Phase properties of emulsions*: PIT and HLB. Dans *Encyclopedia of emulsion technology*. Becher (P) (éd.). vol. 1, M. Dekker, New York (1983).
- [8] WINSOR (P.). – *Solvent properties of amphiphilic compounds*. Butterworth Londres (1954).
- [9] BOURREL (M.) et SCHECHTER (R.S.). – *Microemulsions and related systems*. M. Dekker (1988).
- [10] SHINODA (K.) et LINDMAN (B.). – *Organized surfactant systems : microemulsions*. Langmuir, 3, p. 135-149 (1989).
- [11] SALAGER (J.L.). – *Microemulsions In Handbook of detergents - Part A: properties*. G. Broze éd., Surfactant Science Series M. Dekker vol. 82, chap. 8, p. 253-302 (1999).
- [12] SALAGER (J.L.), MARQUEZ (N.), GRACIAA (A.) et LACHAISE (J.). – *Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in micro-emulsion-oil-water systems. Influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation*. Langmuir, 16, p. 5534-5539 (2000).
- [13] ANTÓN (R.E.), GARCES (N.) et YAJURE (A.). – *A correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems*. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 18, p. 539-555 (1997).
- [14] GRACIAA (A.), LACHAISE (J.), SAYOUS (J.G.), GRENIER (P.), YIV (S.), SCHECHTER (R.S.) et WADE (W.H.). – *The partitioning of complex surfactant mixture between oil/water/micro-emulsion phases at high surfactant concentration*. *J. Colloid Interface Sci.*, 93, p. 474-486 (1983).
- [15] BARAN (J.R.), POPE (G.A.), SCHULTZ (C.), WADE (W.H.), WEERASOORIYA (V.) et YAPA (A.). – *Toxic spill remediation of chlorinated hydrocarbons via microemulsion formation*. *Surfactants in Solution*. A.K. Chattopadhyay, K.L. Mittal, éd.s. Surfactant Science Series n° 64, M. Dekker p. 393-411 (1996).
- [16] SALAGER (J.L.) et ANTÓN (R.E.). – *Ionic microemulsions*. Dans référence [4], chap. 8, p. 247-280.
- [17] SKAUGE (A.) et FOTLAND (P.). – *Effect of pressure and temperature on the phase behavior of microemulsions*. *SPE Reservoir Eng.*, p. 601-608 (1990).
- [18] BAVIERE (M.), SCHECHTER (R.S.) et WADE (W.H.). – *The influence of alcohol on micro-emulsion composition*. *J. Colloid Interface Sci.*, 81, p. 266-279 (1981).
- [19] ANTÓN (R.), SALAGER (J.L.), GRACIAA (A.) et LACHAISE (J.). – *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part VIII : Optimum formulation and phase behavior of mixed anionic-nonionic systems versus temperature*. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 13, p. 565-579 (1992).
- [20] KUNIEDA (H.) et SOLANS (C.). – *How to prepare microemulsions : Temperature insensitive microemulsions*. Dans référence [3], chap. 2, p. 21-45.
- [21] BOURREL (M.), BERNARD (D.) et GRACIAA (A.). – *Properties of binary mixtures of anionic and cationic surfactants : micellization and microemulsions*. *Tenside Detergents*, 21, p. 311-318 (1984).

- [22] JÖNSSON (B.), JOKELA (P.), KHAN (A.), LINDMAN (B.) et SADAGHIANI (A.). – *Cationic surfactants : phase behavior and microemulsions*. Langmuir, 7, p. 889-895 (1991).
- [23] ANTÓN (R.E.), GÓMEZ (D.), GRACIAA (A.), LACHAISE (J.) et SALAGER (J.L.). – *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part IX : Optimum formulation and phase behavior of mixed anionic-cationic systems*. J. Dispersion Sci. Technol., 14, p. 401-416 (1993).
- [24] WADE (W.H.), MORGAN (J.C.), JACOBSON (J.K.), SALAGER (J.L.) et SCHECHTER (R.S.). – *Interfacial tension and phase behavior of surfactant systems*. Soc. Pet. Eng. J., 18, p. 242-252 (1978).
- [25] BOURREL (M.), CHAMBU (C.), SCHECHTER (R.S.) et WADE (W.H.). – *The topology of phase boundaries for oil/brine/surfactant systems and its relationship to oil recovery*. Soc. Pet. Eng. J., 22, p. 28-36 (1982).
- [26] BOURREL (M.) et CHAMBU (C.). – *The rules for achieving high solubilization of oil and brine by amphiphilic molecules*. Soc. Pet. Eng. J., 23, p. 327-338 (1983).
- [27] LANGEVIN (D.). – *Microemulsions and liquid crystals*. Molecular Crystal Liquid Crystal, 183, p. 259-305 (1986).
- [28] EZRAHI (S.), ASERIN (A.) et GARTI (N.). – *Aggregation behavior in one-phase (Winsor IV) microemulsion systems*. Dans référence [4], chap. 7. p. 185-246.
- [29] LAKE (L.). – *Enhanced oil recovery*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ USA (1989).
- [30] BAVIÈRE (M.). – *Basic concepts in enhanced oil recovery*. Elsevier Applied Science, Londres (1991).
- [31] RIVAS (H.), GUTIERREZ (X.), ZIRITT (J.L.), ANTÓN (R.E.) et SALAGER (J.L.). – *Microemulsion and optimum formulation occurrence in pH dependent systems as found in alkaline enhanced oil recovery*. Dans référence [3], chap 15, p. 305-329.
- [32] AUBRY (J.M.) et BOUTTEMY (S.). – *Preparative oxidation of organic compounds in microemulsions with singlet oxygen generated chemically by the sodium molybdate / hydrogen peroxide system*. J. Am. Chem. Soc., 119, p. 5286-5294 (1997).
- [33] GRACIAA (A.), LACHAISE (J.), CUCUPHAT (C.), BOURREL (M.) et SALAGER (J.L.). – *Interfacial segregation of ethylolate / hexadecane oil mixture in microemulsion systems*. Langmuir, 9, p. 1 473-1 478 (1993).

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- [34] BROCHETTE (P.). – *Émulsification. Élaboration et étude des émulsions*. [J 2 150] Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés (2000).