

Formulation des émulsions 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 ANTON

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

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. Présentation des émulsions	J 2 158 – 2
2. Paramètres déterminant la morphologie des émulsions	– 3
2.1 Similitudes entre les systèmes S/H/E à l'équilibre ou émulsionnés	– 3
2.2 Diagrammes bidimensionnels représentatifs des ternaires S/H/E à l'équilibre.....	– 3
2.3 Diagrammes représentatifs des ternaires S/H/E émulsionnés	– 4
3. Cartes formulation-composition	– 8
3.1 Frontière d'inversion standard séparant les différents types d'émulsions.....	– 8
3.2 Cartes des propriétés (stabilité, viscosité, granulométrie).....	– 9
3.3 Facteurs influant sur la position des branches de la frontière d'inversion standard.....	– 10
3.4 Processus d'inversion dynamique et phénomènes d'hystérèse	– 11
4. Conception d'un procédé d'émulsification	– 14
4.1 Émulsification dans des conditions optimisées.....	– 14
4.2 Émulsification par un procédé dynamique programmé (sans inversion)	– 14
4.3 Émulsification faisant intervenir une inversion de phase	– 15
4.4 Cas combinés et complexes	– 15
Pour en savoir plus	Doc. J 2 158

Selon l'IUPAC, une émulsion est une dispersion de gouttelettes d'un liquide ou d'un cristal liquide dans une phase continue d'un autre liquide avec lequel il est pratiquement non miscible. Ce système est thermodynamiquement instable mais peut présenter une stabilité cinétique, parfois considérable, en présence de composés ou de particules amphiphiles localisés à l'interface des deux phases.

Les propriétés microscopiques (répartition granulométrique, morphologie) et macroscopiques (stabilité, viscosité, conductivité) des émulsions, dépendent de trois types de variable :

– les **variables de formulation** (nature du surfactif et de l'huile, salinité, additifs plus ou moins hydrophiles, température, pression...) qui peuvent être rassemblées en une seule variable de formulation généralisée, le HLD ;

– les **variables de composition** qui correspondent aux pourcentages relatifs des trois constituants principaux du système : la phase aqueuse, la phase huileuse et le(s) surfactif(s) ;

– les **variables de procédés** (ordre d'incorporation des constituants, géométrie du dispositif d'agitation, vitesse d'agitation, profil d'évolution de la température pendant la préparation de l'émulsion...).

Dans ce dossier, le problème de la formulation des émulsions est abordé en commençant par traiter le cas de systèmes ternaires simples (alcool polyéthoxylé/n-alcane/eau) qui permettent de montrer les points communs entre des systèmes E/H/S à l'équilibre (micelles et microémulsions) ou sous agitation (macroémulsions).

La généralisation à des systèmes pseudo-ternaires surfactif/phase huileuse/phase aqueuse (S/H/E) conduit à introduire un outil conceptuel important, la **carte formulation-composition** qui permet de visualiser, graphiquement, l'influence des paramètres de formulation (HLD) et de composition (% eau) sur la morphologie des émulsions. Dans cette représentation bidimensionnelle, les émulsions ayant des phases continues respectivement aqueuse et huileuse, obtenues à partir de systèmes S/H/E prééquilibrés, sont séparées par la **frontière d'inversion standard**. Le même concept est ensuite décliné en différentes **cartes de propriétés** sur lesquelles on met en évidence l'évolution des propriétés finales des émulsions (stabilité, viscosité, conductivité, granulométrie) en fonction des mêmes paramètres.

Enfin, l'influence des autres paramètres, dont ceux de procédés, est détaillée en montrant comment les branches verticales de la frontière d'inversion standard se déplacent en faisant apparaître des **zones d'hystérèse** au sein desquelles il est possible d'obtenir, à volonté, des émulsions E/H ou H/E pour des systèmes possédant une formulation et une composition identiques. Tous ces concepts conduisent à classer les **méthodes d'émulsification** en deux catégories : celles qui ne font pas intervenir d'inversion de phase et celles qui nécessitent le franchissement de la frontière d'inversion. Enfin, quelques méthodes courantes d'émulsification (PIT, autoémulsification, émulsification sous faible cisaillement) sont explicitées à la lumière des outils conceptuels introduits dans ce dossier.

Trois autres dossiers consacrés aux micro- et macroémulsions sont déjà parus dans les Techniques de l'Ingénieur. Ils sont complémentaires de celui-ci et pourront fournir aux lecteurs intéressés des informations concernant la physico-chimie des émulsions [33] ou les procédés d'émulsification [34]. Quant au dossier sur la « Formulation des microémulsions par la méthode du HLD » [35], il est recommandé de le consulter avant celui-ci car il explicite le concept de HLD (Hydrophilic Lipophilic Deviation).

1. Présentation des émulsions

Les émulsions sont omniprésentes dans le monde de la formulation.

On les retrouve dans nombre de domaines industriels importants tels que l'**énergie** (l'Aquazole[®], émulsion eau/gasoil, moins polluant que les carburants Diesel traditionnels ; l'Orimulsion[®], émulsion pétrole brut/eau, permettant le transport en pipeline de pétrole très visqueux et son utilisation comme combustible liquide), l'**agroalimentaire** (vinaigrette, beurre, mayonnaise, crème glacée), les **cosmétiques** (crème hydratante, lait corporel, crème solaire), l'**agrochimie** (concentré autoémulsionnable), les **polymères** (polymérisation en émulsion, latex) ou les **peintures aqueuses** (hydrodilables).

Dans toutes ces applications, il est essentiel de maîtriser la nature de la phase continue de l'émulsion car c'est elle qui gouverne, en grande partie, les performances en application de ces produits.

Selon l'IUPAC, les émulsions sont des systèmes **thermodynamiquement instables** constitués de gouttelettes d'un liquide ou d'un cristal liquide dispersé dans un autre avec lequel il est pratiquement non miscible [1] [2].

En général, l'une des deux phases est une phase aqueuse, notée E, tandis que la phase organique non miscible est appelée « huile » et notée H. Cependant, certaines émulsions contiennent plus de deux phases et les gouttes sont parfois polyédriques lorsque la fraction volumique de la phase dispersée est élevée.

La stabilité cinétique de tels systèmes est assurée par l'adsorption de composés amphiphiles qui modifient les propriétés interfaciales des deux phases en présence. En l'absence d'agent interfacial, une dispersion d'eau et d'huile est très instable et les gouttelettes coalescent rapidement pour conduire à l'état thermodynamiquement le plus stable pour lequel les deux phases sont séparées par une interface minimale. L'introduction de surfactifs S facilite la dispersion d'une phase dans l'autre et permet de maintenir le système à l'état dispersé pendant un temps plus ou moins long.

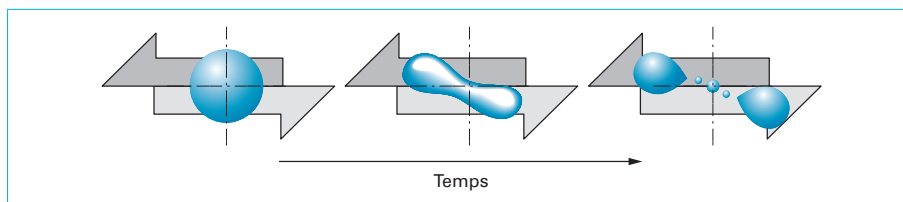


Figure 1 – Cisaillement d'une goutte par deux veines liquides en mouvement l'une par rapport à l'autre suivi de la formation de gouttelettes par effet Rayleigh [33]

Selon le choix du surfactif, la mise en émulsion pourra être basée sur la « force brutale » ou sur la « persuasion ». En effet, au cours du processus d'émulsification, le cisaillement du mélange biphasique déforme et étire les grosses gouttes pour former un filet instable qui se fragmente en petites gouttelettes par effet Rayleigh (figure 1) [3]. Or l'étirement est d'autant plus difficile que la gouttelette est petite et que la tension interfaciale entre l'eau et l'huile est élevée. Selon la capacité plus ou moins grande du surfactif à abaisser cette tension, le cisaillement devra donc être très intense ou, au contraire, très modéré. Aussitôt formées, les gouttelettes doivent être protégées de la coalescence par un film interfacial formé de surfactifs (monocouche de surfactifs ou multicouche de phase lamellaire) ou d'autres agents interfaciaux (polymères amphiphiles, protéines, nanoparticules).

Cet exposé a pour objectif de montrer comment, en choisissant de façon judicieuse le(s) surfactif(s) et le procédé d'émulsification, il est possible de préparer une émulsion d'un type donné et présentant la stabilité et la viscosité recherchée en minimisant la quantité de surfactif et l'énergie d'émulsification mis en jeu. Le concept de HLD, paramètre de « formulation généralisée » introduit pour décrire la formulation physico-chimique des systèmes surfactif/huile/eau (S/H/E) à l'équilibre [35] sera de nouveau utilisé ici pour appréhender des systèmes sous agitation, car nous verrons qu'il gouverne en grande partie la morphologie et les propriétés des émulsions. Deux autres types de variables intervenant dans la formation des émulsions seront également examinées : les **variables de composition** (le rapport E/H et le pourcentage de surfactif) et les **variables de procédé** (ordre d'incorporation des constituants, géométrie du dispositif d'agitation, vitesse d'agitation, profil d'évolution de la température, de la composition ou de la formulation pendant la préparation de l'émulsion).

2. Paramètres déterminant la morphologie des émulsions

2.1 Similitudes entre les systèmes S/H/E à l'équilibre ou émulsionnés

La morphologie d'une émulsion résulte en grande partie du comportement de phase du même système S/H/E à l'équilibre et donc de la formulation physico-chimique exprimée par la valeur du HLD. Trois autres paramètres interviennent également :

- les proportions relatives d'eau et d'huile ;
- la concentration du surfactif et son aptitude à former des cristaux liquides ;
- le protocole expérimental suivi pour préparer l'émulsion.

Les émulsions présentant un intérêt pratique sont préparées par mélange d'un grand nombre de constituants (eau, surfactifs, cosurfactifs, électrolytes, polymères hydro- ou liposolubles, huiles, parfums, additifs, etc.) pour lesquels il est impossible de déterminer précisément le diagramme de phase. En conséquence, il est difficile au formulateur d'établir la relation qui existe entre le système à l'équilibre et l'émulsion obtenue après agitation. Dans la démarche

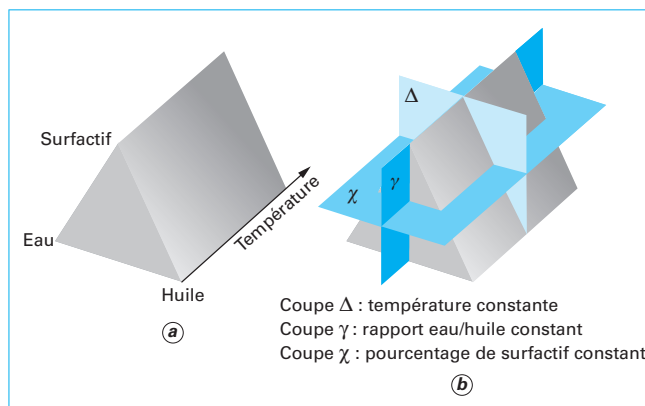


Figure 2 – Prisme S/H/E/T représentatif de l'évolution d'un diagramme de phase ternaire surfactif/huile/eau en fonction de la température et coupes transversale, verticale ou horizontale

progressive adoptée dans ce dossier, nous commencerons par étudier de simples diagrammes ternaires $C_{12}E_5/n$ -alcane/eau où $C_{12}E_5$ représente un alcool polyéthoxylé parfaitement défini comportant une chaîne linéaire aliphatique à i carbones liée à une chaîne hydrophile comportant j motifs $—O—CH_2—CH_2—$. Ces diagrammes de phase sont bien décrits dans la littérature scientifique et il est facile de les faire évoluer continûment en jouant sur la température qui modifie l'affinité relative de $C_{12}E_5$ pour l'eau ou l'huile.

L'ensemble du domaine expérimental forme donc un prisme S/H/E/température (figure 2 a). La détermination complète de ce diagramme de phase tridimensionnel est un processus long et fastidieux qui n'a été réalisé que sur un très petit nombre de systèmes. C'est pourquoi, on réduit généralement le nombre de degrés de liberté à deux en coupant le prisme par un plan transversal Δ , vertical γ ou horizontal χ (figure 2 b). On obtient ainsi trois diagrammes bidimensionnels pour lesquels l'une des trois variables suivantes a été maintenue constante : la température (coupe en Δ), le rapport E/H (coupe en γ) ou le pourcentage de surfactif (coupe en χ).

Dans le paragraphe 2.2, ces diagrammes sont décrits pour des systèmes à l'équilibre thermodynamique, puis nous verrons (§ 2.3) comment ces diagrammes sont modifiés lorsque les systèmes $C_{12}E_5/n$ -alcane/eau/température sont agités (émulsions).

2.2 Diagrammes bidimensionnels représentatifs des ternaires S/H/E à l'équilibre

Pour illustrer les comportements de phase, nous avons choisi des systèmes ternaires simples du type $C_{12}E_5/n$ -alcane/eau et la température comme variable de balayage du HLD. Le penta(éthylglycol)dodécyléther, noté $C_{12}E_5$, est un surfactif appartenant à la famille des alcools gras polyéthoxylés $C_{12}E_j$. Ce sont les surfactifs non ioniques les plus utilisés dans l'industrie et les mieux étudiés sur le plan

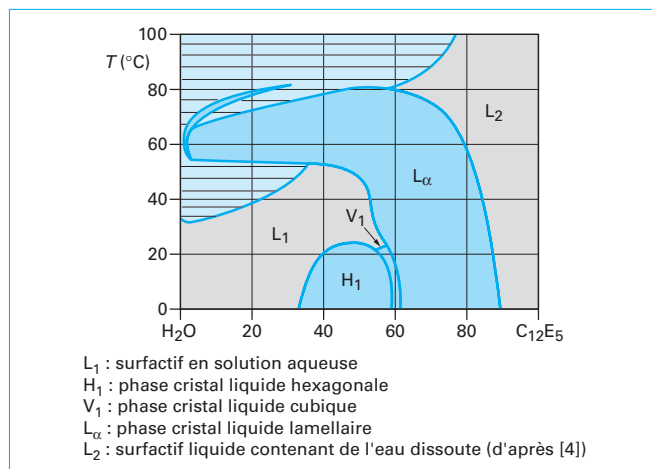


Figure 3 – Diagramme de phases du système binaire $C_{12}E_5$ /eau (d'après [4])

physico-chimique. Les grades industriels sont des mélanges d'alcools polyéthoxylés homologues comportant toujours un nombre variable de motifs E_j et, souvent, une longueur de chaîne C_j elle aussi variable, mais dans un intervalle plus restreint. Leurs comportements physico-chimiques sont parfois plus complexes mais qualitativement similaires à ceux des C_jE_j parfaitement définis.

Le surfactif $C_{12}E_5$ est un composé typique de cette famille qui présente un rapport hydrophile/lipophile bien équilibré. Son diagramme de phase binaire (figure 3) montre que, à faible concentration, il est soluble dans l'eau sous forme micellaire à température ambiante (phase isotrope notée L_1) [4].

Lorsque l'on augmente la température de la solution aqueuse de $C_{12}E_5$, la chaîne polyéthoxylée devient de moins en moins hydrophile, les micelles grossissent et, à partir d'une certaine température, le système se sépare en deux phases, l'une concentrée en $C_{12}E_5$ et l'autre très diluée. La température minimale à laquelle se produit la démixtion s'appelle le **point de trouble** et constitue une caractéristique essentielle de ce type de surfactifs. Dans le cas de $C_{12}E_5$, elle est égale à 31,9 °C [4].

Une autre propriété importante des surfactifs est leur aptitude à s'autoassocier en phases cristallines liquides. La figure 3 montre que, lorsqu'on augmente progressivement la concentration en $C_{12}E_5$ en maintenant la température constante, on traverse successivement plusieurs zones de cristaux liquides : une phase hexagonale (notée H_1), une phase cubique (notée V_1) et, enfin, une phase lamellaire (notée L_α).

2.2.1 Coupe transversale en Δ (diagramme ternaire S/H/E) obtenue à température constante

En effectuant des coupes à température constante du prisme $C_{12}E_5$ /tétradécane/eau/température, on obtient une série de diagrammes ternaires présentés figure 4.

Pour expliquer l'influence de la température sur un tel système, on peut examiner comment évolue le comportement de phase de la formulation **A** constituée d'un mélange à part égale d'eau et de tétradécane et de 5 % de $C_{12}E_5$.

■ **À basse température** (40 °C), le système **A** se sépare en deux phases dont la composition correspond aux deux extrémités **B** et **C** de la ligne de conjugaison passant par **A**. La phase **C** est principalement formée de tétradécane en équilibre avec la phase **B** (microémulsion H/E notée $\mu em_{H/E}$) où se trouve concentrée la plus grande partie de l'amphiphile ($C_{12}E_5$) et de l'eau (système de type Winsor I).

■ **À température plus élevée** (45, 48 et 51 °C), le diagramme de phase fait apparaître une zone triphasique représentée en bleu dans la figure 4. La formulation **A** se sépare donc en trois phases dont la composition correspond aux trois sommets **B**, **C**, **D** du triangle bleu. À 48 °C, la formulation est dite « optimale » car $C_{12}E_5$ présente une affinité égale pour la phase aqueuse et la phase huileuse. Dans ce cas, la phase médiane (microémulsion bicontinue notée μem_{bic}) est constituée d'une phase riche en $C_{12}E_5$ et contenant des quantités égales d'eau et d'huile (système de type Winsor III).

■ **En augmentant plus encore la température** (60 °C), l'amphiphile devient franchement lipophile et le diagramme de phase de la figure 4 **a** montre que la formulation **A** se sépare en une phase huileuse riche en $C_{12}E_5$ (microémulsion E/H notée $\mu em_{E/H}$) correspondant au point **C** en équilibre avec une phase aqueuse **B** contenant très peu de $C_{12}E_5$ (système Winsor II).

Si l'on augmente progressivement la concentration en surfactif, le volume des phases en excès s'amenuise jusqu'à disparaître complètement (système de type Winsor IV) par dissolution dans les microémulsions H/E, E/H ou bicontinue. Pour des concentrations encore plus élevées en $C_{12}E_5$, le système devient plus visqueux par formation de cristaux liquides (zone grisée).

2.2.2 Coupe verticale en γ (fish cut) obtenue à rapport E/H constant

La coupe verticale définie par E/H = 50/50 (figure 2 **b**) est souvent appelée coupe en γ ou « fish cut » en raison de la forme de la frontière séparant les systèmes Winsor I, II, III et IV. La figure 5 montre un exemple d'une telle coupe obtenue avec le même système que précédemment.

Le plan γ délimite deux zones biphasiques (Winsor I et II), une zone triphasique (Winsor III) et une zone monophasique (Winsor IV). Le point de rencontre de ces 4 zones est appelé « point critique », c'est le point le plus caractéristique du système S/H/E auquel sont associées une température critique ($T_{crit} = 48$ °C) et une fraction critique de surfactif ($S_{crit} = 12,7$ %). Cette dernière indique la proportion minimale de surfactif nécessaire pour solubiliser des quantités égales d'huile et d'eau en formant une microémulsion bicontinue.

2.2.3 Coupe horizontale en χ obtenue en maintenant le pourcentage de surfactif (S) constant

Une autre façon particulièrement parlante d'effectuer une coupe du prisme S/H/E/T consiste à maintenir la concentration en surfactif constante. On obtient ainsi un diagramme bidimensionnel où l'évolution des phases est représentée en fonction de la température et du rapport H/E. On l'appelle la coupe en χ en raison de la forme des frontières séparant les différents systèmes de Winsor. La figure 6 (page 6) montre deux exemples de coupes en χ obtenues avec des concentrations en $C_{12}E_j$ ($j = 4$ ou 5) respectivement égales à 2 % (figure 6 **a**) et 16,5 % (figure 6 **b**), c'est-à-dire respectivement inférieure ou légèrement supérieure à S_{crit} .

2.3 Diagrammes représentatifs des ternaires S/H/E émulsionnés

Depuis près d'un siècle de recherche en physico-chimie colloïdale, de nombreux chercheurs se sont efforcés de prédire la morphologie d'une émulsion préparée avec une composition donnée et les conditions pour lesquelles une inversion de phase E/H \leftrightarrow H/E se produit. La complexité des phénomènes mis en jeu est telle qu'il n'y a pas encore de modèle théorique capable de résoudre ce problème.

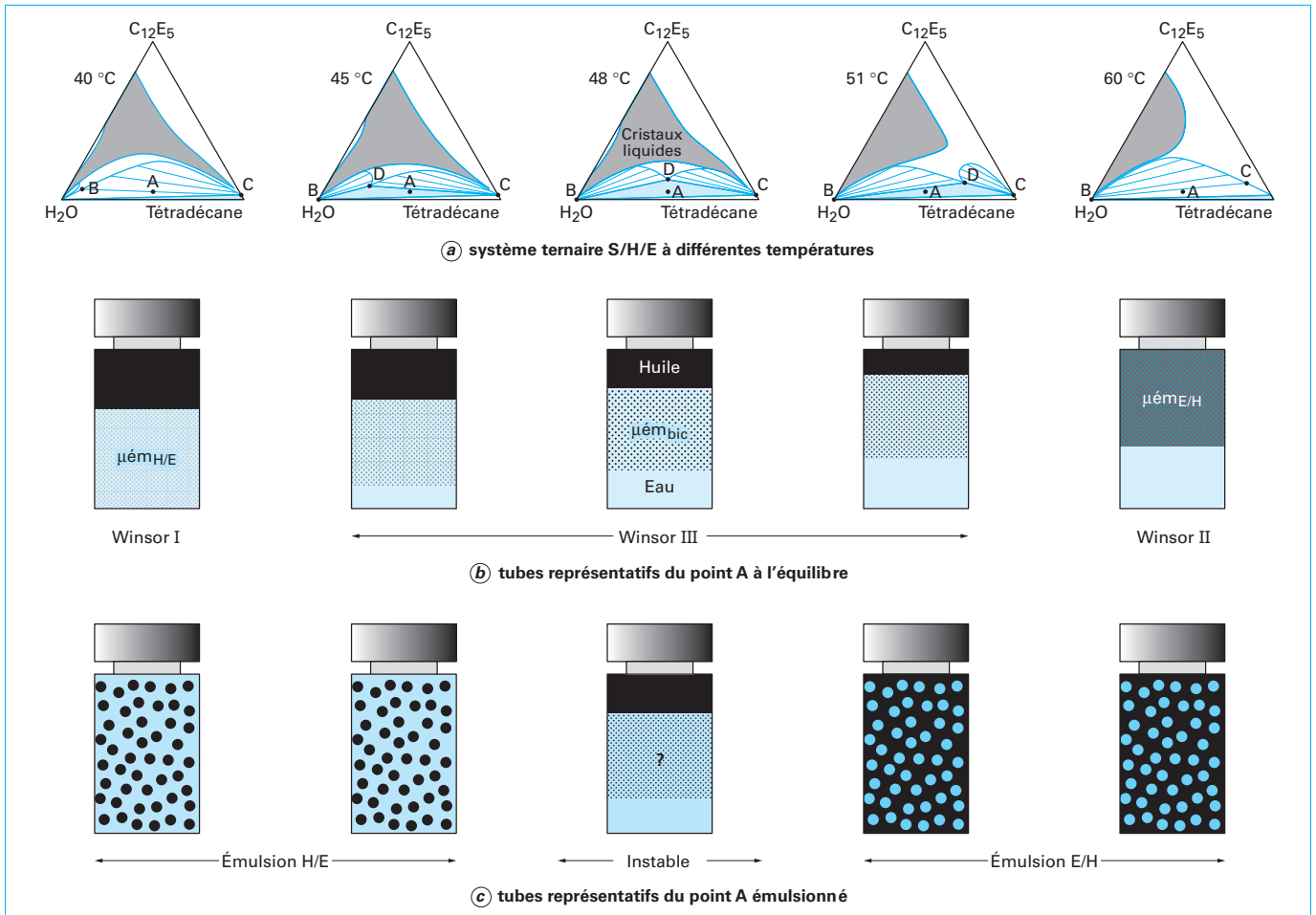


Figure 4 - Évolution du diagramme ternaire $C_{12}E_5$ /tétradécane/eau et de l'aspect des formulations représentatives du point A en fonction de la température (d'après [5])

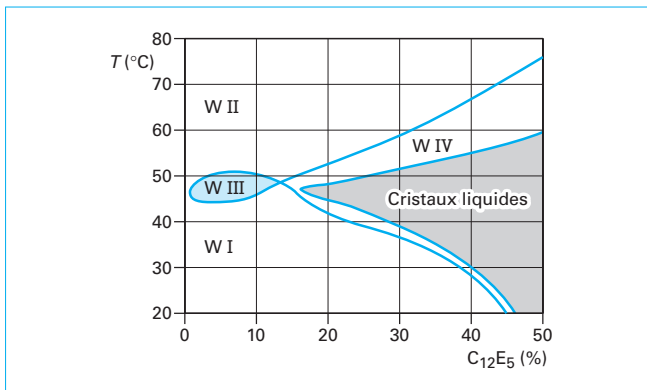


Figure 5 - Coupe en γ du prisme S/H/E/T obtenue en maintenant le rapport eau/huile constant (50/50) pour le système $C_{12}E_5$ /tétradécane/eau (d'après [7])

Ainsi, il est fréquent de voir paraître dans la littérature scientifique des résultats et des théories en complet désaccord sans qu'aucune explication ne soit fournie pour résoudre ces contradictions

apparentes. Tous les formulateurs d'émulsions ont vécu la désagréable expérience du manque de reproductibilité des propriétés physiques (type, stabilité, viscosité) d'une émulsion préparée à partir de matières premières identiques en suivant un même protocole expérimental rigoureusement défini.

Les nombreux travaux consacrés à cette question ont cependant permis d'identifier les principaux paramètres influant sur la morphologie et les propriétés physiques des émulsions. Le premier à prendre en compte est l'affinité relative du surfactif pour les phases aqueuses et huileuses, ainsi que son aptitude à former des phases cristallines liquides. Le second paramètre est d'ordre stérique ; il résulte du rapport volumique entre les phases aqueuses et huileuses. Le troisième paramètre correspond au protocole d'émulsification mis en œuvre. Il inclut donc toutes les variables du procédé (agitation, ordre d'incorporation des ingrédients) qui sont les plus difficiles à prendre en compte.

Nous considérerons, à nouveau, des systèmes simples C_iE_j/n -alcane/eau/température qui sont quelque peu éloignés des émulsions industrielles mais qui permettent d'illustrer les concepts fondamentaux. Tous les diagrammes représentés dans le paragraphe 2.2 décrivent des systèmes à l'équilibre. Il s'agit maintenant de connaître la morphologie des émulsions obtenues par agitation de tels mélanges prééquilibrés.

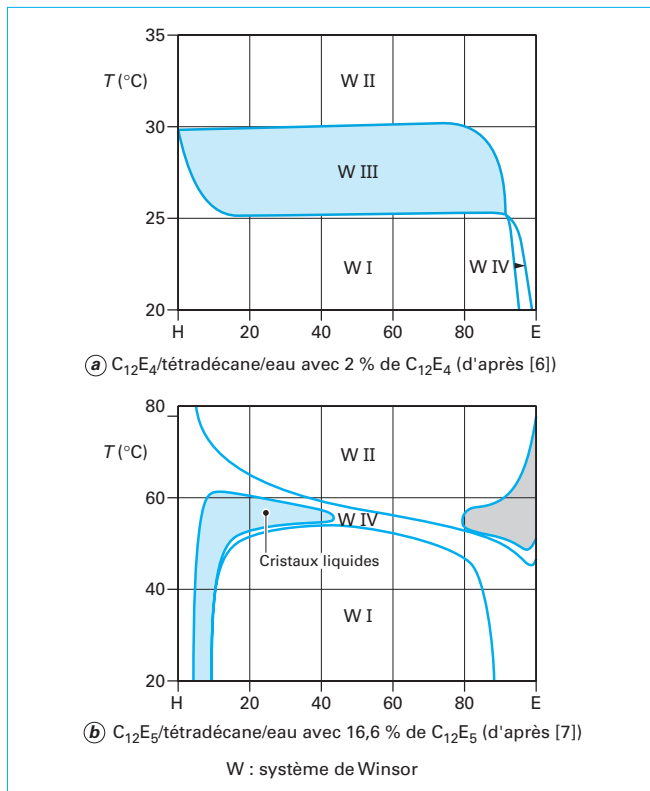


Figure 6 – Coupe en χ du prisme S/H/E/T obtenue en maintenant S constant (d'après [6] [7])

2.3.1 Inversion de phase dans le diagramme en γ (fish cut)

Dans un premier temps, nous nous affranchirons de l'effet du rapport E/H en étudiant un mélange eau/heptane : 50/50 additionné de $C_{12}E_5$ (fish cut) et d'une faible quantité de sel pour assurer la conductivité de la phase aqueuse.

Si l'on chauffe progressivement ce système sous agitation en suivant l'évolution de la conductivité électrique, on observe deux types de comportement (figure 7) [8]. Lorsque la concentration en surfactif est faible (ligne et flèche en tireté noir des figures 7 et 8), il ne se produit pas d'inversion de phase. En revanche, pour des concentrations plus élevées (ligne et flèche continues cyan), on observe une chute brutale de conductivité à 30 °C qui traduit la transformation d'une émulsion H/E ayant une phase continue aqueuse (émulsion directe) en une émulsion E/H ayant une phase continue huileuse (émulsion inverse).

Cette température d'inversion de phase (PIT de Shinoda) dépend à la fois de la structure chimique du surfactif et de la nature de l'huile. En comparant les zones d'existence des émulsions E/H et H/E au diagramme de phase en γ (figure 8), on constate que les formulations situées dans la zone W I donnent des émulsions H/E, celles situées dans la zone W II conduisent à des émulsions E/H, celles localisées dans la zone W III forment des émulsions peu stables H/E ou E/H suivant que la température est approximativement inférieure ou supérieure à la PIT (figure 4).

Lorsque la température est exactement égale à la PIT ($\approx T_{crit}$), la séparation de phase est extrêmement rapide (quelques minutes) dès que l'on cesse l'agitation (figure 4). Le système monophasique W IV ne subit évidemment aucune modification visible sous agita-

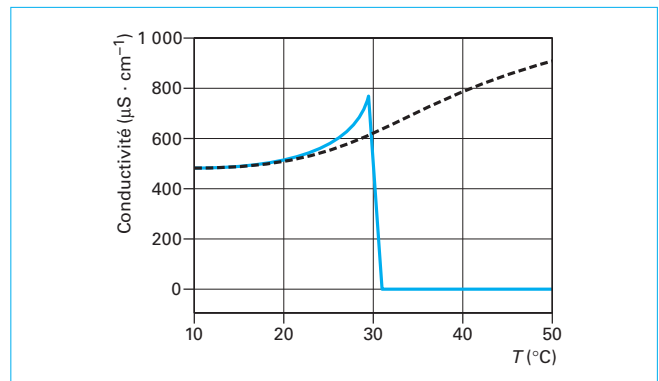


Figure 7 – Évolution, en fonction de la température, de la conductivité du système $C_{12}E_5$ /heptane/ $NaCl_{aq} 10^{-2} M$ pour des concentrations en surfactif égales à 0,4 % (tireté noir) ou à 1 % (trait continu cyan) (d'après [8])

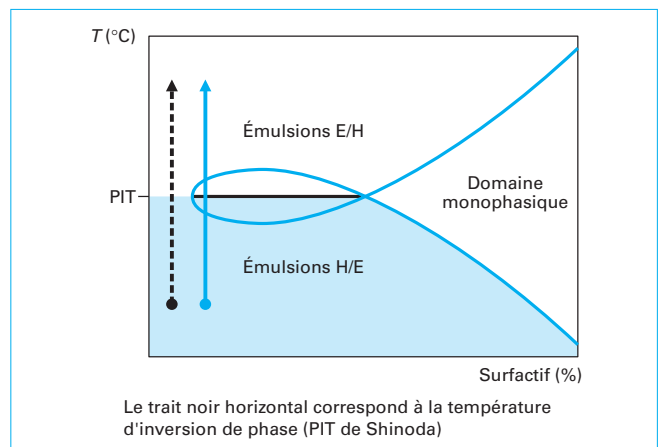


Figure 8 – Évolution, en fonction de la température, du type d'émulsion obtenu par agitation d'un système C_nE_n /alcane/eau

tion. Il existe donc une corrélation directe entre la position du système S/H/E dans le diagramme de phase du système à l'équilibre et la morphologie de l'émulsion obtenue sous agitation.

On retrouve ainsi la règle empirique énoncée par Bancroft en 1913 selon laquelle la phase dans laquelle le surfactif est le plus soluble tend à être la phase continue de l'émulsion [9]. L'interprétation, à l'échelle moléculaire, de la forte corrélation entre micro- et macro-émulsions fait encore l'objet de controverses. La théorie la plus aboutie a été émise en 1996 par Kabalnov [10]. Il explique la formation privilégiée d'une émulsion H/E ou E/H par le signe et la valeur absolue de la courbure spontanée du film interfacial séparant la phase aqueuse et la phase huileuse. En effet, chaque surfactif peut être assimilé à un cône possédant une extrémité hydrophile de surface a (en bleu) et un corps hydrophobe de longueur ℓ et de volume v (figure 9). À partir de ces valeurs, on peut calculer le « paramètre d'empilement » appelé aussi *packing parameter* ($v/a\ell$) qui résume, sous forme géométrique, la structure moléculaire du surfactif [11]. Lorsque les surfactifs s'agrègent en solution aqueuse, les cônes associés se juxtaposent en adoptant une courbure spontanée qui favorise la formation de tel ou tel type de micelle (sphérique, cylindrique, cubique, lamellaire, inverse). Ainsi le dodécylsulfate de sodium (SDS), très hydrophile, donne des micelles directes sphériques tandis que l'AOT (di(éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium), plutôt lipophile, donne des micelles inverses (figure 9).

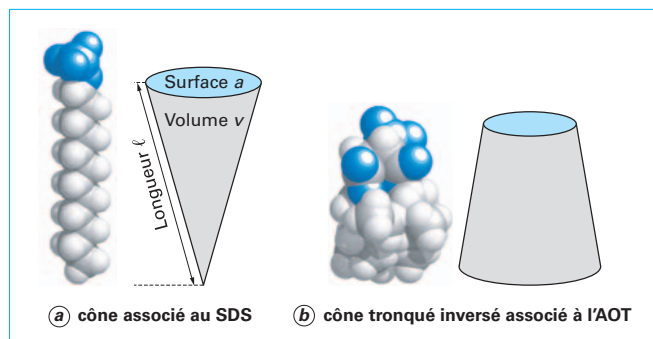


Figure 9 – Structures moléculaires et cônes associés de deux surfactifs typiques, le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le di(éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT)

Moyennant une légère adaptation, le même concept permet d'expliquer pourquoi un surfactif fournit une microémulsion E/H, H/E ou bicontinue en présence d'eau et d'une huile donnée. En revanche, cette explication n'est pas directement applicable aux émulsions car les gouttelettes sont de plusieurs ordres de grandeur plus grosses que les « micelles gonflées » des microémulsions. Le rayon de courbure du film interfacial est donc pratiquement nul à l'échelle moléculaire. En conséquence, l'énergie de « frustration » de la monocouche de surfactif localisée à l'interface E/H est pratiquement la même, que l'émulsion soit H/E ou E/H. La courbure spontanée du film interfacial intervient bien sur la stabilité des émulsions, mais de façon plus subtile, en contrôlant la vitesse de coalescence. Selon Kabalnov, la coalescence débute par la création d'un chenal de passage mettant en communication les deux gouttelettes. Celui-ci est fortement courbé et tapissé d'une monocouche de surfactif dont l'énergie de contrainte dépend de la valeur du paramètre d'empilement. La figure 10 représente deux gouttelettes d'émulsion en cours de coalescence. Le schéma de la figure 10 a correspond à une émulsion H/E et celui de la figure 10 b à une émulsion E/H. Dans les 2 cas, les gouttelettes sont stabilisées par un même surfactif du type AOT possédant des chaînes alkyles volumineuses et une petite tête polaire (figure 9). Pour l'émulsion H/E, la courbure spontanée de la monocouche de surfactif est parfaitement adaptée à la courbure du chenal, tandis que pour l'émulsion E/H, la courbure imposée par la forme du chenal est opposée à la courbure spontanée du surfactif. La formation du chenal requiert donc une énergie d'activation beaucoup plus faible dans le premier cas que dans le deuxième. En conséquence, l'émulsion E/H est beaucoup plus stable que l'émulsion H/E. On montre de la même façon qu'un surfactif hydrophile stabilise sélectivement les émulsions H/E. Lorsque le surfactif est équilibré (rayon de courbure spontané infini), aucun type d'émulsion n'est favorisé et le système démixte très rapidement.

2.3.2 Inversion de phase dans le diagramme en χ

Dans un deuxième temps, nous allons examiner l'effet du rapport E/H. L'idée selon laquelle la morphologie d'une émulsion dépend de la fraction volumique de sa phase dispersée a été émise pour la première fois par Ostwald en 1910 [12] [13]. Sous sa forme la plus rudimentaire, le modèle stérique assimile l'émulsion à une dispersion monodisperse de sphères dures arrangées selon un réseau régulier et baignées dans une phase liquide continue. Dans ces conditions, l'inversion de phase devrait intervenir quand la fraction volumique de la phase interne excède la proportion maximale d'espace susceptible d'être rempli par les sphères arrangées selon le réseau donné. Cette fraction dépend de la structure choisie pour le réseau, mais ne devrait en aucun cas dépasser la valeur de 0,74 correspondant à l'empilement le plus compact possible. En conséquence, si l'une des phases est présente à plus de 74 %, elle devrait constituer la phase externe de l'émulsion. Cette limite est évidemment très théorique

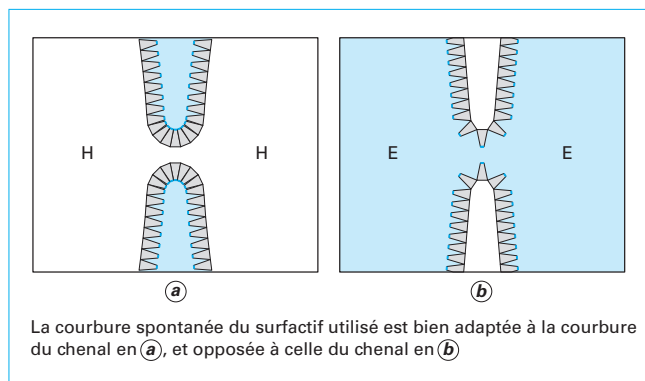


Figure 10 – Deux gouttelettes d'émulsions H/E (a) et E/H (b) en cours de coalescence

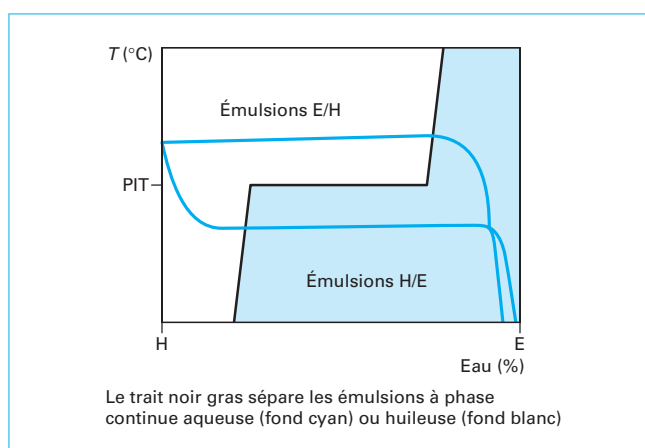


Figure 11 – Évolution, en fonction de la température et du rapport E/H, du type d'émulsion obtenue par agitation des systèmes $C_{12}E_8/H/E$

puisque les gouttelettes d'une émulsion ne sont ni rigides, ni monodispersées. La valeur maximale peut donc s'éloigner notablement dans un sens ou dans un autre de cette valeur théorique. Toutefois, il est certain que, au-delà d'une certaine proportion de phase interne, il est très difficile, voire impossible, de préparer directement une émulsion à haut taux de phase interne telle qu'une mayonnaise. Il faut, dans ce cas, avoir recours à divers artifices décrits au paragraphe 3.4.

Pour visualiser l'influence de la formulation (température) et du rapport E/H (% eau) sur le type d'émulsion et montrer la corrélation qui existe avec les mêmes systèmes équilibrés, il est préférable de se placer dans la coupe en χ du prisme S/H/E/T. Dans ce type de diagramme, le pourcentage de surfactif (S) est maintenu constant.

La figure 11 présente schématiquement les zones de Winsor I, II, III séparées par des traits fins (figure 6) et les domaines où l'on obtient des émulsions à phase continue aqueuse (fond cyan) ou huileuse (fond blanc) séparées par un trait épais. Le schéma correspond à un système contenant une faible concentration ($< S_{crit}$) en surfactif.

Ce paragraphe 2 a permis d'introduire les concepts fondamentaux en décrivant le comportement de systèmes simples C_nE_j/n -alcane/eau/température. Le paragraphe 3 généralise ces notions aux systèmes surfactifs/huiles/phase aqueuse/HLD plus complexes mais beaucoup plus représentatifs de la réalité industrielle.

3. Cartes formulation-composition

Comme on le verra ultérieurement, les émulsions sont des systèmes à mémoire, dont les propriétés dépendent souvent de la façon dont elles ont été préparées. Ainsi, deux émulsions ayant exactement la même formulation et la même composition peuvent présenter des propriétés très différentes (type, viscosité, stabilité).

Pour nous affranchir de cette complication, nous commencerons par considérer des émulsions obtenues par agitation de systèmes S/H/E **prééquilibrés**. Dans ce cas, il n'y a pas de transfert d'espèces chimiques entre phases et le système émulsionné ne diffère du même système à l'équilibre que par une augmentation de l'aire interfaciale E/H. En pratique, on laisse le système S/H/E au repos à température constante durant un ou deux jours, pour que la mise à l'équilibre s'effectue par simple diffusion des espèces. On peut alors observer le comportement de phase du système à l'équilibre. Pour accélérer le processus, il est préférable de placer le surfactif et l'éventuel cosurfactif dans la phase où ils se trouveront à l'équilibre.

Sachant que l'effet des « variables de formulation », telles que la température ou le rapport hydrophile/lipophile du surfactif, peut être exprimé par une seule variable de formulation généralisée appelée *Hydrophilic Lipophilic Deviation* ou HLD [35], le nombre de degrés de liberté du problème s'en trouve considérablement réduit. En outre, dans un système pseudo-ternaire S/H/E, il n'y a que deux variables indépendantes de « composition ». En général, on choisit la concentration en surfactif (S) et le rapport E/H exprimé par la fraction volumique en eau :

$$f_{\text{eau}} = V_E / (V_E + V_H)$$

Finalement, on aboutit à une description du système en fonction de trois variables indépendantes : le HLD, la concentration en surfactif et le rapport E/H (HLD, S et f_{eau}). Ce nombre de variables est encore trop élevé si l'on souhaite visualiser les phénomènes dans une représentation bidimensionnelle.

Il faut donc privilégier l'une des deux variables de composition. On pourrait *a priori* penser que la concentration en surfactif est la plus importante, mais ce n'est pas le cas pour deux raisons. Tout d'abord la concentration en surfactif n'est pas une variable aisément modifiable en situation réelle. En effet, s'il y a trop peu de surfactif, on n'obtient pas l'effet stabilisant désiré et, s'il y en a trop, on augmente les coûts et l'on risque de déstabiliser l'émulsion par le phénomène de déplétion [33]. Dans la pratique, la concentration en surfactif est donc plus ou moins imposée par l'application visée, souvent à des valeurs comprises entre 0,3 et 3 %. La deuxième raison est que la concentration en surfactif, si elle est suffisante, ne change pas grand chose au type et aux propriétés des émulsions, à moins qu'elle n'atteigne une valeur qui rende le système monophasique, auquel cas on n'a plus une macroémulsion mais une microémulsion ou un cristal liquide. En conclusion, il est préférable de choisir le rapport E/H (f_{eau}) comme variable de composition et de l'associer au HLD comme variable de formulation.

3.1 Frontière d'inversion standard séparant les différents types d'émulsions

3.1.1 Effet de la formulation sur le type d'émulsion

En définitive, pour représenter graphiquement l'évolution des propriétés des émulsions, on utilise une carte bidimensionnelle formulation-composition dont l'ordonnée exprime la formulation généralisée (HLD) et l'abscisse la fraction volumique en eau (f_{eau}).

Pour commencer, on s'attachera à décrire l'évolution du type d'émulsion obtenu lorsqu'on modifie la valeur du HLD tout en maintenant f_{eau} constant. Nous avons vu au paragraphe 2.2.2 que, pour les surfactifs de type C_iE_j , la température critique (T_{crit}) d'un système S/H/E à l'équilibre coïncide avec la température d'inversion de phase (PIT de Shinoda). Par définition, le HLD de ces systèmes est égal à 0 à cette température [35]. Dans la réalité industrielle, les systèmes S/H/E sont plus complexes car ils contiennent des mélanges de surfactifs, des cosurfactifs, des électrolytes et des huiles complexes. L'expression du HLD pour ces systèmes pseudo-ternaires est plus complexe que pour les véritables ternaires [35] mais la corrélation entre le comportement de phase à l'équilibre et la morphologie de l'émulsion obtenue après agitation subsiste toujours. En d'autres termes, lorsque la valeur du HLD est positive, nulle ou négative, les émulsions correspondantes sont respectivement E/H, instables ou H/E. Pour ces systèmes complexes, la température n'est plus la seule variable susceptible d'induire une inversion de phase, et le formulateur d'émulsion peut jouer sur n'importe quelle autre variable de formulation entrant dans l'expression du HLD [EON (nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des surfactifs non ioniques éthoxylés), longueur de la chaîne alkyle du surfactif, salinité, ACN (nombre d'atomes de carbone de la molécule de *n*-alcane), nature et pourcentage du cosurfactif] pour obtenir une émulsion inverse, instable ou directe.

3.1.2 Effet combiné de la formulation et du rapport E/H sur le type d'émulsion

Si le système contient un large excès d'eau ou d'huile, typiquement plus de 70 %, la règle de Bancroft n'est plus applicable. Dans ce cas, une simple agitation du système S/H/E se révèle incapable de disperser la phase majoritaire dans l'autre, même si la valeur du HLD est favorable. Cette situation se rencontre, par exemple, lorsque l'on essaie de préparer une mayonnaise avec un jaune d'œuf (phase eau et surfactif) et un demi-litre d'huile. Si la règle de Bancroft était strictement suivie, on devrait produire par agitation une émulsion H/E puisque le surfactif, hydrophile, se trouve dans la phase aqueuse. On sait qu'il n'en est pas ainsi et qu'une agitation sans précaution particulière produira la dispersion du jaune d'œuf dans l'huile, c'est-à-dire une émulsion E/H, au lieu d'une mayonnaise qui est une émulsion H/E à haut contenu en phase interne.

Lorsque les volumes de phase sont très inégaux, c'est plutôt la règle dite d'Ostwald qui s'applique. Celle-ci énonce que si l'une des phases est présente à plus de 74 %, elle constituera la phase externe (ou dispersante) de l'émulsion car on ne peut pas occuper plus de 74 % du volume avec des sphères rigides et identiques (cf. § 2.3.2).

La carte bidimensionnelle « formulation généralisée HLD- f_{eau} », établie à concentration de surfactif constante et à processus d'agitation donné, se divise en six régions dénommées A, B, C suivant la valeur de f_{eau} et affectée d'un signe + ou - indiquant si le HLD est positif ou négatif. La ligne épaisse, en forme de marche d'escalier, qui traverse la figure 12, est appelée **ligne d'inversion standard**. Elle sépare les régions où la phase externe est l'eau (fond cyan) ou l'huile (fond blanc). La zone A correspond au cas où les quantités d'eau et d'huile sont relativement semblables et où seule la formulation détermine le type d'émulsion obtenu par agitation d'un système prééquilibré. Dans la zone B, il y a beaucoup plus d'huile que d'eau et la phase externe est l'huile, quelle que soit la formulation. Dans la zone C, c'est le contraire, il y a beaucoup plus d'eau que d'huile et c'est l'eau qui est la phase continue de l'émulsion, quelle que soit la valeur du HLD.

Les zones A⁺ et A⁻ situées au centre de la carte correspondent à des émulsions « normales » dont le type est conforme à la règle de Bancroft. En d'autres termes, la ligne d'inversion est à peu près « horizontale » dans cette zone et correspond à la « formulation optimale » pour laquelle HLD = 0 [35].

En ce qui concerne les zones B et C, elles produisent des émulsions conformes à la règle d'Ostwald, quelle que soit la valeur du HLD. Dans les zones B⁺ et C⁻ où les règles de Bancroft et d'Ostwald

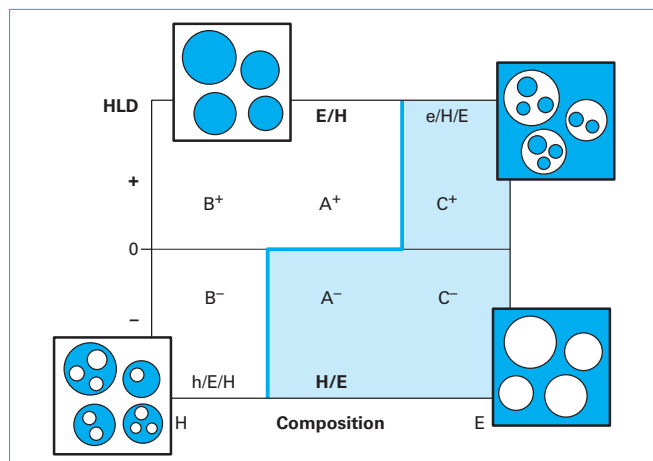


Figure 12 – Morphologie des émulsions selon leur localisation dans la carte formulation-composition

prédisent le même type d'émulsion, respectivement E/H et H/E, on a affaire à des émulsions **normales**. Par contre, dans les zones B⁻ et C⁺ où les deux règles sont en conflit, on obtient des émulsions qualifiées d'**anormales** car leur phase externe n'est pas celle prévue par la formulation. Ces émulsions anormales sont d'ailleurs souvent des émulsions multiples de type h/E/H dans B⁻ et e/H/E dans C⁺, la lettre en minuscule indiquant la nature des gouttelettes emprisonnées dans les gouttes, qui sont elles-mêmes dispersées dans la phase continue (figure 12).

Il est intéressant de remarquer que les émulsions multiples satisfont, de façon séparée, les deux règles en conflit. L'émulsion la plus externe (gouttes dans phase continue) satisfait la règle d'Ostwald, alors que l'émulsion interne (gouttelettes dans les gouttes) satisfait la règle de Bancroft. On verra plus loin que la proportion relative des deux morphologies dépend énormément de la méthode utilisée pour préparer l'émulsion. La figure 13 présente une carte typique formulation-composition, avec une ligne d'inversion standard en forme de marche d'escalier.

3.2 Cartes des propriétés (stabilité, viscosité, granulométrie)

Le principal intérêt des cartes formulation-composition réside dans le fait que les différentes régions sont associées à des propriétés physiques spécifiques des émulsions. Lorsque l'on se déplace verticalement dans la région A, les propriétés des émulsions dépendent essentiellement de la formulation. La figure 14 exprime, par des courbes de niveau, l'évolution de la stabilité et de la viscosité de l'émulsion. Dans la zone A⁻ (HLD < 0), on obtient des émulsions de type H/E relativement stables et assez visqueuses jusqu'à l'approche de la zone de comportement triphasique. Il en va de même dans la zone A⁺ (HLD > 0) où les émulsions E/H sont également stables et assez visqueuses.

Au voisinage de HLD = 0, la stabilité diminue considérablement alors que la viscosité passe par un minimum plus ou moins marqué suivant les cas. La très faible stabilité semble être associée au fait que le surfactif possède un moindre potentiel chimique dans la microémulsion qu'à l'interface eau/huile éventuellement formée lors de l'émulsification. Tout se passe comme si les surfactifs formant le film interfacial de la microémulsion n'étaient pas disponibles pour stabiliser l'émulsion formée. L'émulsion se sépare donc aussi vite qu'en absence de surfactif, c'est-à-dire en quelques dizaines de secondes ou quelques minutes [14].

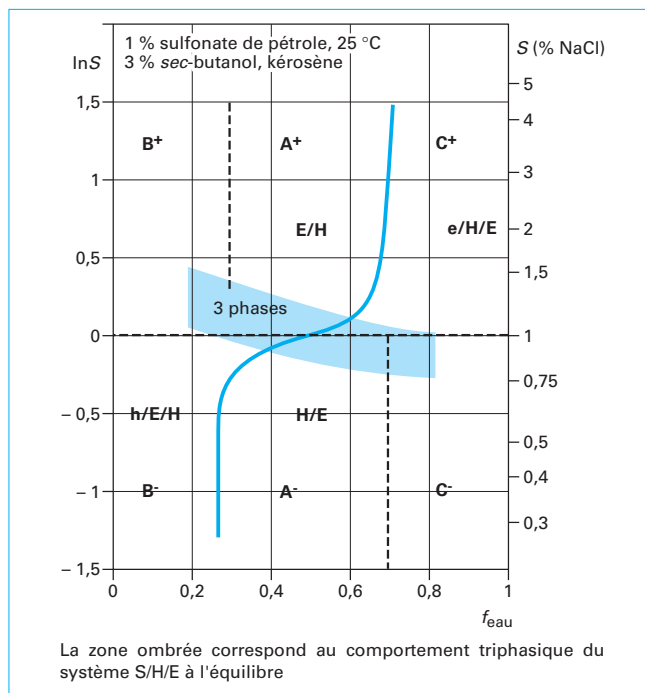


Figure 13 – Carte bidimensionnelle formulation (salinité) – composition (fraction d'eau)

Remarque : sur la figure 14 l'échelle de formulation (ordonnée) est exprimée d'un côté en unités de HLD et, de l'autre, en fonction de la variable de balayage utilisée (salinité ou pH). Pour la figure 14 a la formulation optimale est exactement située à 1 % NaCl pour $f_{eau} = 0,5$ et, de ce fait, l'échelle HLD est identique à une échelle lnS. En ce qui concerne la figure 14 b, la variation de pH produit un changement de l'équilibre acide laurique (lipophile) – laurate de sodium (hydrophile) et, donc, une variation du HLD très brutale au voisinage de HLD = 0, approximativement 1 unité de HLD par 0,1 unité de pH. On notera que le pH croît vers le bas pour respecter l'augmentation du HLD vers le haut [15].

Le minimum de viscosité résulte de la très faible tension interfaciale entre les phases (E, H, microémulsion) des systèmes proches de la formulation optimale (HLD = 0). En effet, les gouttelettes peuvent alors subir une forte élongation dans un champ de cisaillement (agitation) sans opposer de résistance mécanique importante.

En ce qui concerne l'efficacité de l'émulsification, elle varie notablement d'un point à l'autre de la carte car elle dépend de divers facteurs. Si l'on mesure la taille des gouttes obtenue après application d'un processus d'émulsification mécanique standard, on constate qu'il y a quatre régions où l'on obtient de très fines gouttes (figure 15). Deux régions sont horizontales et situées à une certaine « distance » de la formulation optimale (typiquement 1 unité de HLD positive ou négative) dans les régions A⁻ et A⁺. Elles correspondent au meilleur compromis entre une tension interfaciale basse et une vitesse de coalescence modérée. Les émulsions fines produites dans cette région coalescent toutefois assez rapidement. Elles doivent donc être stabilisées peu après leur formation par un changement rapide de HLD, induit par une modification d'une variable de formulation telle que la température. Les autres régions où l'on peut produire des émulsions particulièrement fines sont situées dans les régions normales à proximité des branches verticales de la ligne d'inversion. Les émulsions localisées dans ces zones contiennent une proportion élevée de phase interne, qui est en général associée

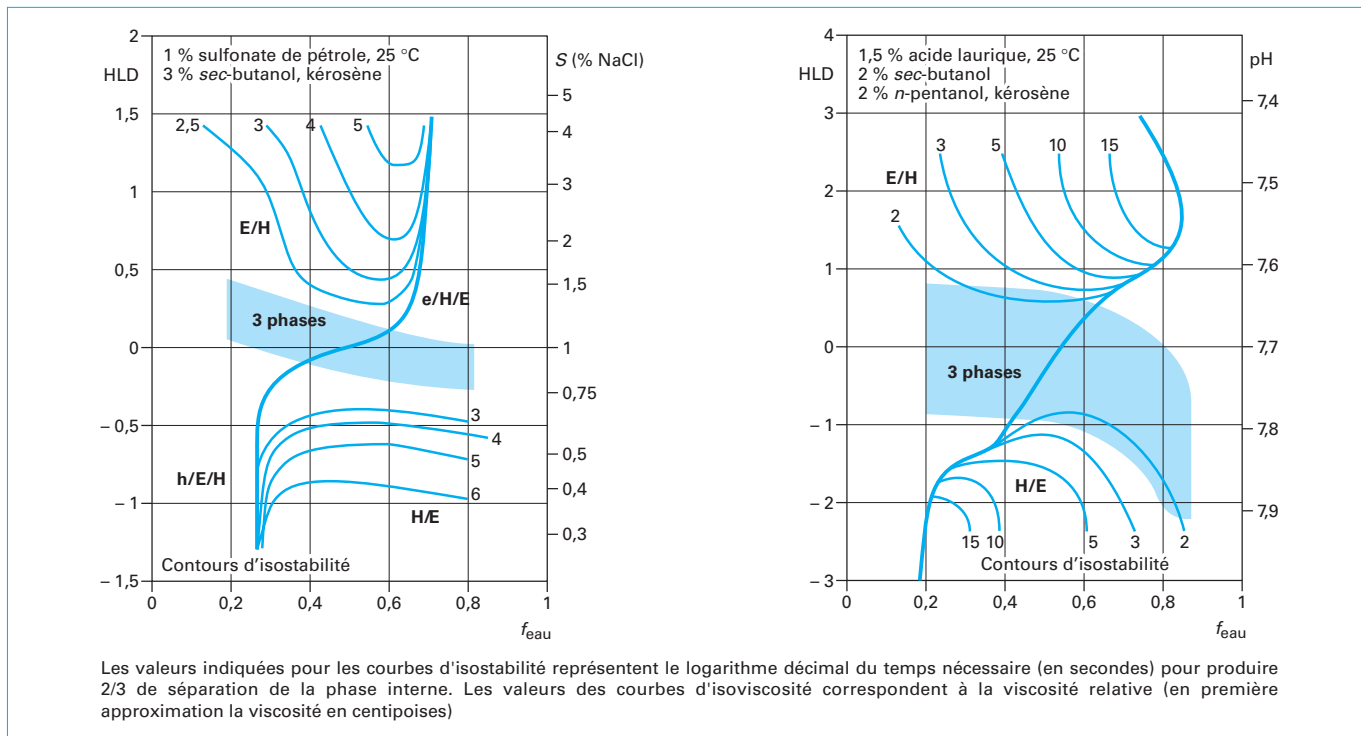


Figure 14 – Cartes bidimensionnelles de stabilité et de viscosité des émulsions

à une forte viscosité et à un comportement rhéologique pseudoplastique et même viscoélastique. Il faut noter que, dans ces milieux très visqueux, l'agitation doit être lente pour être efficace, afin d'éviter de provoquer des phénomènes de cavitation.

L'effet du rapport E/H se fait sentir dans les régions A et l'on obtient souvent des gouttes de taille maximale, c'est-à-dire un minimum d'efficacité d'agitation, aux alentours de 30 à 60 % de phase interne à une valeur qui dépend, entre autres facteurs, de la viscosité relative des fluides [16].

La figure 15 résume ces tendances et met en évidence les zones de meilleure efficacité d'agitation (gris) et celles susceptibles de présenter une faible efficacité (cyan). Cette carte n'indique que des tendances qui peuvent varier quelque peu suivant le procédé d'agitation utilisé.

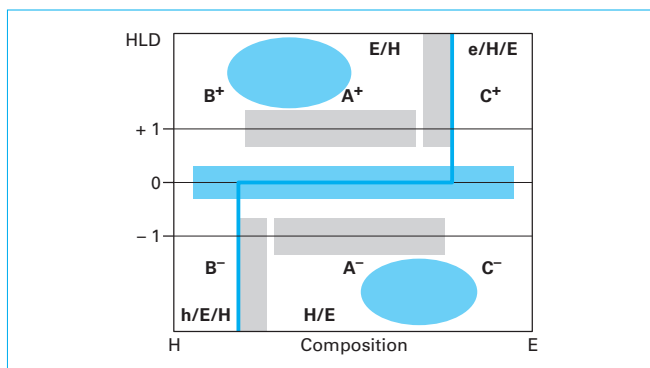


Figure 15 – Régions où on peut former de fines gouttes (gris) et régions où l'efficacité d'agitation est particulièrement mauvaise (cyan)

3.3 Facteurs influant sur la position des branches de la frontière d'inversion standard

La ligne d'inversion est extrêmement importante puisque c'est elle qui délimite les régions où l'émulsion obtenue possède une propriété ou une autre. Tout facteur susceptible de déplacer l'une des trois branches de la ligne d'inversion peut donc changer les conditions dans lesquelles on obtiendra une émulsion d'un type donné et présentant la stabilité, la viscosité et la taille de gouttes désirées.

Les études réalisées sur le sujet montrent qu'aucun facteur n'est susceptible de changer la position de la branche horizontale de la ligne d'inversion standard qui se situe toujours à HLD = 0. Cela ne signifie pas que l'on ne puisse changer la valeur de la salinité ou de la température à laquelle se produit cette inversion, puisque l'on sait que HLD est une somme algébrique de divers facteurs que l'on peut faire varier à volonté [35].

Surfactif ionique : $HLD = \sigma + \ln S - kACN + t\Delta T + aA$

Surfactif non ionique : $HLD = \alpha - EON + bS - kACN + t\Delta T + aA$

- avec EON nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des surfactifs non ioniques polyéthoxylés,
- S 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 (ou son équivalent EACN),
- 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.

En revanche, la position des branches verticales de la figure 12 dépend de plusieurs facteurs. Une augmentation de la concentration en surfactif tend à augmenter la largeur de la zone A et donc à repousser les branches verticales vers l'extérieur. Il en résulte un accroissement de la zone d'émulsions « normales » où le type d'émulsion dépend uniquement de la formulation. Au contraire, une augmentation de l'énergie d'agitation tend à rétrécir l'extension de la zone A. Cette tendance n'est pas absolument systématique et semble parfois s'inverser à très forte agitation [17].

L'effet de la viscosité des phases est moins ambigu. De façon générale, l'augmentation de viscosité de l'une des phases tend à réduire l'étendue de la zone où cette phase est la phase continue de l'émulsion normale. En d'autres termes, si on augmente la viscosité de l'huile, la branche verticale entre A^+ et C^+ tend à se déplacer vers la gauche et, de ce fait, la zone A^+ où l'on peut former une émulsion E/H avec une huile peu visqueuse est plus étendue que celle où l'on peut la former avec une huile visqueuse.

De même, une augmentation de la viscosité de l'eau (par ajout de polymères hydrophiles, par exemple) déplace vers la droite la branche verticale entre B^- et A^- . L'étendue de la zone A^- , où l'eau est la phase externe d'une émulsion H/E normale, s'en trouve donc réduite. Cette tendance n'a rien d'étonnant car, si l'on applique un effort au niveau d'une interface entre deux phases de viscosités différentes, c'est dans la phase la plus visqueuse que se transmet le mieux la quantité de mouvement, ce qui produit sa dispersion dans la moins visqueuse.

Il faut toutefois prendre certaines précautions quand on change la viscosité d'une des phases, car cette opération s'accompagne souvent d'un changement de formulation.

Exemple : si l'on mélange des huiles hydrocarbonées plus ou moins visqueuses, on affecte aussi le EACN, puisque la viscosité est souvent fonction de la masse molaire ou du degré de ramification.

Ce problème se pose, avec moins d'acuité, avec des huiles triglycérides, car leur viscosité est surtout fonction du nombre de doubles liaisons qui affecte peu le EACN.

Si l'on ajoute des polymères hydrophiles dans la phase aqueuse pour ajuster sa viscosité, il faut prendre garde au fait que les polyelectrolytes, tels que la carboxyméthylcellulose, contribuent à la salinité.

En outre les polymères interagissent souvent avec les surfactifs en altérant leur hydrophilie.

3.4 Processus d'inversion dynamique et phénomènes d'hystérèse

3.4.1 Les deux types d'inversion dynamique dans une carte formulation-composition

Par définition, la ligne d'inversion « standard » sépare les régions où l'on obtient des émulsions à phases externes aqueuse ou huileuse, par agitation d'un système S/H/E prééquilibré, dont ni la formulation (y compris la température) ni la composition (f_{eau}) ne varient durant l'émulsification. Or, en pratique, on fait souvent varier la formulation ou la composition durant l'émulsification.

Exemple : la mayonnaise est préparée en ajoutant progressivement de l'huile à la phase aqueuse (jaune d'œuf + moutarde). Au cours de cette opération, f_{eau} varie considérablement et le point représentatif de l'émulsion se déplace horizontalement sur la carte de droite à gauche. On peut ainsi préparer une mayonnaise contenant plus de 95 % d'huile, valeur bien supérieure à la limite indiquée par la branche verticale de la ligne d'inversion standard. Dans certaines circonstances, l'ajout excessif d'huile (par exemple, au-delà de 90 %) peut provoquer l'inversion de phase et la mayonnaise se « casse » en devenant une émulsion E/H.

Ce type d'inversion est qualifiée de « **dynamique** », car elle se produit lors d'un changement d'une des variables caractérisant le système S/H/E.

On sait depuis plus d'un demi-siècle que la ligne d'inversion dynamique coïncide rarement avec la ligne d'inversion standard. Cela signifie, d'un point de vue pratique, que la modification de certaines variables durant le procédé d'émulsification permet de déplacer la frontière d'inversion et, donc, d'étendre certaines régions où l'on obtient certaines propriétés souhaitables pour une application donnée. Les procédés d'émulsification dynamiques sont donc intéressants, s'ils sont maîtrisés, ou dangereux, s'ils sont subis. De ce fait, ils ont fait l'objet d'études approfondies en dépit de leur complexité.

Si l'on part d'une carte HLD- f_{eau} à concentration de surfactif constante et si l'on maintient constants tous les facteurs influant sur la ligne d'inversion sauf un, on peut étudier l'effet de la variation dynamique de la formulation (HLD) ou de la composition (f_{eau}) sur l'inversion. Les études systématiques montrent qu'il faut distinguer deux cas [18].

Dans le premier, on modifie l'une des variables de formulation, telle que la température, en maintenant f_{eau} à une valeur constante proche de l'unité. Cela correspond à un déplacement vertical dans la zone A de la carte en traversant la branche horizontale de la ligne d'inversion standard. Ce type d'inversion, appelée « **transitionnelle** », s'apparente à un phénomène réversible de solubilisation-désolubilisation dans lequel la formation d'une microémulsion dans un système mono- ou triphasique au voisinage de HLD = 0 joue un rôle clé.

Dans le second cas, on fait intervenir une variation de f_{eau} en maintenant la formulation constante, c'est-à-dire en traversant l'une des branches verticales de la ligne d'inversion standard. Ce type d'inversion a été qualifié de « **catastrophique** », en raison de ses caractéristiques d'irréversibilité et de retard qui peuvent être interprétées dans le cadre de la théorie des catastrophes [19].

3.4.2 Inversion transitionnelle

Dans ce type d'inversion, on modifie l'une des variables de formulation HLD telle que la température tout en agitant le système. Cela correspond à un déplacement vertical dans la carte de la figure 15. On constate que l'inversion dynamique survient au moment de la traversée de la ligne HLD = 0, c'est-à-dire pratiquement au croisement de la ligne d'inversion standard. Ce résultat est très général, même s'il souffre certaines exceptions dues à la formation de cristaux liquides [10].

Cette méthode d'inversion a été introduite par Shinoda il y a une quarantaine d'années sous le nom d'émulsification par la **méthode de la température d'inversion de phase (PIT en anglais)** [20]. Elle est toujours employée pour produire des émulsions extrêmement fines en utilisant des surfactifs non ioniques polyéthoxylés très sensibles à la température [21]. La figure 16 montre l'évolution du comportement de phase à l'équilibre accompagnant une baisse de température, ainsi que la microstructure du système maintenu sous agitation. Lorsque la température décroît, la valeur de HLD diminue jusqu'à changer de signe. Corrélativement, le comportement de phase du même système à l'équilibre évolue depuis un Winsor II jusqu'à un Winsor I, en passant par un Winsor III autour de HLD = 0.

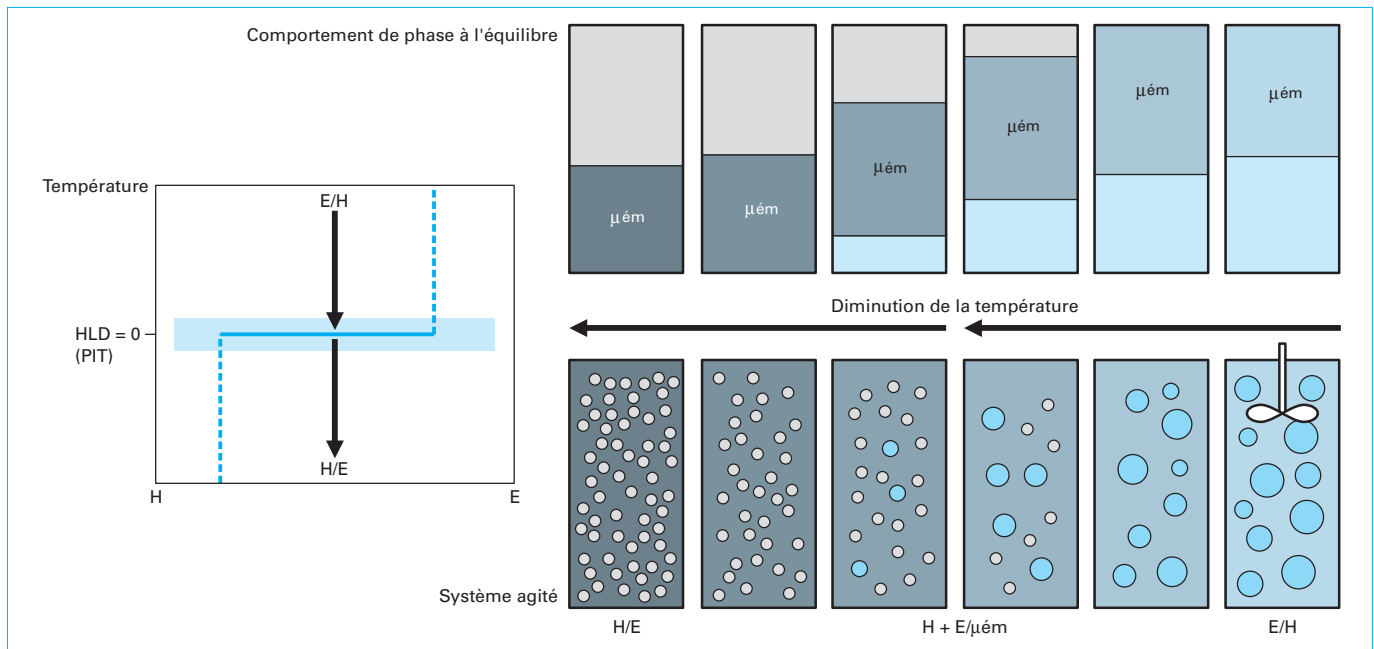


Figure 16 – Inversion transitionnelle par la méthode de la température d'inversion de phase applicable aux surfactifs non ioniques polyéthoxylés

Au voisinage de $HLD = 0$, la diminution de température s'accompagne d'une augmentation de la solubilisation d'eau dans la microémulsion et d'un relargage d'huile. La microémulsion, qui constitue la phase continue du système émulsionné, voit donc sa microstructure évoluer en partant d'une phase huileuse ($HLD > 0$) jusqu'à une phase aqueuse ($HLD < 0$) de façon continue et parfaitement réversible, sans qu'il y ait changement de la phase externe de l'émulsion. Il s'agit en fait de la disparition par solubilisation d'une phase en excès et apparition, par démixtion, d'une autre phase en excès, les phases en excès étant toujours les phases internes des émulsions correspondantes. L'inversion transitionnelle correspond donc à une évolution graduelle du rapport E/H d'une microémulsion. L'inversion dynamique se produit au moment du changement de signe du HLD indiqué par des flèches sur la figure 16.

Comme le processus de démixtion s'apparente à une nucléation, les gouttes formées peuvent être extrêmement fines et permettent l'obtention de nanoémulsions. Toutefois, au voisinage de $HLD = 0$, la coalescence est très rapide et l'émulsion formée est donc très instable. Pour la stabiliser, il faut s'éloigner rapidement de $HLD = 0$ en changeant brutalement la formulation. Une autre méthode, pour éviter la coalescence, consiste à placer à la surface des gouttes une barrière de protection stérique telle qu'une multicouche de cristaux liquides. Les deux méthodes sont utilisées dans la pratique pour préparer des mini ou nanoémulsions stables.

3.4.3 Inversion catastrophique

En ce qui concerne les changements de f_{eau} , il faut distinguer deux situations. Soit on ajoute de la phase externe, ce qui ne fait que diluer l'émulsion sans changer son type. Soit on augmente, sous agitation, la proportion de phase interne, ce qui produit une augmentation du nombre ou du volume de gouttes et donc leur rapprochement et leur probabilité d'entrer en contact.

Si l'émulsion de départ est localisée dans les zones A^+ et A^- , elle est « normale » et donc stable, les gouttes peuvent venir au contact sans coalescer. On peut ainsi préparer une émulsion à très fort contenu de phase interne, avec des gouttes présentant une morpholo-

gie polyédrique telle que celle observée dans une mayonnaise. Cependant, une inversion de phase peut intervenir si le contenu en phase interne devient très supérieur à celui correspondant aux branches verticales de la ligne d'inversion standard.

En revanche, si l'émulsion de départ est située dans une des zones B^- ou C^+ , elle est « anormale » ; si bien que, lorsque l'on lui ajoute de la phase interne sous agitation, les gouttes formées ne sont pas protégées contre la coalescence et sont donc susceptibles de fusionner dès leur contact pour produire la nouvelle phase continue. L'inversion est donc envisageable dès que la probabilité de contact entre gouttes devient notable, c'est-à-dire à environ 50-60 % de phase dispersée. De toute façon, cette valeur est toujours supérieure à la valeur typique de 30 % où se trouve habituellement la branche verticale de la ligne d'inversion standard.

De façon générale, quand l'inversion est induite par une augmentation du contenu de phase interne, elle intervient en un point de la carte situé au-delà de la ligne d'inversion standard. Les flèches noires, représentées sur la figure 17, indiquent le chemin de variation de f_{eau} , la pointe de la flèche correspond au point d'inversion dynamique et la ligne en tireté indique l'inversion standard. On voit clairement que la position de l'inversion dynamique dépend de la direction de changement et que le retard à l'inversion dynamique augmente en fonction de la distance à la formulation $HLD = 0$. Il existe donc deux zones plus ou moins triangulaires appelées zones d'hystérèse, où le type d'émulsion dépend de la direction du changement du rapport E/H . Chacune de ces zones étend la région de départ au-delà de la ligne d'inversion standard. L'étendue et la forme des zones d'hystérèse sont variables suivant les cas et dépendent de nombreux facteurs, en particulier du protocole utilisé pour modifier f_{eau} . Il est donc relativement facile de prolonger la persistance d'une émulsion normale (A^+ ou A^-) jusqu'à un très fort contenu de phase interne, si l'on dispose d'un surfactif nettement lipophile ou nettement hydrophile en concentration suffisante et d'un système d'agitation d'autant moins violent que l'émulsion devient plus viscoélastique.

Le cas des émulsions de départ anormales (dans B^- et C^+) est beaucoup plus compliqué, car elles peuvent être de type multiple avec un contenu de gouttes et de gouttelettes dépendant du proto-

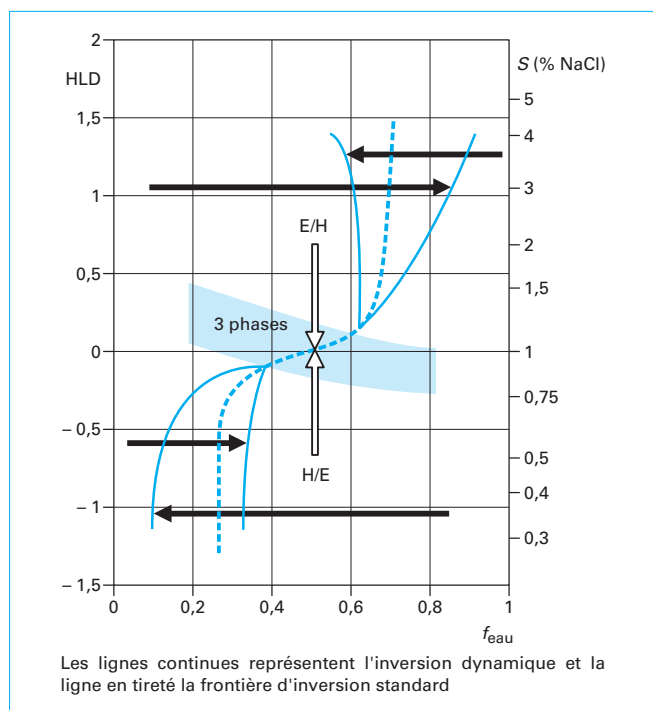


Figure 17 – L'inversion dynamique dans le sens des flèches se produit quand le point représentatif de l'émulsion se trouve à la pointe de la flèche

cole employé [22]. Par exemple, si la phase interne est ajoutée rapidement, l'émulsion anormale obtenue est simple (gouttes dispersées dans la phase continue) jusqu'à son inversion qui survient rapidement. Par contre, si l'ajout de phase interne se fait très lentement, l'émulsion formée présente une morphologie multiple dans laquelle une partie de la phase continue s'incorpore peu à peu sous forme de gouttelettes incluses à l'intérieur des gouttes de phase interne ajoutée.

En conséquence, les gouttes de phase interne gonflent et leur volume augmente fortement, ce qui facilite leur contact et leur coalescence qui provoque l'inversion de l'émulsion. En fait, après incorporation de 10 à 20 % de phase interne, il n'y a même plus besoin de continuer à ajouter de la phase interne, car le processus d'incorporation de phase externe sous forme de gouttelettes incluses dans les gouttes de phase interne tend à dominer les autres. Ainsi, l'émul-

sion interne (gouttelettes dans les gouttes) prend de plus en plus d'importance volumétrique jusqu'à ce que les gouttes en arrivent à se toucher en formant une émulsion polyédrique, puis à coalescer entre elles en laissant subsister l'émulsion interne. Cette émulsion interne est stable selon les critères de formulation (HLD), ses gouttelettes sont plus petites que l'émulsion de départ et se situent parfois même dans le domaine des nanoémulsions.

C'est la technique employée pour préparer, par inversion de phase, des nanoémulsions de résines époxydes dans de l'eau (cf. [Doc. J 2 158]), ainsi d'ailleurs que de nombreuses autres peintures à base de résines polyester, polyuréthanes ou silicones, qui tendent à remplacer les peintures conventionnelles à base de solvants organiques. La préparation *via* la production d'une émulsion cosmétiques s'effectue souvent suivant le même type de protocole, qui se résume à une inversion de morphologie anormale à normale sous l'influence d'une très faible agitation maintenue durant un temps relativement long.

Parmi les facteurs agissant sur l'inversion catastrophique, il faut noter que l'agitation a une influence particulièrement complexe. Lorsque l'agitation est, soit très faible, soit très forte, elle tend à réduire le retard à l'inversion *via* la production d'une émulsion multiple, alors qu'une agitation moyenne, peut produire un retard considérable sans formation intermédiaire d'émulsion multiple. Il semble que, pour chaque formulation, il existe une valeur critique du contenu de phase dispersée (volume des gouttes plus les éventuelles gouttelettes de phase externe qui ont pénétré dans les gouttes), souvent proche de 60 %, pour laquelle la probabilité de contact entre gouttes est élevée et conduit à la coalescence.

3.4.4 Autres cas d'inversion de phase

On a vu précédemment que les **branches verticales de la ligne d'inversion standard** se déplacent lorsque l'on change la concentration en surfactif, l'énergie d'agitation ou la viscosité des phases. Ces mêmes variables sont également susceptibles de modifier la position des deux **branches verticales d'inversion catastrophique** qui délimitent la zone d'hystérèse. Par exemple, une augmentation de l'énergie d'agitation tend à réduire la largeur de la zone A (figure 18). Ainsi, une émulsion H/E située dans la zone A⁻ près de la ligne d'inversion dans des conditions d'agitation faible (point carré dans la figure 18 a) peut se « retrouver » dans la zone B⁻ si l'agitation et la zone d'hystérèse correspondante augmentent et si le déplacement de la branche verticale d'inversion B⁻/A⁻ vers le centre de la carte est suffisant.

Exemple : l'*Orimulsion*[®], émulsion à 70 % de bitume dans l'eau, doit être pompée sous faible cisaillement pour éviter une inversion de phase involontaire pendant son transport par oléoduc sur 300 km depuis les bords de l'Orénoque jusqu'aux côtes de la mer des Caraïbes [23].

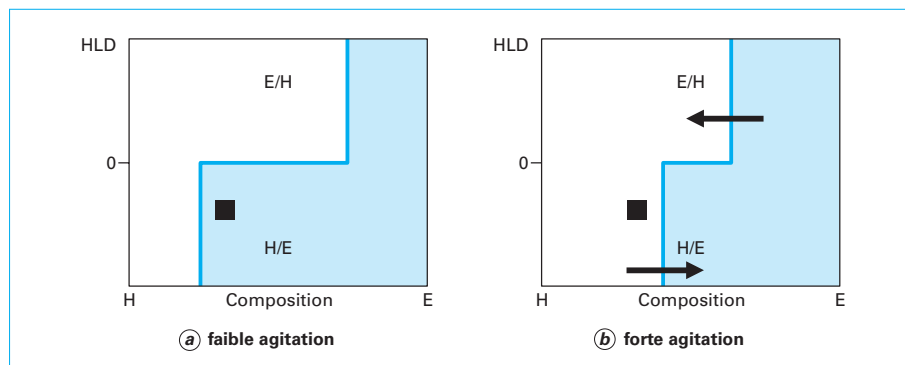


Figure 18 – Inversion d'une émulsion (représentée par le carré noir) produite par une augmentation de l'agitation qui déplace les branches verticales de la frontière d'inversion

Il existe bien d'autres cas où l'inversion de phase constitue une étape essentielle d'un procédé. Simples du point de vue du génie des procédés, elles sont en revanche difficiles à interpréter et à maîtriser sur le plan physico-chimique. Par exemple, la simple dilution dans l'eau d'une microémulsion contenant un fort pourcentage d'huile, de surfactif et d'alcool et une faible proportion d'eau salée, occasionne à la fois un changement de f_{eau} et un changement de formulation, de par le transfert de l'alcool dans la phase aqueuse et la dilution de la saumure par l'eau.

Un autre exemple d'inversion de phase complexe se rencontre avec les huiles de coupe ou de laminage qui sont souvent des émulsions à base de surfactifs non ioniques et contenant 5 ou 10 % d'huile lubrifiante dispersée dans de l'eau. Au contact de la pièce métallique chaude, l'eau s'évapore, f_{eau} diminue considérablement et le point représentatif de l'émulsion, initialement en C^- , se déplace vers la gauche dans la zone A^- de la carte. D'autre part l'élévation de température provoque une augmentation de la valeur du HLD du système et son inversion de signe, qui s'accompagne d'un déplacement vers le haut de A^- vers A^+ dans la carte. Les deux effets cumulés font passer le point représentatif de l'émulsion de la zone C^- à la zone B^+ , correspondant à une émulsion finale avec une phase externe huileuse qui peut mouiller la pièce métallique et assurer la lubrification, alors que l'évaporation d'eau permet l'absorption de chaleur [24].

4. Conception d'un procédé d'émulsification

La formation d'une émulsion requiert un apport d'énergie mécanique, parfois considérable. En outre, la faible efficacité des systèmes d'agitation conventionnels (souvent de l'ordre de 5 % ou moins) produit souvent une augmentation de température qu'il faut contrôler pour préserver la qualité du produit. On cherche donc en général à se placer dans des conditions où l'énergie mécanique nécessaire est aussi faible que possible, ou telles que la taille des gouttes de l'émulsion formée pour une agitation donnée soit minimale.

On a vu que certaines régions de la carte HLD- f_{eau} étaient associées à des propriétés particulières du système à l'équilibre ou du système émulsionné, comme une basse tension interfaciale E/H ou une grande stabilité. Il convient d'en tirer profit lors de la conception d'un procédé d'émulsification. Comme l'ensemble des conditions requises ne peuvent pas toujours être satisfaites simultanément, on peut être amené à les combiner séquentiellement. On peut ainsi mettre à profit les phénomènes de mémoire ou de persistance temporelle pour conserver certaines propriétés (en particulier, le type d'émulsion et la taille des gouttes) et en ajouter d'autres par changement de formulation, de composition ou de procédé d'agitation. On a vu d'autre part que, lors d'une inversion de phase, l'émulsion originale était amenée à disparaître et à se reformer suivant divers processus qui n'exigent pas nécessairement un apport d'énergie mécanique notable, mais dont le contrôle est parfois difficile, parce que certains types d'inversion interviennent au sein de systèmes extrêmement instables.

Le paragraphe suivant détaille divers procédés utilisant les concepts précédents de façon à minimiser l'apport d'énergie nécessaire pour obtenir des émulsions fines et stables. On ne traitera pas des différents appareillages émulsionneurs [34], car les raisonnements proposés restent valables quel que soit le montage employé. D'autre part, pour certains procédés, la taille des gouttes ne dépend pas de l'appareillage mais de la stratégie employée, le mélangeur ne jouant ici qu'un rôle secondaire en assurant l'homogénéisation macroscopique.

4.1 Émulsification dans des conditions optimisées

Dans le cas le plus simple, il suffit de se positionner dans une zone de la carte formulation-composition conduisant à une émulsion possédant les propriétés désirées (type, stabilité, granulométrie, rhéologie). Si plusieurs zones répondent aux critères prédéfinis, on choisira celle pour laquelle l'agitation est la plus efficace en se référant à la figure 15. Lorsque le rapport E/H est proche de l'unité ($f_{\text{eau}} = 0,5$), il est préférable de sélectionner une valeur de la formulation pas trop éloignée de HLD = 0 (par exemple 0,5 unité HLD) pour bénéficier d'une basse tension interfaciale H/E tout en évitant une déstabilisation trop rapide. C'est le meilleur choix dans le cas où une stabilité à long terme n'est pas requise. Une autre solution, moins évidente, consiste à se placer dans la zone normale A^+ ou A^- à proximité de la branche verticale de la ligne d'inversion et à une distance suffisamment grande de la formulation optimale (≈ 2 unités HLD) pour assurer une bonne stabilité. L'émulsion obtenue possède alors un fort contenu de phase interne qui lui confère souvent un comportement viscoélastique. Dans ce cas, il est préférable d'agiter lentement le mélange pour bénéficier au mieux du mécanisme d'émulsification par cisaillement [25].

4.2 Émulsification par un procédé dynamique programmé (sans inversion)

Les deux procédés décrits ci-dessus conduisent à des gouttes très fines, mais les autres propriétés des émulsions ne sont pas nécessairement satisfaisantes. Ainsi, si l'on désire conférer une plus grande stabilité à la première émulsion ($f_{\text{eau}} = 0,5$), il faut rapidement éloigner le point représentatif de l'émulsion de la zone où HLD = 0 selon un processus que l'on peut qualifier de « trempe physico-chimique ». Si le surfactif est un non-ionique polyéthoxylé, cette trempe peut être réalisée par un changement brutal de température. Dans les autres cas, on peut ajouter, à la phase externe de l'émulsion, une solution concentrée de surfactif capable de modifier rapidement le HLD.

Quant à l'émulsion très visqueuse possédant un taux élevé de phase interne, elle peut être diluée en ajoutant de la phase externe dans un mélangeur statique. Si nécessaire, la phase diluante peut posséder une formulation différente pour accroître la stabilité de l'émulsion. Lorsqu'on doit maintenir constante une propriété susceptible d'évoluer rapidement comme la taille des gouttes, il faut procéder brutalement au moyen d'une trempe thermique ou physico-chimique. Au contraire, lorsqu'on souhaite faire évoluer les propriétés de l'émulsion en même temps que les changements de formulation et du rapport E/H, il faut opérer plus lentement.

Une méthode de préparation des émulsions particulièrement intéressante et délicate consiste à repousser la frontière d'inversion dans la zone d'hystérèse de façon à se placer dans des conditions de f_{eau} impossibles à atteindre directement, à cause de la position de la ligne d'inversion standard. C'est la technique employée pour obtenir des émulsions H/E à très haut contenu d'huile (85 à 90 %). Ces émulsions sont viscoélastiques et se comportent donc pratiquement comme des « solides » vis-à-vis de l'huile ajoutée et l'efficacité de l'émulsification s'en trouve considérablement améliorée. Pour parvenir à cette situation, il faut commencer par préparer une émulsion de moindre contenu initial de phase interne, à laquelle on ajoute peu à peu la proportion nécessaire de phase interne. Ce procédé, utilisé aussi bien pour préparer la mayonnaise que des émulsions de bruts pétroliers extra-lourds, peut être mis en œuvre en continu ou en batch. Dans le deuxième cas, il faut, une fois les conditions adéquates atteintes, ajouter alternativement les deux phases dans les proportions appropriées et soustraire en continu l'émulsion formée pour maintenir le volume approximativement constant.

4.3 Émulsification faisant intervenir une inversion de phase

La méthode la plus utilisée pour provoquer l'inversion de phase consiste à modifier la température du système sous agitation de façon à inverser le signe du HLD. Les gouttes sont formées par le processus de démixtion illustré sur la figure 16 et l'agitation ne sert qu'à homogénéiser le système [26].

En fait, l'inversion complète de l'émulsion n'est pas absolument nécessaire et le point initial de l'émulsification peut très bien se trouver à la température d'inversion de phase ($HLD = 0$) où une partie au moins du système se trouve sous forme de microémulsion. Quand la température change et que la valeur de HLD s'éloigne de zéro, on constate la formation de deux types de gouttes. D'un côté, la microémulsion relargue de très fines gouttes d'après le schéma de démixtion de la figure 16 et, d'autre part, les phases d'eau et d'huile en excès s'émulsifient facilement en raison de la faible tension interfaciale H/E régnant au voisinage de $HLD = 0$. Toutefois, les gouttelettes ainsi formées sont généralement plus grosses que les précédentes. Tant que le système se trouve à une température proche de la condition $HLD = 0$, les émulsions formées sont instables. Pour conserver les fines gouttes produites, il faut rapidement les stabiliser soit en s'éloignant rapidement de $HLD = 0$ au moyen d'une trempée thermique ou physico-chimique, soit en encapsulant les gouttes par des cristaux liquides. Ce deuxième type de protection implique que, pour $HLD = 0$, le système doit contenir des cristaux liquides lamellaires au lieu d'une microémulsion bicontinue (figure 5).

L'autre méthode d'émulsification par inversion de phase consiste à partir d'une émulsion anormale et à lui ajouter de la phase interne, dans des conditions conduisant à la formation d'une émulsion multiple. Ces conditions sont en général réalisées par ajout très lent de phase interne, assorti d'une longue agitation de faible intensité. Ainsi, les gouttes de phase interne se remplissent de gouttelettes de phase externe et leur volume augmente jusqu'à ce qu'elles se touchent et coalescent entre elles pour produire une émulsion qui possède souvent un très haut contenu de phase interne, parfois appelée « broyat » à cause de son aspect. Ce procédé est employé pour mettre en émulsion des huiles de silicone, ou des résines époxyde, polyester ou polyuréthane, pour la préparation de peintures sans solvant (cf. [Doc. J 2 158]). Il semble que plus la phase huileuse est visqueuse, plus il est facile de produire le broyat, bien que cette méthode soit également appliquée pour préparer des émulsions cosmétiques dans lesquelles les phases huiles (huiles de paraffine ou esters gras) sont relativement peu visqueuses [27].

4.4 Cas combinés et complexes

Dans les procédés exposés précédemment, on a supposé que les phases étaient en équilibre physico-chimique, c'est-à-dire que, si le changement de formulation ou de température produisait la migration du surfactif d'une phase dans l'autre, celle-ci était rapide, ce qui est effectivement le cas au voisinage de $HLD = 0$ [28].

Il existe cependant d'autres cas où ce présupposé n'est pas vérifié et où le transfert de masse entre phases joue un rôle fondamental. Deux exemples illustrent cette situation : l'émulsification spontanée obtenue par mise en contact de deux phases hors équilibre et l'émulsification par dilution d'une microémulsion ou d'une mésophase.

■ En ce qui concerne l'émulsification spontanée, divers mécanismes [29] peuvent être responsables de la formation de l'émulsion : gradient de tension, turbulence interfaciale, diffusion-

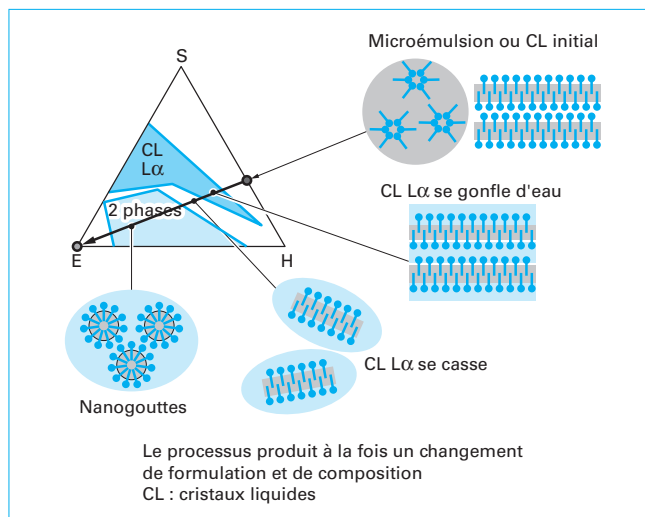


Figure 19 – Formation d'une nanoémulsion par dilution à l'eau d'une microémulsion ou d'un cristal liquide

sursaturation, micellisation-solubilisation-démicellisation, instabilité de Rayleigh, diffusion compétitive de deux amphiphiles, etc. Dans tous ces cas, la formulation du système est proche de $HLD = 0$ et la tension interfaciale est basse. D'autre part, l'énergie libre requise par le processus d'émulsification provient du transfert de masse entre phases.

■ Dans le cas de la dilution d'une microémulsion ou d'une mésophase, le système monophasique évolue par transfert de masse et finit par se séparer en plusieurs phases [30].

Exemple : lorsque l'on dilue dans l'eau un cristal liquide lamellaire formé de 70 % d'huile, 20 % de surfactif et 10 % d'eau au voisinage de $HLD = 0$, l'eau pénètre dans le cristal liquide lamellaire qui gonfle puis se désagrège en petits fragments. Comme indiqué sur la figure 19, ces fragments se réarrangent en nanogouttes d'huile encapsulées par une ou plusieurs couches de cristaux liquides si les conditions sont favorables.

On observe des phénomènes similaires quand le surfactif est engendré *in situ* à l'interface par réaction chimique entre deux substances contenues dans les phases. C'est ce qui se produit quand la phase huile contient des composés porteurs de fonctions ionisables ($-COOH$) susceptibles de réagir au contact d'une phase aqueuse alcaline, en formant des surfactifs. Les deux applications les plus importantes industriellement sont la récupération du pétrole (qui contient naturellement des acides naphthéniques) par injection d'une solution aqueuse alcaline [31] et la formation d'émulsion avec des ionomères, polymères porteurs de fonctions acides carboxyliques qui forment des ions carboxylates au contact d'eau alcaline [32]. Dans tous ces cas, la réaction entre l'acide et la base produit un mélange surfactif à l'interface contenant la forme non ionisée du surfactif (lipophile) et sa forme ionisée (hydrophile). Si, à un moment donné, leurs proportions sont telles que la formulation du système soit proche de $HLD = 0$, l'émulsification sera pratiquement spontanée.

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

Formulation des émulsions 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 ANTON

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

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)

Références bibliographiques

- [1] EVERETT (D.H.). – *Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry – Part I, Appendix to manual of symbol and terminology for physicochemical quantities and units*. Pure Appl. Chem., 31, p. 579-638 (1972).
- [2] EVERETT (D.H.) et KOOPAL (L.K.). – http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/
- [3] DE GENNES (P.-G.), BROCHARD-WYART (F.) et QUERE (D.). – *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, Paris (2005).
- [4] STREY (R.), SCHOMÄCKER (R.), ROUX (D.), NALLET (F.) et OLSSON (U.). – *Dilute lamellar and L3 phase in the binary water – C₁₂E₅ system*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, p. 2253-2261 (1990).
- [5] KUNIEDA (H.) et SHINODA (K.). – *Phase behaviour in systems of nonionic surfactant – water – oil around the hydrophile – lipophile – balance – temperature (HLB – temperature)*. J. Dispersion Sci. Technol., 3, p. 233-244 (1982).
- [6] KAHLWEIT (M.), STREY (R.), HAASE (D.), KUNIEDA (H.), SCHMELING (T.), FAULHABER (B.), BORKOVEC (M.), EICKE (H.-F.), BUSSE (G.), EGGERS (F.), FUNCK (Th.), RICHMANN (H.), MAGID (L.), SÖDERMAN (O.), STILBS (P.), WINKLER (J.), DITTRICH (A.) et JAHN (W.). – *How to study microemulsions*. J. Colloid Interface Sci., 118, p. 436-453 (1987).
- [7] LICHTERFELD (F.), SCHMELING (T.) et STREY (R.). – *Microstructure of microemulsions of the system H₂O-n-tetradecane-C₁₂E₅*. J. Phys. Chem., 90, p. 5262-5266 (1986).
- [8] BINKS (B.P.). – *Relationship between microemulsion phase behavior and macroemulsion type in systems containing non-ionic surfactant*. Langmuir, 9, p. 25-28 (1993).
- [9] BANCROFT (W.D.). – *The theory of emulsification*. V. J. Phys. Chem., 17, p. 501-519 (1913).
- [10] KABALNOV (A.) et WENNERSTRÖM (H.). – *Macroemulsions stability: the oriented wedge theory revisited*. Langmuir, 12, p. 276-292 (1996).
- [11] ISRAELACHVILI (J.N.), MITCHELL (D.J.) et NINHAM (B.W.). – *Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, p. 1525-1568 (1976).
- [12] OSTWALD (W.). – *Emulsions*. Wilmersdorf. Z. Chem. Ind. Kolloide 8, p. 103-109 (1910).
- [13] OSTWALD (W.). – *Contribution to the colloid chemistry of caoutchouc. II. Further remarks on the theory of vulcanization*. Z. Chem. Ind. Kolloide, 7, p. 45 (1911).
- [14] ANTON (R.E.) et SALAGER (J.L.). – *Emulsion instability in the three-phase behavior region of surfactant-alcohol-oil-brine systems*. J. Colloid Interface Sci. 111, p. 54-59 (1986).
- [15] MENDEZ (Z.), ANTON (R.E.) et SALAGER (J.L.). – *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part XI : pH sensitive emulsions containing carboxylic acids*. J. Dispersion Sci. Technol., 20, p. 883-892 (1999).
- [16] PEREZ (M.), ZAMBRANO (N.), RAMIREZ (M.), TYRODE (E.) et SALAGER (J.L.). – *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part XII : Emulsion drop size versus formulation and composition*. J. Dispersion Sci. Technol., 23, p. 55-63 (2002).
- [17] MIRA (I.), ZAMBRANO (N.), TYRODE (E.), MARQUEZ (L.), PENA (A.A.), PIZZINO (A.) et SALAGER (J.L.). – *Emulsion catastrophic inversion from abnormal morphology to normal one. Part 2 : effect of stirring intensity on the dynamic inversion frontier*. Ind. Eng. Chem. Res., 42, p. 57-61 (2003).
- [18] SALAGER (J.L.), MARQUEZ (L.), PENA (A.A.), RONDON (M.J.), SILVA (F.) et TYRODE (E.). – *Current phenomenological know-how and modelling of emulsion inversion*. Ind. Eng. Chem. Res., 39, p. 2665-2676 (2000).
- [19] SALAGER (J.L.). – *Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory, dans Encyclopedia of emulsion technology*, P. Becher éd., vol. 3, chap. 2, p. 79-134, M. Dekker, New York (1988).
- [20] SHINODA (K.) et ARAI (H.). – *The correlation between phase inversion temperature in emulsions and cloud point in solution of nonionic emulsifier*. J. Phys. Chem., 12, p. 3485-3490 (1964).
- [21] FORSTER (T.), VON RYBINSKI (W.) et WADLE (A.). – *Influence of microemulsion phases on the preparation of fine-disperse emulsions*. Adv. Colloid Interface Sci., 58, p. 119-149 (1995).
- [22] SALAGER (J.L.). – *Emulsion phase inversion phenomena*. Dans : « Emulsions and emulsion stability », J. Sjöblom éd., 2^e édition, chap. 4., p. 185-226, Taylor and Francis, Londres (2006).
- [23] SALAGER (J.L.), BRICENO (M.I.), MARFISI (S.) et ALVAREZ (G.). – *Émulsification de bruts extra-lourds : un cas typique de génie de la formulation, Énergie et formulation*. J. P. Canselier éd., Cahiers de Formulation, vol. 13, p. 5-25, EDP Sciences Paris (2005).
- [24] SALAGER (J.L.), FORGIARINI (A.), MARQUEZ (L.), PENA (A.A.), PIZZINO (A.), RODRIGUEZ (M.P.) et RONDON (M.). – *Using emulsion inversion in industrial processes*. Adv. Colloid Interface Sci., 108-109, p. 259-274 (2004).
- [25] LIN (T.J.) et SHEN (Y.F.). – *Low energy emulsification. Part VI : applications in high internal phase emulsions*. J. Soc. Cosmetic Chem., 35, p. 357-368 (1984).
- [26] FORSTER (T.), SCHAMBIL (F.) et VON RYBINSKI (W.). – *Production of fine disperse and long term stable oil-in-water emulsion by the phase inversion temperature method*. J. Dispersion Sci. Technol., 13, p. 183-193 (1992).
- [27] GUERIN (G.), NABAVI (N.) et MORVAN (M.). – *A practical problem concerning specialty chemicals : Emulsification of viscous oils*. Proc. 2nd world congress on emulsion. Bordeaux France sept. 23-26, EDS éditeurs Paris. vol. 4, p. 337-344 (1997).
- [28] ALVAREZ (G.), ANTON (R.E.), MARFISI (S.), MARQUEZ (L.) et SALAGER (J.L.). – *Apparent equilibration time required for a surfactant-oil-water systems to emulsify into the morphology imposed by formulation. Part 2 : effect of sec-butanol concentration and initial location*. Langmuir, 20, p. 5179-5181 (2004).
- [29] LOPEZ-MONTILLA (J.C.), HERRERA-MORALES (P.E.), PANDEY (S.) et SHAH (D.O.). – *Spontaneous emulsification : Mechanisms, physicochemical aspects, modelling and applications*. J. Dispersion Sci. Technol., 23, p. 219-268 (2002).
- [30] FORGIARINI (A.), ESQUENA (J.), GONZALEZ (C.) et SOLANS (C.). – *Formation of nanoemulsions by low-energy emulsification*

methods at constant temperature. Langmuir, 17, p. 2076-2083 (2001).

[31] RIVAS (H.), GUTIERREZ (X.), ZIRITT (J.L.), ANTON (R.E.) et SALAGER (J.L.). – *Microemulsion and optimum formulation occurrence in pH-dependent systems as found in alkaline enhanced oil recovery*. Dans : *Industrial Applications of Microemulsions*, C. Solans et H. Kunieda, éd., M. Dekker, New York, chap. 15, p. 305-329 (1997).

[32] SAW (L.K.), BROOKS (B.W.), CARPENTER (K.J.) et KEIGHT (D.V.). – *Different dispersion regions during the phase inversion of an ionomeric polymer-water system*. J. Colloid Interface Sci., 257, p. 163-172 (2003).

Dans les Techniques de l'Ingénieur

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

[34] CANSÉLIER (J.P.) et POUX (M.). – *Procédés d'émulsification. Techniques et appareillages*. [J 2 153] Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés (2004).

[35] SALAGER (J.L.), ANTON (R.), ANDERÉZ (J.M.) et AUBRY (J.M.). – *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD*. [J 2 157] Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés (2001).

Émulsification d'une résine époxyde

Depuis une décade, les résines émulsionnées dans l'eau tendent à remplacer les résines dissoutes dans des solvants organiques volatils. C'est le cas des résines époxydes que l'on ne peut pas facilement préparer sous forme de latex par polymérisation en émulsion. Les résines époxy-bisphénol A possèdent une forte viscosité (100 Pa · s à 70 °C) qui rend pratiquement impossible leur émulsification dans l'eau au moyen d'une forte agitation. Comme pour les résines alkydes, polyuréthanes ou polysiloxanes, on procède à leur émulsification par inversion de phase. La phase « huile » est un mélange de résine époxyde et d'un amphiphile hydrophile, souvent constitué d'un copolymère de la résine (partie hydrophobe) lié de façon covalente à une chaîne hydrophile de polyéthylène glycol PEG de longueur moyenne (100 à 200 unités). Au contact de l'eau lors de l'émulsification, la chaîne PEG s'hydrate et tout se passe comme s'il apparaissait, à l'interface, un surfactif non ionique pseudo-adsorbé, dont la queue fait partie de la phase résine. La longue chaîne de PEG hydratée forme à l'interface E/H une couche capable de stabiliser l'émulsion résine-dans-eau par un phénomène de répulsion stérique.

La méthode consiste à ajouter peu à peu de l'eau désionisée à la phase huileuse (résine + surfactif à l'état fondu) (figure A). Au départ le système est pauvre en eau et possède un HLD < 0. Il se trouve donc localisé dans la région anormale B⁻ de la carte formulation-composition. L'addition d'eau déplace le point représentatif vers la région A⁻. Par ce procédé, l'émulsion E/H initiale se transforme rapidement en une émulsion multiple h/E/H, car, en raison de l'hydrophilie marquée de l'amphiphile, la phase externe huileuse pénètre peu à peu dans les gouttes d'eau pour y former des gouttelettes de résine. On arrête alors l'ajout d'eau aux environs de 10 %, tout en maintenant l'agitation de façon à laisser se poursuivre le processus d'inclusion des gouttelettes de résine. Les gouttes d'eau continuent donc à gonfler jusqu'à entrer en contact en déclenchant l'inversion catastrophique. L'émulsion H/E obtenue possède un très haut contenu de phase interne et est parfois appelée « broyat » en raison de son aspect granuleux à l'examen microscopique.

Le surfactif étant porteur de groupes polyéthoxylés, une augmentation de température tend à réduire la valeur absolue du HLD et donc à rapprocher la formulation de la zone de formulation optimale où les émulsions sont particulièrement instables. La concentration en amphiphile a, dans ce cas, un effet sur la formulation, car le surfactif est généré spontanément à l'interface. Plus il y a d'amphiphile dans la résine, plus il y aura de molécules de surfactif par unité d'aire interfaciale et, donc, plus de groupes PEG hydrophiles. On

peut donc dire qu'une augmentation de concentration d'amphiphile tendra à augmenter la valeur absolue du HLD, c'est-à-dire à éloigner la formulation de la zone d'instabilité.

Le procédé est mis en œuvre à une température relativement basse (70 °C) qui produit une formulation plus favorable et une plus forte viscosité de la phase huileuse et, par conséquent, un contenu d'eau, au moment de l'inversion, plus faible.

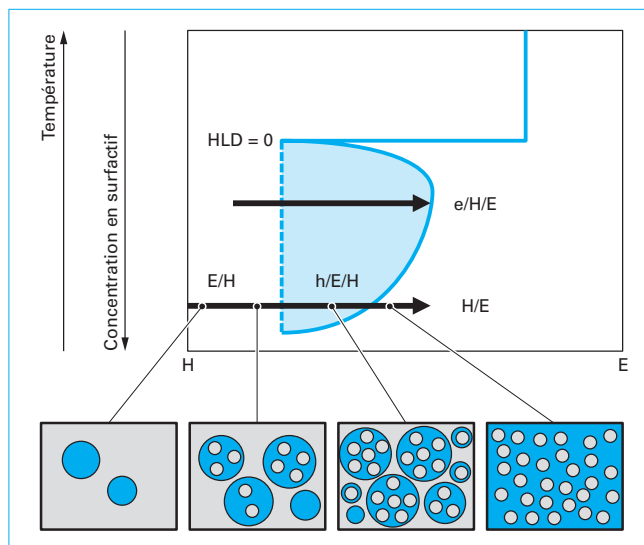


Figure A – Émulsification d'une résine époxyde