

Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Molécules et Matière Condensée

Jesús ONTIVEROS

Classification des tensioactifs et huiles biocompatibles par mesure de la température d'inversion de phase (PIT) et comparaison des diagrammes de phases

Thèse dirigée par :

Pr. Jean-Marie AUBRY, Professeur à l'ENSCL

Soutenue le 13 octobre 2014

Membres du Jury :

Pr. Fernando LEAL-CALDERON	Université Bordeaux I	Rapporteurs
Pr. Patrick SAULNIER	Université d'Angers	
Pr. Jean-Marie AUBRY	<i>E.N.S.C.L</i> .	Examinateurs
Dr. Nicolas PASSADE-BOUPAT	Total Exploration&Production	
Pr. Patrick PERRIN	Université Pierre et Marie Curie	
Dr. Christel PIERLOT	<i>E.N.S.C.L</i> .	
Pr. Jean-Louis SALAGER	Universidad de los Andes. Venezuela	

A ma mère Zobeida D. Ontiveros

et à la mémoire de mon père Josafat et ma tante Dominga

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans l'équipe d'accueil Chimie Macromoléculaire et Formulation, sous la direction du Prof. Jean-M Aubry à qui je tiens à montrer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et me guider ces dernières années, pour les discussions scientifiques et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier le Prof. Jean-L Salager pour ses encouragements et sa disponibilité permanente pour partager ses connaissances. Sa passion pour la recherche est un exemple.

Je remercie l'Université des Andes au Venezuela pour le financement de ma thèse, une école où j'ai eu l'opportunité de travailler et m'initier dans le monde de la recherche. Je remercie le Programme de Coopération Post-gradués No. 20100000305 « Green Emulsions » (FONACIT Venezuela et Ministère Affaires Etrangères-France) pour le financement des déplacements France-Venezuela pour mes superviseurs et moi-même.

Je remercie vivement le Dr. Christel Pierlot, maître de conférences à l'ENSCL, encadrant, collègue de bureau pour son soutien permanent pendant ma thèse. Merci pour tes remarques, ta gentillesse et pour être toujours à l'écoute.

Je remercie les Docteurs Marianne Catté et Valérie Molinier, encadrantes aussi de ce travail. Votre disponibilité, commentaires et suggestions, ainsi que la pertinence de vos remarques tout au longue de cette thèse ont été constructives.

Je remercie les Professeurs Fernando Leal-Calderon, Patrick Saulnier, Patrick Perrin et le Dr. Nicolas Passade-Boupat qui ont accepté gentiment d'être rapporteurs et jurys de cette thèse. Je tiens à vous remercier pour le temps consacré à la lecture attentive du manuscrit.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du laboratoire, particulièrement à la Prof. Véronique Rataj, sa participation aux corrections du Chapitre 2 a été très apprécié ; à mon exvoisin du bureau, Christophe ; aux maitres de conférences Raphael L. et Loïc L. A tous mes collègues du laboratoire: Aurélie, Laurianne, Delphine, Clémentine, Adrien M., Mickael, Adrien B., Andrea, Thomas L, Bing, et plus récemment Romain, Maxime R., Laura, et Maxime N. pour votre présence au quotidien. A mes stagiaires Romain, Hiroko, Chloé, Lena et Catalina votre aide a été très important pour l'aboutissement de ce travail.

Merci aux personnes qui m'ont entouré pendant ces 4 ans, dans les différents étapes, Aldo, Anne Sophie, Mélanie, Pierre, Alexandra et Maxime D. Les soirées « arepas », mojitos, le voyage en « Polonie », en Normandie, au musée des mines ou les incomptables soirées du cinéma ont fait de mon séjour en France, une expérience riche au niveau personnel.

Un mot spécial pour ce compatriote avec lequel cette aventure a commencé, Roberto J. Company M., merci pour ton amitié et ton soutien inconditionnel. Je sais que je peux compter sur toi.

Finalement, mais pas moins important, un remerciement à celui qui est resté patient, compréhensif et toujours prêt à m'aider ces derniers mois de rédaction. La tache n'était pas simple mais tu as réussi à l'accomplir Laurent Poussin, même à quelques kilomètres de distance.

Résumé

La balance hydrophile-lipophile de tensioactifs et l'hydrophobe de la phase huileuse sont des paramètres cruciaux dans la formulation des émulsions et des microémulsions. L'influence de l'addition d'alcools, des matières premières de parfumerie et d'agents tensioactifs sur la température d'inversion de phase (PIT) d'une émulsion de référence $C_{10}E_4/n$ -octane/eau (f_w = 0,5) a été étudiée. Les tensioactifs purs du type alcool polyéthoxylés (CiEi) montrent une variation linéaire de la PIT avec la fraction molaire x₂ et peuvent être utilisées comme standards pour calibrer une échelle en termes de la pente dPIT/dx₂. Ce paramètre conduit à une classification simple des tensioactifs par rapport au $C_{10}E_4$. Les valeurs positives et négatives correspondent à des tensioactifs plus ou moins hydrophiles par rapport au $C_{10}E_4$, respectivement. La comparaison des divers tensioactifs ioniques et non-ioniques ayant la même chaîne dodécyle permet le classement de différentes têtes polaires hydrophiles. Plusieurs tensioactifs utilisés dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique et alimentaire et de nouveaux tensioactifs biosourcés ont été étudiés. Pour évaluer l'hydrophobie des huiles polaires du type ester, une approche différente est utilisée en étudiant le comportement de phase des systèmes $C_{10}E_4$ /ester/eau. Quinze esters ont été étudiées et leurs nombre de carbone équivalent (EACN) ont été déterminées à partir de la température T*de la queue du diagramme de fish ($f_w = 0,5$). L'influence de la structure chimique des monoesters sur EACN a été quantitativement rationalisé en termes la position du groupe ester et le nombre total de carbone, et s'explique par l'influence de ces huiles polaires sur le paramètre d'empilement « effectif » dans la couche interfaciale.

Titre : Classification des tensioactifs et huiles biocompatibles par mesure de la température d'inversion de phase PIT et comparaison des diagrammes de phases.

Mots clés: Classification des tensioactifs, EACN des esters, température d'inversion de phases PIT, HLD, HLB.

Abstract

The hydrophilic-lipophilic balance of surfactants and the hydrophobicity of the oil phase are key factors in the formulation of emulsions and microemulsions. The influence of the addition of alcohols, some perfumery raw materials and surfactants on the phase inversion temperature (PIT) of a reference $C_{10}E_4/n$ -octane/water emulsion (f_w = 0,5) has been studied. Well-defined polyethoxylated alkyl surfactants (C_iE_i) show a linear variation of the PIT with their molar fraction x_2 and can be used as standards to calibrate a scale in terms of the slope $dPIT/dx_2$. This parameter leads to a simple classification of surfactants with respect to C₁₀E₄. Positive and negative values correspond to more or less hydrophilic surfactants compared to $C_{10}E_4$, respectively. The comparison of various ionic and non-ionic surfactants having the same dodecyl chain tail allows ranking the polar head hydrophilicity. Several industrial surfactants used in cosmetic, pharmaceutical and food industries and new bio-based surfactants were investigated. In order to class esters oils, a different approach based on the phase behavior of $C_{10}E_4$ /ester oil/water systems was developed. Fifteen ester oils were studied and their Equivalent Alkane Carbon Numbers (EACNs) were determined from the so-called fish-tail temperature T^* of the fish diagrams (f_w = 0.5). The influence of the chemical structure of linear monoester on EACN was quantitatively rationalized in terms of ester bonds position and total carbon number, and explained by the influence of these polar oils on the "effective" packing parameter of the interfacial layer.

Title: Classification of surfactants and biocompatible oils through phase inversion temperature PIT measurements and comparison of phase diagrams.

Keywords: Surfactants classification, EACN of ester oils, phase inversion temperature PIT, HLD, HLB.

Abréviations

Δ	Symbole pour dénoter les diagrammes ternaires des systèmes T/H/E
β	Paramètre caractéristique du tensioactif non ionique dans l'équation du HLD
γ	Symbole pour dénoter les diagrammes Température-Concentration des systèmes T/H/E
κ	Conductivité.
ν_{o}	Volume moléculaire de l'huile
ν_{s}	Volume moléculaire du tensioactif
σ	Paramètre caractéristique du tensioactif ionique dans l'équation du HLD
σ_{o}	Surface occupée par la molécule d'huile à l'interface
σ_{s}	Surface occupée par la molécule de tensioactif à l'interface
τ	Nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif a l'interface
χ	Symbole pour dénoter les diagrammes Température-ratio E/H des systèmes T/H/E
А	Concentration massique d'alcool
a _t	Coefficient de température de l'équation HLD pour des tensioactifs ioniques
ACN	Nombre de carbones de l'alcane
ACN*	Nombre de carbones de l'alcane nécessaires pour obtenir la formulation optimale.
C*	Concentration massique minimale de tensioactif pour avoir un système WIV à une $f_{\rm w}$ déterminée.
ct	Coefficient de température de l'équation HLD pour des tensioactifs non-ioniques
dPIT/dC	Pente de la droite PIT vs. Concentration massique du deuxième tensioactif
dPIT/dx	Pente de la droite PIT vs. Fraction molaire du deuxième tensioactif
EACN	Nombre de carbones de l'alcane équivalent
EON	Nombre de groupes oxyde d'éthylène
\mathbf{f}_{w}	Fraction massique d'eau par rapport au total eau+huile
HLB	Balance hydrophile lipophile
HLD	Différence d'affinité hydrophile-lipophile
k	Coefficient de l'huile dans l'équation HLD
i	Nombre de carbones de la chaine alkyle d'un tensioactif de type alcool poly-éthoxylé
j	Nombre de groupes oxyde d'éthylène d'un tensioactif de type alcool poly-éthoxylé
k _{oil}	Coefficient de l'huile dans l'équation T _{HLB}
1	Epaisseur de la couche interfaciale
M'	Phase microémulsion d'un système triphasique
M_{H}	Masse moléculaire de la partie hydrophile d'un tensioactif (Equation HLB)
M_{T}	Masse moléculaire total du tensioactif (Equation HLB)
Ν	Nombre total d'atomes de carbone dans l'ester
N-EACN	Diminution de la hydrophobie de l'huile par la présence du groupe ester
0'	Phase huileuse d'un système triphasique
Р	Paramètre d'empilement
\overline{P}	Paramètre d'empilement effectif

PACN	Nombre de carbones de l'alcane préféré.
PIT	Température d'inversion de phase d'un système T/H/E émulsionné
S	Salinité
S*	Salinité nécessaire pour obtenir la formulation optimale
S_2	Deuxième tensioactif
Т	Température
T*	Température où convergent les zones WI, WII, WIII et WIV dans un diagramme γ
T _{HLB}	Température d'inversion de phase d'un système a l'équilibre
T_1	Température inferieur de la zone WIII dans un diagramme Temperature-Concentration
T _u	Température supérieur de la zone WIII dans un diagramme Temperature-Concentration
T/H/E	Système Tensioactif/Huile/Eau
х	Nombre de carbones de la chaine acide du ester
x	Fraction molaire
x/N	Paramètre de position du groupe ester
у	Nombre de carbones de la chaine alcool du ester

Table des Matières

Table des M	latièresix
Introduction	General1
Chapitre 1	Systèmes T/H/E a base de Tensioactifs et huiles biocompatibles
1.1. Te	ensioactifs Biocompatibles7
1.1.1	Monoglycérides
1.1.2	Dérivés du sorbitan11
i	Esters de sorbitan (Série Span)11
ii	Polysorbates (Tween)
iii	Utilisation
1.1.3	Lécithine
1.1.4	Esters du saccharose
1.1.5	Autres Tensioactifs
1.2. H	uiles dans le domaine Alimentaire, Pharmaceutique et Cosmétique15
1.2.1	Triglycérides16
1.2.2	Acides Gras
1.2.3	Monoesters
1.2.4	Autres Huiles
i	Hydrocarbures
ii	Huiles de Silicone
1.3. C	omportement de phases des systèmes T/H/E à l'équilibre
1.3.1	Comportement des phases
1.3.2	Différentes représentations graphiques d'un système T/H/E
1.3.3	Comportement des phases à l'équilibre et Emulsions
1.4. Sy	stèmes T/H/E à base de tensioactifs « biocompatibles » et d'esters
Chapitre 2 phase d'un s	Effet de l'addition des alcools et matières premières de la parfumerie sur l'inversion de système-modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau
2.1. Le	es alcools et les matières premières de parfumerie dans la formulation des systèmes T/H/E

2.1.4	Les alcools
2.1.5	Les Matières Premières de la Parfumerie 45
2.2. In	nversion de phase
2.3. In	nfluence de l'addition des alcools linéaires sur le système modèle C10E4/n-octane/Eau51
2.4. In	nfluence de l'addition des MPPs sur le système modèle C10E4/n-octane/Eau
2.5.	Conclusion
2.6. P	Partie Expérimentale
2.6.1	Inversion des phases
i	Préparation des échantillons
ii	Cycles de chauffage et refroidissement
2.6.2	Balayage en Température pour systèmes T/MPP/H/E68
2.6.3	Quantification par UV des MPP dans un système T/MPP/H/E68
2.6.4	Spécification des produits utilisés 69
Chapitre 3	Inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -Octane/Eau pour la caractérisation de
la balance l	hydrophile/lipophile des tensioactifs variés
3.1. C	Caractérisation des Tensioactifs
3.1.1	Balance Hydrophile Lipophile (HLB)73
3.1.2	Caractérisation à partir de T _{HLB} 75
3.1.3	Paramètres caractéristiques de l'équation HLD (β , σ , PACN)
3.2. In	nfluence de la adition du Tensioactifs purs (Anioniques, Cationiques, C_iE_j) sur la PIT du
système	modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau. (dPIT/dx ₂)
3.2.1	Non-ioniques Polyéthoxylés C _i E _j
3.2.2	Ioniques
3.2.3	Mise à profit de dPIT/dx ₂ pour établir une nouvelle échelle de classement des
tensio	actifs
i	Hydrophilie de différents groupes polaires de tensioactifs en C ₁₂
ii	Influence de la longueur chaine alkyle pour la série des bromures d'alkyl-triméthyl
amı	monium
iii	Echelle de classement
3.2.4	Classement de nouveaux tensioactifs

3.3.	Caractérisation des Tensioactifs Biocompatibles avec le paramètre dPIT/dC	
3.4.	Détermination des paramètres de l'équation HLD à partir de dPIT/dx2	
3.4.	1 Tensioactif non-ioniques polyethoxylés	
3.4.	2 Autres tensioactifs non-ioniques	
3.4.	3 Tensioactif Ioniques	
3.5.	Limites de la méthode.	
3.5.	1 Effet de la concentration en sel	
3.5.	2 Effet de la nature de l'huile	
3.5.	3 Effet de la concentration en $C_{10}E_4$	
3.6.	Double Inversion ou Inversion Rétrograde pour les mélanges C ₁₀ E ₄ -Tween	
3.7.	Conclusion	
3.8.	Partie Expérimentale	
3.8.	4 Préparation des échantillons	
3.8.	5 Spécification des produits utilisés	
Chapitre	4 Caractérisation d'une classe d'huiles biocompatibles: Les Esters	
4.1.	Hydrophobie	
4.2.	Nombre de Carbones de l'Alcane Equivalent (EACN)	
4.3.	EACN des esters	
4.3.	1 Monoesters	
i	Effet de la longueur des chaînes acide et alcool	
ii	Effet de la position du groupe ester	
4.3.	2 Comparaison avec d'autres familles chimiques.	
4.4.	Diagrammes des phases « γ » des systèmes C ₁₀ E ₄ /Ester/Eau	
4.5.	Diagramme de phase « Δ » du système C ₁₀ E ₄ /Trioctanoate de glycérol/Eau	
4.6.	Conclusion	
4.7.	Partie Expérimentale	
4.7.	1 Construction de Digrammes de "Fish" pour systèmes S/H/E	
4.7.	2 Construction de Diagrammes de « Gibbs » pour les systèmes T/H/E	
i	Quantification par chromatographie en phase gazeuse	

Table de Matières

ii	Quantification par Résonance Magnétique Nucléaire ¹ H15	55
4.7.3	Spécification des produits utilisés15	56
Conclusion	Générale15	59
Références.		63
Annexe 1		73
Annexe 2		87
Annexe 3		99
Annexe 4		11

Introduction Générale

La formulation est née le jour où l'homme préhistorique a immortalisé ses dessins sur les murs de

certaines grottes, en mélangeant des pigments d'origine minérale avec des graisses et du granite, talc ou argile, afin de changer la qualité de la peinture, augmenter la cohésion et faciliter l'application ¹. Dans le mésolithique, la pointe en silex des flèches est collée à l'hampe avec un adhésif. Il résulte du mélange de la résine extraite de l'écorce de bouleau et de la cire d'abeille dans une certaine proportion². Cet adhésif est aussi



Figure i.1. Représentation de la peinture rupestre ³.

utilisé pour réparer des céramiques fissurées ⁴. Ce sont des exemples de la façon empirique, par essai et erreur, de la manière dont l'homme s'acquitte progressivement de certains besoins en mélangeant des matières qui l'entourent. En fait, cette dernière est une définition de la formulation que l'on peut compléter comme « l'ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients...de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage et son aptitude à satisfaire un cahier des charges préétabli » ⁵.

Les premiers pas de la formulation dans l'antiquité sont liés au développement des techniques de momification en Egypte, des pigments, des parfums, entre autres. Il est indéniable que les progrès de la formulation vont de pair avec ceux de la chimie. À partir du milieu du XIXe siècle, les progrès exponentiels de la synthèse organique, puis l'émergence de l'industrie pétrochimique et le remarquable progrès scientifique issu des deux guerres mondiales, *i.e.* le développement de polymères synthétiques, ont mis à la disposition de l'industrie de nombreuses matières premières avec lesquels formuler des produits de consommation massive dans le domaine de la détergence, des cosmétiques, de la peinture, des encres, des lubrifiants, entre autres ^{2,5}.

Il a été suggéré que le dernier quart du XXe siècle est la période de la «raison» dans la formulation ⁵, où les restrictions légales visent à préserver l'environnement et promouvoir l'utilisation de nouveaux matériaux, dont la préparation soit plus respectueuse de l'environnement. Le fait d'étudier chaque secteur séparément est remplacée par une vision plus générale des processus communs à tous les secteurs. Quelques universités proposent des formations en formulation en dispensant des cours sur les mélanges, la rhéologie, les phénomènes aux interfaces. Néanmoins l'American Chemical Society reconnaît qu'à nos jours « *la majorité des scientifiques de formulation se forment en commençant comme un chimiste de laboratoire, et en apprenant les sciences de la formulation d'un professionnel chevronné »*⁶. Un des problèmes de la formulation est que le produit vendu sur le marché est le résultat

d'années de travail et de l'investissement de capitaux. Comme résultat, le transfert de connaissances entre l'industrie et le milieu académique, et entre les industries est lent. Dans ce contexte, l'étude systématique des tensioactifs, huiles et autres additifs comme les matières premières de la parfumerie s'impose comme un outil pour la compréhension global des phénomènes liés à la physicochimie de la formulation.

Les tensioactifs sont présents dans la plupart des formulations car ces molécules amphiphiles ont la double capacité de s'associer en structures appelés micelles et de s'adsorber aux interfaces en réduisant la tension superficielle ou interfaciale. Les systèmes tensioactif/huile/eau sont répandus dans multiples domaines, telles que dans les formules d'alimentation parentérales, adjuvants dans les vaccins jusqu'aux lubrifiants dans l'industrie sidérurgique. La production estimée de tensioactifs en 2011 est de 15,5M tonnes/an, avec des perspectives de croissance de 41 milliards de dollars les revenues attendues en 2018⁷. Le choix d'un agent tensioactif approprié est une étape déterminante pour le formulateur d'émulsions ou de microémulsions. Plusieurs outils peuvent être utilisés pour

comparer les balances hydrophile-lipophile (HLB) des tensioactifs et effectuer le meilleur choix. Ces méthodes peuvent examiner la structure chimique de la molécule de tensioactifs, comme la méthode HLB de Griffin^{8,9} ou le paramètre d'empilement d'Israelachvili ¹⁰. Aussi il y a des critères basés sur le comportement du tensioactif dans l'eau (point de trouble), ou le comportement du tensioactif en présence d'eau et d'huile comme la température d'inversion des phases (PIT) proposé par Shinoda¹¹ ou les paramètres de l'équation du HLD proposé par Salager ^{12,13}.



Figure i.2. W. Griffin, créateur de l'échelle de HLB. *Photo de 2009*.¹⁴

Le travail de cette thèse se concentre sur l'utilisation d'un tensioactif non-ionique, le monodecyl tétraéthylèneglycol ($C_{10}E_4$) oligomèriquement pur, pour déterminer l'influence de quelques tensioactifs, des esters, des alcools et des matières premières de la parfumerie (MPP), dans la formulation d'un système Tensioactif/Huile/Eau (T/H/E). A cette fin, deux approches sont proposées, la première utilise le système $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl émulsionné et la température d'inversion des phases (PIT) pour étudier l'effet de l'adition d'un deuxième tensioactif ou une MPP. La deuxième approche utilise le comportement en équilibre des systèmes $C_{10}E_4/ester/eau$ pour construire leur diagramme de phase et caractériser ces huiles (esters)

La thèse est structurée en 4 chapitres. Le premier constitue une description succincte des comportements de phases des systèmes T/H/E ainsi que les principaux concepts liés à la formulation des ces systèmes : « R » de Winsor, la température d'inversion des phases (PIT) et la déviation hydrophile-lipophile (HLD). Un regard sur l'utilisation de quelques familles de tensioactifs non ioniques et des esters dans le domaine alimentaire, cosmétique et pharmaceutique est ainsi présenté.

Dans le deuxième chapitre la température d'inversion de phases (PIT) du système $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl est utilisée pour mesurer l'impact des alcools linéaires et de certaines matières premières de parfumerie (MPP) dans la formulation. En effet, l'ajout d'un quatrième composant va modifier la valeur de la PIT, et cette variation avec l'augmentation de la concentration de l'alcool ou la MPP est quantifiée en termes de dPIT/dx, la pente de la droite PIT en fonction de la concentration. Des diagrammes de phases du système $C_{10}E_4/MPP/n$ -octane/10⁻²M NaCl sont présentés pour quatre MPP : BHT, thymol, vanilline et eugénol.

Le troisième chapitre utilise la même approche que le deuxième, c'est-à-dire le changement de la PIT d'un système de référence T/H/E émulsionné, maintenant orienté sur les tensioactifs. Une méthode simple est proposée pour évaluer la balance hydrophile lipophile des tensioactifs en utilisant ce changement de la PIT, causé par l'ajout d'un deuxième tensioactif S₂ dans le système C₁₀E₄/Octane/10⁻ ²M NaCl. La pente $dPIT/dx_2$ constitue une évaluation relative de cette balance par rapport au tensioactif de référence, le C₁₀E₄. 26 tensioactifs, non-ioniques et ioniques purs sont étudiés, et une échelle de classement est établie, 17 tensioactifs « biocompatibles » dont l'utilisation est fréquent dans le domaine alimentaire, cosmétique et pharmaceutique ainsi que 7 tensioactifs issus de synthons hydrophiles agrossourcés comme l'isosorbide ou le glycérol sont classés selon la méthode proposée.

Dans le dernier chapitre, une partie sur des diagrammes de phases température en fonction de la concentration (diagrammes de fish ou « γ ») de 13 esters dans le système C₁₀E₄/ester/eau a été étudiée afin de déterminer les coordonnées de température et concentration qui indiquent la transition des comportements triphasique et monophasique (T*, C*). La température T* permet de classer ces huiles par rapport aux alcanes, dans une échelle connue comme l'EACN (nombre de carbones de l'alcane équivalent). L'influence de la structure chimique des monoesters sur leur EACN est rationalisée.

Introduction General

Chapitre 1 Systèmes T/H/E a base de Tensioactifs et huiles biocompatibles



Les systèmes Tensioactif/Huile/Eau sont répandus dans multiples domaines, dès formules d'alimentation parentérales jusqu'à des lubrifiants dans l'industrie sidérurgique. L'objectif de ce chapitre théorique, organisé en 4 sections, est reprendre les principaux concepts liés à ces systèmes. D'abord un bref historique des tensioactifs et la définition de tensioactif biocompatible, ainsi qu'une description des 4 familles de tensioactifs dont l'utilisation est répandue dans les domaines cosmétique, alimentaire et pharmaceutique. La deuxième section est dédiée à l'étude des huiles biocompatibles, parmi lesquels les esters sont de loin les plus utilisés. Puis, le comportement de phases des systèmes T/H/E est introduit et les concepts de « R » de Winsor, la température d'inversion des phases (PIT) et la déviation hydrophile-lipophile (HLD) sont expliqués, ainsi que les différents diagrammes des phases utilisés pour représenter l'équilibre des systèmes T/H/E. Finalement une approche succin du comportement de phases des systèmes T/H/E utilisant des tensioactifs et des huiles biocompatibles est présentée.

1.1. Tensioactifs Biocompatibles

L'utilisation des agents tensioactifs remonte aux civilisations anciennes. On trouva un matériau semblable au savon dans des cylindres d'argile récupérés dans des excavations de l'ancienne Babylone, ce qui est la preuve que la fabrication du savon était connue dès 2800 avant JC¹⁵. Les graisses étaient bouillies avec de la cendre contenant du carbonate de potassium pour produire le sel neutralisé. Leur utilisation est bien documentée dans les civilisations égyptienne, phénicienne, grecque et romaine ^{15,16}. Selon une ancienne légende romaine, les sacrifices dans le mont « Sapo » seraient a l'origine du mot saponification. La pluie tombait dans cette montagne au travers d'un mélange de graisses animales fondues et de cendre de bois dans le sol argileux au long du Tiber. Les femmes qui faisaient la lessive se sont aperçus que les vêtements devenaient propres plus rapidement et avec moins d'effort ¹⁵.

Dans le période du Moyen Age il n'y a pas de progrès dans ce domaine. Au XVIIe siècle, la production de savon passe de l'Europe vers les colonies américaines et parce que le suif était la matière première des bougies et du savon, les deux étaient souvent produits ensemble. Pendant la fin du XVIII et le XIX siècle les progrès dans la production de soude (processus Leblanc et Solvay) ainsi que la compréhension des phénomènes liés à la chimie du savon, du au chimiste français Michel Chevreul, ont transformé sa production du stade artisanal à une véritable industrie. La naissance des entreprises Colgate (1806), Procter & Gamble (1837) et Lever Brother´s (1885) en est la démonstration ^{15,16}.

En 1916, au milieu de la première guerre mondiale les allemands développent le premier détergent synthétique en réponse à la pénurie des graisses pour produire le savon. Ces détergents étaient des alkyl courts naphtalène sulfonâtes. A la fin des années 20 et au début des années 30 les alcools gras sulfatés et les alkyl benzènes sulfonâtes sont synthétisés. La découverte de détergents est portée

également par la nécessité de mettre au point un agent de nettoyage qui, à la différence du savon, ne réagisse pas avec les sels minéraux dans l'eau « dure » ou dans l'eau de la mer^{15,16}.

En 1938, la compagnie américaine Atlas introduit une nouvelle famille de tensioactifs non-ioniques appelés « Span », des esters de sorbitan. Quatre ans plus tard la même série des esters de sorbitan mais avec des chaines d'oxyde d'éthylène (- CH_2CH_2O -) est introduite sous la dénomination de « Tween » ¹⁷.

A la fin de la deuxième guerre mondiale les alcools sulfatés sont utilisés dans les shampooings alors que les alkyl benzènes sulfonâtes branchés (ABS) sont utilisés dans la plupart des formulations de détergents, qui sont des mélanges complexes de plusieurs composants ayant différentes fonctions. Le développement de l'industrie pétrochimie et la production des ABS branchés peu couteux fait que ce tensioactif dépasse les autres et constitue plus de la moitié des agents tensioactifs produits dans la période 1950-1965^{15,16}.

Les ABS-branchés n'étant pas biodégradables, leur utilisation entraine la formation de mousse qui a commencé à s'accumuler dans les usines de traitement des eaux, les fleuves et même à l'intérieur des réservoirs utilisés comme sources d'eau potable. Au début des années 1960, l'approvisionnement en eau souterraine a été perçu comme risqué ce qui a poussé les gouvernements de pays comme l'Allemagne, la France, le Japon et les États-Unis a promouvoir des législations remplaçant les détergents ABS-branchés par des alkylbenzène sulfonates linéaires plus biodégradables ^{15,18}. En 1980 plus de 75% des détergents étaient des ABS-linéaires ¹⁶. Postérieurement, les nonyl-phénols éthoxylés seront aussi graduellement remplacés pour des considérations environnementales.

La biodégradabilité des produits et le respect de l'environnement deviennent en effet des facteurs de plus en plus importants. Minimiser les impacts potentiels des produits chimiques sur la santé humaine et l'écosystème sont des conditions préalables pour le « développement durable ». La recherche dans le domaine des tensioactifs s'est donc orientée vers la conception de tensioactifs multifonctionnels ayant des structures chimiques acceptables pour l'environnement, vers la synthèse de nouveaux tensioactifs à base de matières premières renouvelables, avec des procédés de fabrication qui permettent de limiter la consommation énergétique ¹⁶.

L'utilisation de tensioactifs concerne aujourd'hui les produits de consommation courante tels que les savons, les détergents, les cosmétiques et les produits alimentaires. Ils sont également présents dans d'autres produits tels que des peintures, des produits agrochimiques, formulations pharmaceutiques et même en tant que substituts des tensioactifs pulmonaires chez les nouveaux nées prématurés ^{16,19}.

On remarque aussi les applications industrielles des tensioactifs comme leur utilisation dans l'exploitation minière (flotation), les procédés de récupération améliorée du pétrole, dans le génie civil comme additifs aux granulats routiers pour donner de l'adhérence à l'asphalte, dans l'industrie textile sous la forme d'agents mouillants et pour la solubilisation des pigments, dans la production des

polymères avec des procédés de polymérisation par émulsion, dans le secteur énergétique pour la formulation des émulsions combustibles (Orimulsion) pour ne citer que quelques unes de leurs nombreuses applications ^{16,19}.

Les fonctions des agents tensioactifs dans chaque application sont différentes, comme émulsifiant ou agent mouillant, comme détergent ou lubrifiant, mais toutes sont dues à deux propriétés qui distinguent ces molécules : leur capacité à s'associer dans des structures organisées appelés micelles et leur adsorption sur les interfaces. La section 1.3 recompile les concepts les plus importants autour le comportement des phases des systèmes avec un tensioactif, de l'eau et de l'huile.

Le terme biocompatible, dont l'origine est établie dans les années 70, fait référence à la propriété d'un matériau de ne pas avoir d'effets toxiques ou nuisibles sur les systèmes biologiques ²⁰. D'abord relatif aux biomatériaux constituant les prothèses, ce terme est désormais utilisé en dehors du domaine médical. Les applications des agents tensioactifs sont variées et peuvent être liées directement à l'être humain, comme dans le cas des applications pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires. Les tensioactifs utilisés dans ce type d'applications peuvent être qualifiés de biocompatibles.

Les objectifs finaux de l'agent tensioactif dans chaque application sont différents. Les concentrations admissibles et les restrictions appliquées le sont donc également. Dans l'Union Européenne, l'utilisation d'additifs alimentaires est limitée par la législation publiée par le parlement européen dans la directive N°95/2/CE concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants du 20 février 1995 ²¹. Les Etats Unis régulent l'usage de ces additifs avec l'agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA).

Dans le domaine alimentaire, les tensioactifs non-ioniques sont les plus utilisés. Parmi les ioniques dont l'utilisation est autorisée, on peut citer le caséinate de sodium et les sels dérivés des acides gras. En cosmétique, les anioniques et cationiques sont plus utilisés que dans le domaine alimentaire. Cependant et comme expliqué précédemment, l'utilisation d'un tensioactif est définie par son but dans une formulation donnée et le cadre légal existant. Ainsi, le dodecyl sulfate de sodium (E487) est un agent moussant efficace et il fait partie des formulations des produits de soins buccodentaires comme les dentifrices, cependant son utilisation en crèmes pour la peau est restreinte pour son effet irritant bien connu. Le dodecyl sulfate de sodium n'est pas listé en tant qu'additif alimentaire par l'Union Européenne, mais il est autorisé aux Etats-Unis dans les produits boulangers à 0.00125% pour stabiliser la mousse des blanc d'œuf en déployant l'albumine à l'interface ^{17,21}.

Quatre des principales familles de tensioactifs non-ioniques acceptées dans le domaine cosmétique, alimentaire et pharmaceutique seront brièvement décrites ci-dessous. Leur groupe polaire est issu d'un produit biosourcé (glycérol, saccharose, sorbitol) ou complètement extrait d'un produit agrosourcé, comme la lécithine.

1.1.1 Monoglycérides

Les monoglycérides sont produits par synthèse chimique dans laquelle le glycérol, les triglycérides, et un catalyseur alcalin (Ca(OH)₂) sont mélangés et chauffés à hautes températures (200-250°C), tel que schématisé dans la figure 1.1. Le mélange de diglycérides et monoglycérides obtenus avec les triglycérides et le glycérol qui n'ont pas réagi, est alors distillé sous vide pour séparer les monoglycérides, meilleurs émulsifiants que les diglycérides ^{17,22}.



Figure 1.1. Interesterification du Triglycéride et Glycérol pour l'obtention mélange mono et diglycérides.

Ces catégories de produits sont généralement considérées comme sûres ou « GRAS » (de l'anglais Gererally Recognized As Safe) et peuvent être utilisées dans de nombreux produits alimentaires, des produits cosmétiques et des produits pharmaceutiques sans aucune limitation ²³.

En conséquence, les monoglycérides ont une grande variété d'applications. Ils se trouvent dans le pain pour complexer l'amidon, dans les gâteaux pour améliorer l'aération, dans les margarines et pâtes à tartiner comme stabilisants, dans les glaces et les garnitures fouettées, et dans d'autres produits alimentaires ²¹. En plus de sa fonction « tensioactif », le monolaurate est aussi un supplément antimicrobien fréquemment utilisé dans l'industrie alimentaire. C'est l'agent antibactérien le plus puissant contre plusieurs espèces de *Bacillus* et *Staphylococcus*. Cette propriété est utilisée dans les aliments et les cosmétiques. Il est également utilisé pour son rôle antifongique dans la margarine.

Les monoglycérides sont utilisés en mélanges avec des tensioactifs moussants doux, car ils améliorent la qualité de mousse (tailles de bulles, onctuosité et stabilité). En plus ils réduisent également l'effet de dégraissage causé par des nettoyants, grâce à leur caractère lipophile, et améliorent la compatibilité des tensioactifs avec la peau²⁴.

D'autres familles de tensioactifs se dérivent des monoglycérides. Par exemple les esters d'acides sont produits grâce a l'estérification des groupes hydroxyliques avec des acides tels que: l'acide acétique (E-472a), l'acide citrique (E-472b), l'acide lactique (E-472c) ou l'acide tartrique (E-472d)¹⁷.

1.1.2 Dérivés du sorbitan

Le sorbitan est un mélange d'isomères issus de la déshydratation du sorbitol. Le sorbitol est un polyol autrefois produit à partir de l'hydrogénation du saccharose. Actuellement il est produit par hydrogénation du d-glucose, dérivé de sirops de maïs. C'est un produit naturel de la photosynthèse et l'origine du nom de la famille de composés vient du « sorbier », une plante arbustive dont les baies permirent d'isoler le composé à la fin du XIX siècle ¹⁷.

i Esters de sorbitan (Série Span)

La méthode de production la plus répandue des esters de sorbitan est l'estérification directe du sorbitol avec des acides gras en présence de deux catalyseurs : un acide pour la déshydratation du sorbitol en sorbitan et un basique pour l'estérification. Dans la déshydratation le produit est un mélange qui contient les isomères 1,4-sorbitan, 1,5-sorbitan, 2,5-sorbitan et aussi sorbitol et isosorbide. La nature de la réaction fait que les esters de sorbitan commerciaux sont des mélanges. La proportion de sorbitol et d'acide gras déterminera si l'ester du sorbitan est mono ou tri substitué. La figure montre un schéma simplifié de la production des esters de sorbitan et des polysorbates ^{17,25}.



Figure 1.2. Tensioactifs dérives du sorbitol. Esters de sorbitan et polysorbates.

ii Polysorbates (Tween)

Les Polysorbates sont les produits d'une réaction d'etoxylation des esters de sorbitan, visant l'augmentation de l'hydrophilie des tensioactifs. Pendant la réaction, il y a un réarrangement des esters d'origine, aboutissant à un produit avec un assortiment d'isomères de position. Les polysorbates les

Systèmes T/H/E a base de Tensioactifs et huiles biocompatibles

plus fréquents (Tween 20, 40, 60 et 80) sont fabriqués à partir d'une réaction de 20 moles d'oxyde d'éthylène avec un équivalent molaire de l'ester de sorbitan ^{17,25}. Le tableau 1.1 montre les différents esters de sorbitan et polysorbates.

Ester	de sorbitan		Polysorbates				
Nom	Nom commun	N° Européen	Nombre carbones	Nom	Nom commun	N° Européen	
Sorbitan monolaurate	Span 20	E-493	C ₁₂	Sorbitan monolaurate polyethoxylé	Tween 20	E-432	
Sorbitan monopalmitate	Span 40	E-495	C ₁₆	Sorbitan monopalmitate Polyethoxylé	Tween 40	E-434	
Sorbitan monostearate	Span 60	E-491	C ₁₈	Sorbitan monostearate Polyethoxylé	Tween 60	E-435	
Sorbitan monooleate	Span 80	E-494	$C_{18:1}$	Sorbitan monooleate Polyethoxylé	Tween 80	E-433	
Sorbitan tristearate	Span 65	E-492	C ₁₈	Sorbitan tristearate Polyethoxylé	Tween 65	E-436	

Tableau 1.1. Nomenclature des monoesters de sorbitan et polysorbates.

iii Utilisation

A différence des monoglycérides, les dérivés de sorbitan n'ont pas la qualification GRAS et il y a des limites bien définies pour les différentes applications au niveau alimentaire. Par exemple, la Communauté Européenne autorise l'utilisation des tous les composés du tableau 1.1, mais pour les esters de sorbitan, la FDA n'autorise que le sorbitan monostearate et tristearate ^{17,21,22}. Les applications alimentaires concernent les « produits de boulangerie fine, émulsions de matières grasses pour pâtisserie, Succédanés de lait et de crème, glaces, desserts, confiseries, sauces émulsionnées, soupes et potages, et chewing-gum » à différents limites maximales ²¹.

Les esters de sorbitan sont utilisés également en émulsions pharmaceutiques, suspensions orales ou injectables ainsi qu'en cosmétique. Normalement les esters de sorbitan et les polysorbates sont utilisés ensemble pour obtenir des produits finaux avec une variété de textures ²⁶. Le sorbitan trioleate (SPAN 85) est utilisé en cosmétique dans des crèmes hydratantes et lotions ²⁷. Les polysorbates sont utilisés pour produire des émulsions H/E ou comme agents de dispersion ou pour solubiliser d'autres composés comme des hormones ou vitamines. On les trouve dans le maquillage des yeux, produits nettoyants, crèmes de soins pour le visage, le corps ou les mains, crèmes à raser, shampoings, entre autres ²⁷. Le Tween 20 ou polysorbate 20 est utilisé comme cotensioactif dans les shampoings pour bébés car il n'est pas irritant pour les yeux et il ne diminue pas les propriétés moussantes des mélange de tensioactifs utilisés ²⁸. L'utilisation du Tween 65 n'est pas répandue en cosmétique si on le compare avec le reste de polysorbates ²⁷. Au niveau pharmaceutique les polysorbates augmentent les propriétés de rétention d'eau dans les pommades. Le Tween 80 est un composant actif des préparations adoucissantes ophtalmiques et associé avec le Tween 20 il est utilisé dans les produits pour des lentilles de contact ²⁷.

1.1.3 Lécithine

Rigoureusement, la lécithine est un groupe de phospholipides dont la structure correspond à deux chaînes d'acides gras (R_1 et R_2), un groupe glycérol lié à un groupe phosphate (chargé négativement) et un groupe choline (chargé positivement). Bien que ce soit la définition scientifique acceptée par l'IUPAC, au niveau industriel la lécithine désigne un mélange de phospholipides dont le groupe polaire (R_3) n'est pas seulement la choline, mais aussi la éthanolamine, la serine et le inositol ²⁶. Le nom de la famille des composés vient du grec « lekithos » qui signifie le jaune d'œuf. La lécithine a été isolée en 1846 par Theodore Gobley ¹⁷.



Figure 1.3. Structure de différentes lécithines

La longueur des chaines alkyle et le mélange de groupes polaires présents dans la lécithine dépendent de son origine, qui peut être végétale (à partir des huiles de soja, colza, tournesol, maïs) ou animale (à partir des œufs). Les proportions entre les différents chaines et groupes polaires déterminent le caractère hydrophobe ou hydrophile du tensioactif ²⁶.

La lécithine, dont le code européen comme additif alimentaire est E-322, est présente dans de nombreux produits alimentaires tels que les huiles (maximum de 30g/L), les pâtes, pain, préparations pour nourrissons en bonne santé (max 1g/L), biscuits, aliments à base de céréales, aliments pour bébés, laits de conserve totalement ou partiellement déshydratés, et dans les produits chocolatiers ²¹. La fonction de la lécithine est très variée dans les produits alimentaires, en effet elle est utilisée comme cotensioactif avec les monoglycérides dans les margarines et pâtes à tartiner ou comme agent pour réduire la viscosité et augmenter l'homogénéité dans les produits chocolatiers. Dans les produits instantanés tels que du lait entier en poudre, préparations pour nourrissons ou café, la lécithine sert comme revêtement de surface. L'orientation des phospholipides à la surface influenceront ces propriétés pour favoriser la dissolution du produit ¹⁷.

En cosmétique, de même que dans les aliments, la lécithine peut être utilisée comme émulsifiant ou pour modifier la mouillabilité d'une surface, mais sa principale utilisation est pour motifs «sensoriels». Elle est utilisé dans les crèmes nettoyantes et aussi dans des pigments comme poudres pour le visage et ombres pour les yeux pour améliorer l'adhérence sur la peau et obtenir une meilleure stabilité de la couleur, à la fois dans l'emballage et sur la peau. Les concentrations habituelles sont dans une plage de 0.5-1% ²⁹. En pharmacie elle est utilisé comme émulsifiant en particulier pour les émulsions grasses par voie intraveineuse, préparation des liposomes ou dans des suspensions orales ²⁶. La lécithine est aussi utilisée dans la formulation des patchs transdermiques pour dosser l'estradiol ²⁴.

1.1.4 Esters du saccharose

Le saccharose est un disaccharide, formé par la condensation d'une molécule de glucose et une de fructose, ayant au total 8 groupes hydroxyle. La réaction du saccharose avec un acide gras (estérification) produit des esters de saccharose avec propriétés tensioactives. Parmi les 8 groupes hydroxyles, 3 sont très réactifs. C'est pourquoi lors de l'estérification on peut obtenir facilement des mono, di et triesters. Des esters avec des substitutions plus élevées peuvent être obtenus mais ils sont utilisés comme substituts de matières grasses et non comme tensioactives ^{17,25}.



Figure 1.4. Structure possible de différents esters de saccharose. En bleu les 3 groupes primaires plus susceptibles d'être estérifiés.

D'autres synthèses sont également utilisées au niveau industriel, comme des méthodes enzymatiques ou des réactions d'interestérification catalysée entre le saccharose et les esters méthyliques d'acide gras dans un solvant tel que le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). Le principal problème de cette méthode est la purification afin d'éliminer totalement le solvant toxique ^{17,25}

Le balance hydrophile/lipophile de ces tensioactifs est le résultat du nombre de substituants, les monoesters étant les plus hydrophiles et les triesters les plus lipophiles. Ils peuvent être utilisés comme émulsifiants dans des systèmes H/E et E/H. Les esters de saccharose sont utilisés dans les produits alimentaires au Japon depuis 30 ans, cependant leur introduction sur le marché européenne et américaine est tardive. Le code européen des esters de saccharose comme additif alimentaire est E-473, et le code américain correspond à CFR 172.859¹⁷.

La norme européenne autorise l'utilisation des esters de saccharose dans des émulsions de matières grasses pour pâtisserie, produits de boulangerie fine, glaces de consommation, confiseries, desserts, sauces, soupes, potages et bouillons, boissons spiritueuses (à l'exclusion du vin et de la bière), poudres destinées à la préparation de boissons chaudes et boissons à base de produits laitiers entre autres ²¹. Aux Etats Unis son utilisation est récemment autorise comme émulsifiant ou stabilisant dans les produits chocolatiers ¹⁷.

Les esters de saccharoses sont des agents tensioactifs très doux et peuvent être utilisés comme agents émulsifiants ou agents de nettoyage avec propriétés émollientes en cosmétique. Le monolaurate et le cocoate de saccharose sont employés comme des émollients dans des crèmes hydratantes. Le myristate et le laurate de saccharose ont des propriétés antiadhésives vis à vis divers de microorganismes, y compris la flore typique de la peau des aisselles, ce qui justifie leur présence dans des produits déodorants. Les applications pharmaceutiques les plus courantes sont pour l'amélioration de la dissolution des principes actives, leur absorption/perméation, et dans des systèmes à libération contrôlée ²⁴.

1.1.5 Autres Tensioactifs

D'autres familles des tensioactifs non-ioniques comme les esters de polyglycérol, les esters d'acides gras de propylène glycol sont utilisés directement dans les formulations alimentaires ¹⁷. Autres comme les alkyl polyglucosides sont employés en alimentaire que pour le nettoyage des aliments, en revanche ils trouvent un marché dans les produits cosmétiques. Une mention appart est faite pour les biotensioactifs.

Le terme biotensioactif se réfère à tout composé tensioactif isolée obtenue à partir de microorganismes, il y a une grande variété de structures chimiques, tels que le glycolipids, les lipopeptides, les complexes polysaccharide-protéine, phospholipids, des acides gras et des lipides neutres ^{23,30}.

Ils présentent des propriétés très intéressantes comme la biodégradabilité ainsi que leur production respectueuse de l'environnement. Mais le coût de production de cette famille de tensioactifs est élevé en comparaison des autres tensioactifs. Ils ne sont donc pas encore des produits commerciaux répandus. Cependant, des progrès constants sont faits dans les techniques de séparation nécessaires pour la purification et aussi dans l'optimisation et le développement des nouveaux procédés pour utiliser des résidus huileux, déchets de l'industrie laitière, ou résidus riches en glucides dans sa production et diminuer les coûts²³.

1.2. Huiles dans le domaine Alimentaire, Pharmaceutique et Cosmétique.

Les lipides (du grec *lipos*, graisse) constituant la matière grasse des êtres vivants, sont une grande famille de composants non ou peu solubles dans l'eau mais avec une grande solubilité dans des

solvants non polaires. La variété des lipides existants dans la nature pose des problèmes pour leur classification, car les hormones, les vitamines, les phospholipides, la quinone, les triglycérides, les stérols, ainsi que la plupart des composants non protéiques des membranes cellulaires, entre autres sont des lipides ³¹.

Les triglycérides sont de loin les lipides les plus répandus comme huiles biocompatibles, et ils sont utilisés dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Dans cette section, on va décrire brièvement les triglycérides, en insistant sur les huiles végétales qui les contiennent, et aussi les acides gras qu'on peut obtenir à partir de leur hydrolyse. Outre ces deux familles de composés, on introduira également les monoesters, dont l'application dans les cosmétiques et les produits pharmaceutiques est très répandue, et enfin certains hydrocarbures et des huiles de silicone utilisés dans les formulations cosmétiques sont aussi décrits.

1.2.1 Triglycérides

Les triglycérides ou triesters de glycérol sont des lipides constitués par une molécule de glycérol dont les trois groupes hydroxyles ont été estérifiées par des acides gras. Ces composés constituent les réserves énergétiques des animaux, puisque les triglycérides sont sensibles à l'hydrolyse et permettent la libération des acides gras qu'ils contiennent.



Figure 1.5. Structure d'un triglycéride. En couleur bleue le glycérol et en noire les trois acides gras. Les triglycérides simples ont les 3 chaines alkyles identiques tandis que les mixtes ont des chaines différents. La plupart des graisses et huiles naturelles sont des mélanges de différents triglycérides présentant des chaines alkyles avec un nombre pair d'atomes de carbone (entre 12 et 22 carbones) et des chaines saturés ou insaturés ^{31,32}.

Le tableau montre la composition approximative en acides gras obtenues à partir de l'hydrolyse des quelques graisses et huiles.

Lipide	C ₁₂ laurique	C ₁₄ myristique	C ₁₆ palmitique	C _{18 :0} stéarique	C _{18 :1} oléique	C _{18 :2} linoléique	C _{18:3} linolenique	C 20:1 eicosénoique	C _{22:0} et C _{22:1} Béhénique et erucique
Graisse de bœuf	-	6	27	14	49	2	-	-	-
Saindoux	-	1	24	9	47	10	-	-	-
Graisse humaine	1	3	27	8	48	10	-	-	-
Huile de hareng ¹	0.1	6.7	13.5	1.2		24		26	18
Huile de Palme	traces	1-2	43-46	4-6	37-41	9-12	traces		
Huile d'olive	-	-	8-14	3-6	61-80	3-14	<1	-	-
Huile d'arachide	-	-	8-13	3-4	43-66	14-28	<0.5	-	-
Huile de colza	-	0-1	1-5	0.5-2	50-65	15-30	6-13	1-3	0.5-5
Huile de Tournesol	-	-	5-7	4-6	15-25	62-70	< 0.2	<0.5	<1
Huile de Soja	-	Traces	8-13	2-5	17-26	50-62	4-10	<0.4	< 0.5

Tableau 1.2. Composition (% massique) en acides gras de certaines huiles ³³ et graisses animales ³².

L'origine des huiles et des graisses détermine leur composition, en général, les huiles provenant de plantes et d'animaux de sang froid, contiennent plus d'acides gras non saturés que ceux des animaux à sang chaud ³².

Les acides gras présents dans une plus grande proportion dans la nature sont les acides oléique et linoléique; les acides avec trois insaturations (acétyléniques) ou avec un groupe fonctionnel secondaire sont rares.

L'utilisation de triglycérides dans l'alimentation est évidente, depuis le beurre (issu de la matière grasse du lait) utilisé en pâtisserie, en passant par la beurre de cacao, jusqu'aux huiles comestibles qui sont utilisées pour la friture, des salades, des vinaigrettes, dans la production de margarine, entre autres ³⁵.

Le fait que la plupart des huiles végétales sont non toxiques leur permet d'être utilisées en tant qu'excipients ou vecteur dans de nombreuses formulations pharmaceutiques ³⁶. Les triglycérides à chaîne moyenne (MCT en anglais) sont utilisés dans les préparations thérapeutiques spécialisées. Cette fraction provient de l'huile de noix de coco contenant des acides gras de 8 à 10 atomes de carbone et elle est utilisée dans les formules pour l'alimentation parentérale et dans les régimes pour les patients atteints de syndrome de malabsorption ³⁵. En cosmétique, ces triglycérides sont très utilisés à cause de la pénétration rapide de la peau. De plus ils peuvent être utilisés comme émollient, solvant pour crème solaire, et dans les soins de la peau, du corps et des cheveux ³⁶.

¹ La composition de l'huile de hareng résulte de la moyenne des valeurs reportées par Bailey ³⁴.

1.2.2 Acides Gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques avec des chaines alkyles de plus de 6 carbones. Ils sont produits industriellement par l'hydrolyse des triglycérides. Certains acides gras sont produits aussi par l'hydrocarboxylation d'alcènes ^{31,32}. Ces composés sont utilisés à la fois comme huiles et aussi comme matiere premiere pour des tensioactifs.

L'acide stéarique et autres acides gras dérivés des triglycérides avec chaines alkyles entre C_8 et C_{18} sont autorisés comme additifs alimentaires sous le code E-570 ²¹. Ces produits sont listés comme antimoussants et agents d'enrobage. Les acides gras sont utilisés dans des formulations des produits nettoyants pour la peau, et ses dérivés hydroxylés sont utilisés dans certains traitements de la peau et desquamation ³⁷. L'acide oléique ($C_{18:1}$) est un bon hydratant et émollient, il est ajouté aux lotions et savons afin de renforcer leur capacité à nourrir la peau. L'acide est souvent capable de pénétrer les couches externes de la peau, ce qui conduit à un effet plus durable et intense ^{36,38}. L'acide linoléique ($C_{18:2}$) et linolénique ($C_{18:3}$) sont utilisés car ils favorisent l'activité des vitamines A et E dans la peau ³⁸. Dans les produits pharmaceutiques l'acide oléique est utilisé comme excipient et l'addition d'acides gras peut améliorer la biodisponibilité de médicaments qui sont mal absorbés par le tractus gastro-intestinal ³⁶. L'acide caprylique ($C_{8:0}$) a des propriétés fongicides et est utilisé dans le traitement contre la candidose et d'autres maladies infectieuses. L'acide docosahexaénoïque ($C_{22:6}$) est ajouté aux préparations de lait enrichi pour des bébés nés prématurément ³⁸.

1.2.3 Monoesters

Les esters sont des dérivés d'acide carboxylique, dont l'hydrogène du groupe hydroxyle (OH) est remplacé par un radical R provenant d'un alcool. Ils résultent de la condensation d'un acide carboxylique et d'un alcool. La figure 1.6 schématise l'estérification de Fischer d'un acide avec un alcool.

$$R_1 \rightarrow C + R_2 \rightarrow C + R_1 \rightarrow C + H_2 O$$

Figure 1.6. Réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool.

Les esters volatils de faible poids moléculaire sont couramment utilisés comme solvants dans les revêtements ou comme saveurs ou parfums dans l'industrie alimentaire et la parfumerie. Les arômes naturels sont des mélanges complexes avec de nombreux composés différents, dont certains sont présents en petites quantités. Certains esters qu'on trouve dans ces mélanges naturels complexes peuvent être synthétisés chimiquement et employés industriellement comme d'aditifs. D'autres ne se trouvent pas dans la nature mais présentent aussi des odeurs caractéristiques qui ressemblent à celles des fruits ou boissons alcooliques. En général, les acétates d'alcools ayant moins de 6 atomes de

carbone sont présents dans les fruits et ceux avec 8-12 atomes de carbone en fleurs ³⁹. Le tableau 1.3 montre les structures des esters souvent employés comme aromes ou saveurs.

	C	TT . 11
Ester	Structure	Utilisation comme arome/saveur
Acétate d'éthyle		L'ester le plus fréquent dans les fruits. Utilisé dans saveurs à fruits et brandy
Acétate de butyle		Présent dans plusieurs fruits, constituent de l'arome à pommes
Acétate de 3 methylbutyle		Arome de banane et/ou poire
Butanoate d'éthyle		Présent dans fruits (orange, ananas) boissons alcooliques et fromage. Utilisé comme arome et saveur.
Butanoate d'hexyle		Forte odeur fruitée et est présent dans plusieurs fruits et baies.
2 Methylpentanoate d'éthyle		Odeur a pomme. Utilisé comme arome en détergents, shampoing, savon, désodorisant.
2-Nonynoate de méthyle		Odeur des feuilles de violette. Utilisé en parfumerie.
Salicylate de méthyle		Présent dans le « wintergreen » ou thé de bois. Agent aromatisant en chewing-gum et bonbons à la menthe
Acétate de 2- phenéthyle		Présent dans des huiles essentiales, fruits et boissons alcooliques. Parfum fine de rose avec une note secondaire doux de miel. Utilisé en parfumerie en compositions de rose et lilas.

 Tableau 1.3. Esters utilisés dans Aromes et Saveurs

Les esters peuvent avoir diverses fonctions dans une formulation cosmétique. Ils servent comme émollients, revitalisants pour la peau, solvants, parfums et des conservateurs. Le pH du produit final doit être supérieur a 3,4 afin d'éviter l'hydrolyse de l'ester. Les monoesters sont beaucoup plus utilisés comme émollients (5-25%m) que les triglycérides (0-5%m) car ces derniers produisent généralement une sensation grasse sur la peau ²⁴.

Les esters issus de la réaction d'un acide gras et d'un alcool tel que le laurate, myristate ou palmitate d'isopropyle, le stéarate et palmitate d'éthylhexyle, le stéarate d'isocetyle et de stearyle ou le laurate d'héxyle, entre autres, sont largement utilisés en cosmétique. D'après les données recueillies par la FDA, auprès des fabricants sur l'utilisation des différents ingrédients dans des formulations cosmétiques, 112 esters d'alkyle sont actuellement utilisés. Le rapport du conseil de produits de soins

Systèmes T/H/E a base de Tensioactifs et huiles biocompatibles

personnels (PCPC en anglais) signale que le palmitate d'éthylhexyle est l'ester avec le plus grande nombre d'utilisations avec 1525 mentions signalées ; sa concentration peut aller jusqu'à 78% dans des produits pour les soins des mains et de corps. Le palmitate d'éthylhexyle est suivi par le myristate d'isopropyle, avec 1182 utilisations rapportées avec des concentrations pouvant aller jusqu'à 77,3% dans des produits de soins capillaires et 76,6% dans des formulations en aérosol pour des cheveux. On trouve également le palmitate d'isopropyle avec 1125 utilisations rapportés ⁴⁰.

Les esters d'isopropyl sont des substituts de huile minérale et des excellents solvants pour des ingrédients lipophiles, en plus de leur emploi comme émollients hydrophobiques ^{24,37}. La ramification dans les chaines alkyles permet d'obtenir une capacité d'étalement supérieur ainsi que des sensations moins « grasses » que pour l'ester non ramifié ²⁴.

Le mono et distéarate d'éthylèneglycol cristallisables sont utilisés pour formuler des mélanges nacrés dans divers produits ⁴¹. Les esters dérivés des acides gras et du glycérol comme le monocaprylate, monocaprinate et monolaurate de glycéryl sont déodorants ²⁴.

Les esters de l'acide p-hydroxy benzoïque, connus comme parabènes, ont des propriétés antimicrobienne et fongicide et sont utilisés comme conservateurs dans les produits cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires ²⁴. Leurs codes comme additif alimentaire sont respectivement E-214, E-216 et E-218 pour l'ethyl, le propyl et le methylparabène ²¹. Leur biocompatibilité a été mise en cause récemment pour sa probable capacité à activer les récepteurs des œstrogènes et perturber le système endocrinien.

En dehors des applications cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires, dans le cadre de la « chimie verte » les esters sont aussi souvent utilisés comme des alternatives plus respectueuses de l'environnement et plus sûrs que les solvants pétrochimiques. Par exemple, dans l'agrochimie, des concentrés auto-émulsifiables sont souvent formulés avec des solvants "verts" tels que les esters méthyliques d'huiles végétales ⁴² ou les esters méthylique, éthylique, ou isobutylique dérivés des acides adipique, glutarique et succinique. Enfin, il convient également de rappeler la large utilisation d'esters insaturés tels que le méthacrylate de méthyle ou l'acétate de vinyle en tant que monomères, et l'importance de leur polymérisation en émulsion.

1.2.4 Autres Huiles

i Hydrocarbures

Certains hydrocarbures sont biocompatibles, par exemple, un hydrocarbure dans la graisse alimentaire est le squalène. Ce lipide de 30 carbones est un terpenoide, un hydrocarbure dont la chaine carbone est constituée d'unités d'isoprène reliées entre elles, comme montré dans la figure 1.7. Il est présent en grande quantité dans l'huile du foie des requins (son principale source de production d'origine

naturelle), mais on le trouve aussi dans des quantités particulièrement élevées par rapport au reste dans les l'huiles de poisson et d'olive. La concentration de ce lipide dans la plupart des huiles végétales est inférieure à $30 \text{mg}/100\text{g}^{-43}$.



Figure 1.7. Structure chimique du squalène

Le squalène est utilisé comme complément alimentaire pour ses propriétés antioxydants. En pharmacie il est utilisé comme ingrédient de certains adjuvants ajoutés aux vaccins pour renforcer la réponse immunitaire ⁴⁴.

Le squalane a la même structure chimique que le squalène sans insaturations. Il est utilisé comme excipient dans des produits pharmaceutiques ⁴⁵ et en cosmétique il joue le rôle d'agent occlusif. Il est plus utilisé en cosmétique que le squalène car il est moins sensible à l'oxydation ²⁴.

Les huiles minérales sont des mélanges liquides d'alcanes et cycloalcanes avec un nombre total de carbones entre 15 et 40. Ces huiles sont issues de la distillation du pétrole brut et la séparation de tous les composés aromatiques, naphténiques et insaturés. Dans certaines concentrations certaines huiles minérales sont autorisées dans les produits alimentaires aux Etats Unis (mais pas dans l'UE), pour le traitement en surface de confiseries, chewing-gum et des fruits ²¹. En pharmaceutique il est employé dans les pommades ophtalmiques, comme excipient dans les capsules orales, crèmes et lotions. En ce qui concerne les cosmétiques il est utilisé dans les fards à paupières, rouge à lèvre, maquillage facial et comme émollient avec des propriétés occlusives. Un problème associé à l'huile minérale est que son utilisation est reportée comme comédogène ^{27,45}.

La vaseline ou gelée du pétrole est aussi un mélange d'alcanes dont la température de fusion est comprise entre 30 et 60°C. Son utilisation est approuvée par la FDA et les applications cosmétiques et pharmaceutiques sont variées, comme excipient et comme émollient.

ii Huiles de Silicone

40% des nouveaux produits introduits aux Etats-Unis ont des huiles de silicone comme additifs. Le silicone est un nom générique pour de nombreux polymères qui se composent d'unités de siloxane inorganique (Si-O). La figure 1.8 montre la structure de certains composés de silicone utilisés en cosmétique ²⁴.

Systèmes T/H/E a base de Tensioactifs et huiles biocompatibles





Alkyl diméthicone

Trimethyl Silyl Amodimethicone

Figure 1.8. Structure chimique de deux huiles de silicone.

Les diméthicones (polydiméthylsiloxanes) sont autorisés comme additifs alimentaires (E-900), ce polymère aide à prévenir l'agglomération des poudres et dans certaines boissons on l'ajoute pour ses propriétés antimoussantes.

Les huiles de silicone peuvent être utilisées dans la plupart des produits de soins de la peau car elles présentent de très bonnes propriétés émollientes durant et après l'application. Certaines formulations qualifiées comme « libres d'huile » contiennent en fait des silicones. L'application des diméthicones ou des cyclométhicones prolongent les effets des produits cosmétiques. Par exemple lors de l'incorporation de cetyl diméthicone, un produit de protection solaire du type H/E montre une excellente résistance à l'eau. Certains élastomères de silicones sont utilisés pour modifier le comportement rhéologique des produits de soins de la peau. Les amodiméthicones, des silicones avec une fonction amine, sont dans les conditionneurs pour les cheveux. Mais d'autres composées comme les copolyols diméthicones ou phényle triméthicone sont utilisés respectivement pour booster des propriétés moussantes dans le shampooing et améliorer la brillance des cheveux. D'autres huiles de silicone sont utilisées dans les antitranspirants et les déodorants, et comme lubrifiants ^{24,46}.

1.3. Comportement de phases des systèmes T/H/E à l'équilibre

1.3.1 Comportement des phases

Josiaf Willard Gibbs propose en 1875 la règle des phases qui donne le nombre de variables indépendantes qui doivent être fixées arbitrairement pour définir l'état d'un système à l'équilibre. Le nombre de degrés de liberté du système (F) se calculent avec le nombre de phases (π) et le nombre d'espèces chimiques (C)⁴⁷:

$$F = C + 2 - \pi \qquad \qquad \text{Eq. 1.1}$$

Un système T/H/E avec 3 espèces chimiques (un tensioactif, de l'eau et de l'huile) peut alors présenter à température « T » et pression « P » constante un maximum de trois phases, car c'est le nombre de
phases qui permet obtenir l'invariance. Un système biphasique aura 3 dégrés de liberté (T, P et la composition d'une des phases en équilibre). Pour un système monophasique il faudra spécifier, en plus de T et P, la concentration de tensioactif et le rapport eau/huile ⁴⁸.

En 1947, Philip A. Winsor établi que lorsqu'on mélange de l'eau (ou une solution aqueuse de sel), un liquide organique (pur ou non) et un composé amphiphile, quatre « types » principaux de système à l'équilibre peuvent exister ⁴⁹:

- Type I: (biphasique) Un liquide organique (H) ne contenant qu'une faible proportion des autres éléments du système est en équilibre avec une solution aqueuse (E) de tensioactif (S) contenant plus ou moins d'huile solubilisé.
- Type II : (biphasique) De l'eau ou une solution aqueuse de sel (E), ne contenant que de petites proportions des autres composants du système, est en équilibre avec une solution de tensioactif (S) dans l'huile (H) contenant plus ou moins de l'eau solubilisé.
- Type III : (triphasique)De l'eau (E) et de l'huile (H) sont en équilibre avec une troisième phase contenant du tensioactif, de l'eau et de l'huile.
- Type IV: (monophasique) L'eau et l'huile sont solubilises dans leur totalité avec le tensioactif.

Cette nomenclature est à l'origine de ce qui est maintenant connu comme les comportements Winsor I, II, III et IV, montrés dans la figure suivante pour le système $C_{10}E_4/n$ -alcane/eau à 25°C.



Figure 1.9. Différents comportements de phase du système $C_{10}E_4/n$ -alcane/eau à 25°C. Les comportements WI, WII et WIII correspondent à 3% du tensioactif, utilisant *n*-décane, *n*-heptane et *n*-octane respectivement. Le comportement WIV correspond à une concentration de 12% en tensioactif utilisant *n*-octane comme huile.

Au niveau des structures présentes dans chaque système, Winsor met en évidence l'existence de transitions. Pour passer d'un système WI à un système WII, on passe de solutions optiquement isotropes avec des micelles normales, nommées « S_1 » à des solutions « S_2 » avec des micelles inverses. Dans cette transition il est possible trouver des cristaux liquides, la phase riche en tensioactif

est une solution micellaire organisée en couches planes (phase «G»). Lorsqu'il y a une phase anisotrope en phase liquide, la phase est appelée « M_1 » ou « M_2 », avec respectivement des longues micelles cylindriques normales (la partie hydrophile du tensioactif en contact avec la phase continue aqueuse) ou inverses (la partie lipophile du tensioactif en contact avec la phase continue huileuse). Des transitions entre les systèmes S_1 et S_2 est possible aussi passant par des solutions isotropes avec des mélanges fluctuant de micelles normales et inverses gonflées ^{50,51}.

L'existence des systèmes transparents avec des grands quantités d'huile et d'eau solubilisés par la présence d'un tensioactif et un alcool avait été déjà décrite par Shulman *et al* ⁵², mais le terme microemulsion ne sera introduit que quelques années après, avec des nombreux débats autour des structures qui sont présentes dans les systèmes avec ce comportement de phases ^{53–55}. Danielsson et Lindman ⁵⁶ proposent dans une courte communication qu'une microémulsion « est un système d'eau, huile et un tensioactif qui est une solution liquide isotrope stable thermodynamiquement ». La structure des microémulsions peut varier de micelles normales à inverses gonflées jusqu'à des structures plus complexes. Dans les systèmes WIII et WIV on associe les microémulsions à des *structures bicontinues dans lesquelles il n'y a ni phase interne ni externe, puisque la courbure interfaciale est nulle* ^{55,57}.

De nombreuses variables peuvent influencer les différentes transitions observées entre les systèmes mentionnés ci-dessus, y compris la température, la nature de l'huile, la chaîne carbonée du tensioactif, la salinité, le rapport eau/huile. Après avoir analysé le comportement de phases de nombreux systèmes, Winsor propose un concept généralisé qui permet d'expliquer qualitativement l'influence de ces variables. Le paramètre R (eq.1.2) représente le rapport entre l'énergie d'interaction du tensioactif avec la phase huileuse (A_{CO}) et celle avec la phase aqueuse (A_{CW}). Les énergies d'interaction sont définis par deux contributions, les hydrophiles « A_H » (par exemple pont hydrogène) et les lipophiles « A_L » (forces de Van der Walls).

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} = \frac{A_{\rm Lco} + A_{\rm Hco}}{A_{\rm Lcw} + A_{\rm Hcw}}$$
Eq. 1.2

Puis, Winsor a modifié son équation ⁵⁰ pour inclure les interactions entre les molécules d'huile (A_{00}) et celles d'eau (A_{WW}). Ces interactions ont un signe négatif par rapport à A_{C0} et A_{CW} , car elles favorisent la ségrégation de l'huile et l'eau comme des phases séparées. Finalement Bourrel ⁴⁸ a proposé d'inclure également des termes d'interaction entre les parties hydrophiles (A_{hh}) et les parties lipophiles (A_{ll}) des tensioactifs. De manière analogue, ces interactions favorisent leur séparation comme une phase précipitée. La figure suivante schématise l'ensemble des interactions décrites et l'équation 1.3 définit le rapport « R » de Winsor.

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{ll}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{hh}}$$
 Eq. 1.3

Suivant que la valeur du rapport R est supérieure, égale ou inferieure à l'unité le système T/H/E peut présenter un comportement de phase correspondant à des systèmes WII, WIII/WIV ou WI, respectivement.

Les transitions entre ces différents comportements traduisent les changements de R, c'est-à-dire des interactions entre le tensioactif et avec l'environnement physicochimique à l'interface.



Figure 1.10. Energies d'interaction dans la membrane interfaciale de l'interface eau/huile.

Le tableau 1.4 montre l'effet de diverses variables sur le rapport R, le mécanisme probable et la transition observée dans un système T/H/E.

Changement	Influence sur R	Transition
Addition a la phase huileuse d'un composé huile plus polaire que l'huile de départ.	$R \nearrow$ (A _{CO} augmente)	$WI \rightarrow WII$
Augmentation du caractère lipophile du tensioactif	$R \mathbb{A}$ (A _{CO} augmente)	$WI \rightarrow WII$
Addition d'un sel inorganique	R ⊅ (A _{CW} diminue)	$WI \rightarrow WII$
Addition a la phase aqueuse d'un composé organique soluble à l'eau moins polaire que la phase aqueuse de départ.	$\begin{array}{c} R \boldsymbol{\checkmark} \\ (A_{Lcw} \ augmente) \end{array}$	$WII \rightarrow WI$
Augmentation du caractère hydrophile du tensioactif	$R \mathbf{\vee}$ (A_{CW} augmente)	$WII \rightarrow WI$

Tableau 1.4. Effet sur R de changements de l'environnement physicochimique ⁵¹

Par exemple, dans le cas des agents tensioactifs non ioniques du type alcool polyéthoxylé C_iE_j , une augmentation de la température provoque la déshydratation des groupes oxyde d'éthylène de la partie hydrophile, tout en réduisant l'interaction du tensioactif avec l'eau (A_{CW}) et en l'augmentant par rapport à l'huile (A_{CO}). L'augmentation de la température pour cette famille de tensioactifs correspond

ainsi à une augmentation de la nature lipophile du système, et en conséquence de « R » (tableau 1.4), avec le passage d'un système WI à un système WII.

La force du rapport « R » de Winsor est qu'il réussit à prendre en compte la plupart des interactions pour expliquer les différentes observations expérimentales des systèmes T/H/E. Cette seule variable représente le bilan d'interactions entre le tensiaoctif à l'interface et son environnement physicochimie. C'est un outil pratique mais qui reste qualitatif en raison de la difficulté pour estimer les différentes interactions. La quantification de ces variables pour des systèmes a l'équilibre ou émulsifiés restait encore un défi.

En 1964 Shinoda ¹¹ introduit le concept de la température d'inversion de phase (PIT) qui correspond à la température à laquelle le caractère hydrophile/lipophile d'un tensioactif non-ionique éthoxylé change pendant le chauffage, conduisant à l'inversion de phase d'une émulsion en phase continue aqueuse (H/E) à une émulsion en phase continue huileuse (E/H). Shinoda a étudié l'effet du nombre de groupes oxyde d'éthylène et de la longueur de chaine hydrocarbure du tensioactif sur la PIT et a constaté que la température d'inversion de phase de l'émulsion est fortement liée avec le point de trouble du tensioactif. Ces travaux ont permis de décrire quantitativement l'effet de plusieurs variables (huile, nature du tensioactif, concentration, salinité, rapport eau/huile) sur des systèmes T/H/E en émulsion. La PIT de Shinoda est le premier paramètre qui prend en compte d'une façon quantitative ces différentes variables de formulation pour des tensioactifs non-ioniques dont le groupe polaire dépend fortement de la température. Son application est pourtant restreinte à ce type de tensioactif et aux systèmes dont la PIT est comprise entre la plage de température qui permet de conserver l'eau à l'état liquide.

Dans le cadre des travaux réalisés durant les années 70 pour trouver des tensions interfaciales ultrabasses, requises pour la récupération assistée du pétrole ⁵⁸, des relations numériques incluant les effets de plusieurs variables de formulation ont été établies. Les systèmes WIII dont la tension interfaciale est ultrabasse (<10⁻³ mN/m) permettent d'améliorer la récupération du pétrole brut car les forces capillaires qui le piègent dans les pores des roches réservoirs diminuent. C'est pourquoi cette formulation est appelé « optimale ».

Ces corrélations expérimentales ont montré une contribution linéaire de chaque variable dans une équation permettant de calculer la formulation optimale pour un système T/H/E ^{59,60}. La plupart des tensioactifs utilisés dans ces études sont des mélanges commerciaux, testés vis-à-vis de leur utilisation dans les procédés de récupération du pétrole. Salager ^{59,61} proposa la relation empirique suivante pour lier les conditions de salinité (S en g/dL), température (T en °C), alcool (A en g/dL), hydrophobie de l'huile (ACN, nombre d'atomes de carbone de l'alcane) qui permettent obtenir la formulation optimale avec des tensioactifs anioniques :

$$ln(S) = kACN + f(A) - \sigma + a_t(T - 25)$$
 Eq. 1.4

Les paramètres k et a_t seraient similaires pour les tensioactifs du type alkyl benzène sulphonates et orthoxylene sulphonates utilisées. Le paramètre « σ » est intrinsèque à chaque tensioactif.

Pour des tensioactifs non-ioniques du type nonylphénol éthoxylés, octylphénol éthoxylés et tridecyloxyethanols avec différents dégrés d'éthoxylation, Bourrel⁶⁰ propose une corrélation entre les variables de l'environnement physicochimique à la formulation optimale:

$$\alpha - EON = kACN - m_i A_i - bS - c_t (T - 28)$$
 Eq. 1.5

Les paramètres k et c_t seraient similaires pour les tensioactifs non ioniques utilisés ; b et m_i sont des paramètres caractéristiques qui dépendent respectivement du type de sel et de l'alcool; α dépend du type de tensioactif et EON est le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène dans le tensioactif. Les travaux menés par Salager et Bourrel ont le mérite de traduire les observations qualitatives faites par Winsor 30 ans plus tôt dans des équations empiriques. Ces équations empiriques montrent l'influence de chaque variable pour obtenir la formulation optimale (équivalent à une valeur de R = 1 dans l'approche de Winsor).

Quelques années plus tard des efforts ont été réalisés afin de conceptualiser et rationaliser ces observations empiriques. La différence $\mu_E^* - \mu_H^*$, appelé Surfactant Affinity Difference (SAD), mesure la variation de potentiel chimique standard lors du transfert d'une molécule de tensioactif de la phase huileuse à la phase aqueuse. Cette différence est directement liée au partage du tensioactif entre les phases eau et huile, comme indiqué dans l'équation 1.6.

$$SAD = \mu_E^* - \mu_H^* = RTln\left(\frac{a_H}{a_E}\right)$$
Eq. 1.6

Dans le cas des systèmes triphasiques pour des tensioactifs ioniques, on peut considérer que l'activité a_i est égale à la concentration C_i car le tensioactif est peu soluble dans la phase huileuse en excès et la concentration dans la phase aqueuse est similaire à la concentration micellaire critique (CMC). L'équation 1.6 peut être résolue en termes de coefficient de partage K_{HE} :

$$SAD = \mu_E^* - \mu_H^* = RTln(K_{HE})$$
 Eq. 1.7

Ce coefficient valant 1 pour des systèmes ioniques, la formulation optimale est définie par SAD=0. Pour les tensioactifs non-ioniques la solubilité dans l'huile n'est pas négligeable et la simplification concentration égal à l'activité n'est pas possible. Dans ce cas, le coefficient à la formulation optimale (K_{HE}^{ref}) est pris comme référence. Ces valeurs de référence permettent ensuite d'exprimer la déviation par rapport a la formulation optimale. Cette déviation est l'expression adimensionnelle de la différence d'affinité de l'agent tensio-actif pour les phases aqueuse et huileuse, appelée déviation hydrophile lipophile (HLD)¹².

$$HLD = \frac{SAD - SAD_{ref}}{RT}$$
 Eq. 1.8

La dépendance du HLD avec les différentes variables intensives de formulation est la même que celle décrite par les équations 1.4 et 1.5 :

$$HLD = \sigma + ln(S) - kACN + f(A) + a_t(T - 25)$$
 Eq. 1.9
$$HLD = \beta - kACN + \varphi(A) + bS + c_t(T - 25)$$
 Eq. 1.10

Une valeur de HLD=0 indique que le système est à la formulation « optimale » (R=1). Des valeurs positives indiquent des systèmes où les conditions physicochimiques font que le tensioactif a plus d'affinité pour la phase huileuse (R>1). Un HLD négatif indique un système où le tensioactif a plus d'affinité pour la phase aqueuse (R<1)⁶².

Dans ces équations le coefficient k varie de 0.1 à 0.19 selon la nature du tensioactif. Les valeurs de c_t et a_t sont respectivement positives pour des ioniques et négatives pour des tensioactifs du type alcool éthoxylé, ce qui montre une tendance contraire dans le cas des changements de température. L'influence de l'alcool est complexe, les alcools courts sont hydrophiles, certains comme le secbutanol ou le ter-pentanol n'ont pas d'effet net sur la formulation (f(A)=0) et le n-butanol a un caractère lipophile, dont la contribution est linéaire et du type m_iA_i , comme décrit dans l'équation 1.5. Dans certains intervalles de concentration en alcool la contribution de l'alcool est linéaire; l'alcool se repart dans la microemulsion et dans l'huile et en conséquence l'ajout d'alcool peut modifier la polarité de la phase huileuse, c'est-à-dire l'ACN. Par ailleurs les fonctions f(A) et $\varphi(A)$ sont une simplification car l'hypothèse originale d'un effet indépendant des autres variables est fausse⁶³.

1.3.2 Différentes représentations graphiques d'un système T/H/E

La figure 1.11 montre un schéma simplifié de l'évolution du diagramme ternaire, avec les différents comportements des phases, pour un système du type $C_i E_i/H/E$.



Figure 1.11. Schéma de l'évolution du diagramme ternaire T/H/E avec la température qui montre les différents comportements des phases. Le rapport R est évalué pour la condition expérimentale signalée comme « \oplus ».

Les diagrammes à T_A et T_E montrent respectivement des zones binaires bleue et jaune avec des lignes de partage entre une phase riche en tensioactif et une phase huileuse ou aqueuse selon le cas. Les triangles gris dans les diagrammes à T_B , T_C et T_D représentent les zones de comportement WIII. Un système dans cette zone se séparera a l'équilibre en trois phases dont la composition sera celle des extrêmes : une microemulsion M et deux phases en excès E' et H'. Les lobes à coté du triangle gris qui définissent la zone WIII représentent des zones biphasiques avec des lignes de partage, d'une phase microemulsion et une phase aqueuse ou huileuse en excès. Pour des concentrations élevées de tensioactif le comportement correspond à systèmes WIV (en vert) ou à des cristaux liquides.

La figure 1.12A montre l'évolution des diagrammes ternaires T/H/E en fonction d'une variable quelconque de formulation, de façon analogue aux différents diagrammes de la figure 1.9 avec la température. Cette évolution est représentée par un prisme dont la base est un diagramme ternaire et l'axe vertical la variable de formulation. Cette variable peut être le HLD, car ce paramètre contient les variables qui modifient l'affinité du tensioactif pour l'eau ou l'huile.



Figure 1.12. A) Prisme représentatif de l'évolution d'un diagramme de phase ternaire T/H/E en fonction d'une variable de formulation. B) Coupes transversale, verticale ou horizontale.

La figure 1.12B montre trois coupes possibles du prisme T/H/E/Variable de formulation. Les diagrammes en deux dimensions obtenus simplifient l'analyse de l'information contenue dans le prisme. La coupe qui possède une proportion d'eau et d'huile constante est le diagramme « γ ». La coupe à valeur constante de la variable de formulation est le diagramme « Δ ». La coupe pour une concentration de tensioactif constante est le diagramme « χ ».

La figure 1.13 montre les 3 coupes pour le système $C_{10}E_4/n$ -octane/0,01M NaCl, reportées par Pizzino. La variable de formulation utilisé a été la température ⁶⁴.



Figure 1.13. Différents diagrammes de phases pour le système $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau. A) Diagramme « Δ » a T=25°C. B) Diagramme « γ » a fw=0.5. C) Diagramme « χ » a 3% $C_{10}E_4^{-64}$.

Le diagramme Δ (figure 1.13A) pour le système C₁₀E₄/*n*-octane/0,01M NaCl à 25°C montre l'existence d'une zone triphasique gris dont les sommets sont les points E', H' et M'.

Le diagramme γ , aussi appelé diagramme de «fish» pour la forme qu'il prend, permet de représenter le comportement de phase en fonction de la température et de la concentration en tensioactif avec un rapport Eau/Huile constant. Cette représentation est utile pour identifier la formulation optimale pour ce rapport eau/huile et donne également accès à des points caractéristiques qui définissent le système. La concentration minimale à laquelle une troisième phase est obtenue (WIII) est connu comme C₀⁶⁵ et elle correspond à la tête de poisson « γ » (0.88% C₁₀E₄). Plus C₀ est grande, plus le tensioactif est perdu sous la forme de monomères solubilisés, essentiellement dans la phase huileuse. Quand la concentration de tensioactif augmente dans la zone WIII, les phases aqueuse et huileuse en excès sont progressivement intégrées à la phase microemulsion dont le volume augmente également.

La « queue de poisson » ou point X ^{65,66} est définie par la température T* et la concentration minimale C* aux quelles les phases en excès disparaissent et forment un système monophasique. Ces coordonnes de température et concentration, qui dans la figure 1.13B correspondent à 25.7° C et $10.8\%C_{10}E_4$ ⁶⁴, indiquent la transition d'un comportement WIII au système WIV. Ce point X est une information importante à déterminer pour un système T/H/E, car il est utilisé pour comparer des agents tensioactifs ⁶⁷ ou des huiles ⁶⁶.

La température « T_u » (29.2°C) est la limite supérieure de la zone WIII. Au-dessus de cette température, pour une concentration dans la gamme C₀<C<C*, le comportement physicochimique est une microémulsion E/H en équilibre avec une phase aqueuse en excès (WII). La température « T_1 » (22°C) est la limite inférieure pour le comportement WIII, à plus basses températures, on trouve deux phases : une microémulsion H/E en équilibre avec une phase huileuse en excès (WI).

Le diagramme χ permet la représentation du comportement de phase à une concentration de tensioactif constante en fonction d'une variable de formulation, la température dans le cas de la figure 1.13C, et le rapport Eau/Huile (ou la fraction d'eau par rapport au total d'eau et d'huile ou f_w). Ce diagramme est à l'origine des cartes de formulation, ou on ne représente pas le comportement de phases mais la morphologie des émulsions qui résultent de l'agitation des systèmes T/H/E. Pour des valeurs faibles ou très élevées de f_w, le système 3%C₁₀E₄/*n*-octane/Eau présente un comportement du type WIV. Les frontières de la zone triphasique aux alentours de f_w=0.5 sont presque horizontales. Vu que les trois diagrammes proviennent des coupes du prisme Tensioactif/Huile/Eau/Température, les trois sont liés entre eux géométriquement et la détermination systématique de l'un des diagrammes permet de retrouver les deux autres coupes⁶⁸.

1.3.3 Comportement des phases à l'équilibre et Emulsions.

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes dans lequel un liquide est dispersé dans un autre liquide immiscible sous la forme de gouttelettes. A différence des microémulsions, les émulsions ne sont pas stables thermodynamiquement et cette dispersion est stabilisé que par la présence des tensioactifs, polymères ou des solides. Le terme émulsion est utilise de façon équivalent à celle de macroémulsion, qui désigne les émulsions dont les tailles de gouttes vont de 0,4 micromètres à 100 micromètres ^{69,70}. Les nanoémulsions désignent les émulsions dont la taille de goutte est inferieure au micromètre.

La morphologie des émulsions (phase continue aqueuse ou huileuse) à partir de l'agitation des systèmes contenant un tensioactif, une huile et de l'eau a été l'objet d'étude depuis longtemps. En 1910, Ostwald conclue que la fraction volumique de phases impliquées impose une limite au type d'émulsion que peut se former ⁷¹. Ainsi, avec l'hypothèse des gouttelettes parfaitement sphériques et

monodisperses, la fraction de phase dispersée maximal serait de 0,74 car cette valeur correspond à l'empilement critique de ces gouttes. Au delà de cette limite, la phase continue est la phase dont la fraction volumique est supérieure. Entre 0,26 et 0,74 les deux types d'émulsions peuvent être formés. En 1913, Bancroft étude l'influence de l'affinité des tensioactifs sur le type d'émulsion obtenue lors de l'agitation ⁷². Il suggère qu'un colloïde hydrophile rend la phase aqueuse comme la phase continue, tandis qu'un colloïde hydrophobe la disperse. Donc, entre deux liquides A et B, la phase continue ou externe correspond à celle qui présent la plus faible tension de surface avec le tensioactif.

En 1982, Salager *et al.* montrent qu'il existe une relation directe entre le comportement de phase de systèmes T/H/E à l'équilibre, et les propriétés de l'émulsion correspondant. En réalisant des balayages des différents variables de formulation (nature de l'huile, alcool, salinité et la proportion entre deux tensioactifs) à un ratio eau/huile proche de l'unité, ils constatent que, à proximité de la formulation optimale (systèmes WIII), la conductivité électrique présente une changement brusque indiquant l'inversion de la phase continue. La stabilité des émulsions passe pour un minimum dans la proximité de cette zone, quelque soit la variable de formulation ⁷³.

La même étude a été réalisée à différents fractions volumiques et à des ratios eau/huile extrêmes le type d'émulsion dépend essentiellement des proportions volumiques, suivant le comportement décrit par Ostwald. La fraction volumique à la quelle la phase continue de l'émulsion change dépend de la viscosité et du protocole d'agitation ⁷⁴.

1.4. Systèmes T/H/E à base de tensioactifs « biocompatibles » et d'esters.

Dans cette section quelques publications utilisant tensioactifs ou huiles biocompatibles pour la construction des diagrammes des phases sont analysés.

En 1989 Kunieda *et al.* étudient le système Sels biliaires + monoalkyle éther de glycérol/ Triglycéride/Eau. Les sels biliaires permettent la fragmentation de lipides alimentaires en microgoutelettes, facilitant leur digestion. Elles se trouvent dans la bile des mammifères. Cette recherche utilise le taurocholate de sodium comme sel biliaire et l'éther monooléique de glycérol comme deuxième tensioactif. Kunieda arrive a formuler des systèmes avec trois et quatre phases en équilibre utilisant le tri(2-ethylhéxanoate) de glycérol comme huile. La transition de WI à WII est obtenue en changeant la quantité du deuxième tensioactif, l'addition du monoglycéride augmentait le caractère lipophile du mélange de tensioactifs. Cette variable de formulation est choisie pour simuler l'hydrolyse que les triglycérides subissent pendant la digestion. L'effet de la salinité de la phase aqueuse, la température et l'incorporation de lécithine sont aussi reportés⁷⁵.

Des cartes formulation-composition pour des systèmes contenant des huiles polaires (huile de coco, de foie de morue et oléate d'éthyle) sont décrites par Salager *et al.* à fin de déterminer les conditions d'apparition de la formulation optimale. Les tensioactifs sont le TRS 16 (petroleum sulfonât de

sodium), des esters de sorbitans et polysorbates. Des quantités variables (2-4%) de butanol sont ajoutées pour éviter la formation de gel ⁷⁶. Les systèmes T/H/E contenant des huiles polaires présentent des cartes formulations-composition similaires à celles de systèmes constitués d'hydrocarbures de viscosité moyenne. Les variables de formulation sont la salinité quand le tensioactif est le TRS16 et la proportion de tensioactif lipophile/hydrophile dans le cas des mélanges esters de sorbitan/polysorbates. Des comportements triphasiques (WIII) sont observés pour des huiles polaires légères, comme l'ester éthylique d'acide oléique, pour des mélanges d'huile de paraffine (hydrocarbure) et l'huile de coco, mais pas quand le système est constitué d'un mélange des triglycérides comme l'huile de coco ⁷⁶.

Plusieurs articles décrivent le comportement de phase des systèmes tensioactifs biocompatibles/H/E mais utilisent des alcanes comme phase huileuse ^{77–80}. Ces travaux importants ont servi d'introduction pour des recherches postérieures avec des huiles biocompatibles.

Kahlweit ⁷⁹ reporta par exemple la possibilité d'obtenir des comportements de phases nettes avec le système Lécithine « pure » /Hydrocarbures/Eau, de façon analogue aux travaux de Shinoda *et al.* ^{77,81} qui avaient déjà reporté en 1988 le comportement de phase pour un système lécithine commercial (Epikuron 200)/Hexadécane/Eau. Dans ces travaux, la variable de formulation utilisée est la concentration de l'alcool (éthanol, propanol ou butanol), soit avec la lécithine pure ou commerciale. Le comportement de phases de ces systèmes a une faible dépendance avec la température.

Kunieda *et al.* ⁷⁸ étudièrent les systèmes Saccharose Monolaurate+ $C_{12}E_4$ /Heptane/Eau et Saccharose Dilaurate+ $C_{12}E_8$ /Heptane/Eau. La variable de formulation est la température et l'auteur montre des diagrammes de poisson très tordus pour différents ratio C_iE_j / alkyl saccharose. Le comportement des esters de saccharose dans le mélange avec les C_iE_j ressemble à celui d'un tensioactif ionique. En 1997, Kunieda ⁸⁰ présente un diagramme χ pour le système 20% alkyl ester de saccharose/*n*-Décane/Eau; la variable de formulation a été la proportion entre 3 de ces tensioactifs avec différents caractères hydrophiles. Quand le dégré de substitution dans l'anneau saccharose augmente on observe une transition WI→WII, passant par des comportements avec cristaux liquides.

Kalhweit commence en 1995 une etude systématique ^{82,83} concernant la formulation des microémulsions avec des systèmes « non toxiques », en incorporant des huiles considérées biocompatibles à ses résultats précédents. Les alcools ajoutés pour changer la formulation sont les 1,2 alkanediols, plus tolérés dans les formulations pharmaceutiques. Le tableau 1.5 indique les principaux résultats.

Tableau 1.5. Microemulsions "non toxiques" décrites par Kalhweit et al. 82,83

Tensioactif	Huile	Variable de Formulation	Autres conditions	Commentaires
Epikuron 200	Oléate	Concentration	Diagrammes de	L'addition de 1,2 pentanediol produit

				•
(lécithine	d'éthyle	1,2 Pentanediol	fish	une transition WII \rightarrow WI. Une
commercial)			A T=40°C,	augmentation de température fait
	Myristate		f _w =0,25 ; 0,5 et	augmenter la valeur de C* et du 1,2
	d'isopropyle		0,7.	pentanediol nécessaire pour observer la
	1 10			transition WIII→WIV
	Huile d'orange (Rotihistol)			L'addition de 1,2 pentanediol produit une transition WII→WI.
$\begin{array}{c} APG\text{-}600\\ (\beta\text{-}D\text{-}alkyl\\ polyglucoside\\ C_{12\text{-}14}G_{1.3}) \end{array}$	Myristate d'isopropyle	Concentration		L'addition de 1,2 octanediol produit une transition WI→WII. Une augmentation de température fait diminuer la valeur de C* nécessaire pour observer la transition WIII→WIV
APG-225 (C ₈₋₁₀ G _{1.3})	Huile d'orange (Rotihistol)	1,2 Octaneul01		L'addition de 1,2 octanediol produit une transition WI→WII. La concentration C* de APG (14%) est supérieur à celle d'epikuron 200 (10%).

Dans la plupart des systèmes T/H/E qui utilisent des triglycérides ou monoesters comme huiles il est nécessaire d'ajouter des alcools pour observer des comportements WIII ou WIV^{84–87}. Dans d'autres cas il y a même le remplacement de la phase aqueuse pour des solvants comme le propylène glycol⁸⁸. La formulation des microemulsions avec des huiles comme les triglycérides est en effet difficile. Il est nécessaire d'ajouter des alcools ou bien les quantités des tensioactifs requis sont élevés⁸⁹. Deux solutions sont envisagées : l'incorporation des «linkers» a la formulation ou l'utilisation des nouvelles familles de tensioactifs, appelés « rallongés ».

Les linkers sont des additifs qui dissous dans la phase huileuse (lipophilic-linkers) ⁹⁰ ou aqueuse (hydrophilic-linkers) ⁹¹ augmentent la solubilisation d'un système T/H/E grâce a son ségrégation prés de l'interface. Ce positionnement permet une transition plus continue du sein de la phase aqueuse au sein de la phase huileuse, et pourrait fournir, dans le cas du lipophile-linker, un certain ordre des molécules dans l'huile ainsi que une liaison supplémentaire avec le tensioactif.

En 1995, Miñana ^{92,93} utilise une nouvelle famille de tensioactifs, appelles rallongés, qui incorporent une chaine d'oxyde de propylène (PO) entre la chaine alkyle et le groupe polaire, tel que C₁₂H₂₅(PO)_n-(EO)₂-O-SO₃Na. Avec ces tensioactifs, des comportements WIII ont pour la première fois été observes avec des huiles polaires telles que des esters comme l'oleate d'éthyle et aussi avec des triglycérides des chaines moyennes (Miglyol 810) et longues (Huile de Soja) sans ajouter d'alcool et avec une concentration de tensioactif de 1,25%. La variable de formulation est la salinité. D'autres études avec les tensioactifs rallongés ^{94,95} ont confirmé leur bonne performance pour fournir des comportements WIII et WIV avec des triglycérides comme l'huile d'olive, arachide et canola, en utilisant aussi la salinité comme variable de formulation.

Acosta *et al.* [84] ont étudié des systèmes (Epikuron 200)+Adittifs/IPM/Eau et ont montré aussi qu'il était possible d'obtenir des microémulsions sans alcool, en utilisant une mélange d'amphiphiles

Systèmes T/H/E a base de Tensioactifs et huiles biocompatibles

biocompatibles, que l'auteur appelle «linker». Les deux additifs amphiphiles qui ont été utilisés sont l'hexylpolyglucoside (hydrophile) et le monoléate de sorbitan (lipophile). Des diagrammes de poisson sont présentés utilisant comme variable de formulation la proportion d'hexylpolyglucoside. Pour obtenir un comportement monophasique (WIV) à 27°C, il faut au minimum : 6% de lécithine, 6% de monoléate de sorbitan et 9% de polyglucoside. La formulation obtenue nécessite moins de lécithine que celle obtenue dans d'autres études avec des systèmes similaires en présence d'alcool.

Un deuxième système est proposé par Acosta ⁹⁶, substituant l'hexylpolyglucoside par le caprylate de sodium et l'acide caprylique. En augmentant progressivement la teneur en caprylate de sodium, le même phénomène que précédemment est observé : une transition WII \rightarrow WIV \rightarrow WI, comme le montre la figure 1.14 où la fraction volumique de différentes phases est montrée par rapport à la concentration de caprylate de sodium. La lécithine donne une couleur caractéristique à la phase microemulsion.



Figure 1.14. Aspect des tubes à l'équilibre pour le système E200 (4%)+Sorbitan Monoleate+Caprylate de Sodium+Acide caprilique/IPM/Eau+NaCl (0,9%)

Ces microémulsions à base de lécithine ont également été examinées comme vecteurs potentiels pour la délivrance transdermique de médicaments, et spécifiquement de la lidocaïne. Un système WII (contenant environ 4% de lidocaïne) présente une cyto-toxicité comparable à celle de l'eau saturée avec le médicament ⁹⁶.

Le fait de considérer le sorbitan monooleate comme un « linker » et non comme un tensioactif est discutable et ces deux publications montrent que la formulation des systèmes avec un tensioactif et une huile biocompatible est un procédé complexe. Dans les travaux d'Acosta ^{96,97} les tensioactifs utilisés arrivent à produire des comportements WIII et WIV nettes, ce qui n'est pas toujours le cas, même avec des alcanes. Des mélanges de trois tensioactifs non ioniques, dont un très lipophile, un très hydrophobe et un intermédiaire permet d'obtenir ces comportements car la présence d'un produit intermédiaire est un moyen de réduire l'écart et favoriser une synergie ⁹⁸.

La formulation des microémulsions utilisant des tensioactifs ou des huiles biocompatibles est un sujet d'intérêt majeur car les applications dans le domaine alimentaire, cosmétique est pharmaceutique sont vastes. La classification des tensioactifs et des huiles ainsi que l'étude des effets des alcools a une importance particulière pour la formulation non empirique de ces systèmes. Systèmes T/H/E a base de Tensioactifs et huiles biocompatibles

Chapitre 2

Effet de l'addition des alcools et matières premières de la parfumerie sur l'inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ octane/Eau



La plupart des émulsions commerciales sont très éloignées des systèmes ternaires académiques Tensioactif/Huile/Eau (T/H/E) car l'ajout de nombreux additifs est indispensable. Les alcools courts sont souvent ajoutés aux systèmes T/H/E pour éviter des problèmes de précipitation, dans d'autres cas son ajout est à éviter parce qu'ils vont déplacer le tensioactif a l'interface et diminuer sa capacité de solubilisation ou stabilisation. Ces composés peuvent considérablement influencer le comportement de phase de ces systèmes et, en conséquence, la topologie des émulsions, même lorsque ces additifs sont présents en faibles quantités. En particulier, certaines molécules utilisées comme matières premières de la parfumerie (parfums, antioxydants) peuvent conduire à la déstabilisation des émulsions.

En 2010, François Bouton⁹⁹ a étudié, lors de sa thèse réalisée au laboratoire, l'influence de l'addition d'alcools linéaires et de quelques matières premières de la parfumerie (MPP) sur la température d'inversion des phases (PIT) des systèmes Brij 30/Huile/Eau. En effet, la température d'inversion d'une émulsion est un paramètre important lorsque des tensioactifs non-ioniques éthoxylés sont utilisés, et l'ajout d'un composant additionnel au système (huile, alcool ou autre) peut la modifier notablement. L'objectif de ce deuxième chapitre est d'évaluer l'ampleur de ces changements et les rationnaliser en termes de structure de la molécule ajoutée.

Le chapitre est divisé en plusieurs sections. D'abord est présentée une brève introduction sur l'effet des alcools et MPP sur la formulation, suivi d'une extension du concept de la température d'inversion des phases introduite dans la section 1.3 du chapitre précédent. Ensuite est abordé l'effet de la concentration des alcools linéaires modèles et de 18 MPP sur la PIT du système 7% $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl à poids égaux d'eau et huile (f_w = 0,5). Cet effet est décrit en termes de *dPIT/dx*, *i.e* la variation de la PIT avec l'augmentation de la fraction molaire de l'alcool ou la MPP. Finalement, des diagrammes de phases du système 7% $C_{10}E_4/MPP/n$ -octane/10⁻²M NaCl sont présentés pour les quatre MPP phénoliques représentées dans la figure suivante, ainsi que leur quantification dans les différents phases : aqueuse, huileuse ou microémulsion.



Figure 2.1. Structure des 4 matières premières de la parfumerie dont le comportement de phases dans le système 7% C₁₀E₄/MPP/*n*-octane/10⁻²M NaCl est décrit dans le chapitre. Le BHT est un antioxydant et le thymol, l'eugénol et la vanilline des parfums phénoliques.

2.1. Les alcools et les matières premières de parfumerie dans la formulation des systèmes T/H/E

2.1.4 Les alcools

Les alcools, de même que les tensioactifs, ont une partie polaire (OH) ainsi qu'une chaine lipophile. Dans des systèmes Alcool/Alcane/Eau, Knickerbocker ¹⁰⁰, Baviere ¹⁰¹ et Bourrel ¹⁰² ont reporté des comportements de phases analogues à ceux des tensioactifs. En effet, Bourrel et al. ont réalisé un balayage de la chaine alkyle de l'alcool pour le système Alcool/Heptane/Eau à une relation volumique E/H de 1 à différentes concentrations d'alcool et ont observé un diagramme caractéristique « γ », avec zones présentant 1, 2 et 3 phases, comme le montre la figure suivante :



Figure 2.2. Concentration d´alcool vs. Longueur de chaine alkyle de l´alcool pour le système Alcool/Heptane/Eau à une relation volumique Eau/huile de 1¹⁰².

Pour obtenir des systèmes monophasiques, il est nécessaire d'avoir des concentrations très élevées d'alcool, et la zone triphasique est alors très restreinte (autour d'une longueur de chaine alcool de 3,1). Pour des mélanges d'alcools avec une chaine alkyle supérieure, l'alcool est préférentiellement dans la phase huileuse. Cas contraire il est dans la phase aqueuse. Le changement de l'heptane pour une huile plus longue, fait que la chaine d'alcool qui permet d'obtenir des systèmes triphasiques augmente, de façon analogue aussi au comportement attendu pour un tensioactif¹⁰².

Le comportement d'un système Tensioactif/Huile/Eau auquel un alcool est ajouté dépendra de la nature et de la concentration de l'alcool selon les approches développées par Salager et Bourrel à la fin des années 70. Pour des tensioactifs anioniques, Salager reporta que l'addition de pentanol, d'hexanol ou de sec-butanol, provoque une diminution de la salinité, notée S*, nécessaire pour avoir la formulation optimale. La diminution de S* s'explique par l'augmentation des interactions du tensioactif avec la phase huileuse. Cet effet s'avère indépendant du système T/H/E lui-même car les

résultats pour divers tensioactifs anioniques et un même alcool se superposent dans un intervalle de concentrations allant jusqu'a 3%⁵⁹.

Pour des tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés, en présence d'une concentration d'alcool pouvant aller jusqu'à 3% en masse, Bourrel a reporté que le comportement des alcools peut se diviser en deux groupes : ceux augmentant l'affinité du tensioactif pour l'huile (isopentanol, pentanol et hexanol) et en conséquence nécessitant d'augmenter le nombre d'oxydes d'éthylène pour avoir la formulation optimale (EON*) et ceux dont l'effet est moins marqué, les plus courts (isopropanol, 2-butanol) augmentant l'affinité pour la phase aqueuse, et diminuant le valeur d'EON* ⁶⁰.

Une étude plus approfondie avec une gamme plus élargie des alcools a été réalisée ultérieurement par Bourrel ¹⁰² avec un système Nonylphénol éthoxylé/*n*-octane/Solution 10% NaCl a 30 °C. La relation massique entre le tensioactif et l'alcool était de 72:28 et $f_w = 0.5$. Un diagramme du type « γ » a été réalisé en utilisant pour variable de formulation le nombre de groupes oxyde d'éthylène EON (figure 2.3).



Figure 2.3. Diagrammes « γ » pour les systèmes Nonyl phénol éthoxylé/Alcool/Isooctane/ 1% NaCl. Concentration de Tensioactif+Alcool (S+A) vs. Nombre de groupes oxyde d'éthylène ¹⁰².

Le système sans alcool présente la transition WIII \rightarrow WIV à un EON \approx 6 et une concentration du tensioactif de 11%. L'ajout d'éthanol diminue le EON* mais augmente la concentration totale du tensioactif/alcool (S+A dans la figure) nécessaire pour achever la transition : l'alcool augmente l'hydrophilie du système mais le fait moins efficacement. De l'éthanol jusqu'au mélange équimolaire propanol/butanol, la quantité de Tensioactif/Alcool continue à augmenter et le EON* aussi car l'hydrophilie de l'alcool diminue. Pour le mélange propanol/butanol, la concentration « critique » est

la plus grande pour l'ensemble des alcools étudiés. Cette inefficacité, par rapport à la quantité élevée de tensioactif nécessaire, et le fait que l'EON* soit très proche de celui du système sans alcool, indiquent que le mélange propanol/butanol (équivalent au sec-butanol) est équilibré en termes d'hydrophilie et de lipophilie : l'alcool va a l'interface et remplace le tensioactif ^{102,103}.

Une augmentation de la chaine alkyle jusqu'à l'hexanol augmente l'affinité du tensioactif pour la phase huileuse et l'EON* augmente pour compenser l'effet. La concentration (S+A) diminue car l'alcool occupe de moins en moins la place à l'interface. A partir de l'heptanol, l'EON* commence à diminuer. Cette diminution peut être expliquée par la lipophilicité croissante de l'alcool, qui laisse la place à l'interface pour aller préférentiellement entre les chaines alkyles du tensioactif et l'huile. Si l'on suit ce raisonnement, les alcools très longs doivent avoir besoin de la même quantité de tensioactif+alcool pour obtenir la transition WIII→WIV et un EON* similaire au système sans alcool. Ce n'est pas le cas, comme on le constate avec le décanol et le dodécanol. De plus, la quantité du tensioactif C* diminue et le système devient plus « efficace »^{102,103}. Strey et Jonströmer ont étudié l'influence de l'ajout d'un alcool (entre le butanol et le décanol) dans le système C₈E₃/*n*-octane/Eau à f_w = 0.5 dans lequel T* et C* sont respectivement de 62 °C et 31% m. Lorsque la chaîne lipophile de l'alcool augmente, l'efficacité du système augmente et moins de tensioactif est nécessaire pour effectuer la transition des systèmes WIII à WIV à 25 °C. Toutefois, lorsque la quantité d'alcool est estimée dans la couche interfaciale, quand la chaine alkyle de l'alcool augmente la concentration devient plus faible (moles d'alcool/mole de tensioactif)¹⁰⁴.

Graciaa et al. ^{90,105} ont montré que l'ajout de molécules avec une certaine longueur de chaîne alkyle et un petit groupe polaire, comme les alcools, peut induire une certaine organisation dans la couche de phase d'huile à proximité de l'interface. Ces molécules, appelées « lipophilic linkers », étendent la portée de la chaine alkyle du tensioactif dans la phase huileuse, en ajoutant une interaction supplémentaire qui favorise la solubilisation. La figure 2.4 montre cet effet. A gauche un



Figure 2.4. Effet de la présence d'un lipophilic linker dans la couche interfaciale¹⁰³.

schéma de la couche interfaciale sans « lipophilic linker » et à droite l'organisation produite par l'ajout du linker. Cette interaction est assez faible pour ne pas produire de cristaux liquides, mais cet effet est à l'origine d'une augmentation notable de la solubilisation d'eau et huile dans la microémulsion et des tensions interfaciales ultrabasses ^{90,103,105}. Ainsi le paramètre de solubilisation SP, défini comme le volume de microémulsion par mg de tensioactif passe de 21 à 27 avec l'adition de décanol dans le système dodecyl éthoxylé/isooctane/eau.

Le concept de lipophilic linker explique les résultats obtenus par Bourrel avec les alcools plus longs que l'octanol et aussi les observations de Strey sur l'augmentation de l'efficacité du tensioactif avec la longueur de la chaine alkyle même si l'alcool est de moins en moins présent dans la couche interfaciale. L'augmentation de la solubilisation par l'effet du « lipophilic linker » fait diminuer la quantité de tensioactif nécessaire pour avoir un système monophasique (WIV). Le nombre d'EON requis pour cette transition augmente aussi car les interactions dans la phase huileuse ont augmenté dû à l'organisation induite dans la couche interfaciale par les alcools de chaine longue.

2.1.5 Les Matières Premières de la Parfumerie

Le parfum est une substance, naturelle ou synthétique capable de stimuler le sens olfactive. Le mot parfum vient du latin « per fumum » ou « à travers la fumée », un mot lié à l'encens brûlé par plusieurs civilisations pour la contemplation des dieux ¹⁰⁶. Cette fonctionnalité religieuse liée aux anciennes civilisations n'est pas l'unique usage, son utilisation à des fins esthétiques et médicinales par les égyptiens, les grecs et les romains est bien documentée, mais on observe un déclin de son utilisation au moyen-âge, à l'exception du Moyen-Orient où son utilisation et son développent continuent. Au XVII siècle, la ville de Grasse dans le sud de la France est le centre technique de production et d'extraction des matières premières de parfumerie. L'utilisation des parfums est quasiment restreinte aux seuls monarques, courtisans et aristocrates pour masquer les mauvaises odeurs corporelles dues aux habitudes sanitaires de l'époque. Au XIX siècle, les progrès de la chimie et l'industrialisation commencent à étendre son utilisation. Puis, aux XX et XXI siècles leur consommation devient massive. Le marché des parfums est estimé à 152 milliards par an en 2005 ¹⁰⁶.

Les différentes matières premières de la parfumerie et les méthodes d'extraction utilisées tout au long de l'histoire sont bien documentés. Par exemple dans la Bible, on y retrouve des mentions à la myrrhe, l'encens et le santal et on sait que les grecs utilisaient souvent les roses, le safran, la violette, la cannelle et le bois de cèdre¹⁰⁶. Toutes les matières premières sont d'origine naturelle. Seule l'avancée de la chimie au XIX siècle sera déterminante pour isoler les composants présents dans les huiles essentielles, comprendre leur structure et les synthétiser d'abord au laboratoire, puis à grande échelle ^{106,107}. En 1852, le cinnamaldéhyde ¹⁰⁶, un des composants de l'essence de la cannelle, est synthétisé et en 1876 ¹⁰⁷ c'est la vanilline, molécule odorante majoritaire de la vanille. Les matières premières synthétiques et l'industrie des saveurs et fragrances naissent alors.

Les fonctions chimiques présentes dans les MPP sont variées, on trouve des alcools, aldéhydes, terpènes, dérivés phénoliques, esters, entre autres ¹⁰⁷. Dans la plupart des produits de consommation massive (shampoing, crèmes, dentifrice, détergentes, entre autres), les fragrances sont utilisées avec les tensioactifs en différentes proportions. Comprendre les interactions du parfum en tant qu'additif, est en même temps un défi et un besoin pour les équipes de formulation.

La plupart des études dans la littérature correspondent à la solubilisation du parfum dans une solution aqueuse avec un tensioactif ou des mélanges de tensioactifs ^{108–114}.

Stubenrauch a étudié le système octyl monoglucoside C₈G₁/Géraniol/Cyclohexane/Eau à 25 °C. La variable de formulation utilisée était la concentration de géraniol et la transition observée correspond à WI \rightarrow WIII \rightarrow WII quand la concentration totale de tensioactif + alcool est constante. Un diagramme de type « γ » tordu à basses concentrations d'alcool+tensioactif est obtenu. Le nombre de molécules de géraniol par rapport au nombre de molécules d'agent tensioactif est d'environ 2:5 dans la couche interfaciale ¹¹⁵.

Kanei *et al.*¹¹⁶ ont déterminé l'effet de l'utilisation de parfums comme phase huileuse sur la température T_{HLB} ; ils ont construit des diagrammes de phase température vs. fractions d'huile à un rapport tensioactif/eau constant (ce diagramme est appelé « Lund-cut » par Olsson *et al.*¹¹⁷). Ils ont étudié l'effet des MPPs dans les structures du système $C_{12}E_8/Eau$ par SAXS.



Figure 2.5. Positionnement d'une MPP dans l'structure d'une phase H1(Cristal liquide hexagonal). L'aire (σ_s) effective du tensioactif augmente dans la pénétration et reste constante dans le gonflement ¹¹⁶

Les résultats ont montré que le comportement peut aller de la pénétration de l'huile dans le cristal liquide jusqu'à sa solubilisation dans le cœur lipophile des agrégats de tensioactifs, ceci est schématisé dans la figure 2.5. Le comportement des MPPs changent du gonflement à la pénétration dans l'ordre suivante : d-limonène, α -hexylcinnamic aldéhyde, β -ionone, acétate de benzyle, linalol, géraniol, eugénol et cis-3-hexénol. La présence d'un groupe hydroxyle dans ces 4 dernières MPPs fait qu'elles agissent comme un cotensioactif ou un tensioactif lipophile court ¹¹⁶.

Tchakalova *et al.* ont étudié l'effet des parfums sur le système $C_{10}E_5$ /Décane/Eau ^{118,119}. Dans une première publication, Tchakalova explique la solubilisation de parfums dans un système du comportement Winsor I, tout en proposant un modèle pour l'estimation du paramètre d'empilement effectif (\overline{P}). Le paramètre d'empilement est introduit à l'origine par Israelachvili *et al.* en 1976 pour expliquer les structures organisées des amphiphiles dans l'eau ¹⁰:

$$P = \frac{v_s}{\sigma_s \times l_s}$$
 Eq. 2.1

où P est le paramètre d'empilement critique du tensioactif, v_s et l_s sont respectivement le volume et la longueur de la queue hydrophobe, et σ_s est l'aire par molécule de tensioactif dans les micelles. Selon la valeur de P, plusieurs structures sont possibles telles que micelles sphériques, cylindriques, bicouches

ou micelles inverses dans l'eau. Lorsque l'agent tensioactif est en présence d'eau et d'huile, la nature de l'huile, la présence d'un cotensioactif ou d'un soluté modifie la valeur de P. Dans ce cas, P doit être remplacé par le "paramètre d'empilement effectif " \overline{P} . Tchalakova propose de prendre en compte non seulement la possible pénétration d'huile mais aussi celle du MPP dans le calcul. Pour cela, il est nécessaire de quantifier la valeur du diamètre des structures dans la microémulsions (avec un DLS) et la quantité d'huile et de tensioactif dans chaque phase afin de calculer le paramètre λ , la « solubilisation en excès » ou le nombre de moles de parfum par mole de tensioactif à l'interface ¹¹⁸.

Dans la deuxième publication, les diagrammes des fish (température vs. concentration $C_{10}E_5$) sont réalisés en utilisant le système $C_{10}E_5$ /Décane/Eau plus une quantité fixe de phenethylol, eugénol, acétate de benzyle et aldéhyde hexylcinammic. Tous les molécules changent la température T* et parfois aussi la concentration C* (qui indique la transition du comportement WIII à WIV). La forme symétrique typique de ces diagrammes est altérée dans certain cas. La diminution de la concentration C*, *i.e.* l'augmentation de l'efficacité du tensioactif, est associé à la pénétration des MPP dans la couche interfaciale, plus le paramètre λ augmente plus la différence de C* avec et sans MPP est grande. Le changement dans la température T* est *«principalement lié à la déshydratation des groupes polaires du tensioactif via des interactions avec le soluté à l'extérieur des gouttelettes de microémulsion»* ¹¹⁹. L'augmentation de la concentration de MPP diminue la valeur de T* et la valeur de la pente T* vs. Concentration du MPP est liée à la solubilisation du parfum. L'ordre décroissant des pentes est le suivant : eugénol > acétate de Benzyle > aldéhyde hexylcinammic > toluène ¹¹⁹.

2.2. Inversion de phase

Comme indiqué dans le chapitre 1, la morphologie des émulsions résultant de l'agitation d'un système T/H/E pré-équilibré est étroitement liée au comportement de phases du système à l'équilibre ⁷³. L'inversion de phases définit les conditions à réunir pour qu'une émulsion voit la nature de sa phase continue modifiée lors d'un changement d'une variable de formulation (salinité, nature de l'huile, température) ou d'une variable de composition (fraction d'eau dans le système). Quand l'inversion est due à un changement de variable de formulation à une fraction f_w constante, on dit que l'inversion est transitionnelle et lorsqu'il s'agit d'une variable de composition à une formulation constante (HLD constant mais différent de zéro), on parle d'une inversion catastrophique ⁷⁴.

Si le changement de la variable de formulation ou composition se produit de façon continue sans prééquilibrage du système, on parle de l'inversion « dynamique ». Dans contraire où le changement se produit dans des échantillons individuels pré-équilibrés, l'inversion est alors « standard ». Le diagramme de phases (variable de formulation/HLD vs. f_w) est approprié pour approfondir les types d'inversion rencontrés dans ces systèmes. La figure 2.6A montre en gris le comportement de phases à l'équilibre du système $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl, et en noir, la ligne d'inversion standard séparant les zones des émulsions E/H et H/E.



Figure 2.6. A) Diagramme χ du comportement de phase (gris) et la frontière d'inversion standard (trait gras) de l'émulsion obtenue lors de l'agitation du système $3\%C_{10}E_4/n$ -octane/ $10^{-2}M$ NaCl. La ligne horizontale en pointillé indique la température T* du système à f_w=0.5¹²⁰. B) Représentation de la ligne d'inversion standard sur une carte HLD/f_w.

La figure 2.6B schématise le comportement de nombreux systèmes T/H/E [83_JDST_SalagerPart3] analogues à celui montré dans la figure 2.6A, non en fonction de la température mais du HLD, la variable généralisée de formulation. La ligne verte représente la ligne d'inversion standard séparant les zones des émulsions E/H et H/E. Le sens d'inversion transitionnel et catastrophique est indiqué. Salager ⁷⁴ a suggéré de diviser la carte de formulation en six zones bien définies. La ligne correspondant a HLD = 0 divise le diagramme en deux (HLD positive et négative) et les proportions d'eau et huile le divisent en trois (A pour la zone autour de f_w = 0,5 ; B pour la branche gauche avec une fraction d'huile élevée et C la zone avec une fraction majoritaire d'eau). Les zones A⁺/B⁺ et A⁻/C⁻ correspondent respectivement aux émulsions E/H et H/E. Dans les zones C⁺ et A⁻ ont trouve des émulsions multiples. En effet, la règle de Bancroft ⁷² prévoie des émulsions E/H et H/E, mais la proportion élevée d'eau et d'huile ne permet pas sa formation (règle d'Ostwald ⁷¹) et ces émulsions sont dispersées dans la phase dont la proportion est la plus élevée pour former des émulsions multiples e/H/E et h/E/H.

Les propriétés des émulsions comme la taille de goutte, la viscosité et la stabilité sont étroitement liées aux zones définies par la ligne d'inversion comme représenté dans la figure 2.6¹²¹. La détection de la ligne d'inversion est donc un sujet d'intérêt. Les variations dans la conductivité, le comportement rhéologique ¹²² et la rétrodiffusion de la lumière ^{123,124} sont des méthodes décrites dans la littérature pour suivre l'inversion.

Plusieurs théories ont été avancés pour expliquer les mécanismes qui gouvernent l'inversion des phases depuis 1916, au moment où Clowes ¹²⁵ proposa un schéma pour expliquer le passage d'une émulsion H/E à une émulsion E/H quand l'oléate de calcium est ajouté à un système dont le tensioactif

est l'oléate de sodium. Les mécanismes de l'inversion ne sont pas clairs, cependant il parait évident qu'ils doivent être différents pour l'inversion transitionnelle et la catastrophique. Ainsi, par exemple si un système WI de la figure 2.6A à f_w =0,5 est agité, les gouttelettes d'huile sont dispersées dans la microémulsion et on obtient une émulsion H/E. Chauffer cette émulsion produira une inversion transitionnelle. Quand la température augmente, l'huile se dissout dans la microemulsion et, aux alentours de la PIT, il y aura aussi des petites gouttelettes d'eau formées par la scission de la phase continue microemulsion. Plus la température augmente, plus les gouttes d'huile se dissolvent dans la microemulsion et plus l'eau s'en sépare sous forme de gouttelettes et une émulsion E/H est finalement obtenue ^{121,126}.

L'inversion catastrophique est plus complexe, des phénomènes d'hystérèse et d'irréversibilité sont souvent observés. Davies proposa un modèle cinétique qui explique l'inversion comme une compétition entre les vitesses de coalescence des deux émulsions possibles dont celle qui a la plus faible vitesse va s'imposer¹²⁷. En 1981 Dickinson¹²⁸ a proposé d'utiliser la théorie de catastrophes avec deux paramètres (« cusp model») pour expliquer les phénomènes de l'inversion. En 1988 Salager¹²⁹ proposa d'utiliser aussi la theorie des catastrophes mais avec quatre paramètres (« butterfly model»). Il est admis que ce dernier modèle est celui qui se rapproche le plus de l'ensemble des phénomènes d'inversion, et, avec le modèle cinétique compétitif, on peut en trouver des indications pour interpréter certains phénomènes, mais des recherches supplémentaires sont encore nécessaires¹³⁰.

Au niveau industriel, l'inversion des phases a de nombreuses applications. Ainsi l'émulsification par la méthode de la température d'inversion de phases (PIT) introduite par Shinoda ¹³¹ permet d'obtenir des émulsions avec de fine taille de gouttelettes. En effet un système T/H/E, présentant des cristaux liquides ou un comportement monophasique à la PIT, est agité et subis une procédé de chauffage ou refroidissement traversant la PIT, c'est-à-dire une inversion transitionnel qui permet d'obtenir respectivement une émulsion E/H ou H/E. Quand la zone de la PIT est traversée la taille de gouttes est fine mais l'émulsion est instable, et il faut un certain intervalle de température en dehors de cette zone pour obtenir une émulsion stable. Ce procédé peut être étendu aux autres tensioactifs moins sensibles à la température que les éthoxylés, si l'on remplace la température par une autre variable de formulation. Ajouter un alcool, un électrolyte ou un deuxième tensioactif comme une solution concentrée dans la phase externe de l'émulsion initiale permet de traverser rapidement la zone d'inversion transitionnelle.

L'obtention des émulsions H/E de taille fine avec une huile très visqueuse (*i.e.* résines époxy, polydiméthylsiloxane) peut être réalisée par inversion catastrophique car un procédé d'agitation traditionnel s'avère inefficace ¹²¹. En effet, un tensioactif hydrophile (HLD<0) est dissout dans l'huile ou dans la phase aqueuse, laquelle est ajoutée, à un faible débit à la phase huileuse en se déplaçant de la zone B- à la zone A-, avec une agitation lente. Alors que la formulation a tendance à produire une émulsion H/E, la fraction volumique de phase huileuse produit une émulsion multiple du type h/E/H.

Au fur et à mesure que la phase aqueuse est ajoutée, de plus en plus de gouttelettes d'huile sont dispersées dans la phase interne jusqu'à ce que l'inversion catastrophique se produise et qu'une émulsion H/E soit obtenue ^{121,132}.

Toutes les variables de formulation permettent d'obtenir une inversion de phases. Ainsi, une augmentation de salinité permet de passer d'une émulsion H/E à une émulsion E/H ; pour revenir à une émulsion H/E, une fois que la salinité a augmenté, il faut diluer le système et en conséquence, il faudra ajouter du tensioactif et de l'huile si on veut maintenir les variables de composition constantes. La température est une variable qui offre un avantage par rapport aux autres dans le cas d'un suivi dynamique: la réversibilité du phénomène d'inversion avec le même échantillon.

Il est nécessaire alors de distinguer quelques concepts autour de la température comme variable de formulation. La température d'inversion de phase (PIT) introduit par Shinoda *et al.* (1964) ¹¹ correspond à la température qui conduit à l'inversion de l'émulsion H/E à E/H pour la déshydratation des groupes oxydes d'éthylène pendant le chauffage. T_{HLB} est la température à laquelle un tensioactif éthoxylé présente la même affinité pour l'huile et l'eau dans un système T/H/E à l'équilibre, alors que la PIT correspond à la variation de l'affinité dans le système émulsionné ^{133,134}. Pour un tensioactif non ionique bien défini, la PIT, la T_{HLB} et la température T* de la queue du diagramme de fish sont essentiellement équivalents à $f_w = 0.5$ ¹³⁵ mais diffèrent significativement lorsque les systèmes sont étudiés à différents rapports eau/huile, en particulier à des concentrations faibles de tensioactif ¹²⁰.

Après les travaux de Shinoda, qui montre clairement l'effet de la phase huileuse et de la salinité sur la PIT, quelques travaux dans la littérature utilisent la température d'inversion (PIT) de phases pour comparer soit des phases huileuses différentes avec un même tensioactif ou l'addition d'un quatrième composant. Alander ¹³⁶ mesure la PIT de plusieurs huiles polaires comme des monoesters et triglycérides de chaine moyenne en utilisant le même tensioactif (hexaéthylène glycol nonylphénol éther) et il reporte aussi la PIT pour une même huile en utilisant différents tensioactifs de HLB entre 5 et 17. Brochette ¹³⁷ propose d'utiliser la PIT comme moyen de caractérisation des tensioactifs dérivés de l'éthoxylation des huiles de ricin dans le système Tensioactif/oléate d'éthyle/2% m NaCl. Il conclue que la méthode de la PIT donne des informations supplémentaires au HLB et représente ainsi un outil plus rapide que la construction des diagrammes en équilibre. Malgré ses avantages, la méthode n'est pas communément employée dans les laboratoires de formulation.

Plus récemment, Tchakalova ¹³⁸ a utilisé l'inversion de phases d'un système de référence $C_{10}E_5$ /Myristate d'isopropyle/Eau pour caractériser 23 molécules dont plusieurs MPPs. En effet, les études amenées sur le sujet antérieurement par Tchakalova ont comme désavantage le temps investi dans chaque molécule pure et la quantité et complexité des équipements utilisés (RMN, DLS, UV). La caractérisation des mélanges serait très complexe et donc l'application au niveau industriel reste difficile. La quantification de l'effet sur l'inversion de phases est plus pratique car elle est facilement

détectable. L'augmentation ou la diminution de la température d'inversion sont quantifiées comme un changement de la nature de la phase huileuse et une valeur du nombre de carbones de l'alcane équivalent, notée EACN, est calculée. Cette valeur est appelée EACN_{mélange} (MIP et additif). Pour chaque famille de composés (alcools, aldéhydes, aromatiques) le log*P* et l'EACN_{mélange} montrent une corrélation linéaire. L'inverse du diamètre des gouttes dans la microémulsion (1/d) et la PIT montrent aussi une relation linéaire pour toutes les molécules étudiées.

Le choix de la température comme variable de formulation est pertinent ainsi que l'utilisation d'un tensioactif du type alcool polyéthoxylé ou C_iE_j . Ces tensioactifs sont très sensibles à la température et leur utilisation est très répandue dans l'industrie. Le $C_{10}E_4$ (figure 2.6) possède une chaine alkyle de dix carbones et quatre groupes oxyde d'éthylène. L'utilisation d'un tensioactif pur permet d'éliminer de l'analyse des résultats les complications inhérentes au phénomène de partage préférentiel des différentes oligomères présents dans un tensioactif commercial comme le Brij 30. De plus, sa synthèse et le procédé de purification sont bien maitrisés au laboratoire.



Figure 2.7. Structure moléculaire du tétraéthylène glycol monodécyl éther, C₁₀E₄

Les diagrammes de phases relatifs à ce système sont largement décrits dans la littérature ⁶⁵, en particulier les différentes coupes (γ , χ , Δ) du prisme C₁₀E₄/*n*-octane/10⁻²M NaCl/Température ^{64,68}. Le sel est ajouté dans le système pour permettre un signal plus net de la conductivité et ainsi un suivi plus précis du changement de la phase continue des émulsions.

Pizzino a effectué une étude sur le comportement de phases et l'inversion dynamique et standard de ce système, sous différents conditions de vitesse de chauffage/refroidissement et à plusieurs concentrations de $C_{10}E_4^{120}$. Ces résultats sont un bon point de départ et font de ce système la référence à partir de laquelle l'effet de l'ajout d'un alcool, d'une matière première de parfumerie (Chapitre 2) ou d'un deuxième tensioactif (Chapitre 3) seront analysés.

2.3. Influence de l'addition des alcools linéaires sur le système modèle C10E4/*n*-octane/Eau.

Les inversions de phases dynamiques publiées par Pizzino *et al.* ¹²⁰ ont été réalisées dans une cuve cylindrique, contenant 4 déflecteurs, agitée avec une turbine Rushton à 6 pales. Le volume utilisé pour chaque épreuve est de 90 mL. Le coût élevé du tensioactif place la diminution de la taille du montage expérimental comme l'un des premiers objectifs dans la thèse. En effet, la cuve avec agitation

mécanique est remplacée par un vial cylindrique de 2,5 cm de diamètre et 5,5 cm d'hauteur avec un barreau aimanté pour agiter l'émulsion. Afin de comparer la performance du nouveau montage, une série d'expériences est réalisée avec le système 7% $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl et on constate que les plages de températures où l'inversion des phases se produit sont équivalentes. En revanche, les valeurs de conductivité pour le système avec agitation magnétique sont toujours inférieures de 50 μ S/cm dans la zone des émulsions H/E, ce qui indique une agitation moins effective mais qui n'altère pas la valeur de la PIT.

Le profil de conductivité avec le changement de température du système 7% $C_{10}E_4/N$ -octane/10⁻²M NaCl (avec ou sans alcool) montre la diminution de la conductivité lorsque la phase continue de l'émulsion change, comme on peut le voir dans la figure 2.8. Les ajouts d'alcool augmentent ou diminuent la zone des températures où l'inversion des phases se produit.



Figure 2.8. Profil de la conductivité avec la température pour systèmes 7% $C_{10}E_4/Alcool/n$ -octane/10⁻²M NaCl à $f_w = 0,5$. Les données du deuxième cycle de refroidissement. %m/m représentent le pourcentage massique de l'alcool. A) Ethanol. B) Heptanol.

Il n'y a pas une méthode absolue pour calculer la valeur exacte de la PIT à partir d'un profil de conductivité en fonction de la température. Kunieda⁷⁸ représente la conductivité en échelle logarithmique afin de maximiser l'effet de la chute au moment de l'inversion, Brochette ¹³⁷ prend comme PIT la température à laquelle la conductivité commence à diminuer ; Pizzino ⁶⁴ fait un calcul graphique appelé « tangentes parallèles » qui revient à prendre la PIT au moment où la conductivité est la moyenne des valeurs extrêmes ¹³⁹. D'autres auteurs ^{140,141} préfèrent parler d'une zone d'inversion des phases plutôt que de donner une valeur précise. Les valeurs de la PIT seront évaluées tout au long de ce manuscrit selon la méthode décrite par Izquierdo¹³⁹ et Pizzino⁶⁴. Pour l'ensemble des

expériences du système sans alcool/MPP, la moyenne de la PIT est égale à 24.9 ± 0.3 °C (25 °C si l'on évalue que les cycles de chauffage et 24.8 °C pour le refroidissement). La valeur publiée par Pizzino ¹²⁰ pour le même système en conditions standard (non dynamiques) est 26 °C.

L'ajout d'éthanol ou d'heptanol au système $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl produit différentes variations dans la PIT, comme observé dans la figure 2.8. L'éthanol augmente de façon très faible les valeurs de la PIT (figure 2.8A) tandis que la présence d'heptanol la diminue considérablement. Afin d'analyser quantitativement les changements, les valeurs de la PIT sont représentées comme une fonction de la concentration de l'alcool dans la figure suivante.



Figure 2.9. Température d'inversion de phase PIT vs. Pourcentage massique ($\%m/m_2$) pour le système 7% C₁₀E₄/ Alcool/*n*-octane/10⁻²M NaCl à f_w=0,5. Alcool= Méthanol (\circ) ;Ethanol (+) ; Butanol (\blacklozenge) ; Pentanol (**I**); Heptanol (\blacktriangle) ; Octanol (\bigstar) ; Hexadécanol (\bullet). Les lignes pointillées indiquent un ajustement linéaire.

Les valeurs de la PIT pour les systèmes $C_{10}E_4$ /Alco-1-ol/*n*-octane/10⁻²M NaCl ont une dépendance linéaire avec la concentration d'alcool (en pourcentage massique ou en fraction molaire) dans l'intervalle de concentrations étudié. Seuls quelques alcools entre le méthanol et le hexadécan-1-ol sont représentés pour ne pas nuire à la clarté de la figure. On distingue néanmoins trois tendances bien définies : les alcools les plus courts (méthanol, éthanol) qui augmentent légèrement la PIT ; du propan-1-ol au heptan-1-ol une diminution de la PIT de plus en plus prononcée et à partir de l'octan-1-ol jusqu'au hexadécan-1-ol, la PIT continue à diminuer avec la concentration mais la descente est moins prononcée que pour les autres alcools. Afin de mesurer au mieux l'effet de l'ajout de l'alcool, la valeur de la pente de la PIT vs. concentration est calculée. Ce paramètre est appelé dPIT/dC si la concentration est évaluée en pourcentage massique ou $dPIT/dx_{alcool}$ dans le cas de la fraction molaire. Le tableau ainsi que la figure cidessous montrent les deux paramètres en fonction du nombre de carbones de la chaine alkyle du *n*alcool.

Alcool	dPIT/dC (•C/%m)	dPIT/dx _{alcool} ·10 ⁻² (•C)
Méthanol	0,15	0,14
Ethanol	0,5	0,66
Propanol	-0,6	-1,0
Butanol	-3,6	-8,0
Pentanol	-7,1	-18
Héxanol	-10,3	-31
Heptanol	-13,6	-46
Octanol	-11,6	-45
Décanol	-10,5	-49
Dodécanol	-10,1	-56
Tetradécanol	-9,3	-60
Hexadécanol	-9,2	-66

Tableau 2.1 . $dPIT/dC$ et $dPIT/dx_{alcool}$	pour
des alcools linéaires C _n H _{2n+1} OH.	



Figure 2.10. Evolution de $dPIT/dx_{alcool}$ (°C) avec le nombre de carbones dans la chaine alkyle pour les Alcools dans le système 7%C₁₀E₄/Alcool /*n*-octane/10⁻² M NaCl à $f_w=0.5$.

L'erreur des valeurs de dPIT/dC et $dPIT/dx_{alcool}$ correspond à l'erreur pour l'estimation de la pente d'une droite. En moyenne, l'erreur de dPIT/dC est ± 8% et pour les valeurs de $dPIT/dx_{alcool}$ elle est de ± 7%. Les signes de dPIT/dC correspondent bien à ceux déjà reportés par Bouton ⁹⁹ pour le système 7% Brij30/*n*-octane/1% NaCl à une relation volumique E/H de 1. Les valeurs correspondent toutes au même ordre de grandeur par contre un minimum de dPIT/dC apparaît dans la courbe pour l'octanol et non pour l'heptanol

Dans les travaux de Graciaa *et al.*¹⁰⁵ la variable de formulation est le nombre de groupes oxyde d'éthylène ; la valeur de EON* est quantifiée à l'interface et augmente du butanol (EON*_{int} = 5.40) au décanol. A partir du décanol, la valeur est essentiellement constante (EON*_{int} \cong 5.80). La concentration d'alcool en molarité est constante dans chaque expérience réalisée par Graciaa *et al.*, ce qui permet une estimation du $\Delta EON^*/\Delta x$ et les résultats montrent qu'effectivement ce paramètre est positif pour tous les alcools à partir du butanol. Comme la variable de formulation utilisée ici est la température et non le nombre de groupes d'oxydes d'éthylène, des valeurs positives de $\Delta EON^*/\Delta x$ sont équivalentes à des valeurs négatives de dPIT/dx. Il faut une température inférieure par rapport au système sans alcool pour provoquer l'inversion des phases car les systèmes sont plus lipophiles.

Chapitre 2. Effet de l'addition des alcools et matieres premieres de la parfumerie sur l'inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/eau

Quelque soit le paramètre choisi pour l'analyse des résultats, il est évident qu'il existe trois zones différentes comme cela a déjà été mentionné, la première correspond aux alcools très courts qui augmentent l'hydrophilie du système et en conséquence la PIT. Le propanol diminue quant à lui très légèrement la PIT tandis que les autres la diminuent de façon plus marquée, puisqu'ils augmentent la lipophilicité du système. Cependant, dans ce groupe, on remarque qu'à partir de l'heptanol/octanol, un autre phénomène s'opère, soit par le minimum que montre la courbe de dPIT/dC avec le nombre de carbones de la chaine alkyle soit par le changement de pente dans la courbe de $dPIT/dx_{alcool}$.

En effet, pour les expériences réalisées avec des alcools plus longs que l'octanol et pour des

concentrations supérieures à 1%m/m, une microémulsion translucide est observée au cours de l'inversion, comme le montre la photographie de droite.

Cette transition ne correspond pas au comportement WI \rightarrow WIII \rightarrow WII décrit par Pizzino à l'équilibre, mais à une transition WI \rightarrow WIV \rightarrow WII. Le comportement WIV correspond à un système monophasique. La concentration C* pour le système C₁₀E₄/*n*-octane/Eau à f_w=0.5 es de 10,8%m. Dans ces systèmes, l'ajout d'alcool s'est traduit par une augmentation de l'efficacité du tensioactif. La synergie de ces alcools, appelé « lipophilic linker » est vérifiée dans les systèmes émulsionnés et explique la troisième zone de la figure 2.10. Si on analyse la courbe de *dPIT/dC*



Figure 2.11. Photographie du système $7\%C_{10}E_4/1\%$ Décanol/*n*-octane/ 10^{-2} M NaCl à la PIT.

dans cette figure, ces résultats coïncident avec ceux publiés par Bourrel, et reproduits dans la figure 2.3, où on constate qu'à partir du butanol les valeurs d'EON* sont supérieures au EON* du système sans alcool mais qui présentent une légère diminution à partir de l'hexanol.

La diminution de dPIT/dx avec la chaine alkyle de l'alcool est moins importante à partir de l'octanol car les alcools longs, ne se localisent pas dans la couche interfaciale mais sont des « linkers » placés entre la chaine lipophile du tensioactif et l'huile, comme décrit dans la littérature. Cependant, on peut penser que le nombre de moles d'alcools introduit est plus représentatif des phénomènes qui ont lieu à l'interface que la quantité massique. En conséquence, le paramètre dPIT/dx serait plus représentatif au moment d'analyser ces résultats.

L'influence des alcools sur la température d'inversion de phases du système émulsionné modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl permet de vérifier le comportement décrit dans la littérature pour des

systèmes en équilibre en conditions similaires et c'est un point de départ pour démarrer l'étude d'autres additifs de structure plus complexe que les alcools linéaires.

2.4. Influence de l'addition des MPPs sur le système modèle C10E4/*n*octane/Eau.

Les matières premières de parfumerie étudiées ont été organisées en trois groupes : les dérivés phénoliques alkylés, les dérivés phénoliques alcoxylés, et 3 terpènes. Afin de faciliter l'interprétation des résultats, le phénol, le phénolate de sodium et le menthol sont inclus dans le premier groupe, tout en sachant que les deux premiers ne sont pas des MPPs et que le dernier n'est pas un dérivé phénolique. Les profils de conductivité montrent, de la même manière qu'avec les alcools linéaires, la forme typique en fonction de la température. La figure suivante représente le profil de conductivité pour le système 7% C₁₀E₄/Créosol/*n*-octane/10⁻²M NaCl et la PIT en fonction de la fraction molaire pour les dérivés phénoliques alcoxylés.



Figure 2.12. A) Profil de la conductivité avec la température pour le systeme 7% $C_{10}E_4/Créosol/n$ -octane/10⁻²M NaCl à f_w= 0,5. Donnés du deuxième cycle de refroidissement. B) PIT vs. fraction molaire (x_{MPP}) pour le système 7% $C_{10}E_4/MPP/n$ -octane/10⁻²M NaCl à f_w=0,5. MPP= Vanilline (×) ; 2-éthoxy phénol (•) ; Créosol (+) ; Eugénol (•) ; BHA (•). Les lignes pointillées indiquent un ajustement linéaire.

Pour les concentrations plus élevées du créosol la zone d'inversion de phases (ZIP) est plus grande (*i.e.* 10°C à une fraction molaire de 0.0036 et 6.8°C pour le système sans MPP). Normalement, plus un système est concentré en tensioactif, plus cette zone est grande, donc le changement de la ZIP pourrait s'associer à l'effet exercé par l'additif. La PIT a un comportement linéaire avec la fraction molaire dans les MPP, et la pente permet de calculer les paramètres dPIT/dC et $dPIT/dx_{MPP}$, introduits dans la section précédente. Le Tableau 2.2 résume ces valeurs.

Tableau 2.2. dPIT/dC et $dPIT/dx_{MPP}$ pour des matières premières de parfumerie.

N•	МРР	Structure	dPIT/dC (°C/%m)	$dPIT/dx_{MPP}$ $\cdot 10^{-3}$ (°C)			
	Dérivés phéno	oliques alkylés (sauf le mentho	ol)				
1	Phénolate de sodium	ONa	0,83	0,29			
2	Phénol		-18,9	-5,3			
3	Alcool Benzylique		-7,0	-2,3			
4	2,5 Diméthyl Phénol	OH	-24	-9,0			
5	2,6 Diméthyl Phénol	OH	-18,6	-6,8			
6	Mésitol		-15,1	-6,1			
7	BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	OH CH	-1,32	-8,6			
8	Thymol	OH	-24,7	-11,1			
9	Menthol	OH	-7	-3,3			
Dérivés phénoliques alcoxylés							
10	2 phénoxy ethanol	ООН	-4,1	-1,9			
11	Créosol	OH	-6,7	-2,8			
12	Isoeugénol	OH	-9,7	-4,7			
13	Eugénol	ОН	-10	-4,9			
14	BHA (2-tert-Butyl-4-hydroxyanisole et 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole)	OH OH	-22	-11,7			

Chapitre 2. Effet de l'addition des alcools et matieres premieres de la parfumerie sur l'inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/eau

Influence de l'addition des MPPs sur le système modèle C10E4/n-octane/Eau.

N^{ullet}	MPP	Structure	dPIT/dC (°C/%m)	$dPIT/dx_{MPP}$ $\cdot 10^{-3}$ (°C)
15	Vanilline	O OH	-3,1	-1,4
		Dérivés terpéniques		
16	Pélargol	ОН	-13,7	-6,5
17	Géraniol	ОН	-12,8	-5,9
18	Linalool	OH	-7,8	-3,6

La valeur positive pour le phénolate de sodium n'était pas attendue (1), car l'ajout d'un sel produit normalement une légère diminution de la température d'inversion de phases. En plus, quand le phénolate de sodium se dissout dans l'eau, une partie du phénolate, un anion d'un acide faible, réagit avec l'eau pour former le phénol, qui diminue aussi la PIT.

L'addition d'un groupe méthyle entre le noyau benzénique et le groupe OH de l'alcool benzylique (3) augmente la valeur de $dPIT/dx_{MPP}$ par rapport à celle du phénol. Les résultats pour le 2,5 et 2,6diméthyl phénol (4 et 5) montrent l'importance de la position du substituant sur le noyau aromatique. Tous les deux ont des valeurs inférieures à celle du phénol. La position 2,5 semble avoir un impact plus grand sur la PIT que la position 2,6. Un troisième groupe méthyle sur le phénol (mésitol 6) augmente légèrement la valeur de $dPIT/dx_{MPP}$ par rapport au 2,6-diméthyl phénol. Si l'on compare le mésitol (6) et le BHT (7), dans lequel deux des groupes méthyles du mésitol sont remplacés par deux *tert*-butyles, les résultats montrent une augmentation importante du $dPIT/dx_{MPP}$. Ce résultat suggère que le BHT doit être préférentiellement dans la phase huileuse due à un encombrement stérique qui l'empêche de se situer à l'interface.

L'influence de la position du substituant est confirmée avec le thymol (8), qui en dépit d'avoir un groupe *tert*-butyle, beaucoup plus encombrant que les méthyles du 2,5-diméthyl-phénol, est la deuxième molécule ayant un plus grand impact sur la PIT. L'effet de la présence du noyau benzénique peut être observé en comparant les valeurs de $dPIT/dx_{MPP}$ pour le thymol (8) et le menthol (9). Le menthol étant plus lipophile pour ne pas présenter un noyau benzénique, permet d'obtenir une pénétration plus faible dans la couche interfaciale.

Dans la deuxième série de molécules, les résultats montrent que l'addition d'un groupe éthoxy entre le noyau aromatique et le groupe OH comme dans le cas du 2-phénoxy-éthanol (10) augmente la valeur de $dPIT/dx_{MPP}$ par rapport au phénol (1). Le créosol (11), un isomère de structure du 2-phénoxy éthanol (10), possède respectivement un groupe méthoxy et un groupe méthyle en positions 2 et 4 ce qui diminue la valeur $dPIT/dx_{MPP}$ par rapport à celle du 2 éthoxy phénol. Si le méthyle du créosol est remplacé par un propényle comme dans l'eugénol (12) ou l'isoeugénol (13) augmentant ainsi
l'amphiphilie de la molécule, la valeur de $dPIT/dx_{MPP}$ diminue. La position de l'insaturation semble en revanche ne pas avoir un grand impact sur $dPIT/dx_{MPP}$, si l'on compare l'eugénol et l'isoeugénol. Le BHA (14), un mélange de 2-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole et de 3-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, est la MPP qui produit la modification la plus importante de la PIT par rapport au système de référence. La figure suivante compare l'ensemble des dérivés phénoliques, et met en exergue que la position et la nature des substituants sur le noyau phénolique sont les paramètres ayant les effets les plus importants sur la PIT. Tous les dérivés alcoxylés du phénol, sauf le BHA, montrent des valeurs de $dPIT/dx_{MPP}$ plus grands que celui du phénol. Dans ce groupe, on peut également ajouter les MPPs **3** et **10** où la fonction OH s'éloigne du noyau aromatique et aussi celle où le OH est trop encombré des deux côtés (positions 2 et 5) comme le BHT (7). Des substituants courts comme un, deux ou trois méthyles jusqu'à l'isopropyle en position 2 ont un effet contraire et la descente dans la température est plus brusque que celle du phénol.



Figure 2.13. $dPIT/dx_{MPP}$ pour les groupes I et II. Dans les abscisses les numéros associes dans le tableau 2.2 avec chaque molécule.

On peut également utiliser cette figure pour comparer les $dPIT/dx_{MPP}$ avec les valeurs des alcools de la section précédente. Le BHT (7), la vanilline (15) et le 2-phénoxy éthanol (10) ont des valeurs du même ordre de grandeur que celles du propanol et du 1-pentanol. Le créosol (3) et l'alcool benzylique

(11) ont des $dPIT/dx_{MPP}$ qui correspondent à l'intervalle pentanol-hexanol. L'eugénol (13), l'isoeugénol (12), le phénol (2) et le mésitol (6) ont des valeurs dans l'intervalle octanol-hexadécanol et le reste des MPPs ont des $dPIT/dx_{MPP}$ inferieures à celle du hexadécanol.

Dans le groupe des dérivés terpéniques, la chaîne branchée en C₁₀ du pélargol (**16**) augmente l'impact sur la PIT par rapport au décanol, contrairement à ce qui était attendu car le branchement réduit l'effet de la chaîne alkyle dans les alkanes. L'effet du lipophilic linker, observé pour les alcools dont la chaine alkyl est supérieur a 8 est aussi observé pour ce terpène. La double insaturation du géraniol (**17**) augmente son hydrophilie par rapport au pélargol. Enfin, la position du groupe OH sur un carbone qui n'est pas primaire dans le linalool (**18**) augmente la valeur du $dPIT/dx_{MPP}$ par rapport à celle du pélargol (**16**). L'accès à l'interface serait plus difficile car le OH est encombré de même que dans le BHT (**7**). La figure suivante montre $dPIT/dx_{MPP}$ en fonction du logP, un paramètre souvent utilisé pour classifier les MPP et qui représente une mesure de la partition des molécules entre l'octanol et l'eau. Plus logP est grand, plus les molécules ont un caractère hydrophobe. Les valeurs de log P ont été extraits de la base des données de SciFinder, calculées utilisant « Advanced Chemistry Development (*ACD/Labs*) Software V11.02 (© 1994-2014 ACD/Labs) »



Figure 2.14. $dPIT/dx_{MPP}$ en fonction du logP pour les trois familles de composés étudiés. Le numéro en gras correspond au MPP du tableau 2.2.

Comme tendance générale, au fur et à mesure que le logP augmente, le $dPIT/dx_{MPP}$ diminue pour chaque famille de composés, sauf pour les points **12**, **6** et **7** qui correspondent respectivement à l'isoeugénol, au mésitol et au BHT. Tchakalova ¹³⁸ a décrit une relation linéaire entre logP et EACN_{mélange} pour des familles de composés comme des alcools (entre dodécanol et hexadécanol), des aldéhydes, des aromatiques et des alcanes. En effet, les familles de composés étudiés possèdent des longueurs de chaînes alkyles différentes et les aromatiques sont tous des dérivés du butyle benzène. La multiplicité des changements structuraux dans les terpènes ou les dérivés du phénol représentés dans la figure 2.14 sont difficiles à corréler.

Afin de mieux interpréter les résultats des MPPs, les comportements de phases du système 7% $C_{10}E_4$ /MPP/*n*-octane/10⁻²M NaCl pour le BHT (7), le thymol (8), l'eugénol (13) et la vanilline (15) en fonction de la température ont été analysés. Par ailleurs, la proportion de chacun de ces dérivés phénoliques a été quantifiée dans chaque phase par spectroscopie UV. Nous avons choisi de travailler à une fraction molaire constante de MPP ($x_{MPP} = 0.00067$) car l'interprétation est sans doute liée au nombre de moles se trouvant à l'interface. Les choix de ces 4 molécules n'est pas non plus arbitraire. Nous avons voulu tester des composés ayant un impact faible (BHT et vanilline), moyen (eugénol) et élevé (thymol) sur la température d'inversion de phases.

La figure 2.15A schématise la fraction volumique des différentes phases (huileuse, microémulsion et aqueuse) selon un balayage de température, montrant ainsi l'évolution d'un système WI vers un système WII en passant par un système triphasique WIII. Des échantillons de chaque phase ont été prélevés et la concentration massique du BHT dans chaque phase est montrée dans la figure 2.15B en fonction de la température. Cinq températures sont étudiées, 3 correspondant à des comportements WIII, 1 pour un WI et 1 pour un WII.



Figure 2.15. A) Fraction volumique de différentes phases du système 7%C₁₀E₄/*n*-octane/10⁻² M NaCl/0.44%BHT à fw=0,5. B) Concentration du thymol (%m/m) dans chaque phase à plusieurs températures. (●) Phase huileuse (●) Microemulsion (●) Phase Aqueuse.

Les résultats montrent que le BHT se solubilise préférentiellement dans la phase huileuse et non dans la microémulsion, sauf pour le système WII où la phase microemulsion contient toute l'huile. L'augmentation linéaire de la concentration de BHT dans la microémulsion avec la température est la conséquence de la quantité croissante de phase huileuse et du BHT dissout dedans.

Le faible changement de la PIT avec la fraction molaire du BHT est conséquence du caractère lipophile de cette molécule qui va notamment changer l'EACN du système. Cette légère diminution indique donc que l'EACN de la phase huileuse change car sa polarité augmente un peu.

Les résultats pour la vanilline sont différents de ceux du BHT. La vanilline se dissout préférentiellement dans la microémulsion, et sa concentration dans la phase aqueuse est supérieure à celle dans la phase huileuse. Ce dernier résultat était prévisible car la valeur de logP pour la vanilline est un des plus faibles des MPPs étudiées (1.52). Si le partage avec l'octanol (plus polaire que le *n*-octane) est proche de l'unité, avec le *n*-octane une valeur inférieure était attendue. L'évolution de la concentration de tensioactif dans la microémulsion dans le système $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau à f_w = 0,5 avec la température a été décrite par Pizzino ⁶⁸. Il montre que le maximum est attendu a la température T* du système et correspond à 10.8% C₁₀E₄. Le maximum obtenu à 26 °C (la PIT est à 24 °C), montre que le mécanisme de solubilisation de la vanilline est lié et à la concentration de C₁₀E₄ et en conséquence est bien différent de celui du BHT.



Figure 2.16. A) Fraction volumique de différentes phases du système 7% C₁₀E₄/ 0.3% Vanilline/n-octane/10⁻² M NaCl à f_w=0,5. B) Concentration du thymol (% m/m) dans chaque phase à plusieurs températures. (●) Phase huileuse (●) Microemulsion (●) Phase Aqueuse.

L'intervalle dans lequel la vanilline forme des systèmes WIII semble plus large que celui du BHT, tout en remarquant que les échelles de températures sont complètement différentes, ce qui rend difficile la comparaison. L'eugénol montre une dissolution préférentielle dans la phase microémulsion mais sans aucun maximum avec la température comme dans le cas de la vanilline.

Chapitre 2. Effet de l'addition des alcools et matieres premieres de la parfumerie sur l'inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/eau



Figure 2.17. A) Fraction volumique des différentes phases du système 7% C₁₀E₄/0.33% Eugénol/*n*-octane/10⁻²M NaCl à f_w = 0,5. B) Concentration de l'eugénol (%m/m) dans chaque phase à plusieurs températures. (●) Phase huileuse (●) Microémulsion (●) Phase Aqueuse.

La figure suivante montre les résultats pour le thymol. L'échelle des températures utilisée illustre que c'est une des MPPs qui causent la plus importante baisse de la PIT. La concentration de thymol est, de même que pour la vanilline et l'eugénol, supérieure dans la microémulsion que dans les autres phases. La concentration à 16.7 °C est légèrement supérieure qu'aux autres températures mais le résultat n'est pas si net que celui de la vanilline.



Figure 2.18. A) Fraction volumique de différentes phases du système $7\% C_{10}E_4/0.3\%$ Thymol/*n*-octane/ 10^{-2} M NaCl à f_w=0,5. B) Concentration du thymol (% m/m) dans chaque phase à plusieurs températures. (•) Phase huileuse (•) Microemulsion (•) Phase Aqueuse.

Comme les diagrammes de phases température vs concentration ne sont pas symétriques quand un additif comme un alcool ¹⁰² est ajouté au système T/H/E ou dans le cas de mélanges de tensioactifs ¹⁴², à chaque concentration, le système peut présenter une température T_{HLB} . Le diagramme fraction volumique vs. température pour les systèmes avec le BHT, la vanilline, le thymol et l'eugénol permet d'estimer la température à laquelle la microémulsion contient la même quantité d'eau et d'huile en volume ou en masse. Le tableau 2.3 montre la température d'inversion de phases (système émulsionné) et la température calculée en prenant en compte des masses égales d'eau et huile dans la microémulsion, ainsi que la zone d'inversion des phases (ZIP) des profils conductivité-température.

MPP	%masse MPP	<i>PIT</i> (• <i>C</i>)	$T_{HLB}(^{\bullet}C)$	$ZIP(^{\bullet}C)$
-	0,000	24,9	25,5	6,8°C
Thymol	0,300	17,7	16,7	6,2°C
Vanilline	0,307	24,0	25,4	6,7°C
Eugénol	0,330	21,7	22,8	7,5°C
BHT	0,442	24,6	24,7	6,6°C

Tableau 2.3. Fraction molaire, température d'inversion des phases pour le système 3%C₁₀E₄/MPP/n-octane/Eau

Dans les 5 cas, les valeurs de la PIT et de T_{HLB} sont très proches et la différence la plus grande est de 1,4 °C avec la vanilline. L'ampleur de la zone d'inversion des phases (ZIP) reste similaire pour les composés à l'exception de l'eugénol, dont la structure est la plus proche de celle d'un tensioactif. Le calcul de T_{HLB} permet de comparer dans un seul graphique les 4 diagrammes fraction volumique vs. température si l'axe des abscisses est changé pour T_{HLB} -T. Ce changement permet de normaliser les diagrammes autour d'une même température et comparer les fractions volumiques de ces 4 systèmes avec le système sans MPP. Seule la vanilline montre une valeur de T_{HLB} identique au système sans MPP.



Figure 2.19. Fraction volumique de différentes phases du système $7\%C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl/MPP à $f_w=0,5$.

Si le volume de microémulsion autour de T_{HLB} est comparé pour les 4 MPP à celui du système sans MPP, seul le thymol augmente légèrement le volume de la microémulsion. Le BTH et l'eugénol le diminuent légèrement et la vanilline est le seul composé qui produit une diminution brusque. Seul le thymol rend le système légèrement plus efficace, car la solubilisation d'eau et huile dans la microémulsion augmente, il pourrait être évoqué comme le seul « lipophilic linker » des 4 MPPs en étude. En effet, si l'on compare $dPIT/dx_{MPP}$ pour les 4 MPP étudiées à ceux des alcools linéaires précédents, seul le thymol et l'eugénol ont des valeurs supérieures à celle de l'octanol, cependant seul le thymol montre un incrément dans la solubilisation qui est, d'ailleurs, très inferieure à l'augmentation reporté pour l'octanol.

2.5. Conclusion

Le comportement de phase du système $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau est décrit en détail dans la littérature. Ce tensioactif étant polyéthoxylé, la variable de formulation la plus influente permettant d'induire facilement des inversions transitionnelles est la température. Les conditions expérimentales du système ont été fixées à 7% der tensioactif, 10^{-2} M de NaCl et une égale proportion massique d'eau et d'huile ($f_w = 0,5$). Le montage expérimental utilise une agitation magnétique et une cellule dont le volume de 10 mL permet de réduire au minimum la consommation du tensioactif si l'on compare aux conditions utilisées par Pizzino⁶⁴. Les résultats sont équivalents à ceux déjà reportés par cet auteur et la température d'inversion de phase du système 7% $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl à $f_w = 0,5$ est trouvé égale à 24.9 \pm 0.3 °C.

La température d'inversion de phase variera des qu'on modifiera la valeur d'une des autres variables de formulation, à savoir le changement de la nature du tensioactif, de l'huile, la salinité ou l'ajout d'un additif susceptible de se positionner a l'intérieur ou a proximité du film interfacial. L'influence de l'addition de 12 alcools linéaires (C₁ a C₁₆) et de 16 matières premières de parfumerie (MPP) sur la PIT du système a été évalué. La PIT varie linéairement avec les ajouts des alcools et MPPs dans l'intervalle de concentrations étudié. Les pentes des droites sont calculées sur la base des concentrations massique ou de la fraction molaire et elles sont respectivement notées dPIT/dx ou dPIT/dx. Les valeurs de PIT et de T_{HLB} sont comparées pour quatre MPPs et elles sont en bon accord, ce qui valide les choix des conditions expérimentales retenues pour l'étude.

Les alcools les plus courts, le méthanol et l'éthanol, augmentent légèrement la PIT du système de référence (dPIT/dx positif). Les alcools plus longs que le propanol diminuent la PIT (dPIT/dx négatif). Tous les alcools linéaires dont la chaine alkyle est supérieure à 8 donnent un système transparent pendant l'inversion de phase pourvu que la concentration en alcool soit égale ou supérieure à 1% en masse. Cette augmentation de la solubilisation ou de l'efficacité du mélange tensioactif+alcool est décrite dans la littérature sous le nom de «lipophilic linker» pour des systèmes à l'équilibre, et nous avons trouvé que le comportement des émulsions présente un phénomène analogue. Les valeurs de dPIT/dx montrent un changement de l'alcool est moins marquée.

Les 16 MPPs étudiées diminuent la PIT du système de référence. Le dPIT/dx de quelques phénols comme le thymol, le 2,5-diméthyl phénol et le BHA sont inférieures au dPIT/dx de l'hexadécanol. La présence de groupes volumineux en positions 2 et 6 du noyau aromatique et l'éloignement du groupe OH du noyau benzénique diminuent la capacité du OH à échanger des interactions avec les groupes polaire du film interfacial car la polarité de la molécule diminue. L'asymétrie des substituants semble favoriser la diminution de la PIT (Thymol, BHA).

L'interprétation des valeurs de dPIT/dx est difficile car les alcools et les MPPs jouent un double rôle. Quelques-uns peuvent se solubiliser dans la phase huileuse en diminuant (ou augmentant) sa polarité (son EACN) alors que d'autres peuvent se placer à l'interface, ou à proximité de celle-ci, pour servir respectivement de co-tensioactif ou de « lipophilic linker ». La méthode mise au point dans ce chapitre semble mieux adaptée pour la caractérisation des tensioactifs, pour lesquels un seul paramètre est affecté et des conclusions plus fiables peuvent être tirés. Néanmoins, elle a permis de mettre en évidence le rôle des alcools/phénols parfumés et leur importance dans l'élaboration d'émulsions parfumées.

2.6. Partie Expérimentale

i

2.6.1 Inversion des phases

Préparation des échantillons

24 h avant l'expérience, 10 mL du système $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl ont été préparés dans un flacon de 20 ml (d =2,5 cm, h=5,5 cm) en versant une masse m_w (4,250g) d'une solution 10⁻²M NaCl, un masse m_o (4.250g) de *n*-octane, et finalement une masse de tensioactif $S_1 = C_{10}E_4$ (0,64 g).

Ce système a été secoué à la main pendant quelques secondes et laissé pre-équilibrer 24h à température ambiante. Un premier cycle de chauffage - refroidissement a été effectué (voir section suivante), puis l'alcool ou la MPP a été ajouté (masse m_A). La quantité de $C_{10}E_4$ a ensuite été ajustée de telle sorte que la proportion d'agent tensioactif S_1 reste constante en 7% en masse dans toutes les expériences. L'équation 2.2 définit la fraction molaire du alcool ou MPP dans le système.

$$x_{A} = \frac{m_{A}/MM_{A}}{m_{C10E4}/MM_{C10E4} + m_{A}/MM_{A} + m_{o}/MM_{o} + m_{eau}/MM_{eau}}$$
Eq. 2.2

La figure suivante montre un schéma du montage expérimental et de différentes étapes de chaque expérience.





ii Cycles de chauffage et refroidissement.

Le système a été maintenu sous agitation continue en utilisant un agitateur magnétique en forme de croix (1,8 cm de diamètre) à 500 tours par minute. Il a été maintenu à la température initiale T_o (environ 12°C en dessous de la PIT) pendant 10 minutes, avant de débuter les cycles de chauffage/refroidissement.

L'échantillon a été ensuite soumis à deux cycles de chauffage-refroidissement à une vitesse imposé de 1°C/min (en pratique la vitesse mesuré dans l'échantillon est de 0,88°C/min). La température de l'eau du bain qui contient le flacon avec l'échantillon est contrôlé à partir d'un ministat HUBER 125. La conductivité et la température ont été mesurées simultanément par un Radiometer Analytical conductimètre CDM 210 équipé d'une sonde de platine platiné CDC741T. Le logiciel utilisé a été spécialement écrit dans une plate-forme LabVIEW 7.1 de National Instruments. Le programme effectue l'acquisition en temps réel à 2 données par seconde.

Les profils de température et de conductivité pour les deux cycles de chauffage-refroidissement ont été obtenus en fonction du temps. La méthode de la tangente parallèle décrit ailleurs ⁶⁴ a été utilisée pour déterminer la température d'inversion de phase (PIT). La valeur rapportée est la moyenne des quatre températures déterminées.

2.6.2 Balayage en Température pour systèmes T/MPP/H/E

Échantillons avec une masse totale de 1g ont été préparés en flacons de 2 ml en pesant successivement de l'eau (E) et un mélange contenant de l'huile (H), du tensioactif (T) et la matière première de parfumerie (MPP). Dans tous les échantillons, le rapport Eau/huile est égal à 1, c'est à dire la fraction massique d'eau « f_w », définie comme $f_w = E/(E+H)$, est égale à 0,5. La concentration massique du tensioactif est 7% m/m et la fraction molaire du MPP est 0.0066, calculé d'après l'équation 2.2.

Le système T/MPP/H/E a été mélangé doucement pour faciliter le contact entre les phases tout en évitant l'émulsification. Les flacons ont été ensuite placés dans un bain thermostatique HUBER Ministat 125 à la température « T » requise (\pm 0,1°C) pendant 4 jours, période dans lequel la séparation de phase et l'équilibre est atteint. L'inspection visuelle des flacons a permis de déterminer le comportement de phase afin de les classer en fonction de la nomenclature établie par Winsor ⁵⁰. A cette fin on utilise un laser vert (375nm) qui met en évidence la présence de la phase microémulsion. L'hauteur des interphases est utilisée pour déterminer les fractions volumiques.

2.6.3 Quantification par UV des MPP dans un système T/MPP/H/E

Deux tubes du système T/MPP/H/E sont préparés pour chaque température et chaque MPP à quantifier. Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre Agilent UV-Cary 60. Deux prélèvements (un de chaque tube) sont réalisés de chaque phase ; l'échantillon prélevé est dilué en méthanol jusqu'à la concentration appropriée pour la quantification UV et trois lectures ont été

effectuées sur le même échantillon. Les courbes d'étalonnage (figure 2.21) pour le thymol, la vanilline, le BHT et l'eugénol sont réalisés à 277,5 ; 280 ; 277 et 276 nm respectivement.



Figure 2.21. Courbes d'étalonnage pour quantification des MPP.

2.6.4 Spécification des produits utilisés

Le *n*-octane (99%) a été obtenu auprès de Sigma-Aldrich. Le chlorure de sodium NaCl (\geq 99,5%) a été fourni par Acros Organics. Le tetraéthylène glycol monodécyl éther (C₁₀E₄) a été synthétisé d'après la méthode décrite par Gibson ^{66,143,144}, une réaction du bromure de décyle avec tétraéthylèneglycol en présence de soude. La pureté a été évaluée par des analyses CPG et RMN (>99%) et en comparant la température de point de trouble avec la valeur de référence ¹⁴⁵. Le composé a été distillé deux fois sous pression réduite (T = 174°C/ P= 2.4.10⁻² mbar). La température de point de trouble est 20,4°C à 2,6% (m/m) en accord avec la publication données ¹⁴⁴ (20,56°C/2,6% (m/m)).

N	Alcool/MPP	Fournisseur	Pureté (%)
1	Méthanol	Sigma-Aldrich	99,9
2	Ethanol	Fluka	>99,8
3	Propanol	SDS	99.5
4	Butanol	Sigma-Aldrich	99,8
5	Pentanol	Sigma-Aldrich	>99
6	Héxanol	Sigma-Aldrich	98
7	Heptanol	Sigma-Aldrich	98
8	Octanol	Sigma-Aldrich	>99
9	Décanol	Sigma-Aldrich	99

Tableau 2.4. Caractéristiques des alcools et MPP.

N	Alcool/MPP	Fournisseur	Pureté (%)
10	Dodécanol	Aldrich	>98
11	Tetradécanol	Aldrich	>97
12	Hexadécanol	Sigma-Aldrich	99
13	Phénolate de sodium	Aldrich	99
14	Phénol	Prolabo	
15	Alcool Benzylique	Fluka	>99
16	2,5 Dimethyl Phenol	Aldrich	>99
17	2,6 Dimethyl Phenol	Aldrich	99
18	Mesitol	Sigma-Aldrich	99
19	BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	Sigma-Aldrich	>99
20	Thymol	IFF	>99,5
21	Menthol	Sigma-Aldrich	99
22	2 phénoxy ethanol	Sigma-Aldrich	>99
23	Créosol	IFF	99
24	Isoeugenol	Sigma-Aldrich	≥ 98
25	Eugenol	Sigma-Aldrich	99
	BHA		
26	(2-tert-Butyl-4-hydroxyanisole et	Sigma-Aldrich	≥ 98
	3-tert-butyl-4-hydroxyanisole)		
27	Vanilline	IFF	
28	Pélargol	IFF	98
29	Géraniol	Accros	99
30	Linalool	Alfa Aesar	97

Chapitre 3

Inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -Octane/Eaupourlacaractérisationdelabalancehydrophile/lipophile des tensioactifs variés



Le choix d'un agent tensioactif approprié est une étape déterminante pour formuler des émulsions ou des microémulsions. Plusieurs outils peuvent être utilisés pour comparer les balances hydrophilelipophile des tensioactifs candidats et effectuer le meilleur choix. Ces méthodes examinent soit la structure chimique de la molécule de tensioactif (HLB⁸, le paramètre d'empilement¹⁰), soit le comportement de l'agent tensioactif dans l'eau (point de trouble), ou le comportement de l'agent tensioactif en présence d'eau et d'huile (PIT¹¹, HLD¹², le paramètre effectif d'empilement¹⁴⁶).

Le but de ce chapitre est de proposer une méthode simple capable de d'évaluer la balance hydrophile lipophile des tensioactifs en utilisant le concept de température d'inversion de phase (PIT). A partir du changement de la PIT, causé par l'ajout d'un deuxième tensioactif S₂ dans un système T/H/E connu, on va déterminer la pente $dPIT/dx_2$ qui constitue une évaluation relative de cette balance par rapport à un tensioactif de référence, ici le C₁₀E₄. Comme dans le chapitre précédent, le système T/H/E de référence est C₁₀E₄/*n*-octane/Eau (0.01M NaCl) à f_w=0,5.

Ce chapitre est organisé en plusieurs sections ; d'abord une description des méthodes de caractérisation des tensioactifs, suivi de l'utilisation du changement de la PIT avec la concentration d'un deuxième tensioactif « S_2 » pur non-ionique ou ionique. Ces résultats permettent de développer la méthode de caractérisation pour l'appliquer aux tensioactifs « biocompatibles » dont l'utilisation est fréquente dans le domaine alimentaire, cosmétique et pharmaceutique mais également pour l'application aux tensioactifs synthétisés au laboratoire issus de synthons hydrophiles agrosourcés comme l'isosorbide ou le glycérol. Les résultats obtenus sont utilisées pour estimer les paramètres caractéristiques du tensioactif de l'équation du HLD. La pertinence des ces calculs et les limitations de la méthode sont ensuite discutées. Finalement, l'inversion de phase du mélange $C_{10}E_4$ /Tween 20 est étudié plus en détail afin d'expliquer le phénomène inattendu de double inversion obtenus avec ces systèmes.

3.1. Caractérisation des Tensioactifs

3.1.1 Balance Hydrophile Lipophile (HLB)

Pour classer les tensioactifs, William C. Griffin un ingénieur américain de la compagnie Atlas, a introduit le concept de Balance Hydrophile Lipophile (HLB)⁸. Toute molécule de tensioactif a une partie hydrophile et une chaine lipophile, l'équilibre entre ces deux groupes définit sa capacité à émulsifier une huile donnée et en général son comportement amphiphile. Le balance hydrophile/lipophile est quantifiée expérimentalement par une procédure plus ou moins longue basée sur la stabilité des émulsions fournisses par le tensioactif, toutefois le protocole d'émulsification n'est pas décrit dans la publication et les valeurs de HLB annoncés dans cette publication semblent arbitraires.

Les valeurs du HLB pour certaines tensioactifs sont compilées, le plus lipophile l'acide oléique à une valeur approximé de HLB proche de 1 et le plus hydrophile l'ATLAS G-251, un tensioactif cationique dont le HLB se situe entre 25 et 35. Le tableau 3.1 montre quelques valeurs de HLB, lesquelles sont additives, en fonction de la proportion massique dans un mélange. Griffin donne aussi un abaque pour calculer le HLB des mélanges de Tweens et Spans⁸.

Tensioactif	HLB
Oléate de potassium	20,0
Oléate de Sodium	18,0
Tween 20 (sorbitan monolaurate polyethoxylé)	16,7
Tween 80 (sorbitan monoléate polyethoxylé)	15,0
Tween 60 (sorbitan monostearate polyethoxylé)	14,9
Span 20 (sorbitan monolaurate)	8,6
Span 60 (sorbitan monostearate)	4,7
Span 80 (sorbitan monooléate)	4,3
Span 85 (sorbitan trioléate)	1,8
Acide oléique	Approx. 1

Tableau 3.1. Valeurs de HLB pour des tensioactifs⁸

Les émulsions H/E ont besoin de tensioactifs dont le HLB est compris entre et 8 et 18. Les émulsions E/H requièrent un tensioactif dont l'HLB est entre 4 et 6. Pour étendre le concept et prendre en compte l'influence de la phase huileuse dans la formulation des émulsions, Griffin introduit la notion de HLB requis. Cette valeur indique le HLB du tensioactif dont une huile spécifique a besoin pour obtenir une émulsion stable.

En 1954, Griffin ⁹ publie un deuxième article dans lequel des formules empiriques sont proposées pour estimer le valeur de HLB des tensioactifs non-ioniques polyethoxylés :

$$HLB = \frac{1}{5} \left(\frac{M_H}{M_T} \times 100 \right)$$
 Eq. 3.1

où M_H est la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule de tensioactif et M_T la masse moléculaire de la molécule, donnant un résultat qui est positionné dans une échelle qui peut aller théoriquement jusqu'à 20. Pour la plupart des polyols (sorbitol, glycérol) des esters d'acides gras, la valeur HLB peut être calculée, de manière approximative aussi, avec l'équation suivante ⁹:

$$HLB = \frac{1}{5} \left(1 - \frac{S}{A} \right) \times 100$$
 Eq. 3.2

où S est l'indice de saponification de l'ester et A l'indice d'acide.

Le HLB de Griffin est largement utilisé en particulier pour les tensioactifs non-ioniques éthoxylés, mais il n'y a pas de calcul proposée pour d'autres types de tensioactifs tels que les ioniques ou bien des non-ioniques contenant de l'azote ou du phosphore.

Davies ¹²⁷ a proposé une modèle cinétique de coalescence compétitive pour expliquer le type d'émulsions et a suggéré une méthode de contribution de groupe pour calculer les valeurs HLB :

$$HLB = \sum H_{h,i} - \sum H_{l,i} + 7$$
 Eq. 3.3

où $H_{h,i}$ et $H_{l,i}$ sont respectivement les contributions des parties hydrophiles et hydrophobes. Dans cette deuxième expression, les effets de différents groupes hydrophiles sont différenciés, mais ces contributions empiriques ne sont pas définies pour tous les types de groupes polaires et il n'est pas possible de classer les phospholipides, les esters de saccharose ou les tensioactifs fluorés. De plus, il faut noter que pour certains tensioactifs même simples comme les C_iE_j les valeurs HLB de Davies et ceux de Griffin peuvent différer de plus de 6 unités (voir tableau 3.3).

3.1.2 Caractérisation à partir de T_{HLB}

Le concept de la température d'inversion de phase (PIT) introduit par Shinoda *et al.* (1964) ¹¹ a été utilisé par Kunieda ^{147–149} afin de relier quantitativement le valeur HLB et la température d'inversion T_{HLB} , (*ses études étaient réalises avec des systèmes T/H/E à l'équilibre et pas émulsionnés*). Pour une huile déterminée, la température T_{HLB} d'un tensioactif éthoxylé augmente au fur et à mesure que son hydrophilie augmente. Une relation linéaire a été établie :

$$T_{HLB} = k_{oil} (N_{HLB} - N_{oil})$$
Eq. 3.4

 k_{oil} et N_{oil} sont des constants déterminés a partir des donnés expérimentales de T_{HLB} et N_{HLB} (valeur du HLB) pour les tensioactifs de type alcool éthoxylé et nonylphénol éthoxylé.

Kunieda 147-149 a développé un modèle mathématique qui définit un plan appelé « HLB » qui contient



Figure 3.1. Plan HLB dans un diagramme quaternaire d'un système $S_1+S_2/H/E$ à T constante. S_1 es plus lipophile que S_2 . Le point « a » est la coupe du plan avec l'axe S_1S_2 . Le point « b » est la coupe du plan avec l'axe HS_1 .¹⁴⁷

le diagramme pseudo-ternaire décrivant le comportement triphasique d'un mélange de deux agents tensioactifs S_1 (le plus lipophile) et S₂ à une température T avec une microémulsion M' qui contiens la même fraction massique d'eau et huile. Ce plan appartient au diagramme quaternaire du système $S_1+S_2/H/E$ à température constante. Pour un tensioactif pur cette condition est satisfaite à T_{HLB}

cependant pour une mélange de deux tensioactifs, il y en aura une série de températures entre T_{HLB}^1 et T_{HLB}^2 . Le plan HLB coupe l'axe S_1S_2 au point « a », dont la fraction de tensioactif est S_s^1 . La coupe avec l'axe HS₁ est le point « b », dont la fraction de tensioactif S_1 dissous dans la phase huileuse est S_o^1 .

L'équation du plan HLB à une température T est développé par Kunieda en fonction de S_s^1 , S_o^1 , la fraction d'huile par rapport a l'eau et l'huile R_{OW} , la fraction total de tensioactif dans le système *x* et la fraction du tensioactif 1 W_l dans le mélange des tensioactifs :

$$W^{1} = S_{s}^{1} + \frac{S_{o}^{1}(1 - S_{s}^{1})}{1 - S_{o}^{1}} R_{OW} \left(\frac{1}{x} - 1\right)$$
 Eq. 3.5

A niveau expérimental, les valeurs de S_s^1 et S_o^1 sont calculés avec l'équation 3.5 à partir des diagrammes W_l vs. x a température et R_{OW} constante. La dépendance de S_s^1 et S_o^1 avec la température est montre dans la figure 3.2 pour le système C₈E₁/C₈E₄.



Figure 3.2. S_s^1 et S_o^1 en fonction de la température pour le système C₈E₁/C₈E₄/Heptane/Eau.¹⁴⁷

La concentration S_s^1 est une fonction linéaire de la température :

$$T = T_{HLB}^1 S_s^1 + T_{HLB}^2 (1 - S_s^1)$$
 Eq. 3.6

Comme les valeurs S_s^1 et S_o^1 dépendent de la température, l'équation du plan HLB peut être réécrite en fonction de T, T_{HLB}^1, T_{HLB}^2 et une constante k_T qui dépend du système :

$$R_{OW}\left(\frac{1}{x} - 1\right) = f(T, T_{HLB}^{1}, T_{HLB}^{2}, k_{T}, W^{1})$$
 Eq. 3.7

En utilisant ce modèle, la ligne de T_{HLB} en fonction de *x* à rapport eau/huile et W_1 constante peut être prédite (analogue au diagramme γ), ou les lignes T_{HLB} vs. R_{OW} à *x* et W_1 constant (analogue au diagramme χ). L'importance du modèle est la possibilité d'étendre la déduction faite pour deux tensioactifs éthoxylés à des mélanges de tensioactifs éthoxylés commerciaux ¹⁴⁸ et à des mélanges d'un tensioactif non-ionique éthoxylé pur et un ionique ¹⁴⁹ afin de les caractériser et leur donner un valeur de HLB.

Pour caractériser un tensioactif commercial éthoxylé comme le Tween 20 et des nonylphénols éthoxylés, Kunieda¹⁴⁸ part du principe que l'équation 3.7 peut être simplifiée en:

Chapitre 3. Inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/eau pour la caractérisation de la balance hydrophile/lipophile des tensioactifs variés.

$$R_{OW}\left(\frac{1}{x}-1\right) = A(T-T_{HLB}^{com})$$
 Eq. 3.8

 T_{HLB}^{com} serait la température T_{HLB} pour le tensioactif commercial. Des mélanges de C_iE_j en proportions connues sont utilisées pour construire les diagrammes du type *T* en fonction de *x* à rapport eau/huile et W_i constante. Ces donnés permettent de vérifier la linéarité entre (1/*x*-1) et *T* et également la validité l'équation 3.8. Les résultats confirment la simplification faite par Kunieda car des tensioactifs comme le Tween 20 ou des nonylphenols éthoxylés commerciaux s'ajustent au comportement décrit par l'équation Eq. 3.8. A partir des ces donnés, les valeurs de *A* et T_{HLB}^{com} sont calculés. L'équation 3.4 est adaptée pour calculer le HLB du tensioactif commercial :

$$T_{HLB}^{com} = k_{oil} (N_{HLB}^{com} - N_{oil})$$
 Eq. 3.9

Dans le cas d'un tensioactif très lipophile, l'obtention du diagramme de phases devient compliquée car les températures sont basses. Pour ces tensioactifs commerciaux, comme le Span, Kunieda propose le mélanger avec un tensioactif pur dont le HLB et T_{HLB} soient connus afin de augmenter la température d'équilibre et pouvoir calculer T_{HLB}^{com} avec l'expression : ¹⁴⁸

$$T_{HLB}^{mix} = T_{HLB}^{com} W^{com} + T_{HLB}^{pure} W^{pure}$$
Eq. 3.10

De façon analogue, des diagrammes des phases *T* vs. *x* sont construits et la valeur de T_{HLB}^{mix} est calculé à partir d'une représentation de (1/x-1) vs. *T* : ¹⁴⁸

$$R_{OW}\left(\frac{1}{x}-1\right) = A\left(T-T_{HLB}^{mix}\right)$$
 Eq. 3.11

Les valeurs reportées par Kunieda et celles qui sont calculées avec l'équation Eq. 3.1 proposée par Griffin sont similaires et les déviations les plus grandes sont des 1,8 unités ¹⁴⁸.

Pour caractériser un tensioactif ionique comme le dodécyl sulfate de sodium, Kunieda ¹⁴⁹ proposa de le mélanger avec un tensioactif non-ionique pur, en notant toutefois que le sens de T_{HLB}^{ionic} pour un agent tensioactif ionique n'est pas le même que dans le cas d'un non-ionique parce que la dépendance avec la température est différente. En outre à T_{HLB}^{ionic} il n'y aura pas un comportement triphasique pour un système Tensioactif ionique/H/E. Ainsi, le sens physique du T_{HLB}^{ionic} serait la température T_{HLB}^{1} à la quelle une tensioactif non-ionique « S₁ » présente un HLB identique. L'équation Eq. 3.4 peut être réécrite en fonction des paramètres pour le tensioactif ionique:

$$T_{HLB}^{ionic} = k_{oil} \left(N_{HLB}^{ionic} - N_{oil} \right)$$
Eq. 3.12
$$T = T_{HLB}^{1} S_{s}^{1} + T_{HLB}^{ionic} \left(1 - S_{s}^{1} \right)$$
Eq. 3.13

L'utilisation d'une concentration constante de sel dans la détermination de comportement des phases de mélanges ionique/non-ionique oblige à étudier l'influence de ce paramètre dans T_{HLB}^1 . La valeur de la température T_{HLB}^1 d'un tensioactif non-ionique polyethoxylé diminue linéairement lorsque la concentration du sel augmente. La pente de la droite de T_{HLB}^1 et la concentration du sel est k_{sel} .

Introduisant les valeurs de T_{HLB}^1 et T_{HLB}^{ionic} (Eq. 3.4 et Eq. 3.12) dans l'équation 3.13, Kunieda obtient l'expression suivante pour déterminer le HLB d'un tensioactif ionique à une salinité x_{sel} et une temperature T donné¹⁴⁹:

$$\frac{T}{k_{oil}} + N_{oil} = \left(N_{HLB}^{ionic} - \frac{k_{sel}}{k_{oil}}x_{sel}\right)S_s^1 + N_{HLB}^{ionic} (1 - S_s^1)$$
 Eq. 3.14

La valeur de S_s^1 est obtenue à partir des donnés d'un diagramme W_I vs. x à température, salinité et R_{OW} constante. D'après l'équation 3.14 on peut remarquer que, pour un agent tensioactif ionique, le HLB est une fonction de la salinité et de la température, contrairement aux tensioactifs non-ioniques éthoxylés où l'HLB est une caractéristique intrinsèque de la structure de l'agent tensioactif et pas de la température.

3.1.3 Paramètres caractéristiques de l'équation HLD (β , σ , PACN)

Dans les équations du HLD le type d'agent tensioactif se traduit dans deux équations, une pour les ioniques et une autre pour les non-ioniques.

Ioniques :
$$HLD = \sigma + ln(S) - kACN + f(A) + a_t(T - 25)$$
Eq. 3.15Non-ioniques : $HLD = \beta - kACN + \varphi(A) + bS + c_t(T - 25)$ Eq. 3.16

Dans chaque équation les paramètres σ et β sont caractéristiques de chaque tensioactif, ainsi que les coefficients pour la température (c_t , a_t) et l'huile (k). Ces valeurs sont obtenues à partir de ce qu'on appelle des balayages unidimensionnel dans lequel l'une des variables de formulation (salinité S, l'huile ACN, alcool, température T) est systématiquement modifiée en maintenant les autres constants. Le tableau 3.2 montre quelques valeurs reportées dans la littérature pour des tensioactifs ioniques et non-ioniques.

Tensioactif ionique	σ/k	k	a_t
Dodécyl benzène sulfonate linéaire de sodium	-3	0,16	-0,01
Dodécyl orthoxylène sulfonate de sodium	3	0,16	-0,01
Dodécyl sulfate sodium de sodium	-26	0,16	-0,01
Dodécyl carboxylate de sodium		0,16	-0,01
Chlorure de dodécyl triméthylammonium,		0,19	-0,02
Tensioactif non-ionique		k	c_t
$n-C_{12}E_4$ (oligomère pur)	12,5	0,15	0,06
$n-C_{12}E_5$ (oligomère pur)	5,6	0,15	0,06
$n-C_{12}E_6$ (oligomère pur)	-1	0,15	0,06

Tableau 3.2. Paramètres caractéristiques de l'équation HLD.⁶³

Les paramètres caractéristiques des tensioactifs, σ et β , sont généralement exprimés sous la forme de leur rapport à k (σ/k et β/k), comme reporté dans le tableau 3.2. Ce choix n'est pas fortuit car les concepteurs de la notion de formulation optimale (HLD=0) (Salager ⁵⁹ et Bourrel ⁶⁰) ont montré que ce rapport avait un sens physique clair. En effet, à la formulation optimale (HLD=0), en l'absence

d'alcool (A=0), avec une salinité de 1% m et à une température égale à 25°C, l'équation 3.15 pour les tensioactifs ioniques se simplifie en l'équation 3.17. ⁵⁹:

Ioniques :
$$\frac{\sigma}{k} = ACN^*$$
 Eq. 3.17

Le quotient représente l'alcane qui permet d'obtenir la formulation optimale à 25°C, 1% NaCl, sans alcool. Il a reçu le nom d'EPACNUS de l'anglais *ExtraPolated Alkane Carbon Number at Unit Salinity*. Pour les tensioactifs non-ioniques, les conditions sont les mêmes que pour les ioniques sauf celle de salinité qui est fixée à 0%. L'équation 3.16 devient ⁶⁰:

Non-ioniques :
$$\frac{\beta}{k} = ACN^*$$
 Eq. 3.18

Les valeurs du rapport σ/k ou β/k dans le tableau 3.2 montrent que ce paramètre peut déterminée expérimentalement seulement pour certains tensioactifs. Les tensioactifs ioniques ont besoin d'une huile très polaire (Valeurs d'ACN négatifs) pour présenter un comportement WIII. Certaines non-ioniques comme le C₁₂E₅ présentent sa formulation optimale avec une huile située entre le pentane et l'hexane (EPACNUS=5.6). L'erreur induite par la présence de 1% de sel ou pas dans les balayages en huile en systèmes avec des tensioactifs non-ioniques reste faible pour le degré de précision de la méthode. L'équation 3.16 prédit une erreur de 0.13 unités en HLD si 1% de NaCl est ajouté dans le système T/H/E.

La figure 3.3 montre la variation des valeurs σ/k ou β/k pour diverses familles des tensioactifs avec la longueur de la chaine alkyle (SACN). La ligne en pointillés correspond à l'extrapolation des valeurs expérimentales représentées par une ligne continue. Les valeurs pour quelques dérivés du sorbitan sont signales dans l'axe vertical de droite.



Figure 3.3. Paramètres σ/k ou β/k pour différents tensioactifs ioniques ou anioniques en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (SACN).⁶²

Lorsque la longueur de la chaine alkyle du tensioactif augmente, l'alcane nécessaire pour avoir la

formulation optimale augmente aussi. Les droites pour des ioniques et des non-ioniques ont la même pente. Ainsi, l'incrément d'un atome de carbone dans la chaine alkyle du tensioactif provoque une augmentation de 2.4(±0.2)⁶³ unités dans la valeur de EPACNUS (σ/k ou β/k).

L'acronyme EPACNUS a été simplifié en 2006 pour devenir PACN 63,150 de l'anglais «*Prefered Alcane Carbon Number* » et ce concept peut être sans doute lié au N_{min} qui indique l'alcane qui permet d'obtenir la formulation optimale. Queste 150 utilise en effet l'huile « optimale à 25°C», définie comme PACN, pour caractériser des tensioactifs, des hydrotropes et aussi des alcools. Afin de pouvoir classer une gamme plus large de composés, Queste utilise des huiles chlorées avec des valeurs d'EACN très faibles ou négatives et réussi à caractériser des éthers courts de glycérol C_iGly.

Salager ⁶³ proposa récemment d'appliquer plus strictement le concept d'EPACNUS en l'appelant PACN_{ref} pour signifier qu'on ajoute toujours 1% de NaCl comme condition pour les deux types de tensioactifs. Si l'on divise les équations 3.15 et 3.16 par « k », le coefficient qui multiplie l'ACN, on peut remplacer les paramètres σ et β par le PACN_{ref}, dont le sens physique est plus simple à appréhender.

Ioniques :

$$\frac{HLD}{k} = PACN_{ref} - ACN + \frac{1}{k} (ln(S) + f(A) + a_t(T - 25))$$
 Eq. 3.19

Non-ioniques :

$$\frac{HLD}{k} = PACN_{ref} - ACN + \frac{1}{k} \left(\varphi(A) + bS + c_t(T - 25)\right)$$
Eq. 3.20

Pour la plupart des tensioactifs industriels utilisées dans les domaines alimentaire ou cosmétiques ces méthodes sont difficilement applicables: les structures moléculaires ne sont pas connues précisément, l'inversion de phase n'intervient pas dans la fenêtre 5-90°C, et, plus généralement, les déterminations expérimentales difficiles pour calculer les paramètres de l'équation du HLD.

3.2. Influence de la adition du Tensioactifs purs (Anioniques, Cationiques, C_iE_j) sur la PIT du système modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau. (dPIT/dx₂).

Le choix du système $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau comme référence pour évaluer l'effet sur la PIT d'ajouter un deuxième tensioactif « S_2 » suit la même argumentation que celle décrite dans le chapitre précédente. Cependant, la concentration du tensioactif à utiliser a été optimisée. Pour le système Brij 30/Hexadécane/10⁻²M NaCl à f_w=0.8 Izquierdo *et al.*¹³⁹ ont rapporté qu'une diminution de la concentration de 8% à 3% augmente la valeur de la PIT de 16°C. Ce résultat s'explique par des coefficients de partage de différentes oligomères C_iE_j présents; en effet à basses concentration les oligomères les plus lipophiles se localisent préférentiellement dans la phase huileuse et le film interfacial apparait donc plus « hydrophile » que le tensioactif de départ. En revanche quand la concentration initiale du tensioactif. Cette hydrophilie exalté à basses concentrations augmente la température nécessaire pour luverser l'émulsion H/E en E/H. Contrairement aux tensioactifs

commerciaux, Pizzino ¹²⁰ décrit qu'une augmentation de concentration (1% à 7%) dans un système basée sur un tensioactif pur ($C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl) n'entraine qu'une légère augmentation de la PIT (1,8°C) quand la valeur de f_w est 0,5. Quand la concentration est 1% il n'y a pas d'inversion des phases dans le cycle de refroidissement, même si des conditions de vitesse du refroidissement basses sont utilisées (0.1°C/min).

La figure 3.4 montre les profils de conductivité en fonction de la concentration en masse du tensioactif pour le système $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl.



Figure 3.4. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour le systeme $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl à f_w=0,5 à differentes concentrations du tensioactif. Deuxieme cycle du refroidissement.

La figure montre qu'à 1,5% de $C_{10}E_4$ (en rouge) il existe une inversion de phases dans le cycle de refroidissement mais il y a des perturbations du signal de conductivité. Quand le tensioactif est plus concentré la zone d'inversion (Phase Inversion Zone) est plus étendue. L'écart entre les valeurs de la PIT dans les cycles de chauffage et refroidissement reste identique de 0,4°C pour toutes les expériences sauf celle de 1.5% ou l'écart est de 0,6°C. Nous avons choisi le système à 3% car il nécessite une faible quantité de tensioactif et conduit à une zone d'inversion mieux défini que celle avec 7%, qui permettra de déterminer plus précisément les valeurs de la PIT. L'étude de l'influence d'un deuxième tensioactif sur la PIT sera donc effectuée avec le système 3% $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl. La valeur moyenne de la PIT pour le système à 3% de $C_{10}E_4$, en tenant compte de toutes les

expériences de ce chapitre, est de $24,0 \pm 0,3$ °C (24.2°C pour les cycles de chauffage et 23.8°C pour le refroidissement).

Cette section est structurée en 4 parties. Les deux premières sont dédiées à l'étude de l'effet des tensioactifs non-ioniques et ioniques sur la PIT, la troisième s'attache à établir une échelle de classement a partir de ces résultats et la dernier partie est consacré aux tensioactifs biosourcés et à leur classement dans l'échelle établie à partir des valeurs de $dPIT/dx_2$.

3.2.1 Non-ioniques Polyéthoxylés C_iE_j

La figure 3.5 montre les profils de conductivité par rapport à la température pour deux tensioactifs purs bien définis du type dodécyl polyéthoxylés ($C_{12}E_j$) ajoutés au système 3% $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl. Tous les profils présentent la forme classique d'une inversion de phase induite par la température. Dans chaque profil de la conductivité de la figure 3.5, une petite bosse de conductivité apparaît juste après la chute, qui est généralement attribuée à la présence temporaire des cristaux liquides ^{141,151,152}



Figure 3.5. Evolution de la conductivité avec la température pour deux systemes agités 3% $C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/ 10⁻²M NaCl à f_w= 0,5. Les profils présentés correspondent au deuxième cycle de refroidissement. x₂ représente la fraction molaire du deuxième tensioactif dans le mélange $C_{10}E_4+S_2$. A) $S_2=C_{12}E_3$. B) $S_2=C_{12}E_7$.

En ajoutant des quantités croissantes de $C_{12}E_3$ au système $3\%C_{10}E_4/n$ -octane/ $10^{-2}M$ NaCl, la température d'inversion de phase (PIT) diminue progressivement. Le $C_{12}E_3$ est un tensioactif moins hydrophile que le $C_{10}E_4$, son point de trouble est proche de $0^{\circ}C^{-153}$. En conséquence, le système $C_{12}E_3/n$ -octane/Eau ne subit pas d'inversion E/H \rightarrow H/E, lorsqu'on diminue la température jusqu'à 5°C. Un tensioactif moins hydrophile que $C_{10}E_4$ diminue la température requise pour équilibrer le rapport hydrophile-lipophile de l'ensemble du système ($C_{10}E_4 + S_2$). D'autre part $C_{12}E_7$ est plus hydrophile que

 $C_{10}E_4$, si l'on se base sur leurs points de trouble: 65°C ¹⁵³ et 20,4°C respectivement pour le $C_{12}E_7$ et le $C_{10}E_4$. Comme attendu, l'ajout de $C_{12}E_7$ augmente la PIT du système comme le montre la figure 3.5B.

Sur la figure 3.6, la PIT est représentée comme une fonction de la fraction molaire du deuxième tensioactif S_2 pour différents $C_{12}E_{i}$.



Figure 3.6. Température d'inversion de phase PIT vs. fraction molaire du deuxième tensioactif S₂ (x_2) pour le système 3%C₁₀E₄/C₁₂E_j/*n*-octane/10⁻²M NaCl à f_w=0,5. S₂= C₁₂E₈ (×); C₁₂E₇ (+); C₁₂E₆ (**■**); C₁₂E₅ (**▲**); C₁₂E₄ (•); C₁₂E₃ (*); C₁₂E₂ (•). Les lignes pointillées indiquent un ajustement linéaire.

Dans le cas des tensioactifs polyéthoxylés $C_{12}E_j$, l'évolution de la PIT avec la fraction molaire du deuxième tensioactif « x_2 » est parfaitement linéaire jusqu'à des fractions molaires assez élevées (0,4 à 0,2). Il faut remarquer que chaque point de la figure 3.6 correspond à une concentration totale d'agent tensioactif différente, afin de maintenir constante la concentration de $C_{10}E_4$ dans le système (3% en masse). Le nombre de motifs oxyde d'éthylène influence la valeur de la pente de la droite : plus le deuxième tensioactif S₂ est hydrophile, plus la valeur de la pente est élevée. Dans la suite la pente de la droite sera notée $dPIT/dx_2$.

Si la concentration du tensioactif est prise en pourcentage massique et pas en fraction molaire la pente de la droite de PIT vs. C est notée dPIT/dC, et peut être interprétée comme la modification théorique de la température d'inversion de phase pour le système $3\% C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl lorsque 1% d'un deuxième tensioactif S₂ est ajouté au système. Le tableau 3.3 montre les valeurs de dPIT/dC et

 $dPIT/dx_2$ (étant x_2 la fraction molaire du deuxième tensioactif) pour chaque C_iE_j et leurs valeurs de HLB, calculés par les méthodes de Griffin et Davies, respectivement.

Tensioactif	<i>dPIT/dC</i> ^a (° C/%m)	$dPIT/dx_2$ (°C)	HLB_{Griffin}	HLB _{Davies}
$C_{12}E_{2}$	-9,2	-34	6,4	4,3
$C_{12}E_{3}$	-7,1	-27	8,3	4,7
$C_{12}E_{4}$	-1,8	-9,2	9,7	5,0
$C_{12}E_{5}$	1,1	6,8	10,8	5,3
$C_{12}E_{6}$	6,1	33	11,7	5,7
$C_{12}E_{7}$	11,0	63	12,5	6,0
$C_{12}E_{8}$	15,8	98	13,1	6,3
$C_{10}E_{4}$	0	0	10,5	5,9
$C_{10}E_{8}$	17,6	102	13,8	7,3

Tableau 3.3. dPIT/dC, $dPIT/dx_2$, HLB_{Griffin} et HLB_{Davies} pour des tensioactifs C_iE_j.

Les valeurs positives de dPIT/dC et $dPIT/dx_2$ indiquent que S₂ est plus hydrophile que C₁₀E₄ tandis que les valeurs négatives indiquent que les tensioactifs sont plus lipophiles. Le zéro de cette échelle correspond au C₁₀E₄, le tensioactif non-ionique utilisé comme référence. La valeur de $dPIT/dx_2$ permet ainsi de caractériser les tensioactifs et pourrait constituer une méthode plus fiable que ceux de Griffin et Davies et plus générale que la méthode des diagrammes des fish pour estimer expérimentalement leur balance hydrophile-lipophile. L'erreur des valeurs $dPIT/dx_2$ est en moyenne de \pm 5%. La figure 3.7 montre l'évolution de $dPIT/dx_2$ par rapport au nombre de groupes oxyde d'éthylène dans le C_iE_j.



Figure 3.7. Paramètre $dPIT/dx_2$ en fonction du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène « j » pour les C₁₂E_j (\bullet)

et les $C_{10}E_j(\circ)$.

L'incrément du nombre de groupes d'oxyde d'éthylène de 2 a 8 pour les $C_{12}E_j$ produit une augmentation (non linéaire) de $dPIT/dx_2$ de -34 à 98°C. La comparaison des valeurs $dPIT/dx_2$ entre le $C_{12}E_8$ et le $C_{10}E_8$ (98 et 102°C) ou entre le $C_{12}E_4$ et le $C_{10}E_4$ (-9.2 et 0°C) montrent une influence de la chaine alkyle plus faible par rapport à celle du groupe hydrophile. On remarque aussi que la différence de $dPIT/dx_2$ entre les tensioactifs $C_{10}E_j$ et $C_{12}E_j$ ayant une groupe polaire plus grand (j=8) est plus faible que pour le moins hydrophile (j=4).

Les valeurs HLB peuvent varier considérablement selon les formules utilisées, Griffin ou Davies, comme indiqué dans le tableau 3.3. Davies a souligné que l'équation 3.3 n'est pas valable pour les "très grosses molécules avec par exemple 200 oxydes d'éthylène", pourtant dans notre cas, la plus longue chaîne d'oxydes d'éthylène est de 8 ($C_{12}E_8$) et les différences sont considérables.

Pour tester la validité de cette méthode de mesure de l'équilibre hydrophile-lipophile, nous avons comparé le paramètre $dPIT/dx_2$ avec des indicateurs expérimentaux incontestables de cet équilibre, tels que le point de trouble ou la température de fish T*. La figure montre la corrélation du point trouble et la série C_iE_j.



Figure 3.8. Températures de point trouble pour des tensioactifs du type $C_{12}E_j(\bullet)$ et $C_{10}E_j(\blacklozenge)$ vs. paramètre $dPIT/dx_2$.

Le point de trouble et la température d'inversion de phase sont étroitement liés, comme le montrent Shinoda *et al.* depuis les années 60¹¹. La figure 3.6 met en évidence que le paramètre $dPIT/dx_2$ et le point de trouble sont aussi reliés. Etant donné que le point trouble ne résulte que des interactions du tensioactif avec l'eau, la relation entre $dPIT/dx_2$ et la température T* nous parait encore plus pertinente, car cette dernière est le résultat des interactions du tensioactif avec l'eau et une huile. Comme l'huile employée pour les mesures de PIT est le n-octane les températures de fish T* utilisées dans la figure 3.9 sont celles des systèmes C_iE_i/*n*-octane/Eau à f_w =0,5.



Figure 3.9. Températures T* du système $C_i E_j/n$ -octane/eau des tensioactifs du type $C_{12}E_j(\bullet)$ et $C_{10}E_j(\bullet)$ vs. paramètre $dPIT/dx_2$.

Comme avec le point de trouble, il y a une forte corrélation entre $dPIT/dx_2$ et les valeurs reportés dans la littérature ⁶⁷ pour T*. Ces constatations renforcent notre proposition d'utiliser le paramètre $dPIT/dx_2$ pour construire une échelle de la balance hydrophile-lipophile de tensioactifs.

Un mélange idéal des deux tensioactifs éthoxylés devrait se traduire dans une évolution linéaire de la valeur de la T* du tensioactif de référence ($C_{10}E_4$) et la T* du deuxième tensioactif (S_2) sur toute la gamme de concentration. Le tableau 3.4 montre les valeurs rapportées ^{154,155} de T* pour les systèmes de $C_{12}E_j/n$ -octane/eau et la valeur de la PIT calculée en extrapolant le comportement linéaire obtenu sur la figure 3.6.

Tableau 3.4. $dPIT/dx_2$ (°C), T* and PIT predicted for the C₁₂E_j/n-octane/Water system

Tensioactif	$dPIT/dx_2$ (°C)	T* (°C)	T* _{extrapolé} (°C)
$C_{12}E_{4}$	-9,2	12,2	14,8
$C_{12}E_{5}$	6,8	32,8	30,8

Chapitre 3. Inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -octane/eau pour la caractérisation de la balance hydrophile/lipophile des tensioactifs variés.

T •			T * (0 C)
Tensioactif	$dPIT/dx_2$ (°C)	T* (°C)	T [*] extrapolé (°C)
$C_{12}E_{6}$	33	48,6	57,0
$C_{12}E_{7}$	63	62,6	87,0
$C_{12}E_{8}$	98	73,2	122,0

Pour le $C_{12}E_4$ et le $C_{12}E_5$ les valeurs prédites sont très proches de la T* rapporté, cependant la précision de la prédiction diminue lorsque la différence entre la structure du deuxième tensioactif et le $C_{10}E_4$ sont plus grandes. Ben Ghoulam *et al.*¹³⁵ indiquent que si deux tensioactifs polyéthoxylés (C_iE_j) purs A et B sont mélangés dans un rapport fixe, ils présentent une température T_{HLB} entre T_{HLB} de A et T_{HLB} de B. Comme déjà mentionné, le diagramme de fish n'est pas horizontal, et lorsque la concentration du mélange d'agents tensioactifs diminue le T_{HLB} augmente, en étant toujours inférieur au T_{HLB} du tensioactif le plus hydrophile. Lorsque les différences entre les chaînes hydrophiles de A et B sont plus grandes, puis les écarts sont plus importants¹³⁵.

En effet, il est bien connu que les mélanges des tensioactifs polyéthoxylés expérimentent un phénomène de partition qui dépend, entre autres, de la concentration totale de tensioactif. En général la composition de tensioactifs à l'interface est différente de celle initialement établi, parce que les tensioactifs hydrophobes se dissolvent préférentiellement dans la phase huileuse ^{135,156,157}.

Ce phénomène modifie la valeur de la PIT à deux niveaux: d'abord, le mélange de tensioactifs à l'interface est globalement plus hydrophile, car une partie de la fraction lipophile est perdue dans la phase huileuse. En deuxième lieu, l'huile semble être plus polaire, car il contient partiellement des espèces amphiphiles qui se positionnent tout près de l'interface. Par conséquence, la valeur $dPIT/dx_2$ proposé ici comme une indicateur du balance hydrophile lipophile du tensioactif S₂, est influencé par les phénomènes de partition.

3.2.2 Ioniques

Des tensioactifs ioniques classiques comme le dodécyl sulfate de sodium ou des bromures d'alkyl trimethyl ammonium ont également été étudiés en appliquant la méthode décrite pour les non-ioniques éthoxylés. La figure suivante montre les profils de conductivité de deux tensioactifs ioniques.



Figure 3.10. Profil d'evolution de la conductivité avec la température pour les systèmes 3% $C_{10}E_4/S_2/n$ octane/10⁻²M NaCl à f_w= 0,5. Donnés du deuxième cycle de refroidissement. x_2 représente la fraction molaire du
deuxième tensioactif dans le mélange $C_{10}E_4+S_2$. A) S₂= Dodécyl Sulfate de sodium ($C_{12}SO_4Na$). B) S₂= $C_{12}NMe_3Br$ (Bromure de Dodécyl Trimethyl Ammonium).

Le dodécyl sulfate de sodium ($C_{12}SO_4Na$) et le bromure de dodécyl trimethyl ammonium (C12NMe₃Br), ainsi que tous les autres tensioactifs ioniques testés, augmentent la température d'inversion de phase du système $3\%C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl. Deux différences notables sont observées par rapport aux profils des tensioactifs de type C_iE_j . D'abord comme le montre la figure 3.8, la plage de fractions molaires sur laquelle le deuxième tensioactif est ajouté est inférieure à celle utilisée avec les non-ioniques polyéthoxylés, pour lesquelles on avait pu ajouter jusqu'à 1,5% en masse (0,4 en fraction molaire pour le $C_{12}E_5$). Puis, si pour les non-ioniques le choix de la plage des concentrations avait été choisi arbitrairement, pour la plupart des ioniques ce n'est pas les cas. En effet, la figure 3.8 montre qu'à une concentration donnée (x_2 =0.023 pour le $C_{12}SO_4Na$ et 0.025 pour le $C_{12}Me_3NBr$) la conductivité de l'émulsion commence à diminuer mais elle re-augmente ensuite. Pour des quantités plus élevées de tensioactif ionique (x_2 =0.027 pour le $C_{12}SO_4Na$ et 0.030 pour le $C_{12}Me_3NBr$), l'émulsion ne s'inverse pas dans la plage de températures étudiées (jusqu'à 80°C). Ce comportement n'a jamais été observé dans le cas des tensioactifs polyethoxylés purs. Le tableau 3.5 montre la fraction molaire à la quelle l'émulsion H/E du système 3% $C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/10⁻²M NaCl ne s'inverse pas lorsqu'on augmente de température.

Tableau 3.5. Fraction molaire à partir de la quelle l'émulsion H/E du système 3% $C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/10⁻²M NaCl $(f_w=0,5)$ ne s'inverse pas (x2 lim) avec un changement de température.

Tensioactif (Abréviation)	x ₂ lim.
Dodécyl Sulfate de sodium (C ₁₂ SO ₄ Na)	0,027
Dodécyl Sulfonate de sodium (C ₁₂ SO ₃ Na)	0,024

Chapitre 3. Inversion de phase d'un système-modèle $C_{10}E_4/n$ -octane	e/eau pour la caractérisation de la balance
h	ydrophile/lipophile des tensioactifs variés.

Tensioactif (Abréviation)	x ₂ lim.
Laurate de sodium	0.027
$(C_{11}CO_2Na)$	0,027
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	0.031
$(C_{12}PhSO_3Na)$	0,031
Oléate de Sodium	0.045
$(C_{17:1}CO_2Na)$	0,045
Oléate de Potassium	0.037
$(C_{17:1}CO_2K)$	0,037
Bromure d'octyl Triméthyl Ammonium	0.280
(C_8NMe_3Br)	0,200
Bromure de Decyl Triméthyl Ammonium	0.076
$(C_{10}NMe_3Br)$	0,070
Bromure de Dodécyl Triméthyl Ammonium	0.030
$(C_{12}NMe_3Br)$	0,020
Bromure de Myristyl Triméthyl Ammonium	0.034
$(C_{14}NMe_3Br)$	0,001
Bromure d'Hexadecyl Triméthyl Ammonium	0.032
$(C_{16}NMe_3Br)$	0,032
Bromure de DiDodécyl Diméthyl Ammonium	0.052
$(C_{12}C_{12}NMe_2Br)$	0,032
Lauryl Ether Sulfate de sodium	0.028
$(C_{12}E_1SO_3Na)$	0,020
Lauryl Diéther Sulfate de sodium	0.024
$(C_{12}E_2SO_3Na)$	0,021

Les valeurs de $x_{2,lim}$ semblent dépendre fortement de la chaine alkyle du tensioactif. Ainsi, quand la chaine a douze carbones la fraction molaire de S₂ qui empêche l'inversion de phases se situe autour de 0,024-0,030. Les chaines plus longues présentent des fractions légèrement supérieures (0,032) tandis que pour les chaines plus courtes la fraction augmente significativement (0,28 pour le C₈NMe₃Br). Il est bien connu que le mélange de tensioactifs anioniques et non-ioniques peut conduire à des systèmes insensibles à la température ^{149,158–161}. Pour notre application les faibles valeurs de x_2 montrent que l'addition de petites quantités d'agents tensioactifs ioniques rend le système beaucoup plus hydrophile. La PIT du système peut être représentée comme une fonction de la fraction molaire du deuxième tensioactif ionique S₂ dans la figure 3.11.



Figure 3.11. Température d'inversion de phase PIT vs. Fraction molaire du deuxième tensioactif S₂ (x_2) pour le système 3% C₁₀E₄/S₂/*n*-octane/10⁻²M NaCl à f_w=0,5. S₂= C₁₂SO₄Na (\blacklozenge) ; C₁₂Me₃NBr (\blacksquare); C₁₀Me₃NBr (\blacksquare); C₈Me₃NBr (\blacksquare) . Les lignes pointillées indiquent un ajustement linéaire.

La variation de PIT avec la fraction molaire de S₂ est en général beaucoup moins linéaire dans le cas des ioniques ($R_2 \ge 0.95$ au lieu de >0.99 pour les non-ioniques). Ceci est dû à l'effet opposé de la température pour le tensioactif de référence $C_{10}E_4$ et pour le tensioactif ionique S₂. L'augmentation de la température diminue le caractère hydrophile du non-ionique tandis qu'elle augmente le caractère hydrophile du ionique, mais dans une moindre mesure ^{159,162}.

Il convient de souligner que dans les mélanges de tensioactifs ioniques/non-ioniques, il existe aussi une possible interaction complexe qui peut modifier la formulation optimale, et donc la PIT. Il a été suggéré ^{98,163,164} que l'enroulement de la chaîne polyéthoxylée du tensioactif non-ionique autour de la tête polaire ionique du deuxième tensioactif (analogue a l'effet podand ¹⁶⁵) pourrait le protéger de l'interaction avec l'eau. Cela se traduirait par un effet hydrophobe supplémentaire qui produit une non-linéarité ¹⁵⁸.

Malgré la forte non-idéalité des mélanges ioniques/non-ioniques, une régression linéaire semble être représentative, et des valeurs de dPIT/dC et $dPIT/dx_2$ ont pu être calculés pour des tensioactifs ioniques purs avec la méthode décrite pour les non-ioniques. Le tableau 3.6 montre ces valeurs.

Tensioactif (Abréviation)	Structure	<i>dPIT/dC</i> ^a (°C/%m)	$dPIT/dx_2$ (°C)
Dodécyl Sulfate de sodium (C ₁₂ SO ₄ Na)	(-)OSO ₃ ⁻ _{Na} ⁺ 11	188	499
Dodécyl Sulfonate de sodium (C ₁₂ SO ₃ Na)	(→)SO ₃ ⁻ Na ⁺ 11	181	516
Dodécylbenzenesulfonate de sodium (C ₁₂ PhSO ₃ Na)	SO ₃ ™a⁺	128	409
Lauryl Diéther Sulfate de sodium (C ₁₂ E ₂ SO ₃ Na)	$() O () O SO_3 Na$ 11 2	127	432
Lauryl Ether Sulfate de sodium $(C_{12}E_1SO_3Na)$	(→)O OSO ₃ Na 11	139	421
Laurate de sodium $(C_{11}CO_2Na)$	(→)COO ⁻ Na ⁺ 10	211	427
Oléate de Sodium (C _{17:1} CO ₂ Na)	$\begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	89	253
Oléate de Potassium $(C_{17:1}CO_2K)$		118	347
Bromure de Hexyl Trimethyl Ammonium (C ₆ NMe ₃ Br)	<pre>{→}NMe₃⁺ Br⁻ 5</pre>	2,3	7,4
Bromure d'octyl Trimethyl Ammonium (C ₈ NMe ₃ Br)	<pre>{ } NMe₃⁺ Br⁻ 7</pre>	17,8	54
Bromure de Decyl Trimethyl Ammonium (C ₁₀ NMe ₃ Br)	↔NMe ₃ ⁺ Br ⁻ 9	131	338
Bromure de Dodécyl Trimethyl Ammonium (C ₁₂ NMe ₃ Br)	√NMe ₃ ⁺ Br ⁻ 11	175	486
Bromure de Myristyl Trimethyl Ammonium (C ₁₄ NMe ₃ Br)	←)NMe ₃ ⁺ Br ⁻ 13	148	453
Bromure de Hexadecyl Trimethyl Ammonium (C ₁₆ NMe ₃ Br)	√)NMe ₃ ⁺ Br ⁻ 15	128	426
Bromure de Didodécyl Dimethyl Ammonium $(C_{12}C_{12}NMe_2Br)$	()11 ∧NMe₂ ⁺ Br ⁻ 11	64	272

Tableau 3.6. dPIT/dC et $dPIT/dx_2$ pour des tensioactifs ioniques.

Les valeurs de $dPIT/dx_2$ doivent être utilisées avec plus de prudence pour les tensioactifs ioniques que pour les non-ioniques polyéthoxylés. Néanmoins, ce paramètre peut être utilisé à deux fins pertinentes: comparer ces tensioactifs entre eux (nature de la tête polaire ou effet de la longueur de chaine), et établir une échelle relative de classement pour tous les tensioactifs étudiés par rapport au $C_{10}E_4$, le tensioactif de référence. L'erreur moyen de $dPIT/dx_2$ est ± 8%.

3.2.3 Mise à profit de dPIT/dx₂ pour établir une nouvelle échelle de classement des tensioactifs

L'obtention des valeurs $dPIT/dx_2$ pour une série des tensioactifs purs bien définis C_iE_j et une gamme de tensioactifs cationiques et anioniques, permet la définition d'une échelle pouvant être utilisée pour positionner des nouveaux tensioactifs par rapport aux existants ou caractériser des mélanges commerciaux. Dans un premier temps, on discutera les résultats des tableaux 3.3 et 3.6 en termes d'hydrophilie des différents groupes polaires des tensioactifs possèdent une chaine de 12 carbones, puis de l'influence de la longueur de la chaine alkyle dans une famille homogène : les bromure d'alkyle triméthyl ammonium. Finalement on positionnera 6 tensioactifs synthétisés dans le laboratoire, dont le groupe polaire est « biosourcé », dans une échelle construite a partir des valeurs de $dPIT/dx_2$.

Hydrophilie de différents groupes polaires de tensioactifs en C₁₂

i

La figure 3.12 montre la variation de $dPIT/dx_2$ pour les tensioactifs ayant une chaîne alkyle de 12 carbones, incluant un tensioactif non-ionique qu'on a considéré intéressant à étudier, le N-oxyde de N,N diméthyl dodécylamine (C₁₂NMe₂O), dont le $dPIT/dx_2$ est 87°C.



Figure 3.12. $dPIT/dx_2$ pour tensioactifs ioniques et non-ioniques en C₁₂.

Les résultats suggèrent que, pour la même chaîne dodécyle, le classement par hydrophilie décroissante des tensioactifs ioniques est le suivante: $C_{12}SO_3Na \ge C_{12}SO_4Na \ge C_{12}NMe_3Br > C_{12}(EO)_2SO_3Na \ge C_{12}NABr > C_{12}NMe_3Br > C_{12}NABr > C_{12}NABr$

 $C_{11}CO_2Na \ge C_{12}(EO)SO_3Na \ge C_{12}PhSO_3Na$. Ces résultats sont cohérents avec les données rapportées par Davies qui a donné une valeur supérieure au groupe SO₄Na par rapport au CO₂Na avec sa méthode de contribution ¹²⁷. Bourrel ⁴⁸ utilise la salinité optimale pour comparer le caractère hydrophile de certains agents tensioactifs ioniques avec une chaine lipophile de douze carbones et il a conclu que le groupe SO₃Na est plus hydrophile que le SO₄Na. En utilisant le paramètre α/k , Salager ⁶² a également classé les tensioactifs ioniques dans l'ordre suivant d'hydrophilie décroissante: n-alkylSO₃Na > nalkylSO₄Na > n-alkylCO₂Na > n-alkylNMe₃Cl > iso-alkylPhSO₃Na. Le positionnement différent des groupes carboxylate et triméthyl ammonium peut être expliqué par le décompte pu non de l'atome de carbone du groupe carboxylate. Si ce carbone est considéré comme faisant partie du groupe polaire, comme Bourrel suggère ⁴⁸, la chaîne lipophile ne possède plus que 11 atomes de carbone et non 12, ce qui rend le tensioactif plus hydrophile.

La différence entre tensioactifs ioniques et non-ioniques sur la figure 3.12 est évident et corrobore essentiellement que les ioniques testés sont beaucoup plus hydrophiles que le tensioactif non-ionique le plus hydrophile ($C_{12}E_8$). Le N-N-diméthyldodécylamine N-oxyde est situé à la frontière entre les deux groupes, à cause de la nature particulière de sa tête polaire dans laquelle existe une liaison dative entre N et O. Le tableau 3.6 montre également l'influence de la nature du cation entre l'oléate de sodium ($dPIT/dx_2 = 253$ °C) et d'oléate de potassium ($dPIT/dx_2 = 347$ °C). Comme rapporté par Davies ¹²⁷, le sel de potassium est plus hydrophile que le sel de sodium correspondant.

ii Influence de la longueur chaine alkyle pour la série des bromures d'alkyltriméthyl ammonium.

L'influence de la longueur de la chaîne alkyle a été étudiée plus en détail au sein de la série des bromures d'alkyl triméthyl ammonium ($C_nH_{2n+1}NMe_3Br$). La figure 3.13 montre l'évolution de $dPIT/dx_2$ avec le nombre n d'atomes de carbone de la chaîne alkyle.



Figure 3.13. Evolution de $dPIT/dx_2$ (°C) avec le nombre de carbones dans la chaine alkyle pour les Bromures d'Alkyl Trimethyl Ammonium dans le système 3%C₁₀E₄/C_nH_{2n+1}NMe₃Br /*n*-octane/10⁻² M NaCl at f_w=0.5.

Trois régions peuvent être distinguées pour n égal ou inférieur à 8, $dPIT/dx_2$ augmente légèrement avec n. Il augmente ensuite fortement et de façon presque linéaire entre 8 et 12 atomes de carbone. Enfin, pour n supérieur à 12, $dPIT/dx_2$ commence à diminuer lentement. Pour les chaînes alkyle plus courtes qu'octyl, les propriétés amphiphiles sont faibles et les molécules sont très hydrophiles ce qui explique leur faible tendance à entrer dans le film interfacial et leur répartition préférentielle dans la phase aqueuse. Ces amphiphiles faibles se comportent comme des hydrotropes qui nécessitent des concentrations plus élevées pour modifier la courbure spontanée du film interfacial. Par conséquent, dans la plage basse de concentration utilisée pour cette étude, ils ont peu d'effets sur la PIT. L'agent tensioactif devient plus efficace (c.à.d actif à l'interface), lorsque la chaîne s'allonge. Pour les chaînes de plus de 12 atomes de carbone, dans le cas de ces bromures d'alkyl triméthyl ammonium, une légère diminution de $dPIT/dx_2$ est observé. En effet le tensioactif est un peu plus lipophile en raison de la diminution du paramètre d'empilement "p" ¹⁰. Lorsque ce paramètre diminue, le caractère lipophile du tensioactif augmente et les micelles inverses sont favorisées.

Pour les agents de surface cationiques étudiés, l'impact maximal du tensioactif S_2 sur la PIT est obtenu avec le bromure de dodécyl triméthylammonium. Seulement 0,08% en poids (x_2 =0,030) sont nécessaires pour atteindre une émulsion H/E insensible à la température. La présence de deux chaînes
alkyles (bromure de didodécyl diméthyle ammonium) diminue fortement le caractère hydrophile si on le compare avec le bromure de dodécyl triméthyl ammonium.

iii Echelle de classement

La figure 3.14 illustre l'échelle établie à partir des valeurs de $dPIT/dx_2$. A gauche sont positionnés les tensioactifs polyéthoxylés, ainsi que l'acide oléique et l'oléate de potassium, qui sont considérés comme les références.

Il est intéressant de noter que l'acide oléique et l'oléate de potassium ont été injustement considérés comme les bornes de l'échelle de HLB, avec des valeurs respectives de 1 et 20. Cependant, dans aucune des publications de Griffin une telle affirmation n'est avancée, et des valeurs de HLB supérieures à 20 sont reportées pour des tensioactifs ioniques. L'idée d'une échelle de HLB allant de 1 à 20 continue à être acceptée car le HLB des tensioactifs non-ioniques se trouvent effectivement dans cet intervalle. Avec notre méthode, l'acide oléique présente une valeur de $dPIT/dx_2$ de -58°C (dPIT/dC = -17,7°C/% m.).

A droite de l'échelle, quelques tensioactifs ioniques et des tensioactifs d'origine biosourcés (en vert) sont positionnés par rapport aux agents tensioactifs de référence (en noir).

Influence de la adition du Tensioactifs purs (Anioniques, Cationiques, CiEj) sur la PIT du système modèle C10E4/n-octane/Eau. (dPIT/dx2).



Figure 3.14. Classification des tensioactifs selon la méthode $dPIT/dx_2$.

3.2.4 Classement de nouveaux tensioactifs.

La recherche de matières premières renouvelables pour la production de tensioactifs est un domaine de recherche d'intérêt. Certains tensioactifs biologiques (les « Biotensioactifs ») et ceux dérivés de la biomasse sont mis en avant et présentés comme des substituts aux tensioactifs dérivés du pétrole ¹⁶⁶. Un effort particulier est consacré à trouver des alternatives biosourcés aux éthoxylats qui sont les têtes polaires omniprésentes dans les tensioactifs non-ioniques. En particulier, deux synthons biosourcés ont suscité l'intérêt ces dernières années et pourraient représenter des alternatives aux éthoxylats. Le premier est le glycérol, un coproduit de l'industrie du biodiesel qui est déjà utilisé pour la production des esters de polyglycérol; ce sont des tensioactifs non-ioniques utilisés dans les applications alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Le second est l'isosorbide, un des produits de la double déshydratation du sorbitol qui est récemment devenu un produit majeur de l'industrie de l'amidon. Ces dernières années, le laboratoire a travaillé sur la synthèse et la caractérisation d'amphiphiles dérivés de ces deux synthons ^{167,168}. La méthode $dPIT/dx_2$ est une nouvelle façon d'obtenir des informations sur la contribution hydrophile de ces synthons. Quatre tensioactifs non-ioniques et deux ioniques dérivés du glycérol et de l'isosorbide ont été caractérisés (Tableau 3.7). Un autre tensioactif, non synthétisé au laboratoire mais commercial, est inclus, le dodécyl β -D glucopyranoside, donc le groupe polaire est aussi biosourcé.

Tensioactif (Abréviation)	Structure	<i>dPIT/dC</i> ^a (° C/%m)	$dPIT/dx_2$ (°C)
Dodécyl β -D-glucopyranoside (C ₁₂ Glu)		5.9	27
1-O-Dodécyl-glycerol (C ₁₂ Gly)		-14.3	-43
1-O-Dodécyl-diglycerol (C ₁₂ Gly ₂)		1.0	4.2
5-O-Dodécyl isosorbide (C ₁₂ Iso _{endo})		-14.3	-54
2-O-Dodécyl isosorbide (C_{12} Iso _{exo})		-8.5	-34
5-O-Dodécyl isosorbide Sulfate de Sodium (C ₁₂ Iso _{endo} SO ₄ Na)		43	168

Tableau 3.7. dPIT/dC, $dPIT/dx_2$, pour des tensioactifs biosourcés.

Influence de la adition du Tensioactifs purs (Anioniques, Cationiques, CiEj) sur la PIT du système modèle C10E4/n-octane/Eau. (dPIT/dx2).

Tensioactif (Abréviation)	Structure	<i>dPIT / dC</i> ^a (° C/%m)	$dPIT/dx_2$ (°C)
2- <i>O</i> -Dodécyl isosorbide Sulfate de Sodium (C ₁₂ Iso _{exo} SO ₄ Na)	NaO ₃ S-O H O H H O (11)	97	376

L'erreur des valeurs de $dPIT/dx_2$ pour des tensioactifs non ioniques est de 3% et pour les deux ioniques est 7%. Dans la série des non-ioniques, le dodécyl β -D-glucopyranoside C₁₂Glu est positionné très proche du C₁₂E₆, ce qui indique que 6 oxydes d'éthylène (7 atomes d'oxygène, 12 atomes de carbone, un seul groupe hydroxyle) ont la même contribution hydrophile qu'un glucose (anomère β) (6 atomes d'oxygène, 6 atomes de carbone, 4 groupes hydroxyle) en raison de la sphère d'hydratation des têtes polaires polyéthoxylés.

Le glycérol et l'isosorbide semblent apporter une faible contribution hydrophile, car le C_{12} Gly, C_{12} Iso_{endo} et le C_{12} Iso_{exo} ont des valeurs $dPIT/dx_2$ négatives, ce qui indique qu'ils sont plus lipophiles que le $C_{10}E_4$. Ceci est cohérent avec le fait qu'aucun de ces tensioactifs n'est pas soluble dans l'eau. En fait, Queste ¹⁶⁷ avait déjà montré que les éthers de 1-*O*-monoglycérol sont solubles dans l'eau que jusqu'à une chaîne de cinq carbones. Dans le cas de l'isosorbide, deux isomères doivent être différenciés en fonction de la position d'alkylation. Zhu ¹⁶⁸ a montré que les monoéthers d'isosorbide sont solubles dans l'eau jusqu'à une chaîne butyle pour la série « exo ». De manière surprenante, la méthode de $dPIT/dx_2$ indique que la tête polaire isosorbide est moins hydrophile quand elle est substituée sur la position « endo » ($dPIT/dx_2=-54^{\circ}$ C) par rapport à la position « exo » ($dPIT/dx_2=-34^{\circ}$ C). Les études antérieures sur les dérivés d'isosorbide avec des chaines courtes ont montré une tendance inverse, au vu des coefficients de partage et de la nature des huiles optimales ^{169,170}, qui est conforme avec la meilleure accessibilité de l'OH en position « exo ». Effectivement, l'OH en position « endo » est moins disponible pour établir des liaisons hydrogène avec l'eau, pour de raisons stériques, ce qui le rend a priori moins hydrophile.

La différence observée ici pourrait être due au phénomène de partage déjà discuté précédemment dans le cas des tensioactifs polyéthoxylés dans un mélange $C_{10}E_4/C_{12}Iso$, le tensioactif le plus lipophile est le dérivé d'isosorbide et, de ce fait, c'est celui qui se partage préférentiellement dans la phase huileuse. Si nous donnons crédit à une lipophilie élevée intrinsèque de $C_{12}Iso_{exo}$, sa tendance à se solubiliser dans le *n*-octane est plus élevée que pour $C_{12}Iso_{endo}$. Par conséquent, le fractionnement est plus important dans le cas de $C_{10}E_4/C_{12}Iso_{exo}$ que pour $C_{10}E_4/C_{12}Iso_{endo}$. Cet effet pourrait rendre compte de l'inversion du comportement apparent observé entre les deux isomères. Comme prévu, l'ajout d'un groupe glycérol au 1-*O*-dodécyl-glycérol augmente son caractère hydrophile. Dans l'échelle présentée dans la figure 3.14, le C_{12} Gly a un $dPIT/dx_2$ inférieur à celui du $C_{12}E_2$, alors que le $dPIT/dx_2$ du C_{12} Gly₂ est légèrement supérieur à celui du $C_{10}E_4$.

Si l'on regarde maintenant les tensioactifs ioniques contenant un motif d'isosorbide, $C_{12}Iso_{endo}SO_4Na$ et $C_{12}Iso_{exo}SO_4Na$, ils semblent être moins hydrophiles que leurs homologues $C_{12}SO_4Na$, $C_{12}E_1SO_3Na$ et $C_{12}E_2SO_3Na$. Le $C_{12}SO_4Na$ est un des tensioactifs ioniques le plus hydrophiles étudiés avec un $dPIT/dx_2$ élevé (499°C). L'ajout d'un "linker" entre la chaîne alkyle et le groupe hydrophile sulfate a tendance à diminuer cette hydrophilie. Ceci est particulièrement sensible dans le cas des dérivés de l'isosorbide, et encore plus lorsque le groupe sulfate est placé sur la position isosorbide « exo » ($C_{12}Iso_{exo}SO_4Na$). Les résultats pour les tensioactifs ioniques d'isosorbide sont cohérents avec ceux présentés plus haut pour les dérivés non-ioniques, en termes de tendance plus hydrophile pour l'isomère «exo». Lavergne ^{171,172} a étudié les tensioactifs ioniques dérivés d'isosorbide seulement en phase aqueuse. Les concentrations micellaires critiques mesurées à 45°C sont respectivement de 2,2, 6,7 et 9,4 mmol/L pour le $C_{12}Iso_{endo}SO_4Na$, $C_{12}Iso_{exo}SO_4Na$ et $C_{12}SO_4Na$ (SDS) ¹⁷¹, ce qui correspond au classement présenté ici. Les donnes présentées ici sont les premières concernant le comportement de ces dérivés d'isosorbide dans des systèmes Tensioactif/Huile/Eau.

3.3. Caractérisation des Tensioactifs Biocompatibles avec le paramètre dPIT/dC.

Les dérivés de sorbitan, Span et Tween, les esters de saccharose, les monoglycérides et la lécithine sont des tensioactifs très utilisés au niveau industriel comme déjà décrit dans le chapitre 1. Toutefois les chaines lipophiles des tensioactifs sont un mélange de différentes longueurs. Le nombre de groupes oxyde d'éthylène des Tween 20, 40, 60 et 80 est 20 en moyenne et pourtant il y a une distribution des différents groupes hydrophiles. Ces caractéristiques font que, à différence des tensioactifs purs bien définis comme les ioniques et non-ioniques de la section précédente, ces tensioactifs soient analysés en fonction de leur composition massique et pas en fonction de son fraction molaire. Seuls les 2 monoglycérides (monopalmitate et laurate de glycérol) ont une pureté supérieure à 95% masse.

La figure 3.15 montre les profils de conductivité par rapport à la température pour des agents tensioactifs à différents concentration massiques S₂. Deux dérivés du sorbitan, Tween 20 et Span 40 ont été ajoutés au système $3\%C_{10}E_4/n$ -octane/ $10^{-2}M$ NaCl.



Figure 3.15. Profil d'evolution de la conductivité avec la température pour systemes 3% $C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/10⁻ ²M NaCl à f_w= 0,5. Donnés du deuxième cycle de refroidissement. A) S₂ = Sorbitan monopalmitate ou Span 40. B) S₂ = Tween 20.

La présence de sorbitan monopalmitate ou Span 40 (figure 3.15A) ainsi que de Tween 20 (figure 3.15B) modifie le profil de conductivité du système de référence $3\%C_{10}E_4/n$ -octane/eau. Comme déjà observée dans le cas des tensioactifs purs bien définis, lorsque le tensioactif S₂ est moins hydrophile que C₁₀E₄, la PIT baisse (figure 3.15A). De façon analogue, lorsque S₂ est plus hydrophile que C₁₀E₄ (figure 3.15B), les valeurs de la PIT s'élèvent. En fonction de la nature et de la gamme de concentration du deuxième tensioactif, l'augmentation de la concentration S₂ modifie la verticalité de la courbe d'inversion, comme on peut le voir sur la figure 3.15A. Dans ce cas, la zone d'inversion de phase augmente, comme déjà observé par Izquierdo *et al.* ¹³⁹ dans le système Brij30/Hexadécane/Eau (0,01M de NaCl) à f_w = 0,8 et également par Anton *et al.* ¹⁵² dans le système C₁₈E₆/Huile Mineral/eau (0,1M de NaCl) à WOR = 1.

Comme dans le cas des tensioactifs bien définis, la température moyenne de l'inversion de phase du système varie linéairement avec la concentration en S_2 pour la plupart des agents tensioactifs sur toute la plage de concentrations étudiée. Cette tendance peut être appréciée sur la figure 3.16 pour le monopalmitate de sorbitan (Span 40), le Tween 20 et d'autres dérivés de sorbitan.



Figure 3.16. Température d'inversion de phase PIT vs. % massique du tensioactif S₂ pour des systèmes $3\% C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/ $10^{-2}M$ NaCl à f_w=0,5. S₂=Tween 20 (×); Tween 80(\blacksquare); Span 20 (+); Sorbitan monopalmitate (Span 80) (\blacklozenge); Sorbitan monostearate (Span 60) (\blacktriangle).

Les dérivés éthoxylés de sorbitan (Tween) augmentent la PIT tandis que les non éthoxylés (série Span) la diminuent. En comparant les valeurs sur la figure 3.16, les résultats pour les différents sorbitans non éthoxylés, à la même concentration, la taille de la chaîne alkyle détermine la pente dPIT/dC plus longue la chaine alkyle plus hydrophobe le tensioactif. Pour le Span 20, 40 et 60, les valeurs de HLB sont corrélés avec nos valeurs de dPIT/dC, ainsi le sorbitan le plus hydrophobe (Span 60) correspond a un HLB inferieur (4.7) et a une valeur de dPIT/dC très négatif (-16.5°C/m%). Pour les dérivés éthoxylés de sorbitan, le Tween 80, ayant une chaîne oléate est moins hydrophile que le Tween 20, avec comme laurate chaîne alkyle moyenne.

Le tableau suivant montre les valeurs du paramètre dPIT/dC pour cinq familles de tensioactifs. L'erreur de dPIT/dC est en moyenne de $\pm 7\%$.

Tensioactif	Stru	cture	HLB Griffin	HLB Davies	dPIT/dC ^a °C/(m%)
SPAN 80	ç	$R = \left(\begin{array}{c} \\ \end{array} \right)_{7} \left(\begin{array}{c} \\ \end{array} \right)_{7} \text{ principalement}$	4.3	5.0	-14.5
SPAN 60		$R = \left(- \right)_{16}$	4.7	5.7	-16.5
SPAN 40	он он	$R = \left(- \right)_{14}$	6.7	6.6	-13.5
SPAN 20		$R = \begin{pmatrix} \end{pmatrix}_{10}$ principalement	8.6	8.5	-12.1
Tween 80	(10^{-10}) (10^{-10}) (10^{-10}) (10^{-10})	$R = \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} \text{principalement}$	15	15.8	10.5
Tween 60	$\begin{array}{c} HO(\bigcirc y) \\ \swarrow y \\ \swarrow 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\$	$R = \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	14.9	-	12.3
Tween 40	HO (O) OH	$R = (-)_{14}$ principalement	15.6	-	10.2
Tween 20	x+y+z+w = 20	R = $(-)_{10}$ principalement	16.7	-	13.4
Glycerol Monopalmitate	O _{∖≻} _R	$R = \left(- \right)_{14}$	4.5	4.7	-18
Glycerol Monolaurate		$R = ()_{10}$	5.4	6.6	-13.8
Ester de Saccharose SE3P	\sim OR B = H or $^{O} > R'$	R = $(,)$ principalement ; 20 % wt. monoesters	4 ^b	-	-7
Ester de Saccharose SE5S		R = $\begin{pmatrix} \end{pmatrix}_{16}$ principalement ; 30 % wt. monoesters	6 ^b	-	-6
Ester de Saccharose SE15P	OR OR	R = $()_{14}$ principalement ; 70 % wt. monoesters	14 ^b	-	2.8
L-α-Phosphatidyl choline	O		-	-	-7.5
Epikuron 200		$R = \frac{1}{\sqrt{7}} \frac{1}{\sqrt{7}}$ $R' = \frac{1}{\sqrt{7}}$ principalement	-	-	-7.5
Epikuron 130	∬	··· (~) ₁₄	-	-	2.18
C ₁₂ E ₁₀	-(-) _{≈11}	~) _H ≈10	14.1	7.0	19.5

Tableau 3.8. dPIT/dC, HLB_{Griffin} et HLB_{Davies} pour des tensioactifs biocompatibles.

Les valeurs dPIT/dC pour les dérivés non éthoxylés du sorbitan sont compatibles avec la structure chimique. La double liaison dans la chaine alkyle dans le Span 80 diminue sa lipophilie par rapport au SPAN 60, bien que le HLB ne soit pas en mesure de tenir compte ce phénomène. Cependant, les chaînes lipophiles sont variables dans le Span/Tween 80 et le Span/Tween 60, l'oléate et le stéarate respectivement sont les principales composantes, mais pas les seuls. Dans la série Tween, l'incorporation des chaines éthoxylés à la structure sorbitan rendent l'analyse difficile car la répartition des groupes éthoxylés vont induire l'apparition des phénomènes de partition du tensioactif entre l'huile et le film interfaciale ^{156,157}. Il est intéressant de remarquer que la valeur dPIT/dC exprime le balance hydrophile-lipophile du tensioactif situé à l'interphase E/H. Suivant une structure chimique uniforme, l'ordre décroissant d'hydrophilie attendu dois suivre celui des Span : Tween 20> Tween 40> Tween 80> Tween 60.

Les monoesters dérivés de glycérol présentent un comportement plus lipophile que celui du $C_{10}E_4$, comme dans le cas des esters de sorbitan, les valeurs de dPIT/dC sont négatifs. Une augmentation de la chaîne carbonée de 12 à 16 atomes de carbone produit une diminution en dPIT/dC de 4,2°C/(% massique). Cette diminution est supérieure à celle observée entre Span 20 et le Span 40 (1,4°C/(% massique)) ou entre le Tween 20 et le Tween 40 (3,2°C/(% massique)), mais comme le Tween et le Span sont des mélanges, la longueur de la chaîne alkyle est une moyenne de toutes les longueurs de chaînes présentes. Les deux monoglycérides étudiées ne sont pas des mélanges commerciaux, mais des produits purs. Ils sont présentés ici car sont représentatifs des tensioactifs les plus utilisés dans le domaine agroalimentaire. Dans la mesure où ils sont purs, les valeurs de $dPIT/dx_2$ sont calculables; leurs valeurs de $dPIT/dx_2$ sont respectivement de -60 et -41°C.

Les esters de saccharose suivent le même comportement indiqué par le HLB du fabricant, le plus hydrophile (HLB = 15) SE15P a une valeur positif du dPIT/dC alors que le SE3S (HLB=3) a une valeur négative. Dans ce cas, le HLB_{Griffin} dans le tableau 3.8 correspond à la règle admise qui calcule la valeur HLB d'esters de saccharose comme 20 fois la fraction massique de monoesters dans le mélange ¹⁷³. Ainsi pour le SE5S avec 30% monoester, le HLB est 6 (20*0,3).

Les lécithines sont largement utilisées dans des formulations alimentaires avec moins de restriction au niveau de la concentration que les dérivés du sorbitan. Deux lécithines déshuilées commerciales, dont la teneur en phosphatidylcholine est différente, ont été étudiées: Epikuron 200 et Epikuron 130. Un échantillon pur de 99% de L- α -phosphatidylcholine a été également étudié. Il n'y a pas de différence significative dans la valeur de dPIT/dC (-7.5°C/m%) entre l'Epikuron 200 et l'échantillon «pur»: les deux sont plus lipophiles que le C₁₀E₄.

L'epikuron 130 présente un comportement non linéaire dans les profils de conductivité: à de faibles concentrations il y en a une augmentation de la PIT, puis une diminution. L'epikuron 130 est un mélange complexe de différents groupes polaires : phosphadyethanolamine , de l'acide phosphatique, le phosphatidylinositol, la phosphatidylcholine et lysophosphatidylcholine. Des phénomènes de partition ont probablement lieu à l'interface à faible concentration. Le dPIT/dC est évaluée dans ce cas en prenant les plus faibles valeurs de S₂. Cependant, cette valeur ne peut pas représenter le comportement de l'agent tensioactif, sauf s'il est utilisé à des concentrations très faibles.

Le $C_{12}E_{10}$ utilisé est un mélange polydisperse fréquemment utilisé dans le domaine cosmétique. Sa valeur dPIT/dC suit la tendance des $C_{12}E_j$, c'est le tensioactif le plus hydrophile de cette série. La figure 3.17 est un schéma de classification des agents tensioactifs non-ioniques selon la méthode dPIT/dC. Dans la partie supérieure du schéma sont placés les tensioactifs cosmétiques et alimentaires (qualité industrielle ou pas) et dans le bas les tensioactifs C_iE_j bien définies. Le monopalmitate de glycérol pur a un caractère lipophile légèrement plus élevée que le Span 80. L'epikuron 200 a un

caractère lipophile similaire à celle des esters de saccharose SE3P / SE5S, et le $C_{12}E_{10}$ polydisperse est plus hydrophile que le Tween 20.



Tensioactifs Alimentaires, Cosmétiques et Pharmaceutiques

Figure 3.17. Classification des tensioactifs selon la méthode dPIT/dC

3.4. Détermination des paramètres de l'équation HLD à partir de dPIT/dx₂.

Les valeurs de $dPIT/dx_2$ peuvent être comparées avec le paramètre β de l'équation HLD afin de vérifier son exactitude comme outil de classification. On va mettre en relation les deux paramètres à partir de l'équation de HLD et finalement déterminer β a partir des valeurs expérimentales de PIT et la fraction molaire du deuxième tensioactif.

3.4.1 Tensioactif non-ioniques polyethoxylés

Lorsque la température T* est atteinte, le HLD est égal à 0, donc 1´ équation de HLD peut être écrite comme suit :

$$HLD = 0 = \beta - kACN + \varphi(A) + bS + c_t(T^* - 25)$$
 Eq. 3.21

On peut faire l'hypothèse que dans le système $C_{10}E_4/n$ -octane/ $10^{-2}M$ NaCl à f_w=0,5 la température T* peut être remplacée par la température d'inversion des phases PIT. Le terme de l'alcool $\varphi(A)$ est supprimé car il n'y a pas d'alcool dans les systèmes étudiés:

$$\beta - kACN + bS + c_t(PIT - 25) = 0$$
 Eq. 3.22

Etant donné que le système T/H/E utilisé pour déterminer le paramètre $dPIT/dx_2$ est un mélange de deux tensioactifs, le C₁₀E₄ (1) et S₂ (2) on peut écrire l'expression du HLD en fonction des fractions molaires de deux tensioactifs :

$$HLD = HLD_1(1 - x_2) + HLD_2x_2$$
 Eq. 3.23

Pour un mélange de deux tensioactifs non-ioniques, l'expression résultante est :

$$(\beta_1 - k_1 ACN + bS + c_{t1}(PIT - 25))(1 - x_2) + (\beta_2 - k_2 ACN + bS + c_{t2}(PIT - 25))x_2 = 0$$
 Eq. 3.24

Si le deuxième tensioactif est un non-ionique du type C_iE_j, on peut simplifier l'équation 3.24, en supposant que $c_{t1} = c_{t2}$ et que $k_1 = k_2$.

$$\beta_1(1-x_2) + \beta_2 x_2 - k_1 ACN + bS + c_{t1}(PIT - 25) = 0$$
 Eq. 3.25

Finalement, la température d'inversion de phases en fonction de la fraction molaire du deuxième tensioactif correspond à l'équation suivante :

$$PIT = 25 - \frac{\beta_1(1 - x_2) + \beta_2 x_2 - k_1 A C N + bS}{c_{t1}}$$
 Eq. 3.26

D'après l'équation 3.26, le terme $dPIT/dx_2$ est calculé et correspond bien à une relation entre les paramètres caractéristiques du $C_{10}E_4$ (β_1) et celui du deuxième tensioactif (β_2) et le coefficient de température c_{t1} . Plus important encore, $dPIT/dx_2$ est indépendant de la nature de l'huile et de la salinité.

$$\frac{dPIT}{dx_2} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{c_{t1}}$$
 Eq. 3.27

Salager *et al.* ¹⁷⁴ ont rapporté un ajustement linéaire pour estimer β des C_iE_j à partir des valeurs de i (SACN) et j (EON) :

$$\beta = 2 + 0.34SACN - EON$$
 Eq. 3.28

Cette équation a été obtenue à partir des données expérimentales des C_iE_j avec i (SACN) entre 8-12 et j (EON) entre 3-6. La figure suivante montre le paramètre $dPIT/dx_2$ en fonction de β pour les alcools polyéthoxylés du type $C_{12}E_j$ avec j de 3 à 6.



Figure 3.18. Paramètre $dPIT/dx_2$ en fonction de β_2 (Valeurs de β_2 reportés par Salager *et al.*¹⁷⁴)

Les hypothèses faites pour obtenir l'équation 3.27 sont vérifiés dans la figure 3.18, où une variation linéaire entre les valeurs expérimentales de $dPIT/dx_2$ et les valeurs de β rapportés par Salager *et al*¹⁷⁴ est obtenu. A partir de la pente $(-1/c_t)$ et de l'ordonnée à l'origine (β_1/c_t) de la droite de figure 3.18 les valeurs de $c_{t1} = 0.051/^{\circ}$ C et $\beta_1 = 1.58$ sont calculées.

Cette figure n'inclue pas les tensioactifs C_iE_j avec moins de 3 ou plus de 6 groupes oxyde d'éthylène $(C_{10}E_8, C_{12}E_2, \text{ par exemple})$ afin de ne pas utiliser des valeurs extrapolés de l'équation 3.28 en dehors de la fourchette indiquée par l'auteur.

Les courbes de la PIT en fonction de la fraction molaire du deuxième tensioactif (figure 3.6) doivent vérifier l'équation 3.26. On peut ajuster au mieux, pour une modélisation sous Excel, les paramètres c_t , β_1 et β_2 pour que chaque courbe expérimentale $PIT = f(x_2)$ puisse être modélise par la dite équation en imposant comme restriction que les valeurs de c_t et β_1 soient égales pour tous les pairs $C_{10}E_4/C_iE_j$. Suivant une procédure itérative les valeurs de c_t et β_1 sont respectivement $c_{t1} = 0,047/^{\circ}C$ et $\beta_1 = 1,23$. Les valeurs de β_2 obtenues sont reportés dans le tableau 3.9. La figure 3.19 montre les valeurs de β_2 pour les alcools polyethoxylés du type $C_{12}E_j$ avec j de 2 à 10. Dans le même graphique mais en couleur bleu les valeurs de β_2 calculés avec l'équation 3.28 reporté par Salager.



Figure 3.19. Paramètre β_2 en fonction de « j » ou nombre de groupes oxyde d'éthylène (EON) pour des tensioactifs C₁₂E_j. Valeurs obtenus à partir des donnes de PIT vs. x_2 (\blacklozenge). Donnés reportés dans la littérature ¹⁷⁴ (\blacklozenge).

La figure 3.19 montre que la dépendance de β avec le nombre des groupes oxyde d'éthylène "j" ou EON peut être considérée comme linéaire sur certain intervalle, mais pour des valeurs de j = 2 ou 10 une tendance asymptotique apparaît. Comme indiqué dans la section 3.1.3, l'importance du paramètre β es le sens physique du ratio β/k , aussi appelé PACN, car il indique l'alcane qui permet obtenir un HLD=0, (R=1 ou formulation optimale) à 25°C, sans sel et sans alcool. En utilisant k_1 =0,15 (valeur acceptée pour les C_iE_j^{60,62,174}) les valeurs de PACN sont calculés pour tous les C_iE_j du tableau 3.9.

$C_i E_j$	β	PACN
$C_{12}E_{10}$	-4,98	-33,2
$C_{12}E_8$	-3,54	-23,6
$C_{10}E_8$	-3,25	-21,7
$C_{12}E_{7}$	-1,72	-11,5
$C_{12}E_6$	-0,33	-2,2
$C_{12}E_{5}$	0,94	6,3
$C_{10}E_4$	1,23	8,2
$C_{12}E_4$	1,71	11,4
$C_{12}E_{3}$	2,64	17,6
$C_{12}E_2$	2,73	18,2

Tableau 3.9. Paramètre β pour des tensioactifs C_iE_i et PACN.

Pour vérifier les PACN du tableau nous avons cherché à montrer que pour le $C_{12}E_4$, un des tensioactifs accessible avec les alcanes liquides à 25°C, l'huile qui permet d'obtenir la formulation optimale est autour de 11,4. La figure suivante montre une photo du balayage du système 3% $C_{12}E_4$ /Alcane/Eau à $f_w=0,5$.



Figure 3.20. Balayage en huile à 25°C pour le système $3\%C_{12}E_4$ /Alcane/Eau à f_w=0,5.

Le tridécane et le tetradécane permettent d'obtenir des comportements WIII, cependant c'est la microemulsion du tridécane celle qui dissous des parts égales d'eau et d'huile. La approximation de 11.4 obtenu a partir des donnés de PIT vs. fraction molaire reste acceptable avec une différence de 1.5 unités du valeur expérimental.

3.4.2 Autres tensioactifs non-ioniques

La procédure de calcul de β_2 précédemment décrite pour les C_iE_j peut être appliquée aux autres tensioactifs non-ioniques. Si l'approche utilisé reste le même, le coefficient de température est considéré constante et égal a celui des C_iE_j (c_t =0,047). Ce résultat pourrait être considéré comme une première approche (méthode 1) pour calculer β_2 , car l'hypothèse d'un coefficient de température c_{t1} égal pour deux tensioactifs que ne sont pas chimiquement semblables parait moins pertinente.

On peut considérer aussi que le coefficient de température (c_t) est différent de celui utilisé pour les C_iE_j , et en conséquence il faut inclure les deux coefficients de température, celui du $C_{10}E_4$ (c_{t1}) qui est déjà connu et celui du $S_2(c_{t2})$. L'équation 3.26 est modifié pour inclure l'effet du c_{t2} .

$$PIT = 25 - \frac{\beta_1(1 - x_2) + \beta_2 x_2 - k_1 A C N + bS}{c_{t1}(1 - x_2) + c_{t2} x_2}$$
Eq. 3.29

La méthode 2 se basse sur cette équation. Les constantes k_1 et c_{t1} permettent de calculer les valeurs de c_{t2} et β_2 que modélisent le mieux les valeurs expérimentales de la PIT en fonction de la fraction

molaire du deuxième tensioactif. Les deux méthodes ont été utilisées et les résultats sont montres dans le tableau 3.10.

		PACN	
Tensioactif (Abréviation)	$\begin{array}{l} \textbf{M\acute{e}thode 1} \\ c_t \cong 0,047 \end{array}$	Méthode 2 $ct = c_{t1}(1 - x_2) + c_{t2}x_2$	(β/k)
Dodécyl β-D-glucopyranoside (C ₁₂ Glu)	0,05	0,22	1
1-O-Dodécyl-diglycérol (C ₁₂ Gly ₂)	1,09	1,08	7
2-O-Dodécyl isosorbide (C ₁₂ Iso _{exo})	2,69	2,33	17
1-O-Dodécyl-glycérol (C ₁₂ Gly)	3,37	3,59	23
Monolaurate de Glycerol	3,26	3,78	23
5-O-Dodécyl isosorbide (C ₁₂ Iso _{endo})	3,80	3,93	26
Acide oléique	4,09	4,70	28
Monopalmitate de Glycerol	4,37	4,42	30

Tableau 3.10. Paramètre β_2 pour des tensioactifs non-ioniques autres que les $C_i E_j$ par d. PACN

Quelque soit la méthode utilisée (1 ou 2), les valeurs de β_2 sont similaires sauf pour le C₁₂Glu. Les valeurs du PACN du tableau 3.10 sont calculés a partir du valeur moyenne de β_2 , en faisant l'hypothèse que le valeur de k_1 (0,15) reporté dans la littérature pour les tensioactifs polyéthoxylés est valable pour le deuxième tensioactif non-ionique. Pour vérifier les valeurs de PACN calculés, de la même façon qu'avec les C_iE_j, un balayage en huile à 25°C est réalisé avec le C₁₂Gly (PACN=7). Le balayage en huile pour le système 1%C₁₂Gly₂/Alcane/Eau à f_w=0,5 est montré sur la figure 3.21.



Figure 3.21. Balayage en huile à 25°C pour le système 3%C₁₂Gly₂/Alcane/Eau à f_w=0,5.

La formulation optimale est effectivement constatée lorsque le *n*-octane (ACN=8) est choisi comme l'huile. Des alcanes plus longs, comme le dodécane, augmentent les interactions huile-huile et donnent un comportement de phase Winsor I dans lequel le tensioactif se dissout préférentiellement dans la phase aqueuse. Des alcanes plus courts comme l'hexane promeuvent un comportement de phase Winsor II, dans laquelle l'affinité de $C_{12}Gly_2$ pour la phase d'huile augmente. Ce résultat est donc également un argument fort pour valider le procédé et montrer que la méthode pour déterminer $dPIT/dx_2$ est une première approximation de la balance hydrophile / liphophile des agents tensioactifs non-ioniques en général.

3.4.3 Tensioactif Ioniques

L'équation 3.23 est reprise, pour caractériser le HLD d'un système avec deux tensioactifs

$$HLD = HLD_1(1 - x_2) + HLD_2x_2$$
 Eq. 3.23

Si on fait l'hypothèse que l'équation 3.23 peut s'appliquer à un mélange d'un tensioactif non-ionique (1) et un tensioactif ionique (2), alors quand HLD=0, on obtient l'équation 3.30:

$$(\beta_1 - k_1 ACN + bS + c_{t1}(PIT - 25))(1 - x_2) + (\sigma_2 - k_2 ACN + \ln \Theta S) + a_t (PIT - 25))x_2 = 0$$
 Eq. 3.30

L'influence de la salinité (linéaire et logarithmique) et du coefficient de température (positif et négatif) sont différents pour les non-ioniques et les ioniques. Comme première approximation on fera l'hypothèse que la valeur de k_1 (0,15) reporté dans la littérature pour les tensioactifs polyéthoxylés est valable pour l'ensemble du système. La température d'inversion des phases en fonction de la fraction molaire (x_2) est la suivante :

$$PIT = 25 - \frac{(\beta_1 + bS)(1 - x_2) + (\sigma_2 + \ln(S))x_2 - k_1ACN}{c_{t1}(1 - x_2) + a_t x_2}$$
Eq. 3.31

Les signes opposés pour les coefficients de température (les valeurs de c_{t1} sont positifs et ceux de a_t sont négatifs) diminuent la précision et augmente les risques que cette équation ne puisse pas corréler une mélange dont la hypothèse d'idéalité risque de ne pas être vérifiée. Le paramètre $dPIT/dx_2$ que l'on peut obtenir à partir de l'équation 3.31 n'est pas une fonction linéaire en x_2 et cette équation montre que $dPIT/dx_2$ dépend donc de la fraction molaire et de paramètres de formulation tels que la concentration en sel et la nature de l'huile. L'hypothèse de linéarité pour estimer $dPIT/dx_2$ pour les tensioactifs ioniques est donc une approximation, dans l'objectif de simplifier l'analyse.

L'estimation de σ s'avère imprécise avec des valeurs qui peuvent doubler les valeurs reportées dans la littérature. Ces résultats montrent que la méthode de $dPIT/dx_2$ permets d'estimer le paramètre β pour les tensioactifs non-ioniques mais ne le permet pas pour le paramètre σ des ioniques.

3.5. Limites de la méthode.

La température d'inversion de phase PIT dépend de variables de formulation telles que la salinité ou la nature de la phase huileuse. Cependant, la section précédente montre que sous certaines conditions

(tensioactifs non-ioniques du type C_iE_j) la pente $dPIT/dx_2$ peut ne pas dépendre de ces deux paramètres comme le montre l'équation 3.27. Dans cette section, l'influence des variables de formulation du système de référence comme le choix de l'huile (*n*-octane) et d'une salinité de 0,01 M NaCl dans la phase aqueuse, sera évaluée au regard du paramètre $dPIT/dx_2$.

3.5.1 Effet de la concentration en sel

La figure suivante montre la température d'inversion des phases du système $3\%C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/Eau en fonction de la fraction molaire à deux salinités différentes pour un tensioactif polyéthoxylé, $S_2=C_{12}E_3$, et un tensioactif ionique, $S_2=C_{12}PhSO_3Na$.



Figure 3.22. Température d'inversion de phase PIT vs. fraction molaire du tensioactif S₂ a différents conditions du salinité. A) $3\%C_{10}E_4/C_{12}E_3/n$ -octane/Eau à f_w=0,5 0,01M NaCl (\blacklozenge); 0,07M NaCl (\diamondsuit) B) $3\%C_{10}E_4/C_{12}PhSO_3Na/n$ -octane/Eau à f_w=0,5 0,01M NaCl (\blacklozenge); 0,056M NaCl (\diamondsuit).

Une augmentation de la salinité diminue l'affinité du tensioactif pour la phase aqueuse et en conséquence la température nécessaire pour inverser l'émulsion diminue également. Les deux concentrations en NaCl sont 0,01M et 0,07M pour le système $C_{10}E_4/C_{12}E_3$ afin de voir un effet appréciable. La figure 3.22A confirme que la concentration de NaCl n'a pas d'influence sur la pente $dPIT/dx_2$ pour un mélange de tensioactif non-ioniques $3\% C_{10}E_4/C_{12}E_3/n$ -octane/Eau, comme prévu pour l'équation 3.27 :

$$\frac{dPIT}{dx_2} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{c_{t1}}$$

En revanche la figure 3.22B montre que la concentration en NaCl influe sur la valeur de la PIT pour un mélange de tensioactif non-ionique/ionique $3\%C_{10}E_4/C_{12}PhSO_3Na/n$ -octane/Eau. Pour des fractions molaires en C₁₂PhSO₃Na de 0 à 0,025 la valeur $dPIT/dx_2$ diminue avec l'augmentation de la concentration en NaCl, ce qui confirme qu'avec du sel le tensioactif ionique deviens plus hydrophobe. Dans le cas du C_{12} PhSO₃Na la non-idéalité du mélange est mise en évidence car le comportement est fortement non-linéaire de la figure 3.21B.

3.5.2 Effet de la nature de l'huile

L'effet de l'huile est étudié avec deux tensioactifs non-ioniques, le $C_{12}E_3$ et le Span 40. La figure 3.22 montre les profils de la PIT avec la fraction molaire (ou la concentration dans le cas du Span 40) avec le *n*-octane et le *n*-dodécane pour le $C_{12}E_3$ et avec le *n*-octane et le *n*-décane pour le Span 40. Ainsi deux huiles différents, décane et dodécane, seront comparés à l'huile du système de référence: le *n*-octane.



Figure 3.23. Température d'inversion de phase PIT en fonction de la fraction molaire du tensioactif S₂ avec différents huiles. A) $3\%C_{10}E_4/C_{12}E_3/Huile/0,01M$ NaCl à $f_w=0,5$ *n*-Octane (\blacklozenge); *n*-Dodécane (\diamondsuit) B) $3\%C_{10}E_4/Span$ 40/Huile/0,01M NaCl à $f_w=0,5$ *n*-Octane (\blacklozenge); *n*-Décane (\diamondsuit).

L'augmentation de la longueur de chaine de l'alcane (ACN) fait diminuer l'affinité du tensioactif pour la phase huileuse et en conséquence la température nécessaire pour inverser les phases est supérieure dans les expériences avec décane et dodécane en comparaison avec le *n*-octane. Ainsi pour le système $3\%C_{10}E_4$ /Alcane/10⁻²M NaCl, c'est-à-dire sans deuxième tensioactif les valeurs de la PIT avec le *n*-octane (24.3°C), le décane (29°C) et le dodécane (33.9°C) augmentent avec la longueur de la chaine alkyle. L'équation du HLD (avec k = 0,15 et $c_t = 0,047$) prédit que si on augmente la longueur de la chaine alkyle de l'huile on doit avoir une augmentation de la PIT de $\Delta PIT = (k/c_t)\Delta ACN$. En remplaçant le *n*-octane pour le décane, on doit avoir une augmentation de 6,4°C et expérimentalement on obtient une augmentation de 5,2°C. Quand l'huile est le dodécane, l'augmentation doit être de 12,8°C et expérimentalement est de 9,6°C. Plus ΔACN est grand, moins exacte la prédiction. Bien que les valeurs de PIT initiales soient différents, les pentes des droites $dPIT/dx_2$ ou dPIT/dC sont identiques à celles obtenues avec le *n*-octane. Ceci preuve que la valeur de la pente $dPIT/dx_2$ ne dépend pas de l'alcane choisi, tout de moins pour les 3 alcanes testés.

3.5.3 Effet de la concentration en $C_{10}E_4$.

L'effet de la concentration en $C_{10}E_4$ a déjà été étudiée au début du chapitre concernant la forme du profil de conductivité du système de référence. Pour observer l'influence de la concentration en $C_{10}E_4$ sur $dPIT/dx_2$ les pentes de la PIT en fonction de la concentration de S_2 du système $C_{10}E_4/C_{10}E_7/n$ -octane/10⁻²M NaCl ont été mesurés pour 4 concentrations en $C_{10}E_4$ évalues (1,5%, 3%, 5% et 7%). Les valeurs de $dPIT/dx_2$ et dPIT/dC sont reportés dans le tableau 3.11.

évalués a différents concentrations du C10E4 **Concentration** dPIT/dC $dPIT/dx_2$ $C_{10}E_4(\%m)$ 21 89 1,5 3,0 65 11 5,0 7,0 59 7,0 5,4 66

Tableau 3.11. $dPIT/dx_2$ et dPIT/dC pour C₁₂E₇

Les valeurs de dPIT/dC diminuent quand la concentration du C₁₀E₄ augmente, même si la diminution est de moins en moins importante. Les valeurs de $dPIT/dx_2$ ne montrent pas une variation importante pour des concentrations supérieures à 3% du C₁₀E₄. (figure 3.24).



Figure 3.24. Influence de la concentration massique du tensioactif de référence $C_{10}E_4$ sur $dPIT/dx_2$.

Ce constat montre que le paramètre qui prend en compte la fraction molaire $(dPIT/dx_2)$ est celui qui possède une signification physique plus pertinente.

3.6. Double Inversion ou Inversion Rétrograde pour les mélanges C₁₀E₄-Tween.

Les mélanges de $C_{10}E_4$ avec les esters de sorbitan éthoxylés (Tween) montrent un comportement analogue à celui des mélanges ioniques-non-ioniques. Ils montrent tous les deux une insensibilité à la température ce qui signifie que les émulsions E/H formés a ces concentrations ne s'inversent pas dans la plage de températures étudiés.

La figure 3.25 montre les profils de conductivité avec la température pour différents concentrations du Tween 20, dans une plage beaucoup plus large de concentrations que celles reportées dans la figure 3.15B.



Figure 3.25. Profil de la conductivité avec la température pour systemes 3% $C_{10}E_4$ /Tween 20/*n*-octane/10⁻²M NaCl à f_w= 0,5. Donnés du deuxième cycle de refroidissement.

A faibles concentrations de Tween 20 les profils suivent la tendance habituelle, une augmentation de la température entraîne une diminution de la conductivité due à l'inversion de l'émulsion. A 0,52% en poids de Tween 20 et à 52°C, il y a une augmentation de la conductivité indiquant que l'émulsion retourne à l'état où la phase aqueuse est la phase continue. A 0,87% et 0,94% de Tween 20, la conductivité n'atteint pas des valeurs en dessous de 0,1 μ S/cm. Les trois courbes (0,60% ; 0,87% et 0,94%) sont symétriques autour de 45°C. Finalement, à 1,22% l'émulsion ne s'inverse pas et il n'y a qu'un seul domaine H/E dans lequel le signal de la conductivité présente des oscillations.

Ce comportement au niveau de la conductivité des émulsions a été décrit par Kunieda ⁷⁸ pour le système $C_{12}E_4/L1695/Heptane/0$ 1% de NaCl à f_w=0,5. Le L1695 est un mélange de sucroesters (HLB=16). On remarque que le Tween é0 et le L1695 sont des composées plus hydrophiles que le $C_{10}E_4$ et le $C_{12}E_4$.

Pour des tensioactifs éthoxylés de type C_iE_j comme le $C_{10}E_4$ une augmentation de température produit une augmentation de l'affinité du tensioactif pour la phase huileuse. Le Tween 20, tout en étant un tensioactif éthoxylé ne reproduit pas ce comportement dans l'intervalle des températures étudiées dû a son hydrophilie élevée. Seuls des émulsions H/E sont obtenus entre 5°C et 80°C avec un système 3%Tween 20/*n*-octane/10⁻²M NaCl. Dans la plage de concentrations de 0,52% à 0,8% de Tween 20 dans le système 3%C₁₀E₄/Tween 20/*n*-octane/10⁻²M NaCl une augmentation de la température produit la transition attendue H/E→E/H. Si la température augmente encore il se produit non seulement la partition des oligomères les plus lipophiles de Tween 20 mais aussi l'augmentation de la quantité de $C_{10}E_4$ monomérique solubilisé dans le sein de la phase huileuse et pas nécessairement présent a l'interface. Cette solubilisation additionnelle fait que l'interface des gouttelettes d'eau avec la phase huileuse (E/H) devient plus hydrophile que le mélange de départ qui a produit l'émulsion E/H et cette émulsion devient à nouveau une émulsion de phase continue aqueuse. En outre, l'émulsion H/E n'est plus stable à certain intervalles de température et les oligomères les plus hydrophiles présents encore dans la phase aqueuse arrivent à produire une deuxième inversion.

Pour essayer de vérifier cette hypothèse, deux expériences ont été réalisées. D'abord le système $3\% C_{10}E_4/n$ -octane/ $10^{-2}M$ est soumis a un procédé de chauffage et refroidissement dans la même plage de températures que le système avec Tween 20 (jusqu'a 75°C). Pour des températures supérieures à 55°C les émulsions formées ne sont pas stables, et l'arrêt de l'agitation entraîne une séparation des phases. Ceci indique que le $C_{10}E_4$ perd ses propriétés tensioactives. La figure 3.26 montre une deuxième série d'expériences est réalisée en changeant la concentration du $C_{10}E_4$ de 3% à 5% pour le système avec Tween 20. L'augmentation de concentration du $C_{10}E_4$ doit supprimer ou diminuer le phénomène de double inversion, tout en augmentant l'intervalle de concentration de Tween 20 nécessaire pour l'observer. La figure 3.25 confirme les prémisses de l'hypothèse.



Figure 3.26. Profil de la conductivité avec la température pour systemes 5% $C_{10}E_4$ /Tween 20/*n*-octane/10⁻²M NaCl à f_w= 0,5. Donnés du deuxième cycle de refroidissement.

L'augmentation de la concentration du $C_{10}E_4$ de 3% à 5% supprime le phénomène de double inversion dans l'intervalle de concentration dans lequel on l'observait à la figure 3.24. A 2,33% de Tween 20 et

68°C on remarque que la conductivité augmente à nouveau. Pour des concentrations supérieures cette augmentation se produit autour de 60-62°C. De plus, à une concentration de 3,5% de Tween 20 il existe encore un début d'inversion, même si le signal de conductivité est instable.

Ces résultats peuvent être aussi discutés dans l'optique de l'influence de la concentration du $C_{10}E_4$ sur le paramètre dPIT/dC. Si bien pour l'expérience à 5% de $C_{10}E_4$ il existe une parfaite linéarité de la PIT avec la concentration du Tween 20 ($R^2=0,99$), le calcul montre une valeur nettement au dessous ($8,2^{\circ}C/\%m$) de celui calculé avec le système utilisant $3\%C_{10}E_4$ ($16,7^{\circ}C/\%m$). Si pour les C_iE_j purs l'effet de la concentration sur $dPIT/dx_2$ est négligeable, pour le Tween 20 l'effet sur dPIT/dC est considérable. La valeur dPIT/dC est bien valide comme paramètre de classement si on maintient les conditions du système de référence : $3\%C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/ $10^{-2}M$ NaCl à $f_w=0,5$.

Pour les autres esters de sorbitan polyéthoxylés le même phénomène est observé, à l'exception du Tween 60. Dans le tableau 3.12 sont présentées les conditions dans lesquelles la double inversion/inversion rétrograde a été observée ainsi que la moyenne des deux PIT (premier et deuxième inversion).

Tableau 3.12. Intervalle de concentration (%m) du S2 dans lequel il y a une double inversion/inversionrétrograde dans le système 3% $C_{10}E_4/S_2/n$ -octane/10⁻²M NaCl à fw= 0,5.

Tensioactif	Intervalle de concentration où il y a une double inversion (%m)	$\frac{PIT_1 + PIT_2}{2}$
Tween 20	0,6-0,87%	45°C
Tween 40	0,8-1,15%	48°C
Tween 80	1,30-1,55%	50°C
Tween 60	-	-

La plage de concentrations dans laquelle la double inversion est observée est différente pour chaque Tween. Comme la chaîne lipophile «moyenne » du tensioactif devient plus longue quand on passe du Tween 20 au Tween 60, et par conséquence moins hydrophile, la concentration nécessaire pour réinverser l'émulsion est supérieur tout comme la température autour de laquelle se produit le phénomène. Le Tween 60 ne présente pas une double inversion, mais le profil de conductivité est analogue à celui de la figure 3.25: on peut observer une augmentation graduelle de la conductivité qui finalement n'arrive pas a atteindre les valeurs de l'émulsion H/E. Etant donné que ces tensioactifs contiennent différents oligomères, le phénomène est évidement lié non seulement à l'augmentation de la solubilité monomérique du $C_{10}E_4$ avec la température mais à la partition qu'à une température donné présente le deuxième tensioactif S₂. Salager a observé un phénomène analogue en systèmes équilibrés et il l'a nommé comme inversion rétrograde ^{175,176}. Les variables de formulation a l'origine de l'inversion rétrograde sont l'EACN et la concentration d'alcool.

Dans le système 1.5%Nonyphenol éthoxylé (EO \approx 5.7)/Heptane/Pentanol/Eau, un balayage en augmentant la concentration de pentanol produit une transition WI \rightarrow WIII \rightarrow WI. La quantification du tensioactif dans la phase microemulsion et dans la phase huileuse permet conclure que l'augmentation de la concentration d'alcool favorise la migration des oligomères les plus lipophiles du tensioactif dans la phase huileuse. Néanmoins, l'augmentation de la concentration de pentanol et sa solubilisation dans l'heptane diminue la valeur effectif d'EACN puisqu'il est plus polaire, en favorisant la transition normal WIII \rightarrow WII. Ce comportement explique le fait que des systèmes triphasiques soient observés pour une grande plage des concentrations de l'alcool, avant finalement obtenir l'inversion rétrograde WIII \rightarrow WII 175 .

Pour un tensioactif pur, une diminution de l'EACN produit une transition WI \rightarrow WIII \rightarrow WII. Dans un balayage d'huile les auteurs ont changé la proportion de benzène dans le système 1.5%Nonyphenol éthoxylé (EO \approx 6)/Heptane/Benzene/Eau. Quand le mélange est plus polaire (EACN plus bas), les oligomères plus lipophiles migrent à la phase huileuse. L'interface reste plus hydrophile et en conséquence une transition WI \rightarrow WIII \rightarrow WIII \rightarrow WI est reporté ¹⁷⁶.

Dans les 3 cas, c'est l'EACN, la concentration d'alcool ou la température, qui est à l'origine du phénomène de double inversion (à l'équilibre ou dans systèmes émulsionnés) est conséquence de la migration du tensioactif dans la phase huileuse, ce qui rend plus hydrophile l'interphase et peut entrainer, sous certaines conditions très ponctuelles, un comportement décrit comme « rétrograde ».

3.7. Conclusion

Une méthode simple et rapide pour classer les tensioactifs est proposée. Cette méthode est basée sur la variation de la température d'inversion de phases (PIT) du système $3\% C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl pour l'addition d'un deuxième tensioactif S₂.

La PIT varie linéairement avec la concentration (en masse ou comme fraction molaire) du tensioactif S_2 , et le paramètre $dPIT/dx_2$ a été défini pour caractériser le balance lipophile/hydrophile du deuxième tensioactif par rapport au $C_{10}E_4$. Les tensioactifs qui provoquent une augmentation de la PIT sont considérés comme plus hydrophiles que $C_{10}E_4$ et vice-versa. Cependant, si l'addition d'un composé sur le système de référence ne provoque pas de changement de la PIT ($dPIT/dx_2 = 0$), soit la molécule a la même amphiphilicité que $C_{10}E_4$ ou elle n'a pas des propriétés amphiphiles, étant complètement dans la phase d'huile ou dans l'eau. Trente quatre tensioactifs purs (dont 6 dérivés de l'isosorbide et le glycérol synthétisés dans le laboratoire) et quinze tensioactifs commerciaux

composés d'une mélange d'amphiphiles ont été étudiés et les valeurs de $dPIT/dx_2$ et dPIT/dC calculés.

Bien entendu, $dPIT/dx_2$ et dPIT/dC ne sont pas des valeurs absolues mais des critères comparatifs qui indiquent l'effet du tensioactif S₂ dans un système de référence **3%C₁₀E₄/***n***-octane/10⁻²M NaCl**. Ces conditions expérimentales (3% C₁₀E₄, f_w = 0,5, 10⁻²M NaCl et *n*-octane comme huile) doivent être maintenus constants afin d'obtenir des valeurs comparables.

Si l'avantage principal de la méthode est d'être simple et rapide, il y a aussi quelques limitations dues à des hypothèses implicites qui ne sont pas toujours valables. En particulier, il est supposé que des interactions spécifiques possibles entre la chaine d'oxydes d'éthylène E_4 du $C_{10}E_4$ et la tête polaire de S_2 ne modifient pas de façon significative le caractère hydrophile apparente de S_2 . D'autre part, quand S_2 est fortement hydrophile (ou hydrophobe), il sera essentiellement reparti dans la phase aqueuse (ou phase huileuse) plutôt que dans le film interfacial avec le $C_{10}E_4$. Dans ce cas, le caractère hydrophile (lipophile) de S_2 sera sous-estimé. C'est en effet ce qui est observé pour les ammoniums quaternaires à chaîne courte.

Malgré ces limitations, la méthode proposée permet de tirer une classification cohérente des têtes polaires ioniques et non-ioniques: $SO_3Na \ge SO_4Na \ge NMe_3Br > CO_2Na \ge PhSO_3Na > Iso_{exo}SO_4Na >> Iso_{endo}SO_4Na >> E_8 \ge NMe_2O > E_7 > E_6 \ge glucose > E_5 \ge diglycéryle \ge E_4 > E_3 > E_2 \approx Isosorbide_{exo} > Glyceryl> Isosorbide_{endo}. En outre, l'utilisation des équations de HLD permet de lier le paramètre <math>dPIT/dx_2$ à l'identification de l'huile optimale, PACN, avec une précision de 1,5 unités pour le nouveau tensioactif 1-O-Dodécyl diglycérol et le $C_{12}E_4$. Le PACN correspond à l'huile qui fournit un système triphasique (Winsor III), lorsqu'il est mélangé avec de l'eau et une quantité du tensioactif S_2 à 25°C. Le calcul d'un valeur approximé du PACN pour les tensioactifs non-ioniques s'avère comme une force de la méthode.

Le classement des tensioactifs biocompatibles permet établir que la lécithine (Epikuron 200, 120 ou L- α -Phosphatidylcholine) est moins hydrophobe que le $C_{12}E_2$ et que le Tween 20 est moins hydrophile que $C_{12}E_8$. Les valeurs de *dPIT/dC* montrent l'ordre suivant pour ces tensioactifs (en ordre descendent de hydrophilie): Tween (20, 40, 60, 80)> Lécithine> Span (20, 40, 80, 60) \approx esters de saccharose \approx esters de glycérol (Gly-C14, Gly-C10). L'étude des mélanges $C_{10}E_4$ /Tween a mis en évidence qu'une fois l'émulsion E/H est formé elle peut se ré-inverser en une émulsion H/E avec une augmentation de la température, phénomène lié à l'augmentation de la solubilité monomérique du $C_{10}E_4$ avec la température et aussi à la partition qu'à une température donné présente le deuxième tensioactif S₂.

3.8. Partie Expérimentale

3.8.4 Préparation des échantillons

24 h avant l'expérience, 10 mL du système $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl ont été préparés dans un flacon de 20 ml (d =2,5 cm, h=5,5 cm) en versant une masse m_w (4,250g) d'une solution 10⁻²M NaCl, un masse m_o (4.250g) de *n*-octane, et finalement une masse de tensioactif $S_1 = C_{10}E_4$ (0,263 g).

Ce système a été secoué à la main pendant quelques secondes et laissé pre-équilibrer 24h à température ambiante. Un premier cycle de chauffage - refroidissement a été effectué (voir section 3.8.2), puis le deuxième tensioactif S_2 a été ajouté (masse m_{S2}). La quantité de $C_{10}E_4$ a ensuite été ajustée de telle sorte que la proportion d'agent tensioactif S_1 reste constante en 3% en masse dans toutes les expériences. L'équation 3.32 définit la fraction molaire du deuxième tensioactif dans le mélange des tensioactifs.

$$x_2 = \frac{m_{S2}/MW_2}{m_{S1}/MW_1 + m_{S2}/MW_2}$$
 Eq. 3.32

Les cycles de chauffage et refroidissement sont les mêmes que ceux décris dans la section 2.6.1.ii

3.8.5 Spécification des produits utilisés

Le *n*-octane (99%) a été obtenu auprès de Sigma-Aldrich. Le chlorure de sodium NaCl (\geq 99,5%) a été fourni par Acros Organics. Les tensioactifs commerciaux étudiés dans ce travail (nommés comme S₂) sont répertoriés dans les tableaux 3.13 et 3.14 et ont été utilisés sans autre purification. Le Diéthylène glycol monododécyl éther (C₁₂E₂) a été synthétisé de la même manière que C₁₀E₄, par la réaction du bromure de dodécyle avec diéthylèneglycol. L'oléate de potassium a été préparé par neutralisation de l'acide oléique (Sigma> 99%) dans de l'éthanol avec une solution éthanolique de KOH (Sigma> 90%), suivie de l'évaporation du solvant sous pression réduite. Le 5-O-dodécyl isosorbide, 2-O-dodécyl isosorbide, sulfate de sodium isosorbide 5-O-dodécyle, sulfate d'isosorbide sodium 2-O-dodécyle, 1-O-dodécyl-glycérol et le 1-O-dodécyl-diglycérol ont été synthétisés selon une méthode décrite ailleurs ^{171,177}. Tous les agents tensioactifs synthétisés ont une pureté supérieure à 98%, déterminé par RMN ¹H.

N	Tensioactif	Abréviation	Fournisseur	Pureté
1	Diethylene glycol monododécyl ether	$C_{12}E_{2}$	Synthesized	>99%
2	Triethylene glycol monododécyl ether	$C_{12}E_{3}$	TCI	>95%
3	Tetraethylene glycol monododécyl ether	$C_{12}E_{4}$	TCI	>98%
4	Pentaethylene glycol monododécyl ether	$C_{12}E_{5}$	Fluka	>98%
5	Hexaethylene glycol monododécyl ether	$C_{12}E_{6}$	Sigma	>98%
6	Heptathylene glycol monododécyl ether	$C_{12}E_{7}$	TCI	>95%
7	Octaethylene glycol monododécyl ether	$C_{12}E_{8}$	TCI	>95%
8	Tetraethylene glycol monodecyl ether	$C_{10}E_4$	Synthesized	>99%

Tableau 3.13. Caractéristiques des tensioactifs bien définis utilisés.

N	Tensioactif	Abréviation	Fournisseur	Pureté
9	Octaethylene glycol monodecyl ether	$C_{10}E_{8}$	Sigma	>98%
10	Acid oléique	C _{17:1} CO ₂	Sigma	>99%
11	n-Dodecyl-β-D-glucopyranoside	C ₁₂ Glu	Sigma	>98%
12	1-O-Dodécyl-glycerol	C ₁₂ Gly	Synthesized	>98%
13	1-O-Dodécyl-diglycerol	$C_{12}Gly_2$	Synthesized	>98%
14	5-O-Dodécyl isosorbide	C ₁₂ Iso _{endo}	Synthesized	>98%
15	2-O-Dodécyl isosorbide	C ₁₂ Iso _{exo}	Synthesized	>98%
16	Monolaurate de Glycerol	C ₁₁ CO ₂ Gly	TCI	>98%
17	Monopalmitate de Glycerol	C ₁₃ CO ₂ Gly	TCI	>95%
18	N-oxyde de N,N dimethyl Dodécylamine	C ₁₂ NMe ₂ O	SIGMA	>99%
19	Dodécyl Sulfate de sodium	C ₁₂ SO ₄ Na	Acros	99%
20	Dodécyl Sulfonate de sodium	C ₁₂ SO ₃ Na	Alfa Aesar	99%
21	Dodécylbenzenesulfonate de sodium	C ₁₂ PhSO ₃ Na	TCI	>98%
22	Lauryl Diether Sulfate de sodium	$C_{12}E_2SO_3Na$	Synthesized	>98%
23	Lauryl Ether Sulfate de sodium	$C_{12}E_1SO_3Na$	Synthesized	>98%
24	5-O-Dodécyl isosorbide Sodium Sulfate	C ₁₂ Iso _{endo} SO ₄ Na	Synthesized	>98%
25	2-O-Dodécyl isosorbide Sodium Sulfate	C12IsoexoSO4Na	Synthesized	>98%
26	Laurate de sodium	$C_{11}CO_2Na$	Acros	98%
27	Oléate de Sodium	C _{17:1} CO ₂ Na	Sigma	>99%
28	Oléate de Potassium	$C_{17:1}CO_2K$	Synthesized	>98%
29	Bromure de Hexyl Trimethyl Ammonium	C ₆ NMe ₂ Br	TCI	>98%
30	Bromure d'octyl Trimethyl Ammonium	C ₈ NMe ₂ Br	TCI	98%
31	Bromure de Decyl Trimethyl Ammonium	C10 NMe2Br	TCI	>99%
32	Bromure de Dodécyl Trimethyl Ammonium	C ₁₂ NMe ₂ Br	Alfa Aesar	99%
33	Bromure de Myristyl Trimethyl Ammonium	C14 NMe2Br	Sigma	>99%
34	Bromure de Hexadecyl Trimethyl Ammonium	C16 NMe2Br	Aldrich	>98%
35	Bromure de Didodécyl Dimethyl Ammonium	(C ₁₂) ₂ NMeBr	Fluka	>98%

Tableau 3.14. Caractéristiques des tensioactifs utilisés.

N^{ullet}	Tensioactif	Fournisseur	Pureté & Autres spécifications
36	SPAN 80	Fluka	(60% $C_{18:1}$; balance primarily $C_{18:2}$, $C_{18:3}$ and $C_{16:0}$)
37	SPAN 60/ Sorbitan monostearate	Alfa Aesar	-
38	SPAN 40/ Sorbitan monopalmitate	Sigma Aldrich	-
39	SPAN 20	Fluka	(>44% $C_{12:0}$; balance primarily $C_{14:0}$; $C_{16:0}$ and $C_{18:3}$)
40	Tween 80	Acros	-
41	Tween 60	Fluka	(47-55% C _{18:0} ; 35-50% C _{16:0})
42	Tween 40	Fluka	(90% $C_{16:0}$ balance primarily $C_{18:0}$)
43	Tween 20	Alfa Aesar	-
44	Saccharose ester SE3P	S. Dubois	(66.8% C _{18:0} ; 20% Monoester)
45	Saccharose ester SE5S	S. Dubois	(65.7% C _{18:0} ; 30% Monoester)
46	Saccharose ester SE15P	S. Dubois	(78.2% C _{16:0} ; 70% Monoester)
47	L-α-Phosphatidylcholine	Sigma Aldrich	>99%
48	Epikuron 200	Cargill	(93.5% L-α-Phosphatidylcholine)
49	Epikuron 130	Cargill	(30% L-α-Phosphatidylcholine)
50	Decaethylene glycol monododécyl ether $(C_{12}E_{10})$	Sigma	-

Chapitre 4 Caractérisation d'une classe d'huiles biocompatibles: Les Esters



Les esters comportant des chaines alkyles suffisamment longues sont des huiles polaires que l'on retrouve dans la des formulations variées, comme introduit dans le chapitre 1. Ce caractère polaire les distingue d'huiles classiques telles que les n-alcanes, entre autres parce que la solubilité des tensioactifs à l'échelle moléculaire y est accrue. En conséquence, on s'attend à ce que le comportement de phase des systèmes Tensioactifs/Ester/Eau soit très différent de celui de systèmes classiques à base de n-alcanes. L'objectif du présent chapitre est de caractériser plusieurs huiles de type mono-, di- et triesters par la détermination des coordonnées (T*, C*) de la queue du diagramme de fish (γ) pour des systèmes C₁₀E₄/Ester/Eau. Ce chapitre est structuré en plusieurs sections, avec d'abord une introduction sur le concept d'«hydrophobie », sa quantification et la notion de EACN (Nombre de Carbones de l'Alcane Equivalent). La détermination des cordonnés (T*, C*) pour les systèmes d'étude a ensuite permis de calculer les valeurs d'EACN pour les esters et de rationaliser l'influence de la structure chimique des monoesters sur leur EACN.

Des diagrammes de fish complets ont également été établis pour le myristate d'isopropyle, le adipate de bis (2 éthylhexyle) et de trioctanoate de glycérol, pour mettre en évidence les modifications de la forme des diagrammes de fish induites par la présence d'un ou plusieurs groupes esters. Finalement, l'évolution du diagramme de Gibbs avec la température pour le système $C_{10}E_4$ /Trioctanoate de Glycérol/Eau a été étudiée plus en détail pour expliquer la forte asymétrie du diagramme de fish à $f_w = 0.5$.

4.1. Hydrophobie

« Qui se ressemble s'assemble » est un adage souvent utilisé pour expliquer les phénomènes de solubilisation dans les cours introductifs de chimie générale afin de justifier pourquoi l'eau et l'huile ne se mélangent pas alors que l'eau et le méthanol sont complètement miscibles. La thermodynamique nous apprend qu'un système fermé évolue vers un état d'équilibre pour lequel l'énergie de Gibbs est minimale. A Température (T) et Pression (P) constants, l'évolution d'un système est telle que ⁴⁷ :

$$(dG)_{T,P} \le 0 \tag{Eq. 4.1}$$

Si deux liquides sont mélangés à T et P constantes, l'énergie de Gibbs totale doit diminuer car l'état mixte doit avoir une plus faible énergie de Gibbs que l'état non mélangé. Si lors de la réalisation du mélange, le système peut atteindre une valeur plus petite de l'énergie de Gibbs en formant deux phases au lieu d'une seule, alors le système va se séparer en deux phases (cas du système Butanol/Eau à 25°C et 101,1 kPa dans un certain intervalle de concentration)^{47,178}.

Dans certains cas, les forces d'attraction dans l'eau provenant de l'établissement de liaisons hydrogène, se déforment pour dissoudre les molécules d'un solvant non polaire. Elles se réorientent pour les intégrer, en aboutissant à un degré d'ordre plus élevé que celui de l'eau pure. Cette diminution de l'entropie ($\Delta S < 0$) est une contribution défavorable à la variation de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G =$ $\Delta H - T\Delta S$). La variation d'enthalpie (ΔH) à 25°C peut elle être positive comme dans le cas du mélange eau/toluène, ou négative, dans le cas eau/pentane. Cependant, l'importance de l'effet entropique fait que la solubilisation des solutés non polaires dans de l'eau, tels que les hydrocarbures, est toujours un phénomène non spontané : ^{178,179}

$$(\Delta H - T\Delta S)_{T,P} > 0 \tag{Eq. 4.2}$$

Cet effet est connu comme l'interaction hydrophobe ^{178,179}.

L'addition d'un tensioactif permet la solubilisation dans l'eau de solutés hydrophobes, tels que les hydrocarbures, qui normalement n'y auraient pas été solubles. Dans l'approche de Winsor, les interactions huile-huile sont prises en compte dans le terme A_{OO} qui tend à promouvoir le regroupement des molécules d'huile et en fin de compte favoriser la séparation de phase ⁵¹. Cette énergie cohésive est l'addition de l'interaction entre les portions non polaires de deux molécules d'huile (A_{LOO}) et des interactions résultant de forces d'un caractère polaire entre elles (A_{HOO}) ⁴⁸.

$$A_{00} = A_{\text{Loo}} + A_{\text{Hoo}} \tag{Eq. 4.3}$$

Pour les alcanes A_{Loo} dépend de la longueur de chaine, c'est-à-dire du nombre d'atomes de carbone composant l'alcane (ACN)⁴⁸.

$$A_{00} = a(ACN)^2$$
 (Eq. 4.4)

Cette dépendance au carré traduit le fait que l'augmentation de la taille de l'alcane dans un système Tensioactif/Alcane/E, produit une augmentation beaucoup plus importante des interactions A_{00} que des interactions entre la partie lipophile de l'agent tensioactif et d'huile (A_{Lco}), en diminuant le ratio R pour favoriser les transitions du type WII \rightarrow WIII \rightarrow WI ^{48,51}. Le rapport R de Winsor est cependant non quantifiable et c'est pour cela qu'un certain nombre d'outils ont été proposes pour quantifier le caractère hydrophobe des huiles.

En 1949, Griffin a introduit le concept de HLB (balance hydrophile-lipophile) ⁸ comme une échelle numérique arbitraire décrivant la nature plus ou moins hydrophile ou lipophile d'un tensioactif (cf. Chap. 3). Par la suite, le «HLB requis» ⁸ a été la première tentative d'établir une échelle quantitative de l'hydrophobie de l'huile. Cette grandeur est déterminée en recherchant l'émulsion la plus stable obtenue à partir d'un mélange d'agents tensioactifs de HLB connu. Cette méthode est cependant tres imprécise car la stabilité des émulsions est liée à d'autres paramètres notamment des procèdes et une légère modification peut entrainer des différences importantes, mais cela avec une imprécision importante.

La Température d'Inversion des Phases, PIT selon ses initiales en anglais, introduite par Shinoda *et al.*¹¹ dans les années 60 correspond à la température au-dessus de laquelle le caractère

hydrophile/lipophile de tensioactifs non ioniques change à cause de la déshydratation des unités polyoxyéthylène, ce qui conduit à l'inversion d'une émulsion H/E à une émulsion E/H. Comme la PIT dépend fortement de l'hydrophobicité de l'huile pour un agent tensioactif donné, elle fournit un paramètre scientifiquement pertinent pour comparer le caractère hydrophobe de ces huiles ¹¹.

4.2. Nombre de Carbones de l'Alcane Equivalent (EACN)

En 1977, Cayias *et al.* cherchaient la formulation optimale de systèmes formulés avec divers hydrocarbures et 0.2% m de sulfonates dérivés de pétrole (Witco 10-80) comme tensioactif ^{180,181}. Ils ont trouvé que le n-alcane nécessaire pour produire une tension interfaciale minimale était le *n*-octane. Lorsque les huiles utilisées étaient des alkylcyclohexanes, la tension interfaciale minimale était obtenue avec le butylcyclohexane, alors que dans la famille des alkylbenzènes, le minimum était trouvé avec l'octylbenzène, comme le montre la **Figure 4.1**



Figure 4.1. Tension Interfaciale pour quatre series homologues des huiles: (∇) n-alkyl benzènes, (\circ) iso-alkyl benzènes, (Δ) n-alkyl cyclohéxènes et (•) Alcanes. 0.2 %m. Witco 10-80 (1.0% NaCl). R=longueur de la chaine alkyle.¹⁸⁰

A partir de ces résultats, ils ont déduit que les deux huiles (octyl benzène et butyl cyclohexane), bien que structurellement différentes, ont le même caractère hydrophobe que le *n*-octane (ACN=8) ¹⁸¹. Ainsi, un nombre de carbone de l'alcane équivalent (EACN) de 8 a été attribué ¹⁸² au butylcyclohexane et à l'octylbenzène. Le nombre de carbone de l'alcane équivalent EACN est ainsi défini comme le nombre d'atomes de carbone de l'alcane linéaire qui a sa formulation optimale dans les mêmes conditions de formulation que l'huile en cours d'étude. Cayias démontrera la validité du concept en obtenant des résultats comparables pour les mêmes familles des huiles en utilisant d'autres tensioactifs anioniques ¹⁸².

Le principal intérêt du concept développé était de modéliser le pétrole brut. Les mélanges binaires de deux hydrocarbures présentaient le même comportement que les composés purs pondérés par leur fraction molaire ¹⁸²:

$$EACN = x_1 EACN_1 + x_2 EACN_2$$
(Eq. 4.5)

Cayias a utilisé ce concept pour caractériser d'autres huiles présentes dans le pétrole brut. Pour caractériser le xylène, il détermine la tension interfaciale avec des mélanges de dodécyle benzène (EACN = 12) à différentes fractions molaires de xylène. Etant donné que l'alcane ayant une tension interfaciale minime avec le tensioactif Witco 10-80 c'est le *n*-octane, lors de l'obtention de la tension interfaciale minimale (EACN = 8), il utilise cette fraction de xylène et l'équation 4.5 pour déterminer l'EACN du xylène.

La détermination de l'EACN pour le pétrole brut s'effectua avec des mesures de tension interfaciale pour établir le minimum en utilisant différents proportions des deux tensioactifs anioniques. Puis la masse molaire du tensioactif qui permet d'obtenir le minimum est utilisée dans une échelle précédemment réalisée avec des hydrocarbures et ainsi on assigne un EACN au pétrole brut ¹⁸².

Le concept EACN, développé avec des tensioactifs anioniques, a ensuite été étendu aux agents de surface non ioniques par Hayes *et al.*¹⁸³. Cette variable peut substituer l'ACN dans les équations pour déterminer la formulation optimale ^{59,60} avec des tensioactifs ioniques et non ioniques, comme décrit dans le chapitre 1.

En 1985, Kunieda *et al.*¹⁴⁷ rapportent deux paramètres N_{oil} et k_{oil} pour relier la température T_{HLB} pour un système S/H/E avec la nature de l'huile. Cette observation est une continuation des études initiées par Shinoda et le concept de PIT. L'équation caractérise le tensioactif par son HLB :

$$T_{HLB} = k_{oil} (N_{HLB} - N_{oil})$$
(Eq. 4.4)

Cette équation vérifie l'équation de SAD, où la température et le paramètre pour la caractérisation de l'huile (ACN ou EACN) apportent une contribution linéaire.

Bien que les premières huiles décrites à la fin des années 70 fussent des hydrocarbures en raison de l'application visée de récupération améliorée du pétrole, l'intérêt de déterminer l'EACN s'est progressivement étendu aux huiles d'autres domaines d'application. Baran *et al.* ¹⁸⁴ caractérisent une série d'hydrocarbures chlorés avec le dihéxyle sulfosuccinate de sodium comme tensioactif et en modifiant le pourcentage de NaCl. Comme l'EACN devient plus faible lorsque l'huile est plus polaire, des valeurs négatives d'EACN sont trouvées pour les huiles très polaires. Par exemple, le tétrachlorure de carbone et le dichlorométhane ont des valeurs d'EACN de -0,06 et -13,7 respectivement ¹⁸⁴.

Miñana *et al.* ⁹² ont déterminé l'EACN de trois huiles polaires en utilisant une série de tensioactifs rallongés comme $C_{12}H_{25}(PO)_n$ -(EO)₂-O-SO₃Na, à travers des balayages de salinité à température constante. Des valeurs élevées de paramètres de solubilisation ont été rapportées avec ce type de tensioactifs, pour les huiles polaires, tels que l'oléate d'éthyle et de di-ou tri-glycérides. L'EACN pour l'oléate d'éthyle et le myristate d'éthyle sont respectivement 5 et 7 ⁹³.

La plupart des valeurs d'EACN ont été déterminées avec des systèmes quaternaires Tensioactif/Huile/Eau-Sel ou systèmes Tensioactif/Huile/Eau-sel-alcool, ce qui peut conduire à des valeurs d'EACN inexactes en raison des effets de partition ¹⁵⁶ et les changements d'emplacement de la formulation optimale avec la concentration du tensioactif ¹⁸⁵.

Afin de déterminer des valeurs fiables d'EACN, Queste *et al.*⁶⁶ ont proposé d'utiliser les diagrammes de fish avec des systèmes ternaires bien définis $C_{10}E_4$ /Huile/Eau pour déterminer l'EACN. Ils ont déterminé la température critique T* et la concentration de tensioactif C* du point « X » ou « queue » du poisson, où les systèmes Winsor IV, WI, WII et WIII se rencontrent. La figure 4.2 montre les coordonnés T* et C* pour les *n*-alcanes allant de l'hexane à l'octacosane.



Figure 4.2. Diagrammes γ montrant la « queue » de fish pour les systèmes C₁₀E₄/n-Alcanes/Eau à f_w=0.5 ⁶⁶.

La tracé T* du système $C_{10}E_4/n$ -Alcane/Eau en fonction de l'ACN de l'alcane est une droite, qui sert de référence (figure 4.3). Sur la base de 10 n-alcanes (C_6 à C_{28}) l'EACN des alkylbenzènes, alkylcyclohexanes, le squalène, l'éther de dibutyle et le myristate d'isopropyle ont été déterminées. La Figure 4.3. montre l'utilisation des données des alcanes pour déterminer l'EACN d'une autre huile quelconque. La température T* pour le système $C_{10}E_4/dodecylbenzène/Eau est 24.5°C, ce qui permet$ d'établir que l'alcane qui présente la même température T* est un alcane avec 7.9 carbones, c'est-àdire que son EACN est 7.9⁶⁶.



Figure 4.3. Valeurs des T* pour les systèmes $C_{10}E_4$ /Alcanes/Eau et $C_{12}E_4$ /Alcanes/Eau a fw=0.5 et aussi pour différentes huiles de référence (squalane, C_4OC_4 , IPM et dodecyl benzène). La largeur de la zone triphasique est également indiquée en grisé ⁶⁶.

L'avantage de cette méthode est l'utilisation d'un système aussi simple que possible, un vrai ternaire $C_iE_j/H/E$, afin de déterminer sans ambiguïté l'EACN d'une façon indépendante de la concentration en tensioactif. La limitation de cette méthode est que l'utilisation de la température comme variable de formulation impose une restriction à l'EACN des huiles qui peuvent être déterminées dans l'intervalle de température accessible pour un agent tensioactif polyéthoxylé donné. Par exemple, le décyl éther tétraéthylèneglycol $C_{10}E_4$ permet de déterminer des EACN dans la gamme de 2 à 35 unités ¹⁸⁶. Pour les huiles plus polaires, la température T * serait très faible, inférieure au point de congélation de l'eau.

ont le comportement de Engelskirchen ρt al. déterminé phase des systèmes C10E4/Triacylglycérols/Eau-NaCl, et ont calculé les valeurs EACN de plusieurs triglycérides. L'hydrophobie des terpènes a été étudiée par Bouton et al.¹⁸⁸ qui déterminent l'EACN de 15 parfums terpéniques en utilisant divers agents tensioactifs de type C_iE_4 (i = 6, 8,10). Une corrélation du type « relation quantitative structure-propriété » (QSPR en anglais) pour les températures T* a été proposée et par la suite un modèle de prédiction de T* en fonction de la structure chimique de ces huiles. Selon leurs résultats, les changements structurels qui réduisent l'EACN des terpènes sont dans l'ordre décroissant: aromatisation (-6.5 unités EACN) > cyclisation \approx insaturation (de -2.5 a -1.5 unités EACN) > ramification (-0.7 unités EACN) 186 .

Castellino *et al.*¹⁸⁹ ont déterminé l'EACN de deux huiles de silicone et la courbure caractéristique de tensioactifs de type silicone polyéthers d'alkyle. Ces huiles de type Triméthylsiloxy- silicone $CH_3[Si(CH_3)_2O]_NSi(CH_3)_3$ avec N=1 et N compris entre 3-7 ont un EACN respectivement de 12.2 ± 0.6 et 14.6 ± 0.6.

Récemment, Tchakalova et *al.*¹³⁸ ont déterminé l'EACN d'une phase huileuse composée de 97,1% de myristate d'isopropyle et de 2,9% d'une matière première de parfumerie (MPP) dans un système $C_{10}E_5$ /myristate d'isopropyle/Eau. Puisque le mélange de deux huiles conduit à la partition du plus polaire à l'interface ¹⁹⁰, tous les résultats sont expliqués en termes d'EACN_{mélange} et l'auteur évite le calcul de l'EACN des matières premières de parfumerie utilisées.

D'autres travaux n'ont pas porté sur la détermination de l'EACN mais sur l'étude du comportement de phase des systèmes $C_iE_j/H/E$ formulés avec des huiles polaires, dont l'EACN peut être facilement calculé si les donnés pour les alcanes sont connues. Ainsi, Kunieda *et al.*¹⁴⁷ ont mesuré la température d'inversion de phases (PIT) pour le myristate d'isopropyle, le perchloroéthylène, et les alkylbenzènes avec des tensioactifs de type C_iE_j . Wormuth *et al.*¹⁹¹ ont étudié le comportement de phase et la microstructure des systèmes $C_{12}E_6$ /Ethers/Eau. Mori *et al.*¹⁹² ont publié les diagrammes de Gibbs à différentes températures pour le système $C_{12}E_5$ /triolein/Eau.

Lade *et al.*¹⁹³ ont étudié les systèmes C_iE_j/n -alkyl-méthacrylates/Eau allant du méthyl à l'hexadécyl méthacrylate en utilisant $C_{10}E_6$ comme tensioactif. Silas *et al.*¹⁹⁴ montrent les diagrammes des phases γ pour des systèmes $C_iE_j/Huiles$ de silicone/Eau en étudiant l'effet de l'addition de bromure de didodécyldiméthylammonium.

4.3. EACN des esters.

La «queue» de fish ou X point ^{65,66} définie par la température critique T* et la concentration du tensioactif C* est une information importante à déterminer pour un système T/H/E car cette valeur est utilisée pour comparer des tensioactifs ⁶⁷ et des huiles, permettant de calculer pour ces derniers leur EACN ⁶⁶. Le choix des esters que nous avons étudié a été fait en prenant en considération plusieurs facteurs, entre autres un point de fusion faible afin de garantir un état liquide a température ambiante, un faible coût, l'importance en application et la représentativité afin d'étudier le plus grand nombre de facteurs (longueur de chaîne alcool, de la partie acide, isomères de position).

A titre d'exemple, la figure 4.4 montre les points qui représentent le comportement de phase déterminé par observation visuelle pour les systèmes $C_{10}E_4$ /Dodécanoates d'alkyle/Eau à f_w=0.5 avec une précision de l'ordre de 0.1°C. Les comportements WI, WII, WIII et WIV sont représentés respectivement en bleu, jaune, vert et violet. Ces données expérimentales sont utilisées pour tracer les frontières de la « queue du poisson » (en noir) et déterminer les valeurs de T* et C*. La figure illustre ces valeurs pour le dodécanoate de butyle.



Figure 4.4 Diagramme γ montrant la « queue de poisson » pour les systèmes C₁₀E₄/Dodecanoates d'alkyle/Eau a f_w =0,5.

La queue du diagramme de fish a été déterminée pour 16 huiles contenant une, deux ou trois liaisons ester, pour des composées ramifiés et linéaires. Comme indiquée sur la figure 4.3, Queste *et al.*⁶⁶ ont montré que pour les systèmes $C_{10}E_4/n$ -alcane/Eau à f_w=0.5, la température T* varie de façon linéaire avec le nombre de carbone de l'alcane. L'équation résultant de la régression linéaire des données est:

$$EACN = -1.09 + 0.37 \times T^*$$
 (Eq. 4.5)

A partir de T*, l'EACN des esters peut donc être calculé. Dans le tableau 4.1, les esters sont caractérisés par leur nombre total d'atomes de carbone « N », le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne acide « x » et le nombre de carbones de la chaîne alcool « y », les valeurs de T *, C* et leur EACN.

Tableau 4.1 Température T*, concentration C*, EACN des esters; x = nombre d'atomes de carbone dans la
chaîne acide; y = nombre des carbones dans la chaîne alcool; N = nombre total d'atomes de carbone.

	Ester	Structure moléculaire	x	у	N	$T^*(^{\circ}C)$	C* (%m)	EACN
1	Decanoate d'éthyle	,l	10	2	12	9,2	14,3	2,3
2	Dodecanoate d'éthyle	Å.	12	2	14	13,4	15,0	3,8
3	Myristate d'éthyle	Å.	14	2	16	17,4	16,1	5,3
4	Palmitate d'éthyle	\sim	16	2	18	21,6	16,4	6,8
Chapitre 4. Caractérisation d'une classe d'huiles biocompatibles : Les Esters.

5	Oléate d'éthyle	,l	18:1	2	20	23,0 ^a	17,7 ^a	7,3 ^b
6	Myristate d'isopropyle	, L	14	3	17	22,9	16,9	7,3 ^c
7	Dodecanoate de Butyle	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	12	4	16	22,8	17,6	7,2
8	Octanoate d'hexyle	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	8	6	14	20,1	17,5	6,2
9	Dodecanoate d'hexyle	Å.	12	6	18	28,8	21,9	9,4
10	Octanoate d'octyle	Å.	8	8	16	25,2	19,3	8,1
11	Butyrate de décyle	Å.	4	10	14	16,8	16,6	5,0
12	Propanoate de myristyle	Å.	3	14	17	21,6	17,8	6,8
13	Acetate d'hexadecyle		2	16	18	<18	-	<5,5
14	Adipate de bis (2 ethylhexyl)		6	2.8	22	29,7	25,9	9,7
15	Trioctanoate de Glycérol		3×8	3	27	36,8	31,8	12,3 ^d
16	Tridecanoate de Glycérol	C ₉ H ₁₉ C ₉ H ₁₉ C ₉ H ₁₉ C ₉ H ₁₉	3×10	3	33	41,3	33	14 ^{d,e}

^a T* = 22.3°C et C* = 17.5% $C_{10}E_4$ ont été reportés par Kahlweit *et al*⁸².

^b EACN = 7 a été publié par Miñana *et al.*⁹² avec un tensioactif rallongé et un balayage en sel.

^c EACN = 7.5 a été publié par Queste et al. ⁶⁶

^d La présence d'impuretés dans l'huile peut affecter la précision sur valeur d'EACN. Pour les triglycérides la présence d'acides gras (plus polaires que le triglycéride) peut diminuer la valeur d'EACN. Pour les monoesters, la ségrégation des espèces acides près de l'interface est probablement insignifiante.

^e EACN = 13 a été publié par Engelskirchen *et al.* ¹⁸⁷.

Pour toutes les huiles étudiées, l'EACN de l'ester est plus petite que l'ACN du *n*-alcane ayant le même nombre de carbones, ce qui indique que la présence d'une liaison ester rend l'huile moins hydrophobe. L'EACN estimée pour le myristate d'isopropyle (7,3) et l'oléate d'éthyle (7,3) sont en accord avec les valeurs de 7,5 ⁶⁶ et 7 ^{82,92} publiés dans la littérature. La comparaison avec la valeur reportée par Miñana *et al.* ⁹² est particulièrement remarquable car cette valeur avait été obtenue avec un balayage en sel en utilisant un tensioactif rallongé, une méthode différente de celle proposée par Queste ⁶⁶. Ce résultat renforce la validité de l'EACN comme échelle pour quantifier l'hydrophobie de l'huile.

La faible différence entre de la valeur calculée pour le tridécanoate de glycérol (EACN=14) et l'EACN rapporté par Engelskirchen (EACN=13)¹⁸⁷ s'explique en partie par le fait qu'ici un poids égal d'eau et d'huile ont été utilisés (f_w =0.5) plutôt que des volumes égaux, avec une densité de triglycéride légèrement inférieure à l'unité (0,95 g/ml).

Vu les ramifications du diester (14) et la structure particulière des triglycérides étudiés, il est difficile de comparer l'influence du nombre de groupes esters sans d'abord analyser les résultats des monoesters. A priori, l'effet de la fonction ester doit se traduire à plusieurs niveaux. D'après les résultats du tableau 4.1, la diminution d'EACN causée par le groupe ester (qui peut être estimée comme N- EACN) oscille entre 8 et 12,7 unités pour les monoesters. Dans l'adipate de bis (2 éthylhexyle) la présence de deux groupes ester entraîne une réduction de 12,3 unités et pour les deux triglycérides, le trioctanoate et le tridécanoate de glycérol la réduction est de 14,7 et de 19 unités respectivement. Si le ratio pour déterminer la réduction (N-EACN) causé pour chaque groupe ester est calculé, on obtient que pour le trioctanoate, le tridécanoate de glycérol et l'adipate l'effet par groupe ester est respectivement de 6,3, 4,9 et 6,3 unités. Ce résultat est inférieur à celui des monoesters.

4.3.1 Monoesters.

Dans la figure 4.5, les valeurs d'EACN pour la série homologue de dodécanoates d'alkyle (2, 7, 9), -dont les diagrammes sont représentés dans la figure 4.4-, et celles des alcanoates d'éthyle (1, 2, 3, 4) sont tracées en fonction du nombre total de carbones N. Le point représentatif de l'oléate d'éthyle a également été ajouté pour montrer l'effet de la double liaison.



Figure 4.5. EACN vs. Nombre total de carbones pour des monoesters. Alcanoates d'éthyle (×);Dodécanoates d'alkyle (○); Oléate d'éthyle (●).

On constate une évolution linéaire pour les deux familles d'esters. L'augmentation du nombre total de carbones accroit l'EACN, mais l'augmentation n'est pas de la même grandeur si l'addition des

carbones supplémentaires se fait dans la chaîne acide ou dans la chaine alcool. La figure 4.5 montre aussi que l'EACN de l'oléate d'éthyle est légèrement en dessous de la prolongation de la ligne correspondant aux alcanoates d'éthyle. La présence de la double liaison fait que l'oléate d'éthyle est moins hydrophobe que le stéarate d'éthyle. De la même façon, l'oléate d'éthyle, tout en ayant trois atomes de carbone de plus que le myristate d'isopropyle, présente la même valeur d'EACN. Ceci peut également être lié à la présence d'une insaturation dans la chaîne grasse qui la rend moins hydrophobe que la chaine saturée correspondante. Cette influence de non-saturation a déjà été soulignée pour les terpènes par Bouton *et al.* ¹⁸⁶ qui ont constaté une diminution d'EACN d'environ 2,5 unités par double liaison. L'influence de la liaison ester dans l'EACN est rationalisée dans les sections suivantes.

i Effet de la longueur des chaînes acide et alcool

La série homogène des alcanoates d'éthyle, depuis le decanoate d'éthyle jusqu'a le palmitate d'éthyle (1-4) permet d'éclaircir l'effet d'une augmentation de deux carbones dans la chaine acide « x » (cf. tableau 4.1). La Figure 4.6 montre les coordonnées du point X (T* et C*), en fonction du nombre total d'atomes de carbones dans l'ester.

Il faut noter que le point de fusion du palmitate d'éthyle est de 25°C, et la Figure 4.6 met en évidence le fait que la « queue » de fish est inférieure à cette température. Dans ce cas, le temps de l'observation du comportement de phase a été réduit pour éviter la cristallisation de la phase huileuse, mais il était suffisant pour distinguer les types de comportements de phases et localiser le point X. Même si ce point n'est pas obtenu à l'équilibre thermodynamique, le comportement du palmitate d'éthyle correspond à la tendance observée pour les autres alcanoates d'éthyle, ce qui est cohérent avec le reste des données.



Figure 4.6. Température de la queue du diagramme du poisson $(T^*; \spadesuit)$ et concentration $(C^*; \blacksquare)$ pour le système $C_{10}E_4$ / ethyl alkanoates/ eau $(f_w = 0.5)$ en fonction du nombre total de carbones de l'huile. La zone gris indique la plage de température dans laquelle l'ethyl alcanoate est un solide.

On remarque que T* et C* augmentent de façon linéaire avec la longueur de la chaîne acide de l'ester. La figure 4.6 montre que l'addition de deux atomes de carbone dans la chaîne acide augmente la valeur de T* d'environ 4°C, ce qui équivaut à une augmentation de 1,5 unités d'ACN selon l'équation 4.5. Avec un nombre plus restreint de représentants, la même tendance est observée pour les alcanoates d'hexyle, avec une augmentation de 1,6 unités d'ACN par deux atomes de carbone ajoutés entre l'octanoate d' hexyle (**8**) et le dodécanoate d'hexyle (**9**).

L'influence de la longueur de la chaîne alcool (y) est moins évidente, bien qu'une variation linéaire soit également observée pour les trois dodécanoates alkyle (2,7,9). L'addition de deux atomes de carbone induit une augmentation importante de T* ($7,7^{\circ}$ C en moyenne), correspondant à 2,8 unités d'ACN. Le fait que l'augmentation de EACN est plus grand que le nombre d'atomes de carbone supplémentaires dans la chaîne de l'alcool, alors que l'EACN global d'un ester est inférieur au nombre de carbones tend à suggérer que ni la longueur des chaînes acide (x) ni la longueur de la partie alcool (y) pris séparément sont des paramètres pertinents pour corréler l'EACN avec à la structure de l'ester.

ii Effet de la position du groupe ester

Si on observe attentivement les valeurs d'EACN de trois isomères avec un nombre total d'atomes de carbone « N » de 16, c'est à dire le myristate d'éthyle (**3**), le dodécanoate de butyle (**7**) et l'octanoate d'octyle (**10**), on constate que le plus grand EACN correspond à l'octyl octanoate, pour lequel la liaison ester est situé au centre de la molécule. Inversement l'EACN le plus faible correspond au myristate d'éthyle, pour lequel la liaison ester est à l'extrémité de la molécule. Le même constat peut être fait si l'on compare le palmitate d'éthyle (**4**) et le dodecanoate d'hexyle (**9**) avec N=18, dont les valeurs d'EACN sont respectivement 6,8 et 9,4. Encore une fois, cette tendance est observée pour les trois isomères de position ayant 14 atomes de carbone : le dodecanoate d'éthyle (**2**), l'octanoate d'héxyle (**8**), et le butyrate de décyle (**11**) dont les EACN sont respectivement 3,8, 6,2 et 5.

Pour rationaliser ces observations, la position de la liaison ester peut être exprimée en termes de x/N: le nombre de carbones dans la chaîne d'acide (x) divisé par le nombre total d'atomes de carbone (N). Pour x/N égal à 0,5, le groupe ester est au milieu de la molécule, alors que pour des valeurs proches de 1 ou 0, le groupe polaire est situé aux extrémités de la molécule. La figure 4.7 montre l'EACN pour chaque famille d'isomères en fonction de x/N.



Figure 4.7. EACN vs. Position de la liaison ester "x/N" pour trois familles d'isomères avec N=14,16 et 18. Le numéro sur chaque point correspond au monoester saturé cité dans le Tableau 4.1.

A partir de la figure 4.7 on peut affirmer que chaque famille d'isomères est liée par une courbe qui dépend de la position du groupe ester : plus la liaison ester est au centre, plus l'huile est hydrophobe. Pour des esters avec un paramètre de position « x/N » similaire, c'est le nombre total de carbones

« N » dans la molécule le facteur le plus important : plus N est élevé, plus l'EACN est grand, comme attendu.

Afin de comparer tous les monoesters linéaires saturés avec une seule courbe, le terme "N-EACN" est plus pertinent et permet une normalisation des valeurs montrées dans la Figure 4.7. Le terme "N-EACN" exprime la diminution des "unités d'atomes de carbone", par rapport au *n*-alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone, due à la présence de la liaison ester. On peut dire que plus « N-EACN » est important, moins l'huile est hydrophobe. L'évolution de « N-EACN » avec « x/N » est représentée sur la Figure 4.8 pour l'ensemble des monoesters saturés linéaires (1 à 4, 7 à 12).



Figure 4.8. « N-EACN » vs. position de la liaison ester "x/N". Le numéro sur chaque point correspond au monoester saturé cité dans le Tableau 4.1.

La figure 4.8 montre qu'il existe une bonne corrélation des données avec un ajustement parabolique, ce qui confirme une différence plus faible entre le nombre total d'atomes de carbone N et l'EACN, soit une contribution de polarité plus faible, lorsque la liaison ester est située au centre de la molécule. La valeur minimale de "N-EACN" est d'environ 8, ce qui représente une perte significative d'hydrophobie provoquée par la présence d'une liaison ester. L'équation suivante modélise avec un coefficient R^2 de 0.97 l'évolution présentée sur la figure 4.8 :

$$N - EACN = 21.9(x/N)^2 - 22.5 x/N + 13.6$$
 (Eq. 4.5)

La figure 4.9 montre un bon accord entre les valeurs d'EACN calculés avec l'équation 4.5 et les valeurs expérimentales.



Figure 4.9. EACN équation 4.5 en fonction des valeurs d'EACN déterminés expérimentalement

Si on applique cette équation à l'acétate d'hexadécyle (x=2, N=18), pour lequel l'EACN n'a pas pu être déterminé expérimentalement à cause de la présence des cristaux liquides, on peut estimer un EACN de 6.6. Cependant, les résultats indiquent que son EACN est inferieur à 5.5 unités d'EACN. L'erreur de l'équation dans ce cas serait supérieure à 1.1 unités d'EACN.

Cet effet de la position du groupe polaire sur le caractère hydrophobe des huiles n'a pas été discuté profondément dans la littérature. En revanche, il a été démontré que la position du groupe polaire dans la structure moléculaire d'un agent tensioactif a une influence sur son comportement physicochimique à l'interface. Doe *et al.*¹⁹⁵ rapportent que pour l'hexadécyl benzène sulfonate, le caractère hydrophile augmente lorsque le groupement benzène sulfonate se trouve en bout de chaîne hexadécyle. En effet, le nombre d'atomes de carbone du *n*-alcane nécessaire pour obtenir les formulations optimales (appelé ACN*) augmente de 7 à 16,5 lorsque la position du groupe benzène sulfonate se déplace de la position 2 à la position 8. Il semble que la même tendance est valable, pour toutes les huiles indiquées dans la figure 4.8 : lorsque le groupe polaire est à une extrémité, l'EACN est plus faible et par conséquent, l'huile est plus polaire.

Cette tendance indique que la présence de chaînes de carbone des deux côtés de la fonction polaire de l'ester rend la contribution de la polarité de la liaison ester moins efficace que lorsqu'elle est située à

une extrémité. Cet effet peut être discuté en termes de paramètre d'empilement effectif \overline{P} (cf. chapitre 2, section 2.1.2). qui tiens en compte l'altération de la courbure de la couche interfaciale par la pénétration des solutes ou de l'huile dans la palissade des tensioactifs. Le paramètre d'empilement effectif est défini par l'équation 4.7¹¹⁸:

$$\overline{P} = \frac{v_s + \tau \times v_0}{(\sigma_s + \tau \times \sigma_0) \times l}$$
(Eq.4.7)

où v_0 est le volume moléculaire connue de l'huile, σ_0 est la surface occupée par la molécule d'huile à l'interface, τ est le nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif à l'interface et l est l'épaisseur de la couche interfaciale. Quand \overline{P} est supérieur à l'unité, le système tend à former des micelles inverses tandis que lorsqu'il est inférieur à l'unité le système forme des structures "normales"^{118,119,146,196}. Par rapport aux *n*-alcanes, les esters peuvent pénétrer dans la couche interfaciale plus facilement en raison de la présence du groupe polaire qui améliore l'affinité de l'huile pour le film interfacial polaire.

Si l'on considère maintenant deux isomères de position, tels que l'octanoate d'hexyle (8) et le dodécanoate d'éthyle (2) on peut imaginer que le degré de pénétration dans la couche interfaciale n'est pas le même puisque les deux doivent avoir une conformation spatiale différente. Dans le cas de l'octanoate d'octyle, la position centrale de la liaison ester peut être responsable d'un repliement des chaînes carbonées autour du groupe ce qui rend difficile sa pénétration dans la couche interfaciale.

Le modèle de solvatation COSMO ¹⁹⁷ a été appliqué afin de simuler un environnement virtuel pour la molécule, puis l'extension COSMO_{conf} a été utilisée pour déterminer les conformations les plus pertinents et générer la surface de Van der Waals (surface σ) pour chaque composé montrant les positions de sites fortement polaires. Dans la représentation des surfaces σ , les couleurs sont associées a la polarité des groupes dans la molécule, le rouge représente les surfaces polaires fortement négatives (- δ), le jaune représente les surfaces légèrement polaires, le vert les apolaires et le bleu une polarité positive (+ δ). La figure 4.10 montre qu'il n'y a pas des différences remarquables parmi les deux isomères en terme de profil, et le repliement n'est pas aussi fort qu'attendu.



Figure 4.10. Surfaces σ pour le A) Dodécanoate d'éthyle B) Octanoate d'héxyle

La position du groupe polaire au milieu de la molécule ne cause pas « a priori » un repliement de chaines carbonées, mais c'est le facteur qui empêche à la molécule de pénétrer dans la couche interfaciale de la même façon qu'une molécule dont le groupe polaire est en bout de chaine. Selon ce raisonnement, le dodécanoate d'éthyle dont le groupe ester est à l'extrême peut pénétrer plus facilement, comme schématisé dans la figure 4.11A.



Figure 4.11. A) Description schématique de l'influence des deux isomères de position: Dodécanoate d'éthyle (8) et octanoate d'héxyle (2) sur le paramètre d'empilement effectif du système $C_{10}E_4$ /Ester/Eau. B) Diagramme de phases du type pour les systèmes $C_{10}E_4$ / Dodecanoate d'éthyle/Eau et $C_{10}E_4$ / Octanoate d'hexyle /Eau à fw=0.5.

D'après les travaux de Bouton *et al.* ¹⁸⁶ sur les terpènes, un incrément de la pénétration de l'huile augmente le paramètre d'empilement effectif \overline{P} . Le fait que le dodecanoate d'éthyle (8) rend " \overline{P} " du système supérieur a celui de l'octanoate d'héxyle (2) explique que le dodecanoate d'éthyle forme plus facilement des structures inverses, ce qui conduit à une température T* inferieure si on le compare avec son isomère l'octanoate d'hexyle (2), comme montré dans les diagrammes de la Figure 4.11B.

Il faut remarquer que pour un acétate d'alkyle et un alkanoate d'éthyle avec le même nombre total de carbones, comme c'est le cas pour l'acétate d'héxadecyle (13) et le palmitate d'éthyle (4), la pénétration dans la couche interfaciale est plus simple pour l'acétate d'héxadecyle car le groupe ester est plus proche de l'extrême, même si leurs valeurs de x/N=0,11 et 0,88 avec un modèle parabolique dont le minimum est a x/N=0,5 permettent d'inférer des valeurs similaires. Cette observation explique que la valeur d'EACN pour l'acétate d'hexadécyle est inférieure à celle du palmitate d'éthyle.

4.3.2 Comparaison avec d'autres familles chimiques.

La figure 4.12 représente les valeurs d'EACN pour différentes familles de composés chimiques en fonction du nombre total des carbones N. On a mis en avant les valeurs qui ont été reportées avec

 $C_{10}E_4$, par Queste ¹⁵⁰ et pour Engelskirchen ¹⁸⁷. Toutes les familles montrent une tendance linéaire d'évolution de l'EACN avec le nombre total de carbones. Si on analyse ces lignes on verra que pour un même nombre de carbones total, les valeurs d'EACN les plus basses sont pour les alkanoates d'éthyle, suivi par les alkylbenzènes, les 1-chloroalcanes et les alkyl cyclohexanes. Les triglycérides montrent une tendance linéaire de même que les alkanoates d'éthyle, cependant l'augmentation de l'EACN avec N est moins prononcée (pente plus faible).



Figure 4.12. EACN des différentes familles de composes chimiques en fonction du nombre total de carbones. Alcanes (◊), alkyl cyclohexanes (□) ⁶⁶, alkyl benzènes (×) ⁶⁶, triglycérides (*) ¹⁸⁷, 1-chloro alcanes (+) ¹⁵⁰, alkanoates d'éthyle (▲) Triglycérides (●). En bleu les donnés de notre travail.

La présence d'un cycle aromatique diminue en moyenne l'EACN de 10 unités, tandis que l'atome de chlore dans une molécule de 1-chloroalcane diminue l'EACN d'environ 6 unités. L'ajout d'un atome de carbone additionnel ne modifie pas l'effet des ces deux groupes polaires, et par conséquent, la pente des droites de ces groupes est similaire à celle des alcanes, c'est-à dire l'unité.

Dans les alkylcyclohexanes, comme pour les alcanoates d'éthyle, la réduction provoquée par la présence du groupe cyclique ou de l'ester, n'est pas homogène. Dans les esters, la diminution dépend de la position du groupe, comme expliqué dans la section précédente, tandis que pour les cyclohexanes, le phénomène n'est pas le même. Pour les alkylcyclohexanes les plus courts, la cyclisation produit une diminution de l'EACN, c'est-à-dire, les 6 atomes de carbone du cycle ne représentent pas 6 unités d'EACN. Quand la chaîne alkyle est longue l'effet du cycle devient moins

importante et pour N = 18 (dodecylcyclohexane) l'EACN est pratiquement équivalent au nombre de carbones : 17,5.

Les méthacrylates de n-alkyle (CH₂=C(CH₃)-C(O)-OR) sont des esters avec une double liaison dans une chaîne acide de trois atomes de carbone, dont les diagrammes des phases « γ » ont été étudiés par Lade ¹⁹³ en utilisant C₁₀E₆ comme agent tensioactif. Dans le but d'utiliser la température T* reporté par Lang pour déterminer leur EACN, on a besoin des donnés des systèmes C₁₀E₆/alcanes/Eau, cependant cette donné expérimental existe seulement dans la littérature pour le *n*-octane. Queste ¹⁵⁰, en utilisant les donnés de Sottmann et Stray ⁶⁷ propose une corrélation empirique pour le calcul de T* des systèmes C_iE_i/alcane/eau en fonction de i,j et ACN :

$$T^* = -25,4 - 7,9i + 137,7\log(j) + 3,2ACN + 4,1i \cdot \log(j) - 0,26 \cdot i \cdot ACN + 3,7\log(j) \cdot ACN$$
(Eq. 4.8)

A partir de cette équation, les valeurs de T* nécessaires pour le calcul de l'EACN des méthacrylates de n-alkyle sont estimés. La figure 4.13A montre l'EACN des méthacrylates de n-alkyle en fonction du nombre total de carbones, avec les valeurs des alcanoates d'éthyle afin de les comparer. Les valeurs négatives d'EACN indiquent une forte polarité pour les huiles les plus courtes (N < 10) et on constate aussi la non linéarité du comportement.



Figure 4.13. A) EACN des methacrylates d'alkyle (noir) ¹⁹³ et des alcanoates d'éthyle (bleu) en fonction du nombre total de carbones. B) « N-EACN » vs. N pour des méthacrylates d'alkyle (noir) et des alcanoates d'éthyle (bleu).

La figure 4.13B montre l'évolution de la diminution en nombre d'unités de carbone (N-EACN) que cause le groupe ester dans les methacrylates d'alkyle. Le comportement des méthacrylates d'alkyle, des triglycérides et des alcanoates d'éthyle montrent encore que la contribution d'un groupe ester ne

peut pas être quantifié individuellement, elle dépend du nombre total d'atomes de carbone et de la position du groupe ester. On voit que l'influence du groupe est pratiquement constante pour les méthacrylates d'alkyle dont 8<N<12. Pour ces trois composés une augmentation d'un carbone en « N » incrémente une unité dans l'EACN. Pour des méthacrylates d'alkyle plus courts l'ajout d'un carbone a une influence plus importante alors que dans le cas des plus longs l'ajout d'un carbone a une influence moins marqué.

Bien que les figures 4.5 et 4.13A indiquent une évolution linéaire de EACN avec le nombre total d'atomes de carbone N pour les alcanoates d'éthyle, on suppose que si les conditions de température des systèmes $C_{10}E_4$ /Alcanoates d'éthyle/Eau permettaient la détermination de T* pour des composés avec N <12, le résultat aurait montré une tendance similaire à celle des méthacrylates d'alkyle, à savoir un comportement non linéaire pour les homologues plus courts. Cette non-linéarité indique que la présence d'un groupe ester n'affecte pas de la même façon les composés de poids moléculaires différents.

4.4. Diagrammes des phases « γ » des systèmes C₁₀E₄/Ester/Eau.

Des diagrammes « γ » complètes ou diagrammes de fish, à poids égaux de l'huile et de l'eau (f_w = 0,5) ont été tracées pour trois esters: le myristate d'isopropyle, l'adipate de bis (2-éthylhexyle) et le trioctanoate de glycérol. Ils sont présentés dans la figure 4.14 et, à notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel diagramme complet est représenté pour un triglycéride bien défini. L'hydrolyse éventuelle du triester a été surveillée par chromatographie en phase gazeuse et par RMN et aucun signe de dégradation n'a été observé dans les conditions expérimentales utilisées. Le système C₁₀E₄/*n*-octane/Eau publié par Pizzino *et al.*⁶⁸ est aussi présenté à la figure 4.14 à des fins de comparaison.



Figure 4.14. Diagramme « γ » ou de fish pour les systèmes C₁₀E₄/Ester/Eau a fw=0.5

Les concentrations de $C_{10}E_4$ à la "tête de poisson" (C_0) augmentent avec le nombre de liaisons ester. Elles sont égales à 3,5%, 5,8% et 6,8% pour le myristate d'isopropyle, l'adipate de bis (2-éthylhexyle) et le trioctanoate de glycérol, respectivement. De la même manière, C* augmente à la fois avec le nombre de carbone total N de l'huile et le nombre de liaisons ester. Les concentrations élevées de tensioactifs nécessaires pour obtenir une seule phase montrent que l'agent tensioactif est peu efficace pour ce genre d'huiles polaires (C*=16,9% pour le myristate d'isopropyle, 25,9% pour l'adipate de bis (2-éthylhexyle) et 31,8% pour le trioctanoate de glycérol). Les limites de température inférieure et supérieure du diagramme de fish pour le trioctanoate de glycérol sont 29,2°C (T_1) à 8,8% de $C_{10}E_4$ (point A) et 37,8°C (T_u) à 20,8% $C_{10}E_4$ (point B).

La plupart des diagrammes de fish pour des systèmes C_iE_j/n -alcanes/eau sont symétriques par rapport à la ligne horizontale passant par T*, en d'autres termes (T_u -T*) est proche de (T*-T₁) à $f_w = 0.5^{65,198}$. C'est par exemple le cas du diagramme pour le système $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau représenté à la figure 4.14. Cependant, lors du remplacement du *n*-octane avec un ester, le diagramme de fish devient de plus en plus asymétrique quand la polarité de l'huile augmente (comparer les diagrammes obtenus avec le mono, le di et le triester). En particulier, pour le trioctanoate de glycérol, (T_u -T*) = 1,0°C est très inférieure à (T*-T₁) = 7,6°C et la partie supérieure du corps du poisson a presque disparu. Pour l'adipate de bis (2 éthylhexyle), la différence n'est pas si grande, mais le diagramme présente une asymétrie par rapport à T*. Le degré d'asymétrie est clairement lié à la polarité de l'huile. Une telle asymétrie a déjà été observée pour les systèmes C_4E_1/n -alcane/eau ^{67,199} et C_6E_2/n -alcane/eau ²⁰⁰. Dans ces cas, le C_4E_1 et le C_6E_2 ne sont pas de vrais agents tensioactifs bien que leurs comportements de phase présentent de fortes similitudes avec des C_iE_j plus longues. Burauer *et al.* ⁶⁷ ont suggéré que l'asymétrie des diagrammes de fish résulte de la solubilité beaucoup plus élevée du C_4E_1 dans les alcanes que dans l'eau et de sa faible affinité pour l'interface E/H en raison de sa faible amphiphilie. Ils ont également montré que le changement de f_w influence la forme du diagramme de fish et ils ont réussi à obtenir un diagramme symétrique à f_w = 0,7. Dans notre cas, le $C_{10}E_4$ est un véritable agent tensioactif qui présente une affinité beaucoup plus élevée que le C_4E_1 pour la palissade interfaciale que sépare le microdomaine aqueuse et huileuse de la microémulsion. Cependant, on pense que l'explication donnée par Burauer *et al.* ⁶⁷ s'applique aussi pour nos systèmes puisque la forte polarité des huiles de type ester induit une très forte solubilité du monomère $C_{10}E_4$ dans ces huiles.

Il est à noter que les diagrammes de fish asymétriques ont déjà été observés avec des tensioactifs C_iE_j et des huiles fortement polaires. Par exemple, le diagramme de fish pour le système $C_{10}E_6/n$ -hexadecyl méthacrylate/eau ¹⁹³ présente également une forte asymétrie et une valeur beaucoup plus faible pour $(T_u-T^*) = 1,3^{\circ}C$ que pour $(T^*-T_l) = 8,9^{\circ}C$, bien que cette asymétrie n'aie pas été expliquée par les auteurs.

La comparaison des différents comportements de phase des systèmes S/H/E avec des huiles apolaires et polaires peut être faite grâce à la notion de concentration de microémulsion critique ($c\mu c$) introduit par Aveyard *et al.*²⁰¹. La c μc est la quantité minimale de tensioactif nécessaire dans la phase huileuse pour former une microémulsion à une température donnée. Il est nommé C_{mon,o} dans ce travail, suivant la nomenclature proposée par Burauer *et al.*⁶⁷. Cette concentration est déterminée par titrage de la quantité d'eau nécessaire pour troubler une solution de tensioactif dans l'huile. Cette expérience est répétée à plusieurs concentrations de tensioactif et l'extrapolation à zéro en teneur en eau fournit la valeur de concentration de tensioactif « $c\mu c$ ».

Burauer *et al.* ⁶⁷ ont proposé une méthode simple pour calculer $C_{mon,o}$ a partir de la concentration micellaire critique (noté $C_{mon,w}$) dans la phase aqueuse et de la tête du diagramme de fish (C_0) à une fraction f_w connue.

$$C_{mon,o} = \frac{C_0 + C_{mon,w} \times f_w (1 - C_0)}{C_0 + f_w (1 - C_0) - C_{mon,w}}$$
 Eq. 4.9

 $C_{mon,w}$ d'un système WIII est approximativement égale à la CMC du $C_{10}E_4$ dans l'eau pure (6,4 × 10⁻⁴ M) alors que les valeurs de C_0 sont déterminées à partir des diagrammes de phases représentés sur la figure 4.14 sont reportés dans le tableau 4.2. En utilisant ces données dans l'équation 4.9, la solubilité monomérique $C_{mon,o}$ du $C_{10}E_4$ dans les quatre différentes huiles a été calculée.

Huile	C ₀ (%m)	C _{mon,o} (%m)
<i>n</i> -octane	$0,9^{42}$	1,7
Isopropyl Myristate	3,5	6,7
Bis (2 ethylhexyl) Adipate	5,8	10,7
Glyceryl Trioctanoate	6,8	12,7

Tableau 4.2. Solubilité monomérique du C₁₀E₄ dans différents huiles a T*

Ces valeurs confirment la forte solubilité de $C_{10}E_4$ dans les esters, en particulier dans les diesters et triesters. Dans le *n*-octane, la solubilité déterminée expérimentalement du $C_{10}E_4$ n'est que de 1,5% à 22,2°C et de 2,6% à 28,6°C ⁶⁸, plus de 7 fois plus faible que pour le trioctanoate de glycérol.

La partition du tensioactif dans la phase huileuse peut influencer les valeurs d'EACN déterminées par cette méthode car l'EACN mesuré devient celui l'huile ayant solubilisé le tensioactif et non plus celui de l'huile seule ¹⁹⁰. Cependant, pour que la ségrégation soit importante, les deux huiles doivent être très différentes du point de vue de polarité, *i.e* par exemple un alcane et un ester. Dans notre cas, l'huile est un ester qui est légèrement polaire et la ségrégation est susceptible d'être moins importante. En outre, Bouton *et al.* ^{186,188} ont démontré que les valeurs EACN de certains terpènes et alkyle cyclohexanes, déterminées avec C₆E₄, C₈E₄ et C₁₀E₄, sont très proches malgré la différence de solubilités de ces amphiphiles dans la phase huileuse.

La forme asymétrique du diagramme de fish pour le triglycéride à $f_w = 0,5$ est très similaire à celle obtenue avec du *n*-octane par Pizzino *et al.*⁶⁸ à très faible fraction d'eau ($f_w = 0,2$). A des faibles fractions d'eau, l'asymétrie des diagrammes de fish peut être expliquée par l'augmentation de la quantité totale de tensioactif monomère dissous dans le grand volume de phase huileuse. L'asymétrie dans le diagramme de fish du trioctanoate de glycérol à $f_w = 0,5$ semble être une conséquence de la forte affinité du tensioactif pour la phase huileuse.

4.5. Diagramme de phase « Δ » du système C₁₀E₄/Trioctanoate de glycérol/Eau.

Une autre façon d'étudier le comportement de phase consiste à examiner l'évolution des diagrammes



Figure 4.15. Prisme Composition / Température pour un système Surfactif non ionique/Huile/Eau.²⁰²

de phase du type « Δ » avec la température. La figure 4.15 schématise un prisme composition - température pour un système T/H/E typique ²⁰². Kahlweit et al. ^{65,198} ont démontré que l'évolution des diagrammes est liée au comportement des systèmes binaires tensioactif/eau (S/E) et tensioactif/huile (S/H). Les coordonnées en température et concentration T_{α} / cp_{α} et T_{β} et cp_{β} indiquent les conditions limites de solubilité du tensioactif dans l'eau et l'huile, respectivement. Le point T_{α} / cp_{α} est également connu comme le point de trouble. Les zones de comportement triphasique, représentées dans la figure par des triangles gris, se trouvent entre les températures T_u et T_l. A T_u le dernier triangle des systèmes WIII disparait puisqu'il devient une ligne de partition indiquant l'équilibre entre la phase riche en huile / tensioactif et la phase aqueuse en

excès des systèmes WII. Cette ligne est une ligne de partition critique dont un extrême est indiqué dans la figure supérieure comme cep_{α} . De manière analogue, à T₁ il y a une ligne de partition qui devient un triangle et on trouve le premier système WIII. L'extrême de la ligne de partition critique est indiqué comme cep_{β} . La projection de la composition de la microemulsion sur la base du prisme a la forme d'une parabole qui s'étend depuis T₁ à cep_{β} sur la phase riche en eau jusqu'à T_u à cep_{α} du côté riche en huile.

Pour déterminer les coordonnés de 3 sommets (O',W'et M') des triangles de Gibbs du système $C_{10}E_4/n$ -octane/eau, des systèmes triphasiques ont été formulés à différents températures(de 30,6°C à 37,3°C). Des analyses ont également été réalisées pour des systèmes WI et WII. Le tableau 4.3 présente les compositions détaillées des microémulsions (M') et des phases huileuses (O') à 8 températures pour le système $C_{10}E_4/trioctanoate$ de glycérol/eau déterminé par chromatographie en phase gazeuse et RMN. Dans les microémulsions et les phases huileuses, le pourcentage d'eau a été obtenu par la différence a partir des résultats de l'analyse de chromatographie en phase gazeuse. L'analyse par RMN des phases aqueuses des échantillons WIII et WII ne permet pas de mesurer les très faibles quantités présentes d'agent tensioactif ou de triglycéride. La concentration de tensioactif en

phase aqueuse pour les systèmes WII et les systèmes WII est donc supposée d'être approximativement égale à la CMC ($6,4 \times 10^{-4}$ M), de sorte que le point W' est situé très près de l'apex H₂O du diagramme ternaire.

Tableau 4.3. Composition des phases microemulsion (M') et huile (O') pour le système $C_{10}E_4$ /trioctanoate de
glycérol/eau (fw = 0.5) à différentes températures déterminées par Chromatographie en phase gazeuse (CPG)
et/ou RMN ¹H.

Temnérature	CasEd	Winsor	Technique _ Expérimental	Microemulsion M'			Oil O'		
(°C)	%m	m Type		C ₁₀ E ₄ %m	TriC ₈ %m	H ₂ O %m	C ₁₀ E ₄ %m	TriC ₈ %m	H ₂ O %m
29,0	9,1	WI	RMN	6,1	1,2	92,7	11,4	88,0	0,6
29,0	16,0		RMN	19,6	15,0	65,4	11,1	88,2	0,7
30,6			CPG	21,7	17,4	60,9	13,7	82,7	3,6
32,2			CPG	27,2	21,8	51,0	13,7	83,6	2,7
34,3			CPG	31,6	26,6	41,8	15,3	81,8	2,9
35,8	16,4	WIII	CPG	33,3	31,8	34,9	17,0	80,2	2,8
35,8 36,8			RMN	32,4	37,5	30,1	14,5	84,7	0,8
			CPG	31,7	39,2	29,1	16,8	83,2	-
37,3			CPG	30,7	47,6	21,7	17,7	80,6	1,7
38,5	16,4	WII	RMN	27,0	65,9	7,1	-	-	-

Pour les systèmes WIII de 30,6°C à 35,8°C, l'analyse par CPG montre que la microémulsion M ' présente un plus grand pourcentage d'eau que d'huile. La teneur en triglycérides devient supérieure à la teneur en eau seulement au-dessus de 36,8°C. La température à laquelle la proportion d'eau et d'huile sont les mêmes est alors située entre 35,8 et 36,8°C. Ces résultats sont cohérents avec le diagramme de fish du trioctanoate de glycérol à $f_w = 0,5$ présenté à la figure 4.14, où une valeur de 36,8°C a été obtenue pour T*. Lorsque la température augmente, la composition de la phase huileuse (O') évolue en augmentant la concentration en tensioactif, passant de 13,7% à 30,6°C à 17,7% quand la température est 37,3°C.

Afin de mieux comprendre l'origine de l'asymétrie, des diagrammes Δ ont été construits à partir du diagramme de fish (figure 4.14) et de l'analyse chimique du système C₁₀E₄/trioctanoate de glycérol/eau à différentes températures. La Figure 4.16 montre une projection de l'évolution des sommets W'M'O' des zones triphasiques dans le diagramme ternaire pour ce système à plusieurs températures.

Diagramme de phase « Δ » du système C10E4/Trioctanoate de glycérol/Eau.



Figure 4.16. Evolution des positions des apex O' (phase huileuse), M' (microémulsion) et W' (phase aqueuse) des triangles pour le comportement triphasique du système C₁₀E₄/glycerol trioctanoate/eau à différentes températures. L'arc rouge correspond à la trajectoire des points O', le vert à celle des points de la microemulsion M' et l'arc bleu aux points de la phase aqueuse W' quand la température augmente. La ligne en pointillés montre la coupe à f_w = 0.5. Les points A et B sont obtenus à partir de la Figure 4.14. Les lignes critiques de partages inférieures (lctl, en bleu) et supérieures (uctl, en rouge) sont obtenues.

Lorsque l'on regarde les points M´ de la phase de microémulsion pour le système $C_{10}E_4$ /glycerol trioctanoate/eau à différentes températures (Figure 4.16), il est évident que les sommets M' des triangles à trois phases ne se déplacent pas de façon symétrique par rapport à l'axe $f_w = 0,5$. Mori *et al.*¹⁹² ont déterminé le diagramme ternaire pour le système $C_{12}E_5$ /trioléine (triglycéride en C_{18})/eau à des températures différentes, et ont également montré que la trajectoire du point microémulsion M' n'est pas symétrique lors d'un changement de la température autour de T*. La plage de température dans laquelle la teneur en eau prédomine dans la microémulsion est supérieure à la plage des températures dans laquelle la teneur en huile domine et donc T* est plus proche de T_u. Burauer *et al.*⁶⁷ reportent le même phénomène pour le système C₄E₁/*n*-octane/eau.

Aux températures critiques T_1 et T_u , le triangle devient les lignes de partage critiques inférieur (lctl, bleu) et supérieure (uctl, rouge) respectivement. Le segment correspondant à T_1 est défini par les

points aux extrêmes (O_1 et W_1) et passe par le point A tandis que le segment pour W_uO_u pour T_u passe par le point B. L'analyse de la phase huileuse des systèmes triphasiques à plusieurs températures montre que les points O' varient légèrement, sauf si T est proche de T_u . Ainsi nous avons positionné point O_1 à la plus faible concentration mesurée de $C_{10}E_4$ dans la phase huileuse. La ligne passant par les points A et O_1 permet la détermination de W_L , en prenant l'intersection avec l'arc formé par tous les points M' (ligne verte dans la figure 4.16). Ce point correspond à celui nomme cep_β dans la figure 4.15).

Pour obtenir un diagramme de fish parfaitement symétrique, les points W_1 et O_u d'une part, et les points O_1 et W_u , d'autre part, doivent être symétriques par rapport à la médiatrice à fw = 0,5. Cette condition ne peut pas être parfaitement remplie lorsque le tensioactif est plus soluble dans l'huile que dans l'eau, comme c'est le cas pour le $C_{10}E_4$. Les analyses RMN n'ont pas révélé des quantités mesurables de tensioactif et d'huile dans les phases aqueuses pour les températures étudiées, c'est pourquoi on a considéré que W_u est très proche de l'apex de l'eau avec une concentration de $C_{10}E_4 \approx$ CMC. De même, l'intersection de la ligne W_u .B avec l'arc vert donne le point O_u . Les compositions de ces points sont résumées dans le tableau 4.4.

Point Caractéristique	T (° C)	C ₁₀ E ₄ (%m)	Huile (%m)	Eau (%m)
А	29,2	8,8	45,6	45,6
O_l	29,2	12,0	86,5	1,5
$W_1(cep_\beta)$	29,2	8,0	3,3	88,7
В	37,8	20,8	39,6	39,6
\mathbf{W}_{u}	37,8	\approx CMC	0,0	~100
$O_u (cep_\alpha)$	37,8	29,1	55,2	15,6

Tableau 4.4. Composition des points caractéristiques pour construire les lignes de partages qui correspondent à
 T_u et T_l . (Figure 4.16)

La figure 4.17 montre pour chaque point M' de la figure 4.15 les concentrations en $C_{10}E_4$, en trioctanoate de glycérol et en eau dans la microémulsion pour les systèmes WIII entre T_1 et T_u .



Figure 4.17. Pourcentages massiques de Trioctanoate de Glycérol (\bullet), C₁₀E₄ (\bullet) et de l'Eau (\bullet) dans la microemulsion à différentes températures pour le système C₁₀E₄/ Trioctanoate de Glycérol /Eau.

La figure 4.17 confirme que les quantités d'eau et d'huile sont égales à une température proche de T*. La concentration maximale en tensioactif dans la microémulsion est obtenue à T*, qui est différent de $(T_1+T_u)/2 = 33.5^{\circ}$ C, comme ce serait le cas pour un schéma symétrique. Kahlweit *et al.* ¹⁹⁹ ont indiqué que si la sécante fw = 0,5 dans le triangle Gibbs, ne coupe pas le point M' correspondant à la température moyenne $(T_1+T_u)/2$, puis le diagramme de fish ne peut pas être symétrique.

Un diagramme de fish beaucoup moins asymétrique est obtenu si la quantité d'huile est faible, ce qui réduit la quantité de tensioactif solubilisé dans l'huile et donc indisponible pour former une microémulsion. Comme T_u et T_1 indiquent les limites du comportement à trois phases, indépendamment de la fraction d'eau dans le système, il est facile de trouver la fraction d'eau f_w qui permet d'obtenir un diagramme presque symétrique (T* = (T₁+T_u)/2 = 33.5 °C).

A cette température, les compositions du $C_{10}E_4$, d'eau et de triglycéride peuvent être estimées à 30, 45 et 25% respectivement. La fraction d'eau dans la microémulsion à 33,5°C est alors de 0,64 ($f_w = 45 / (25 + 45)$). La température T = 33,5°C est indiquée en pointillés sur la figure 4.17 et l'intersection de cette ligne avec des courbes montrant l'évolution de la composition de l'eau, du tensioactif et de l'huile dans la microémulsion donne les coordonnées du point M' à 33,5°C. Le triangle délimitant le domaine des 3 phases à cette température est indiquée par des lignes noires lisses dans la figure suivante.

Chapitre 4. Caractérisation d'une classe d'huiles biocompatibles : Les Esters.



Figure 4.18. Evolution des positions des apex O' (phase huileuse), M' (microemulsion) et W' (phase aqueuse) des triangles pour le comportement triphasique du système $C_{10}E_4$ / trioctanoate de glycérol /eau à différents températures. La ligne en pointillés montre la coupe à $f_w = 0.64$. Les points A' et B' sont obtenus à partir des droites lctl et uctl.

La fraction $f_w = 0,64$ est indiquée par une ligne pointillée. Afin de définir le diagramme de fish à cette f_w on applique la méthode décrite par Pizzino *et al*⁶⁸. Le diagramme de fish peut s'obtenir à partir de l'intersection de la ligne pointillé qui indique $f_w = 0,64$ avec les six triangles aux six températures analysées. Chaque intersection permet d'obtenir 2 points délimitant le diagramme. Deux points supplémentaires (A' et B') peuvent être estimés à partir des lignes d'interconnexion critiques supérieure et inférieure, montrées dans la figure 4.18.

La figure 4.19 montre la comparaison entre le diagramme expérimental du fish à $f_w = 0,5$ et celui obtenu à $f_w = 0,64$ à partir de l'analyse géométrique de la représentation ternaire. Un schéma moins asymétrique est clairement rencontré à $f_w = 0,64$.



Figure 4.19. Diagrammes de fish pour le système $C_{10}E_4$ /Trioctanoate de glycérol/eau à $f_w=0.64$ (\bullet). La ligne continue correspond au diagramme à $f_w = 0.5$. Les points A, A', B et B' correspondent a la concentration de $C_{10}E_4$ à T_u et T_1 .

Les points caractéristiques C_0 (5,2% $C_{10}E_4$) et C*' (30% $C_{10}E_4$) peuvent être déterminés à partir de la figure 4.19 à $f_w = 0,64$ et montrent qu'une plus faible concentration de tensioactif est nécessaire pour obtenir un système à trois phases (C_0 = 5,2% au lieu de 6,8% à $f_w = 0,5$) et un système monophasique (C^* = 30% au lieu de 31,8% à $f_w = 0,5$).

4.6. Conclusion

Pour 13 monoesters, 1 diester et 2 triglycérides, le nombre de carbones de l'alcane équivalent (EACN) a été calculé à partir de la température T* des systèmes $C_{10}E_4$ /ester/eau. Dans tous les cas, les valeurs d'EACN sont plus faibles que le *n*-alcane ayant le même nombre d'atomes de carbones. Ce qui confirme bien la diminution de l'hydrophobie pour la présence du groupe ester.

Plus le nombre de carbones total est élevé, plus l'EACN est grande, cependant corréler l'EACN à la longueur des chaines alcool ou acide de la molécule n'est pas évident. L'étude des isomères de monoesters saturés linéaires permet de montrer que l'EACN dépend principalement du nombre total d'atomes de carbone de la molécule et de la position du groupe ester. Plus le nombre total d'atomes de carbone est important et plus le groupe ester est situé au centre, plus l'EACN est élevé. Ces résultats peuvent être expliqués qualitativement sur la base du concept de paramètre d'empilement effectif et de la capacité de l'huile à interagir dans le film interfacial.

Dans une famille d'isomères de position, l'ester dont le groupe polaire est placé à l'extrémité de la molécule présente une capacité à pénétrer la couche interfaciale plus grande que celui pour lequel le groupe polaire a une position centrale, car sa structure ressemble plus à celle du tensioactif. La pénétration de l'huile change le paramètre d'empilement effectif : une augmentation de ce paramètre favorise la formation de systèmes WII à températures plus faibles et donc une diminution de T*, traduisant un EACN de l'huile plus faible.

La variation de l'EACN avec le nombre total de carbone (N) et la position du groupe ester (x) peut être exprimée pour les monoesters saturés avec 12<N<18 en une fonction unique de type (N-EACN) vs (x/N), qui présente un minimum à $x/N \approx 0.5$.

Les diagrammes de phase des systèmes $C_{10}E_4$ /Ester/Eau sont différents de ceux obtenus avec des *n*-alcanes sur plusieurs points. Les concentrations minimales C_0 et C* de tensioactif nécessaires pour obtenir des comportements WIII et WIV respectivement, sont sensiblement plus élevés pour les esters que pour les *n*-alcanes ayant un nombre égal d'atomes de carbone.

En outre, les diagrammes de fish à $f_w = 0,5$ sont asymétriques, c'est-à-dire que T* est beaucoup plus proche de T_u que de T_1 et la moitié du lobe supérieur est beaucoup plus petite que la moitié du lobe inférieur. Ces comportements sont plus prononcés lorsque le nombre de groupes ester est important. Tous ces phénomènes résultent probablement de la plus grande solubilité du monomère $C_{10}E_4$ dans les esters que dans *n*-alcanes. Afin de réduire l'asymétrie, la quantité d'huile doit être diminuée (augmenter f_w) pour réduire au minimum la quantité de $C_{10}E_4$ perdu dans la phase huileuse et augmenter le pourcentage d'agent tensioactif efficace présent dans le film interfacial. La connaissance de diagrammes de phases des systèmes $C_{10}E_4$ /Ester/Eau, et notamment des diagrammes de fish complètes pour les systèmes avec myristate d'isopropyle, adipate de bis (2 éthylhexyle) et trioctanoate de glycérol permet non seulement de définir les régions des comportements WI, WII, WIII et WIV mais aussi les zones où des émulsions peuvent être formulées.

4.7. Partie Expérimentale

4.7.1 Construction de Digrammes de "Fish" pour systèmes S/H/E

Des échantillons ayant une masse totale de 1g ont été préparés dans des flacons de 2 ml (15cm de longueur et 0,8cm diamètre externe) en pesant successivement de l'eau (E), de l'huile (H) et de tensioactif (T). Dans tous les échantillons, le rapport Eau/huile est égal à 1, c'est-à-dire que la fraction massique d'eau « f_w », définie comme $f_w = E/(E+H)$, est égale à 0.5. Le système T/H/E a été mélangé doucement pour faciliter le contact entre les phases tout en évitant l'émulsification. Les flacons ont ensuite été placés dans un bain thermostaté HUBER Ministat 125 à la température « T » requise (± 0,1°C) jusqu'à ce que la séparation de phase et l'équilibre soient atteints, généralement entre un jour et jusqu'à 5 jours dans le voisinage des zones de transition. L'inspection visuelle des flacons a permis de déterminer le comportement de phase afin de les classer en fonction de la nomenclature établie par Winsor ⁵⁰. A cette fin, on utilise un laser vert (375 nm) qui met en évidence la présence de la phase microémulsion.

4.7.2 Construction de Diagrammes de « Gibbs » pour les systèmes T/H/E

Les diagrammes de phase de type Δ ou diagrammes de Gibbs ont été déterminés à différentes températures pour le système C₁₀E₄ (16,4%m.)/Trioctanoate de glycérol/Eau en utilisant la quantification par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹H) une fois l'équilibre atteint. Les expériences ont été effectuées dupliquées. 1,5 g d'échantillon ont été préparés à f_w = 0,5. Au bout de 7 jours pour les systèmes Winsor III et de 15 jours ou plus pour les systèmes Winsor II ou Winsor I, lorsque les échantillons étaient complètement équilibrés, des quantités précises et connues de phases ont été prélevés soigneusement avec une seringue, pour être ensuite analysées par CPG ou RMN.

i Quantification par chromatographie en phase gazeuse

Les analyses de Chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été effectuées sur un appareil Agilent 6890N, équipé d'une colonne HP-1 réticulée de type silicone de méthyle (60 m \times 0,32 mm \times 0,25 um), avec N₂ comme gaz vecteur et un détecteur à ionisation de flamme (FID).

L'échantillon prélevé est dilué dans le méthanol contenant du *n*-décane comme étalon interne (1,6% poids.) jusqu'à la concentration appropriée pour la quantification CPG. Le programme de température est celui décrit par Pizzino *et al.*⁶⁴, la température de l'injecteur est de 270°C ; la température de four est maintenue à 70°C pendant 3 min, puis élevée jusqu'à 285°C a 10°C/min et maintenue à cette valeur

pendant 15 min. Le temps de rétention du $C_{10}E_4$ est de 22.5 min et celui du trioctanoate de glycérol est 27 min. Quatre injections ont été effectuées sur le même échantillon pour vérifier la reproductibilité de l'analyse. Des courbes d'étalonnage pour le trioctanoate de glycérol et le $C_{10}E_4$ ont été construites sur une gamme de concentration de 0,5-8% en masse pour le premier ($R^2 = 0,999$) et de 0,3 à 3% pour le deuxième ($R^2 = 0,999$). Les deux composés ont été quantifiés dans la phase intermédiaire riche en tensioactif et la quantité d'eau a été obtenue par différence. L'écart-type pour la quantification du $C_{10}E_4$ est en moyenne de 1,1% dans la microémulsion et de 0,7% dans la phase huileuse, pour le triglycéride l'écart type est de 1,2% dans la microémulsion et de 0,9% dans la phase huileuse. La figure 4.20 montre les courbes d'étalonnage utilisées pour l'analyse en CPG.



Figure 4.20. Courbes d'etalonnage pour quantification CPG du Trioctanoate de glycérol (A) et C₁₀E₄ (B)

ii Quantification par Résonance Magnétique Nucléaire ¹H.

Les analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été effectuées sur un appareil Brucker Avance 300 MHz. Les analyses RMN ¹H ont permis de quantifier tous les composés, et en particulier de déterminer la teneur en eau dans la microémulsion et dans les phase huileuses et aqueuses. Les échantillons prélevés ont été dilués dans le méthanol deutéré (CD₃OD) à la concentration appropriée pour la quantification par RMN. 1,6% en masse d'acétonitrile ont été ajoutés comme étalon interne. Les courbes d'étalonnage pour le trioctanoate de glycérol, le C₁₀E₄ et l'eau ont été construits dans les gammes de 0,5 à 13% (R² = 0,996), 0,4 à 10% (R² = 0,999) et de 0,45 à 5% en poids (R² = 0,999), respectivement. L'intégration des signaux caractéristiques par rapport à l'intégration de l'étalon interne permet la construction des courbes d'étalonnage, comme présenté sur la figure 4.21.



Figure 4.21 Courbes d'etalonnage pour quantification RMN ¹H du Trioctanoate de glycérol (A) et du $C_{10}E_4$ (B).

4.7.3 Spécification des produits utilisés

Le Tableau 4.5 énumère la liste les produits utilisés pour les études de comportement des phases.

Symbole	Nom Commercial	Structure	Pureté (Fournisseur)
$C_{10}E_4$	Tétraéthylène glycol monodécyl éther	OH J4	>99% (Synthétise au Laboratoire)
$C_{12}H_{24}O_2$	Decanoate d'éthyle		>99% (Sigma Aldrich)
$C_{14}H_{28}O_2$	Dodecanoate d'éthyle		>98% (Sigma Aldrich)
$C_{16}H_{32}O_2$	Myristate d'éthyle		99% (Sigma Aldrich)
$C_{18}H_{36}O_2$	Palmitate d'éthyle		99% (Sigma Aldrich)
$C_{20}H_{38}O_2$	Oléate d'éthyle		98% (Sigma Aldrich)
$C_{17}H_{34}O_2$	Myristate d'isopropyle		98% (Sigma Aldrich)
$C_{16}H_{32}O_2$	Dodecanoate de Butyle		>99% (Sigma Aldrich)
$C_{14}H_{28}O_2$	Octanoate d'hexyle		>97% (Sigma Aldrich)
$C_{18}H_{36}O_2$	Dodecanoate d'hexyle	Å.	98% (Cognis)
$C_{16}H_{32}O_2$	Octanoate d'octyle		>98% (Sigma Aldrich)
$C_{14}H_{28}O_2$	Butyrate de décyle		97% (Sigma Aldrich)
$C_{17}H_{34}O_2$	Propanoate de myristyle		>99%
$C_{18}H_{36}O_2$	Acetate d'hexadecyle	Å,	>99%

Chapitre 4. Caractérisation d'une classe d'huiles biocompatibles : Les Esters.



Le propanoate de myristyl et l'acétate d'hexadécyle ont été synthétisés par estérification de Fisher de l'acide carboxylique correspondant avec l'alcool désiré. Les composés ont été purifiés par distillation. Leurs puretés ont été évaluées par RMN ¹H et ¹³C et chromatographie en phase gazeuse (> 99%).

Partie Expérimentale

Conclusion Générale

L'influence de quelques matières premières de la parfumerie (MPP), d'alcools linéaires, et de divers tensioactifs sur les systèmes T/H/E a été évaluée en recourant à l'inversion de phase transitionnelle thermoinduite du système $C_{10}E_4/n$ -octane/eau (10⁻²M NaCl) *émulsionné*, choisi comme référence. L'hydrophobie des esters, quant à elle, a été évaluée en recourant aux systèmes $C_{10}E_4/ester/eau$ à l'*équilibre*.

A l'issue des études effectuées lors de cette thèse, on constate que l'ajout des alcools et des MPP sur le système de référence $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻²M NaCl à f_w =0,5 modifie sa température d'inversion de phases (PIT). La PIT varie linéairement avec la fraction molaire de l'additif, dans l'intervalle de concentrations exploré. La pente de cette droite est nommée dPIT/dx. Tous les alcools diminuent la valeur de la PIT, sauf le méthanol et l'éthanol. L'évolution des valeurs de dPIT/dx montre un changement de tendance avec l'heptanol. En effet, la diminution de la PIT avec la longueur de la chaine alkyle de l'alcool devient moins marquée. L'effet « lipophilic linker » déjà décrit dans la littérature pour les alcools plus longs que l'octanol pour des systèmes à l'équilibre, est également observé avec les systèmes émulsionnés.

Les MPP étudiées diminuent la PIT du système de référence, cependant l'interprétation des valeurs de dPIT/dx est difficile car les alcools et les MPP peuvent jouer un double rôle. Une partie des molécules se localise dans la phase huileuse et diminuent la valeur du EACN (comme le BHT) tandis que le reste s'insère a l'intérieur ou a proximité du film interfacial en jouant le rôle de cotensioactif (thymol) ou de lipophilic linker (pélargol). La méthode semble mieux adaptée pour la caractérisation des tensioactifs, qui eux se positionnent essentiellement à l'interface.

Lors de l'ajoute d'un tensioactif additionnel S₂, la PIT varie linéairement avec la concentration (en masse ou en fraction molaire) de S₂. Nous avons donc proposé d'utiliser la valeur de la pente, $dPIT/dx_2$, pour caractériser la balance lipophile/hydrophile du deuxième tensioactif en prenant le C₁₀E₄ comme référence. Les tensioactifs qui provoquent une augmentation de la PIT sont plus hydrophiles que C₁₀E₄. Dans le cas contraire, ils sont considérés plus lipophiles. Le paramètre $dPIT/dx_2$ n'est pas une valeur absolue mais un critère comparatif qui traduit quantitativement l'effet du tensioactif S₂ au système de référence 3%C₁₀E₄/Octane/10⁻²M NaCl à f_w=0,5. Cette méthode, simple et rapide au niveau expérimental, permet de:

- ✓ Etablir, à partir de $dPIT/dx_2$, une classification cohérente des têtes polaires.
- ✓ Comparer l'influence des modifications de la chaine alkyle.

✓ Positionner des nouveaux tensioactifs par rapport aux tensioactifs classiques ayant une structure bien définie.

La figure C.1 montre l'échelle obtenue.



Figure C.1. Classification des tensioactifs selon la méthode $dPIT/dx_2$. En vert les tensioactifs biosourcés.

Pour les tensioactifs non-ioniques étudiés les valeurs de $dPIT/dx_2$ peuvent être reliées à l'équation de HLD. En effet, les valeurs de la PIT en fonction de la concentration permettent de calculer le paramètre β , et une première approximation de la valeur du PACN, l'huile optimale à 25°C. D'ailleurs, la valeur de $dPIT/dx_2$ reste pour ces tensioactifs peu sensible aux changements d'huile (si on remplace l'octane par le décane ou le dodécane) ou de salinité (de 10⁻²M à 7·10⁻²M NaCl) du système de référence.

D'autres tensioactifs, fréquemment utilisés dans des applications alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, ont été étudiés. La plupart d'entre eux sont des mélanges d'homologues avec une large distribution du nombre de groupes oxyde d'éthylène et avec une distribution des chaînes alkyles.

Dans ces cas, la pente de la PIT exprimée en fonction de la concentration massique dPIT/dC est plus adaptée que $dPIT/dx_2$ car la masse molaire est mal définie. La figure C.2 montre le positionnement des tensioactifs commerciaux étudiés par rapport à C₁₀E₄ et à d'autres C_iE_j purs.





Figure C.2. Classification des tensioactifs selon la méthode dPIT/dC.

La deuxième partie du travail a été réalisée avec des systèmes $C_{10}E_4$ /huile (esters)/eau ($10^{-2}M$ NaCl) à *l'équilibre*, pour caractériser des esters à partir des valeurs de C* et T* des diagrammes de fish. L'EACN des monoesters dépend de deux facteurs : le nombre total d'atomes de carbone (N) et la position du groupe ester dans la chaîne carbonée. Cette dernière valeur à été évaluée par le ratio (x/N) entre le nombre de carbones de la chaîne acide (x) et le nombre total de carbones de l'ester (N). Plus le nombre total d'atomes de carbone est élevé et plus le groupe ester est au centre (x/N=0.5), plus l'EACN augmente et plus l'ester est hydrophobe. L'equation suivante permet calculer les valeurs d'EACN en fonction de la position (x/N) du groupe ester et du nombre total de carbones (N)

$$N - EACN = 21.9(x/N)^2 - 22.5 x/N + 13.6$$

Cette equation a été obtenue comme regression quadratique des donnés des EACN pour les monoesters lineaires saturés, montrée dans la figure C.3



Figure C.3. « N-EACN » en fonction de la position de la liaison ester "x/N". Le numéro sur chaque point correspond au monoester saturé cité dans le Tableau 4.1.

Ainsi, pour des isomères de position à température constante, les esters dont le groupe fonctionnel se situe aux extrémités (x/N proche de 0 ou 1) pénètrent mieux la couche interfaciale et augmentent le paramètre d'empilement effectif \overline{P} . Le tensioactif du système T/H/E dont le paramètre d'empilement est plus grand, va a changer d'affinité a une température plus faible que celui dont l'isomère pénètre moins le film interfacial ¹⁸⁶. La position du ester au centre de la molécule augmente son hydrophobie car le groupe polaire est moins disponible.

Les concentrations minimales C_0 et C* de tensioactif nécessaires pour obtenir des comportements WIII et WIV, sont plus élevées pour les esters que pour les n-alcanes ayant un nombre égal d'atomes de carbone. En outre, les diagrammes de fish à f_w = 0,5 des systèmes $C_{10}E_4$ /Ester/Eau sont fortement asymétriques, c'est à dire que T* est beaucoup plus proche de T_u que de T₁. Ce phénomène résulte probablement de la plus grande solubilité du $C_{10}E_4$ mono moléculaire dans les esters que dans *n*alcanes. Toute la partie de $C_{10}E_4$ ainsi dissoute n'est dès lors plus disponible pour constituer le film interfacial permettant la cosolubilization de l'eau et de l'huile.

Références

- 1. Vignaud, C., Pomies, M. P. & Menu, M. La Couleur. Pour Sci. 4, 44 (2000).
- 2. Hargreaves, A. E. & Hargreaves, T. *Chemical formulation: an overview of surfactant-based preparations used in everyday life.* **32**, (Royal Society of Chemistry, 2003).
- 3. ARTE SIN ARTISTAS. Una mirada al paleolítico en el Museo Arqueológico Regional de Madrid (Alcalá de Henares) Arqueología, Historia Antigua y Medieval Terrae Antiqvae. at
- 4. Chimie des substances naturelles archéologiques. Centre de recherche et de restauration des musées de France. at http://www.c2rmf.fr/pages/page_id18351_u112.htm
- 5. Aubry, J.-M. & Schorsch, G. Formulation. Présentation générale. *Ed Tech. Ing.* (1999).
- 6. ACS, Formulation Chemistry. ACS Formul. Chem. at http://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/formulation-chemistry.html
- 7. Ceresana Research. Market study: surfactants. at <<u>http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/surfactants/</u>>
- 8. Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by 'HLB'. *J Soc Cosmet. Chem.* **1**, 311–326 (1949).
- 9. Griffin, W. C. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *J Soc Cosmet Chem* **5**, 249–256 (1954).
- 10. Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 72, 1525 (1976).
- 11. Shinoda, K. & Arai, H. The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. *J. Phys. Chem.* **68**, 3485–3490 (1964).
- 12. Salager, J.-L., Marquez, N., Graciaa, A. & Lachaise, J. Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion–Oil–Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. *Langmuir* **16**, 5534–5539 (2000).
- 13. Salager, J.-L., Antón, R. E., Anderez, J. M. & Aubry, J.-M. Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD. *Tech. L'Ingénieur* 1–20 (2001).
- 14. Penn State Engineers in the Spotlight Bill Griffin: Credit is Long Overdue for 1936 Grad. at http://www.engr.psu.edu/alumnifriends/Spotlights/2009/Griffin_Bill.aspx>
- 15. Toedt, J., Koza, D. & Van Cleef-Toedt, K. *Chemical composition of everyday products*. (Greenwood Publishing Group, 2005).
- 16. Myers, D. Surfactant science and technology. (John Wiley & Sons, 2005).
- 17. Whitehurst, R. J. Emulsifiers in food technology. (Blackwell Pub., 2004).
- 18. Smulders, E. *et al. Laundry detergents*. (Wiley Online Library, 2007). at http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a08_315.pub2/full
- 19. Shah, D. O. The world of surface science. Chem. Eng. Educ. 14-48 (1977).
- 20. Dorland, W. A. N. Dorland's Illustrated Medical Dictionary32: Dorland's Illustrated Medical Dictionary. (Elsevier Health Sciences, 2011).
- 21. Directive 95/2/CE du Parlement européen et du Conseil concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants. (1995).
- 22. Stauffer, C. E. Functional additives for bakery foods. (Springer, 1990).
- Kralova, I. & Sjöblom, J. Surfactants Used in Food Industry: A Review. J. Dispers. Sci. Technol. 30, 1363–1383 (2009).
- 24. Barel, A. O., Paye, M. & Maibach, H. I. *Handbook of cosmetic science and technology*. (Informa Healthcare, 2009).

- 25. Hasenhuettl, G. in *Food Emuls. Their Appl.* (eds. Hasenhuettl, G. & Hartel, R.) 11–37 (Springer New York, 2008). at http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-75284-6_1
- 26. Nielloud, F. *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions: Revised and Expanded*. (CRC Press, 2000).
- 27. Smolinske, S. C. CRC Handbook of Food, Drug, and Cosmetic Excipients. (CRC press, 1992).
- 28. Rieger, M. & Rhein, L. D. Surfactants in cosmetics. 68, (CRC Press, 1997).
- 29. Szuhaj, B. F. Lecithins: Sources, Manufacture & Uses. (The American Oil Chemists Society, 1989).
- 30. Nguyen, T. T. L., Edelen, A., Neighbors, B. & Sabatini, D. A. Biocompatible lecithin-based microemulsions with rhamnolipid and sophorolipid biosurfactants: Formulation and potential applications. *J. Colloid Interface Sci.* **348**, 498–504 (2010).
- 31. Voet, D. & Voet, J. G. Biochimie (De Boeck Supérieur). (2005).
- 32. Wade, L. G. Organic Chemistry. (Pearson Education, 2004).
- 33. Karleskind, A. Handbook of fats. Volume 1 and 2. (Technique et Documentation Lavoisier, 1992).
- 34. Bailey, A. E. Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas. (Reverté, 1982).
- 35. Chapter 6: Selected uses of fats and oils in food. *Food Agric. Organ.* at http://www.fao.org/docrep/v4700e/v4700e0b.htm
- 36. Hernandez, E. Lipids, Pharmaceutical and Cosmetic Use. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2012).
- 37. Rieger, M. M. in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 54 (John Wiley & Sons, Inc., 2000). at http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0315191318090507.a01.pub2
- 38. Rabasco Alvarez, A. M. & González Rodríguez, M. L. Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations. *Grasas Aceites* **51**, 74–96 (2000).
- 39. Bauer, K., Garbe, D. & Surburg, H. Common fragrance and flavor materials: preparation, properties, and uses. (WILEY-VCH, 2001).
- 40. Belsito, M. D. *et al. Amended Safety Assessment of Alkyl Esters as Used in Cosmetics*. (Cosmetic Ingredient Review, 2013). at http://www.cir-safety.org/sites/default/files/alkyle032013rep.pdf>
- 41. Crombie, R. L. Cold pearl surfactant-based blends. Int. J. Cosmet. Sci. 19, 205–214 (1997).
- 42. Skelton, P. R. & Turpin, K. In Pesticides Formulations and Applications Systems. *J Nalewaja Goss RS Tann Eds ASTM Phila*. 185 (1998).
- 43. Chapter 2: Composition of dietary fat. *Food Agric. Organ.* at http://www.fao.org/docrep/v4700e/v4700e0b.htm
- 44. Squalene-based adjuvants in vaccines. *World Health Organ.* at http://www.who.int/vaccine_safety/committee/topics/adjuvants/squalene/questions_and_answers/en/
- 45. Niazi, S. K. Handbook of pharmaceutical manufacturing formulations. Volume six, Volume six, . (Informa Healthcare, 2009).
- 46. Clausen, T. *et al.* in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* (ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) 204–247 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006). at http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a12_571.pub2
- 47. Smith, J. M., Van Ness, H. C. & Abbott, M. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. (Boston: McGraw-Hill; 7th ed., 2005).
- 48. Bourrel, M. & Schechter, R. S. *Microemulsions and related systems: formulation, solvency, and physical properties.* (M. Dekker, 1988).
- 49. Winsor, P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Trans. Faraday Soc.* **44**, 376–398 (1948).
- 50. Winsor, P. A. Solvent properties of amphiphilic compounds. (Butterworths Scientific Publications, 1954).
- 51. Winsor, P. A. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. *Chem. Rev.* **68**, 1–40 (1968).
- 52. Hoar, T. P. & Schulman, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle. *Nature* **152**, 102–103 (1943).

- 53. Stoeckenius, W., Schulman, J. H. & Prince, L. M. The structure of myelin figures and microemulsions as observed with the electron microscope. *Colloid Polym. Sci.* **169**, 170–180 (1960).
- 54. Shinoda, K. & Friberg, S. Microemulsions: colloidal aspects. *Adv. Colloid Interface Sci.* **4**, 281–300 (1975).
- 55. Scriven, L. E. Equilibrium bicontinuous structure. Nature 263, 123–125 (1976).
- 56. Danielsson, I. & Lindman, B. The definition of microemulsion. *Colloids Surf.* **3**, 391–392 (1981).
- 57. Lindman, B., Kamenka, N., Kathopoulis, T. M., Brun, B. & Nilsson, P. G. Translational diffusion and solution structure of microemulsions. *J. Phys. Chem.* **84**, 2485–2490 (1980).
- 58. Reed, R. L. & Healy, R. N. Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: a review. *Improv. Oil Recovery Surfactant Polym. Flooding* 383–437 (1977).
- 59. Salager, J. L., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Wade, W. H. & Vasquez, E. Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *Soc Pet Eng J* **19**, 107–115 (1979).
- 60. Bourrel, M., Salager, J. L., Schechter, R. S. & Wade, W. H. A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 451–461 (1980).
- 61. Salager, J. L. Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures: phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension. (1977).
- 62. Salager, J.-L., Antón, R. E., Anderez, J. M. & Aubry, J.-M. Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD. *Tech. L'Ingénieur Vol Génie Procédés* 157 (2001).
- 63. Salager, J.-L., Forgiarini, A. M. & Bullón, J. How to Attain Ultralow Interfacial Tension and Three-Phase Behavior with Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 1. Optimum Formulation for Simple Surfactant–Oil–Water Ternary Systems. *J. Surfactants Deterg.* **16**, 449–472 (2013).
- 64. Pizzino, A. Inversion de Phase des Emulsions : Relation avec le Comportement à l'Equilibre et Détection par Rétrodiffusion de Lumière. (2008).
- 65. Kahlweit, M., Strey, R. & Firman, P. Search for tricritical points in ternary systems: water-oilnonionic amphiphile. *J. Phys. Chem.* **90**, 671–677 (1986).
- 66. Queste, S., Salager, J. L., Strey, R. & Aubry, J. M. The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams. *J. Colloid Interface Sci.* **312**, 98–107 (2007).
- 67. Burauer, S., Sachert, T., Sottmann, T. & Strey, R. On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4299–4306 (1999).
- 68. Pizzino, A., Molinier, V., Catté, M., Salager, J.-L. & Aubry, J.-M. Bidimensional Analysis of the Phase Behavior of a Well-Defined Surfactant (C ₁₀ E ₄)/Oil (*n* -Octane)/Water–Temperature System. *J. Phys. Chem. B* **113**, 16142–16150 (2009).
- 69. Salager, J.-L. Guidelines for the formulation, composition and stirring to attain desired emulsion properties (type, droplet size, viscosity and stability). *Surfactant Sci. Ser.* 261–296 (1996).
- 70. Rosen, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. (Wiley-Interscience, 2004). at <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=11 9145>
- 71. Ostwald, W. Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen. Z. Für Chem. Ind. Kolloide 6, 103–109 (1910).
- 72. Bancroft, W. D. The theory of emulsification, V. J. Phys. Chem. 17, 501–519 (1913).
- 73. Salager, J. L., Loaiza-Maldonado, I., Minana-Perez, M. & Silva, F. Surfactant-Oil-Water systems near the affinity inversion Part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability. *J. Dispers. Sci. Technol.* **3**, 279–292 (1982).
- 74. Salager, J. L., Minana-Perez, M., Perez-Sanchez, M., Ramfrez-Gouveia, M. & Rojas, C. I. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part III: The two kinds of emulsion inversion. *J. Dispers. Sci. Technol.* **4**, 313–329 (1983).
- 75. Kunieda, H., Yago, K. & Shinoda, K. Two types of biosurfactant phases (microemulsions) in a bile salt system. *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 363–369 (1989).
- 76. Salager, J. L. *et al.* Surfactant-Oil-Water Systems Near the Affinity Inversion: Part VII: Phase Behavior and Emulsions with Polar Oils. *J. Dispers. Sci. Technol.* **12**, 59–67 (1991).

- 77. Shinoda, K. & Kaneko, T. Characteristic Properties of Lecithin as a Surfactant. J. Dispers. Sci. Technol. 9, 555–559 (1988).
- 78. Kunieda, H., Ushio, N., Nakano, A. & Miura, M. Three-phase behavior in a mixed sucrose alkanoate and polyethyleneglycol alkyl ether system. *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 37–44 (1993).
- 79. Kahlweit, M., Busse, G. & Faulhaber, B. Preparing microemulsions with lecithins. *Langmuir* **11**, 1576–1583 (1995).
- 80. Kunieda, H., Ogawa, E., Kihara, K. & Tagawa, T. in *Trends Colloid Interface Sci. XI* 239–243 (Springer, 1997). at http://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0110994>
- 81. Shinoda, K., Araki, M., Sadaghiani, A., Khan, A. & Lindman, B. Lecithin-based microemulsions: phase behavior and microstructure. *J. Phys. Chem.* **95**, 989–993 (1991).
- 82. Kahlweit, M., Busse, G., Faulhaber, B. & Eibl, H. Preparing nontoxic microemulsions. *Langmuir* **11**, 4185–4187 (1995).
- 83. Kahlweit, M., Busse, G. & Faulhaber, B. Preparing nontoxic microemulsions. 2. *Langmuir* 13, 5249–5251 (1997).
- 84. Von Corswant, C., Engström, S. & Söderman, O. Microemulsions based on soybean phosphatidylcholine and triglycerides. Phase behavior and microstructure. *Langmuir* **13**, 5061–5070 (1997).
- 85. Bolzinger-Thevenin, M. A., Grossiord, J. L. & Poelman, M. C. Characterization of a Sucrose Ester Microemulsion by Freeze Fracture Electron Micrograph and Small Angle Neutron Scattering Experiments. *Langmuir* **15**, 2307–2315 (1999).
- 86. Flanagan, J., Kortegaard, K., Neil Pinder, D., Rades, T. & Singh, H. Solubilisation of soybean oil in microemulsions using various surfactants. *Food Hydrocoll.* **20**, 253–260 (2006).
- 87. Zhang, H. *et al.* Formulation of food-grade microemulsions with glycerol monolaurate: effects of short-chain alcohols, polyols, salts and nonionic surfactants. *Eur. Food Res. Technol.* **226**, 613–619 (2008).
- 88. Patel, N., Schmid, U. & Lawrence, M. J. Phospholipid-Based Microemulsions Suitable for Use in Foods. J. Agric. Food Chem. 54, 7817–7824 (2006).
- 89. Stubenrauch, C. & Strey, R. in *Microemulsions Backgr. New Concepts Appl. Perspect.* (Wiley, 2009).
- 90. Graciaa, A., Lachaise, J., Cucuphat, C., Bourrel, M. & Salager, J. L. Improving solubilization in microemulsions with additives. 1. The lipophilic linker role. *Langmuir* **9**, 669–672 (1993).
- 91. Acosta, E., Uchiyama, H., Sabatini, D. A. & Harwell, J. H. The role of hydrophilic linkers. *J. Surfactants Deterg.* **5**, 151–157 (2002).
- 92. Miñana-Perez, M., Graciaa, A., Lachaise, J. & Salager, J.-L. Solubilization of polar oils with extended surfactants. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **100**, 217–224 (1995).
- 93. Pérez, M. M., Salager, J.-L., Miñana-Pérez, M., Graciaa, A. & Lachaise, J. in *Trends Colloid Interface Sci. IX* 177–179 (Springer, 1995).
- Do, L. D., Withayyapayanon, A., Harwell, J. H. & Sabatini, D. A. Environmentally Friendly Vegetable Oil Microemulsions Using Extended Surfactants and Linkers. *J. Surfactants Deterg.* 12, 91–99 (2008).
- 95. Witthayapanyanon, A., Acosta, E. J., Harwell, J. H. & Sabatini, D. A. Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants. *J. Surfactants Deterg.* **9**, 331–339 (2006).
- 96. Yuan, J. S., Ansari, M., Samaan, M. & Acosta, E. J. Linker-based lecithin microemulsions for transdermal delivery of lidocaine. *Int. J. Pharm.* **349**, 130–143 (2008).
- 97. Acosta, E. J., Nguyen, T., Witthayapanyanon, A., Harwell, J. H. & Sabatini, D. A. Linker-Based Bio-compatible Microemulsions. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1275–1282 (2005).
- 98. Anton, R. E., Andérez, J. M., Bracho, C., Vejar, F. & Salager, J. L. in *Interfacial Process. Mol. Aggreg. Surfactants* (ed. Narayanan, R.) **218**, (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
- 99. Bouton, F. Influence of terpenes and terpenoids on the phase behavior of micro- and macroemulsions. (2010).
- 100. Knickerbocker, B. M., Pesheck, C. V., Scriven, L. E. & Davis, H. T. Phase behavior of alcoholhydrocarbon-brine mixtures. J. Phys. Chem. 83, 1984–1990 (1979).
- 101. Baviere, M., Schechter, R. & Wade, W. The influence of alcohols on microemulsion composition. J. Colloid Interface Sci. 81, 266–279 (1981).
- 102. Bourrel, M. & Chambu, C. The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules. *Soc Pet Eng J* 23, 327–338 (1983).
- 103. Salager, J.-L. *et al.* Enhancing solubilization in microemulsions—state of the art and current trends. *J. Surfactants Deterg.* **8**, 3–21 (2005).
- 104. Strey, R. & Jonströmer, M. Role of medium-chain alcohols in interfacial films of nonionic microemulsions. J. Phys. Chem. 96, 4537–4542 (1992).
- Graciaa, A., Lachaise, J., Cucuphat, C., Bourrel, M. & Salager, J. L. Improving solubilization in microemulsions with additives. 2. Long chain alcohols as lipophilic linkers. *Langmuir* 9, 3371– 3374 (1993).
- 106. Sell, C. *The chemistry of fragrances: from perfumer to consumer.* **38**, (Royal Society of Chemistry, 2006).
- 107. Fahlbusch, K. et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).
- 108. Donbrow, M. & Azaz, E. Solubilization of phenolic compounds in nonionic surface-active agents. II. Cloud point and phase changes in solubilization of phenol, cresols, xylenols, and benzoic acid. *J. Colloid Interface Sci.* **57**, 20–27 (1976).
- 109. Tokuoka, Y., Uchiyama, H., Abe, M. & Ogino, K. Solubilization of synthetic perfumes by nonionic surfactants. J. Colloid Interface Sci. 152, 402–409 (1992).
- 110. Tokuoka, Y., Uchiyama, H. & Abe, M. Phase diagrams of surfactant/water/synthetic perfume ternary systems. *Colloid Polym. Sci.* 272, 317–323 (1994).
- 111. Abe, M. *et al.* Solubilization of perfume compounds by pure and mixtures of surfactants. J. *Colloid Interface Sci.* **160**, 16–23 (1993).
- 112. Blakeway, J. M., Bourdon, P. & Seu, M. Studies of perfume solubilisation. *Int. J. Cosmet. Sci.* 1, 1–15 (1979).
- 113. Fischer, E. *et al.* Partitioning and Localization of Fragrances in Surfactant Mixed Micelles. *J. Surfactants Deterg.* **12**, 73–84 (2009).
- 114. Lukowicz, T., Company Maldonado, R., Molinier, V., Aubry, J.-M. & Nardello-Rataj, V. Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* (2013). doi:10.1016/j.colsurfa.2013.11.024
- 115. Stubenrauch, C., Paeplow, B. & Findenegg, G. H. Microemulsions supported by octyl monoglucoside and geraniol. 1. The role of the alcohol in the interfacial layer. *Langmuir* **13**, 3652–3658 (1997).
- 116. Kanei, N., Tamura, Y. & Kunieda, H. Effect of types of perfume compounds on the hydrophile– lipophile balance temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 13–22 (1999).
- 117. Olsson, U. & Schurtenberger, P. Structure, interactions, and diffusion in a ternary nonionic microemulsion near emulsification failure. *Langmuir* **9**, 3389–3394 (1993).
- 118. Tchakalova, V. *et al.* Solubilization and interfacial curvature in microemulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **331**, 31–39 (2008).
- 119. Tchakalova, V. et al. Solubilization and interfacial curvature in microemulsions. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. **331**, 40–47 (2008).
- 120. Pizzino, A. *et al.* Relationship between Phase Behavior and Emulsion Inversion for a Well-Defined Surfactant (C ₁₀ E ₄)/ *n* -Octane/Water Ternary System at Different Temperatures and Water/Oil Ratios. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 4527–4538 (2013).
- 121. Salager, J. Emulsion phase inversion phenomena. Surfactant Sci. Ser. 132, 185 (2006).
- 122. Allouche, J., Tyrode, E., Sadtler, V., Choplin, L. & Salager, J.-L. Simultaneous Conductivity and Viscosity Measurements as a Technique To Track Emulsion Inversion by the Phase-Inversion-Temperature Method. *Langmuir* **20**, 2134–2140 (2004).
- 123. Pizzino, A. *et al.* Light backscattering as an indirect method for detecting emulsion inversion. *Langmuir* **23**, 5286–5288 (2007).
- Pizzino, A., Catté, M., Van Hecke, E., Salager, J.-L. & Aubry, J.-M. On-line light backscattering tracking of the transitional phase inversion of emulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 338, 148–154 (2009).
- 125. Clowes, G. H. A. Protoplasmic equilibrium. J. Phys. Chem. 20, 407-451 (1916).

- 126. Friberg, S. E., Corkery, R. W. & Blute, I. A. Phase Inversion Temperature (PIT) Emulsification Process. J. Chem. Eng. Data 56, 4282–4290 (2011).
- 127. Davies, J. T. A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. in *Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act.* 426 (1957). at http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/57_Chap_Davies.pdf
- 128. Dickinson, E. Interpretation of emulsion phase inversion as a cusp catastrophe. J. Colloid Interface Sci. 84, 284–287 (1981).
- 129. Salager, J. L. in Encycl. Emuls. Technol. Basic Theory Meas. Appl. 3, 79 (1988).
- 130. Salager, J.-L. *et al.* Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2665–2676 (2000).
- 131. Shinoda, K. & Saito, H. The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: the emulsification by PIT-method. *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 258–263 (1969).
- 132. Salager, J.-L. *et al.* Using emulsion inversion in industrial processes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **108-109**, 259–272 (2004).
- 133. Kunieda, H. & Shinoda, K. Phase behavior in systems of nonionic surfactant/water/oil around the hydrophile-lipophile-balance-temperature (HLB-temperature). J. Dispers. Sci. Technol. 3, 233–244 (1982).
- 134. Antón, R. E., Castillo, P. & Salager, J. L. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part IV: Emulsion inversion temperature. *J. Dispers. Sci. Technol.* **7**, 319–329 (1986).
- Ben Ghoulam, M., Moatadid, N., Graciaa, A. & Lachaise, J. Quantitative Effect of Nonionic Surfactant Partitioning on the Hydrophile–Lipophile Balance Temperature. *Langmuir* 20, 2584– 2589 (2004).
- 136. Alander, J. & Warnheim, T. Model microemulsions containing vegetable oils part 1: nonionic surfactant systems. J. Am. Oil Chem. Soc. 66, 1656–1660 (1989).
- Brochette, P. Ethoxylates characterization: Cloud Point vs. phase inversion temperature. in 1-1-116, (1997).
- 138. Tchakalova, V. & Fieber, W. Classification of Fragrances and Fragrance Mixtures Based on Interfacial Solubilization. J. Surfactants Deterg. 15, 167–177 (2012).
- 139. Izquierdo, P. *et al.* Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method. *Langmuir* **18**, 26–30 (2002).
- 140. Schambil, F., Jost, F. & Schwuger, M. J. Interfacial and colloidal properties of cosmetic emulsions containing fatty alcohol and fatty alcohol polyglycol ethers. *New Trends Colloid Sci.* 37–47 (1987).
- 141. Heurtault, B., Saulnier, P., Pech, B., Proust, J.-E. & Benoit, J.-P. A novel phase inversion-based process for the preparation of lipid nanocarriers. *Pharm. Res.* **19**, 875–880 (2002).
- 142. Kunieda, H., Nakano, A. & Akimaru, M. The effect of mixing of surfactants on solubilization in a microemulsion system. *J. Colloid Interface Sci.* **170**, 78–84 (1995).
- 143. Gibson, T. Phase-transfer synthesis of monoalkyl ethers of oligoethylene glycols. J. Org. Chem. 45, 1095–1098 (1980).
- 144. Lang, J. C. & Morgan, R. D. Nonionic surfactant mixtures. I. Phase equilibria in CE–HO and closed-loop coexistence. J. Chem. Phys. 73, 5849 (1980).
- 145. Schlarmann, J., Stubenrauch, C. & Strey, R. Correlation between film properties and the purity of surfactants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 184–191 (2003).
- 146. Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Micelles, vesicles and microemulsions. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 77, 601 (1981).
- 147. Kunieda, H. & Shinoda, K. Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of nonionic surfactants. I. Multisurfactant systems. J. Colloid Interface Sci. 107, 107–121 (1985).
- 148. Kunieda, H. & Ishikawa, N. Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of nonionic surfactants. II. Commercial-surfactant systems. J. Colloid Interface Sci. 107, 122–128 (1985).
- 149. Kunieda, H., Hanno, K., Yamaguchi, S. & Shinoda, K. The three-phase behavior of a brine/ionic surfactant/nonionic surfactant/oil system: Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of ionic surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 129–137 (1985).
- 150. Queste, S. Classement absolu des huiles et des amphiphiles par la methode de la formulation optimale. (2006).

- 151. Kunieda, H., Fukui, Y., Uchiyama, H. & Solans, C. Spontaneous formation of highly concentrated water-in-oil emulsions (gel-emulsions). *Langmuir* **12**, 2136–2140 (1996).
- 152. Anton, N., Benoit, J.-P. & Saulnier, P. Particular conductive behaviors of emulsion phase inverting. J. Drug Deliv. Sci. Technol. 18, 95–99 (2008).
- 153. Corti, M., Minero, C. & Degiorgio, V. Cloud point transition in nonionic micellar solutions. J. *Phys. Chem.* **88**, 309–317 (1984).
- 154. Kahlweit, M., Strey, R. & Busse, G. Weakly to strongly structured mixtures. *Phys. Rev. E* 47, 4197 (1993).
- 155. Sottmann, T. & Strey, R. Ultralow interfacial tensions in water-n-alkane-surfactant systems. J. Chem. Phys. 106, 8606 (1997).
- 156. Graciaa, A. *et al.* The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations. *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 474–486 (1983).
- 157. Graciaa, A. *et al.* The selective partitioning of the oligomers of polyethoxylated surfactant mixtures between interface and oil and water bulk phases. *Adv. Colloid Interface Sci.* **123-126**, 63–73 (2006).
- 158. Salager, J. L., Bourrel, M., Schechter, R. S. & Wade, W. H. Mixing rules for optimum phasebehavior formulations of surfactant/oil/water systems. *Soc. Pet. Eng. J.* **19**, 271–278 (1979).
- 159. Antón, R. E., Graciaa, A., Lachaise, J. & Salager, J. L. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part VIII: Optimun formulation and phase behaviour of mixed anionic-nonionic systems versus temperature. J. Dispers. Sci. Technol. 13, 565–579 (1992).
- Aramaki, K., Ozawa, K. & Kunieda, H. Effect of temperature on the phase behavior of ionic– nonionic microemulsions. J. Colloid Interface Sci. 196, 74–78 (1997).
- 161. Kahlweit, M., Faulhaber, B. & Busse, G. Microemulsions with mixtures of nonionic and ionic amphiphiles. *Langmuir* **10**, 2528–2532 (1994).
- Binks, B. P., Fletcher, P. D. & Taylor, D. J. Temperature insensitive microemulsions. *Langmuir* 13, 7030–7038 (1997).
- 163. Arandia, M. A., Forgiarini, A. M. & Salager, J.-L. Resolving an Enhanced Oil Recovery Challenge: Optimum Formulation of a Surfactant-Oil–Water System Made Insensitive to Dilution. *J. Surfactants Deterg.* **13**, 119–126 (2010).
- 164. Rauwel, G., Leclercq, L., Criquelion, J., Aubry, J.-M. & Nardello-Rataj, V. Aqueous mixtures of di-n-decyldimethylammonium chloride/polyoxyethylene alkyl ether: Dramatic influence of tail/tail and head/head interactions on co-micellization and biocidal activity. *J. Colloid Interface Sci.* 374, 176–186 (2012).
- 165. Atwood, J. L. & Steed, J. W. Encyclopedia of supramolecular chemistry. 2, (CRC Press, 2004).
- 166. Foley, P., Kermanshahi pour, A., Beach, E. S. & Zimmerman, J. B. Derivation and synthesis of renewable surfactants. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1499 (2012).
- 167. Queste, S., Bauduin, P., Touraud, D., Kunz, W. & Aubry, J.-M. Short chain glycerol 1monoethers a new class of green solvo-surfactants. *Green Chem.* **8**, 822 (2006).
- 168. Zhu, Y., Durand, M., Molinier, V. & Aubry, J.-M. Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties. *Green Chem.* **10**, 532 (2008).
- Zhu, Y., Molinier, V., Morgan, R. D., Lavergne, A. & Aubry, J.-M. Amphiphilic Properties of Hydrotropes Derived from Isosorbide: Endo/Exo Isomeric Effects and Temperature Dependence. *Langmuir* 25, 13419–13425 (2009).
- 170. Lavergne, A., Moity, L., Molinier, V. & Aubry, J.-M. Volatile short-chain amphiphiles derived from isosorbide: Hydrotropic properties of esters vs. ethers. *RSC Adv.* **3**, 5997 (2013).
- 171. Lavergne, A., Zhu, Y., Pizzino, A., Molinier, V. & Aubry, J.-M. Synthesis and foaming properties of new anionic surfactants based on a renewable building block: Sodium dodecyl isosorbide sulfates. *J. Colloid Interface Sci.* **360**, 645–653 (2011).
- 172. Lavergne, A., Zhu, Y., Molinier, V. & Aubry, J.-M. Aqueous phase behavior of isosorbide-based non-ionic surfactants. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **404**, 56–62 (2012).
- 173. Muller, A.-S. *et al.* Winsor behaviour of sucrose fatty acid esters: choice of the cosurfactant and effect of the surfactant composition. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **203**, 55–66 (2002).

- 174. Salager, J.-L., Manchego, L., Márquez, L., Bullón, J. & Forgiarini, A. Trends to Attain a Lower Interfacial Tension in a Revisited Pure Alkyl Polyethyleneglycol Surfactant–Alkane–Water Ternary System. Basic Concepts and Straightforward Guidelines for Improving Performance in Enhanced Oil Recovery Formulations. J. Surfactants Deterg. (2013). doi:10.1007/s11743-013-1534-5
- 175. Salager, J. L., Marquez, N., Anton, R. E., Graciaa, A. & Lachaise, J. Retrograde transition in the phase behavior of surfactant-oil-water systems produced by an alcohol scan. *Langmuir* **11**, 37–41 (1995).
- 176. Ysambertt, F., Anton, R. & Salager, J.-L. Retrograde transition in the phase behaviour of surfactant-oil-water systems produced by an oil equivalent alkane carbon number scan. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **125**, 131–136 (1997).
- 177. Shi, Y., Dayoub, W., Favre-Réguillon, A., Chen, G.-R. & Lemaire, M. Straightforward selective synthesis of linear 1-O-alkyl glycerol and di-glycerol monoethers. *Tetrahedron Lett.* **50**, 6891–6893 (2009).
- 178. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. & de Azevedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. (Pearson Education, 1998).
- 179. Silverstein, T. P. The real reason why oil and water don't mix. J. Chem. Educ. 75, 116 (1998).
- Cayias, J. L., Schechter, R. S. & Wade, W. H. The utilization of petroleum sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water. J. Colloid Interface Sci. 59, 31–38 (1977).
- 181. Cash, L. *et al.* The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures. *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 39–44 (1977).
- 182. Cayias, J. L., Schechter, R. S., Wade, W. H. & others. Modeling crude oils for low interfacial tension. *Soc. Pet. Eng. J.* **16**, 351–357 (1976).
- 183. Hayes, M. E., Bourrel, M., Ei-Emary, M., Schechter, R. S. & Wade, W. H. Interfacial Tension and Behavior of Nonionic Surfactants. *Soc. Pet. Eng. J.* **19**, 349–356 (1979).
- 184. Baran, J. R., Pope, G. A., Wade, W. H., Weerasooriya, V. & Yapa, A. Microemulsion formation with chlorinated hydrocarbons of differing polarity. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1361–1366 (1994).
- 185. Wade, W. H., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Jacobson, J. K. & Salager, J. L. Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems. *Soc. Pet. Eng. J.* **18**, 242–252 (1978).
- 186. Bouton, F. *et al.* A QSPR Model for the Prediction of the 'Fish-Tail' Temperature of C_i E₄ /Water/Polar Hydrocarbon Oil Systems. *Langmuir* **26**, 7962–7970 (2010).
- 187. Engelskirchen, S., Elsner, N., Sottmann, T. & Strey, R. Triacylglycerol microemulsions stabilized by alkyl ethoxylate surfactants—A basic study. *J. Colloid Interface Sci.* **312**, 114–121 (2007).
- 188. Bouton, F., Durand, M., Nardello-Rataj, V., Serry, M. & Aubry, J.-M. Classification of terpene oils using the fish diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) scale. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **338**, 142–147 (2009).
- 189. Castellino, V., Cheng, Y.-L. & Acosta, E. The hydrophobicity of silicone-based oils and surfactants and their use in reactive microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **353**, 196–205 (2011).
- 190. Graciaa, A., Lachaise, J., Cucuphat, C., Bourrel, M. & Salager, J. L. Interfacial segregation of an ethyl oleate/hexadecane oil mixture in microemulsion systems. *Langmuir* **9**, 1473–1478 (1993).
- 191. Wormuth, K. R. & Kaler, E. W. Microemulsifying Polar Oils. J. Phys. Chem. 93, 4855–4861 (1989).
- 192. Mori, F., Lim, J. C., Raney, O. G., Elsik, C. M. & Miller, C. A. Phase behavior, dynamic contacting and detergency in systems containing triolein and nonionic surfactants. *Colloids Surf.* 40, 323–345 (1989).
- 193. Lade, O., Beizai, K., Sottmann, T. & Strey, R. Polymerizable Nonionic Microemulsions: Phase Behavior of H₂ O- *n* -Alkyl Methacrylate- *n* -Alkyl Poly(ethylene glycol) Ether (C_i E_j). *Langmuir* **16**, 4122–4130 (2000).
- 194. Silas, J. A., Kaler, E. W. & Hill, R. M. Effect of Didodecyldimethylammonium Bromide on the Phase Behavior of Nonionic Surfactant–Silicone Oil Microemulsions. *Langmuir* 17, 4534–4539 (2001).

- 195. Doe, P. H., Wade, W. H. & Schechter, R. S. Alkyl benzene sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water. *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 525–531 (1977).
- 196. Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces: With Applications to Colloidal and Biological Systems (Colloid Science). (Academic press London, 1992).
- 197. Klamt, A. & Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 799–805 (1993).
- 198. Kahlweit, M., Strey, R., Haase, D. & Firman, P. Properties of the three-phase bodies in wateroil-nonionic amphiphile mixtures. *Langmuir* **4**, 785–790 (1988).
- 199. Kahlweit, M. et al. Tricritical points in H2O-oil-amphiphile mixtures. J. Chem. Phys. 95, 2842 (1991).
- 200. Chen, L.-J., Chiu, C.-D., Shau, F.-S., Cheng, W.-J. & Wu, J.-G. Oil Chain-Length Effect on Wetting Transitions in Ternary Water + Oil + Surfactant Mixtures. J. Phys. Chem. B 106, 12782–12786 (2002).
- 201. Aveyard, R., Binks, B. P. & Fletcher, P. D. I. Interfacial tensions and aggregate structure in pentaethylene glycol monododecyl ether/oil/water microemulsion systems. *Langmuir* 5, 1210–1217 (1989).
- 202. Sottmann, T. & Strey, R. Evidence of corresponding states in ternary microemulsions of wateralkane. J. Phys. Condens. Matter 8, A39 (1996).

Références

Annexe 1

Relationship between Phase Behavior and Emulsion Inversion for a Well-Defined Surfactant $(C_{10}E_4)/n$ -Octane/Water Ternary System at Different Temperatures and Water/Oil Ratios. Annexe 1





Relationship between Phase Behavior and Emulsion Inversion for a Well-Defined Surfactant (C₁₀E₄)/*n*-Octane/Water Ternary System at Different Temperatures and Water/Oil Ratios

Aldo Pizzino,*^{,†,‡,§} Valérie Molinier,[§] Marianne Catté,[§] Jesús F. Ontiveros,^{‡,§} Jean-Louis Salager,[‡] and Jean-Marie Aubry^{*,§}

[‡]Laboratorio FIRP, Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela
[§]Equipe "Oxydation et Physicochimie de la Formulation", Université Lille Nord de France, USTL & ENSCL, Cité Scientifique, EA-CMF 4478, F-59652 Villeneuve d'Ascq cedex, France

ABSTRACT: The relationship between the phase behavior and the type of emulsion formed under stirring has been studied for a well-defined surfactant/oil/water (SOW) system (ultrapure $C_{10}E_4/n$ -octane/water) at three surfactant concentrations (1%, 3%, and 7%). The phase behavior was determined from systems equilibrated at constant temperature. The type of emulsions formed when these pre-equilibrated systems were stirred was established from conductivity measurements, and the so-called "standard inversion frontier" between the two emulsion morphologies (O/W and W/O) was plotted on temperature–water/oil proportion and temperature–surfactant concentration maps (χ and γ cuts, respectively, of the SOW–*T* prism). Dynamic phase inversions, produced by imposing a temperature variation under continuous stirring, were also observed. In the χ and γ maps, an exact correspondence between phase behavior and emulsion type was not observed, under either standard or dynamic conditions, and some regions of the formulation–composition map clearly shel light on a violation of Bancroft's rule. The strong impact of kinetics (mass transfer of the components), especially at low surfactant concentration, was demonstrated in experiments performed under dynamic inversion conditions. The transitional branch position was found to be significantly affected by the dynamic process, and its extension between the two catastrophic branches was directly associated with the range of three-phase behavior, which, in turn, was quite dependent on surfactant concentration.

1. INTRODUCTION

Emulsions are dispersions of two nonmiscible liquids, generally water and oil, that can be made kinetically persistent or stable through an interfacial film of amphiphilic species or solid particles.¹ About one century ago, Bancroft²⁻³ suggested that the emulsion type, that is, oil-in-water (O/W) or water-in-oil (W/O) morphology, mainly results from the preferential solubility of the surfactant in the water or oil phase, respectively. However, when the water-to-oil ratio (WOR) is very different from unity, the external phase is generally the one present in higher volumetric proportion.^{4,5} More recent works have shown that there are different ways of attaining one specific type of emulsion, or switching from one type to the other through phase inversion, by changing the formulation, the water/oil proportion, or both.⁶ Other factors have also proven to be important, such as the surfactant concentration,⁷ the stirring intensity,⁸ and the general emulsification protocol.⁹

The emulsion type has been found to be closely related to the phase behavior of the surfactant/oil/water (SOW) system, ¹⁰⁻¹⁶ which depends on two types of variables: the formulation (intensive variables) and the composition (extensive variables; relative quantities of the main components S, O, and W).¹⁷ Among the intensive variables, temperature is most often used to tune the affinity of polyethoxylated surfactants with respect to water and oil. All intensive variables (*T*, surfactant structure, nature of the oil phase, salinity, pH, etc.) have been gathered in a generalized formulation variable called the hydrophilic–lipophilic deviation (HLD)¹⁸ based on the so-called "optimum formulation" concept.^{17,19} The optimum formulation of an SOW system is obtained when the interfacial film presents zero mean curvature and when the generalized formulation can be expressed as HLD = $0.^{18}$ Experimentally, it corresponds to a minimum value in the interfacial tension between the oil and aqueous phases.^{17,20–23} and, in some cases, to the appearance of a balanced three-phase oil/microemulsion/water system. It is related to the variation in chemical potential when a surfactant molecule passes from the oil phase to the water phase.¹⁸ When temperature is the formulation variable, the optimum formulation, that is, the attainment of an exact balance between the affinities of the surfactant for oil and water (HLD = 0), is reached at a precise optimum temperature T^* , which is essentially the same as the phase inversion temperature (PIT) introduced by Shinoda et al.²⁴ and later called the hydrophilic–lipophilic balance (HLB) temperature.⁵⁵ The composition variables define the relative quantities of the main components S, O, and W and allow the system to be located in a ternary diagram.^{18,26–28}

To describe the phase behavior, a three-dimensional plot would be necessary to represent the variations of a given property as a function of the three variables, but because such a diagram is difficult to manipulate, only two independent

Received:	October 11, 2012
Revised:	February 12, 2013
Accepted:	February 13, 2013
Publichade	February 13, 2013

ACS Publications © 2013 American Chemical Society

dx.doi.org/10.1021/le302772u l Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

175





variables are generally handled in practice: most often the HLD (here, temperature) and either the water weight fraction, f_{w} , or the surfactant concentration, S (%). This generates two types of two-dimensional property maps: $T-f_w(\chi)$ plots at constant surfactant concentration and $T-S(\%)(\chi)$ plots at constant f_w . Variations in the property being studied such as stability, viscosity, or droplet size can be visualized on the two dimensional maps by drawing contour lines. When pre-equilibrated SOW systems are stirred, the type of

emulsion formed is conveniently located on χ plots, because the surfactant concentration is usually kept constant in most applications. The equilibrium phase behavior of the system can also be represented on the same diagram, as illustrated in Figure 1. The optimal formulation is generally encountered at the center of the three-phase (WIII) zone.²⁹ The boundary separating the regions with different morphologies, namely, W/ O and O/W emulsions, is called the "standard inversion frontier".¹¹ The general tendency is that, for HLD > 0 or T > T*, the formulation favors W/O emulsions, whereas for HLD < 0 or $T < T^*$, it is the opposite. Consequently, this inversion frontier is expected to be essentially horizontal in the central region of the map (typically from 30% to 70% of any of the phases). This tendency no longer holds when f_w is very high or very low because the great excess of the aqueous or oily phase compels the formation of an O/W or W/O emulsion, respectively. Therefore, two almost vertical branches located at about 30% W in the HLD > 0 region and at about 30% O in the HLD < 0 region appear on the map, resulting in a step-like shape of the standard inversion frontier (plain line in Figure 1). The aim of the present work was to determine precisely the location of this line for a true ternary system based on pure oil and surfactant species.

The relation between the phase behavior at equilibrium and the type of emulsion formed under stirring has been evaluated for a significant number of more or less complex SOW systems.^{11,30–35}

For polyethoxylated surfactant systems, the formulation variable is generally the ethoxylation number (EON) or the temperature, as in the present case. When a relationship between phase behavior and emulsion properties is concerned, such systems are analyzed using the χ representation to build the so-called "formulation-composition" map, specifically the "temperature-water/oil proportion" map here. In all reported χ maps, the three-phase domain at equilibrium appears to be a more or less slanted strip, and the optimal formulation, determined by the minimum interfacial tension, roughly in the middle of this zone, tends to vary when the water/oil ratio is changed.^{17,19,21} Under stirring, the switching of the emulsion type, which is determined by conductivity measurements, exactly locates the phase inversion line, here referred to as the phase inversion temperature (PIT). The central part of this line might or might not³⁰ follow the optimal formulation line, which is represented by the dashed horizontal segment in Figure 1. With polydispersed nonionic surfactants, large deformations have been found, leading in some cases to the disappearance of the "horizontal" central branch. 30,36

The partitioning between water and oil of the different homologous surfactants present in commercial samples has been suggested to be responsible for the observed slant of the line.¹⁶ To avoid this type of problem, some authors have worked on SOW ternary systems as simple as possible consisting of a well-defined ethoxylated alcohol CiE, a pure alkane, and an aqueous phase containing a small amount of NaCl, with the formulation variable being the temperature, whose change is reversible. Lim and co-workers studied such systems with short-chain CiE, (C4E1 or C6E2) that have the ability to reach equilibrium rapidly after the agitation is stopped and can thus be pre-equilibrated quickly between each temperature increment. They reported an appropriate representation of the inversion line using prisms and Δ and γ diagrams. Nevertheless, such amphiphiles are not actually surfactants, although their phase diagrams exhibit similar features.³⁷⁻⁴² A few studies have dealt with similar well-defined $C_i E_i/n$ -alkane/water systems formulated with longer-alkyl-chain surfactants. Kahlweit et al.⁴³ studied various $C_i E_i$ with appropriate alkanes and measured the conductivity of continuously stirred systems while varying the temperature at different values of f_w . They gave a χ representation of the 15% $C_{10}E_4$ /octane/aqueous NaCl system, but could not locate any inversion frontier because the high surfactant concentration used resulted in the formation of a monophasic microemulsion instead of a multiphase system. Binks $^{\rm 44}$ studied the $C_{12}E_5/$ heptane/aqueous NaCl system for a unity water/oil ratio and drew important conclusions on the effect of the surfactant concentration on the type of emulsion formed from preequilibrated samples. However, no systematic studies have been carried out on such systems to determine the type of emulsion formed by pre-equilibrated samples depending on the fw value at different temperatures and various surfactant concentrations.

4528

ol.org/10.1021/le302772u | Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

The present article reports on the relationship between the $T-f_{\rm w}$ phase diagram (χ diagram) of the well-defined ternary system $C_{10}E_4/n$ -octane/water at equilibrium^{29} and the types of emulsions attained by stirring pre-equilibrated mixtures ("standard" inversion). The "dynamic" inversion induced by a continuous increase or decrease in temperature during stirring was investigated as well for comparison. The position of the inversion frontier separating the O/W and W/O regions was carefully determined as a function of temperature, W/O ratio, surfactant concentration (1%, 3%, and 7%), and rate of heating or cooling for the dynamic inversion.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Chemicals. Pure decyl tetraethyleneglycol ether ($C_{10}E_4$) was synthesized according to a method described elsewhere.^{45–47} The purity was assessed by nuclear magnetic resonance spectroscopy and gas chromatography analyses (>99%), as well as comparison of its cloud-point temperature with the reference value.⁴⁸ The compound was distilled under reduced pressure (T = 174 °C, $P = 2.4 \times 10^{-2}$ mbar) at least three times until a cloud-point temperature of 20.0 °C at 2.6% (w/w) was obtained, in agreement with the published data [20.56 °C, 2.6% (w/w)].⁴⁶ Deionized water (1.34 μ S/cm at 25 °C), sodium chloride (Aldrich, >99%), and *n*-octane (Aldrich, >99%) were used for the preparation of the aqueous and oil phases.

2.2. Determination of the Standard Inversion Line. 2.2.1. Pre-equilibration of SOW Systems. The SOW systems were prepared in 20 mL vials. The water/oil ratio is expressed as the water weight fraction, f_{wr} , defined as the ratio of the weight of water to the weight of water plus oil. The aqueous phase contained a very small amount of salt (10^{-2} M NaCl) to facilitate conductivity measurements without significantly changing the phase behavior.²⁹ The surfactant/oil/water systems were gently stirred to assist the contact while avoiding emulsification. The vials were then placed in a Huber Ministat cc3 (M-cc3) thermostatic bath at the desired temperature $(\pm 0.1 \text{ °C})$ until phase separation occurred and equilibrium was attained, sometimes up to several days. Visual inspection of the vials allowed the determination of the phase behavior.

vials allowed the determination of the phase behavior. 2.2.2. Emulsification and Determination of the Emulsion Type. Once the phases had separated, an Ultra-Turrax IKA-T10 basic turbine was placed with the tip at the W/O interface to avoid favoring an emulsion type, as discussed elsewhere.⁹ Then, a CDC749 conductivity microcell model connected to a Radiometer Analytical CDM 210 conductivity meter was placed in the vial. Finally, stirring was carried out at 8000 rpm for 20 s, after which the conductivity was read and the temperature was verified. The conductivity alue determines the emulsion type, with a high value corresponding to an O/W morphology and vice versa. Conductivity-temperature and conductivity-f_w plots were then constructed using the data obtained for all samples, and the conductivity cutoff to delimit the W/O and O/W morphologies was determined using the parallel tangents method⁴⁹ with a precision of ±1 °C.

Conductivity measurements of a series of systems with various surfactant concentrations and water/oil ratios allowed for the determination of the standard inversion line in the γ and χ maps.⁹ **2.3. Dynamic Phase Inversion.** 2.3.1. System and

2.3. Dynamic Phase Inversion. 2.3.1. System and Equipment. Twenty-four hours before an experiment and at room temperature $(25 \pm 2 \text{ °C})$, 80 mL of the SOW system was prepared using the protocol previously described for the

Article

determination of the standard inversion line. In this case, the sample was directly formulated in the emulsification vessel (labeled a in Figure 2). The mechanical agitation device



Figure 2. Schematic representation of the experimental setup: (a) mixing vessel, (b) turbine mixer, (c) thermostated jacket, (d) circulating bath, and (e) conductivity meter.

consisted of an IKA turbine (b) with a six-bladed (24-mm diameter) Rushton impeller, rotating at 700 rpm in a thermostatted jacketed (c) 48-mm-i.d. glass vessel of standard shape 50 with four stainless steel baffles. Temperature was controlled by circulating a water flow coming from a cc3 Huber Ministat bath through the vessel jacket (d). The conductivity and temperature were measured with a Radiometer Analytical CDM 210 conductivity meter (e) fitted with a CDC741T platinized platinum probe including a built-in temperature sensor to monitor the true temperature of emulsion during the experiments.

The conductivity and temperature signals were sent to a data acquisition system. The software used was custom written in a Lab-view 7.1 National Instruments platform. The program carried out real-time acquisition at ca. 2 data points per second. 2.3.2. Emulsification. The dynamic transitional inversion

2.3.2. Emulsinfcation. The dynamic transitional inversion consists of a change in the emulsion morphology produced by a continuous variation of temperature at constant water fraction (f_w) , under constant stirring.

For all experiments, the sample was first emulsified and maintained at constant temperature (initial T) for a few minutes until the homogenization time was over. The initial temperature was taken as 15 °C below the expected phase inversion temperature (PIT), and the final temperature was 15 °C above the PIT. The thermostatted circulating bath program was set to linear heating and cooling rates of 2.1 ± 0.1 and 1.3± 0.1 °C/min, respectively, which were the closest available in practice. Three thermal cycles (heating-cooling) were carried out. The temperature was first raised from the initial temperature to the final temperature (heating mode) and then decreased to the initial temperature (cooling mode) for one cycle. Next, the same procedure was repeated several times. The information selected to determine the inversion was that provided during the second decrease in temperature, because it resulted in the best data gathering according to procedural trials.4

The repetition of several runs indicated that this procedure ensured excellent reproducibility in the experimental results. For the 1% $C_{10}E_4$ samples, manual temperature control allowed us to access the very low linear heating–cooling rates needed to produce the emulsion phase inversion.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Location of the Inversion Line on a χ **Plot.** The data were collected at three surfactant concentrations selected to

dx.dol.org/10.1021/le302772u l Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

cover a range in which a previous study²⁹ exhibited significant differences in phase behavior. It was indeed shown that the extent of the triphasic domain on a χ representation is strongly dependent on the surfactant concentration; it first exhibits an expansion of the area with the surfactant concentration growing and then a shrinking when it exceeds ca. 3% (Figure 3). To examine the relation between emulsion type and phase behavior, samples containing 1%, 3%, and 7% $\rm C_{10}E_4$ were thus chosen.



Figure 3. Representation on a χ map of the phase behavior (gray) and the standard inversion frontier (bold line) of the emulsion obtained from the system $C_{10}E_4/n$ -octane/water at the three surfactant concentrations (a) 1% (b) 3%, and (c) 7%. The dotted horizontal line corresponds to the optimal temperature T^* for which $\gamma_{O/W}$ is a minimum when it is measured from a pre-equilibrated system at WOR = 1. The frontiers of the three-phase domains were established in a previous work.²⁰

The χ phase diagrams at 1% and 3% concentrations were presented in a previous article²⁹ and are shown, together with that obtained for the 7% case, as light gray zones in Figure 3 below the inversion line data. The 1% surfactant concentration can be considered as a low surfactant concentration value because it corresponds to a situation in which the 3 ϕ behavior is reduced to the range of 0.44–0.98f_w. The 7% concentration can be considered as a high value because it is in the range where the 3 ϕ zone is a rather small region in the center of the diagram, so that two wide 1 ϕ zones exist on both sides, as shown elsewhere.²⁹ Nevertheless, the 3 ϕ zone is not too small, so that the optimum formulation (HLD = 0, T = 25.4 °C) still crosses this region, even if it is not located at the center. For the 3% surfactant concentration, the 3 ϕ zone is extremely extended over the water weight fraction range; it can be considered as the most typical shape, regardless of the formulation variable.^{30,31,51,52}

3.1.1. Standard Inversion Line by Stirring Pre-equilibrated Systems. Because an emulsion is a system that is out of equilibrium, its morphology might depend on the initial composition of the two liquid phases and on the numerous process parameters that have been discussed in previous works.¹⁶ If the two phases exhibit a difference in chemical potential, for instance, because of a difference in some concentration, a nonequilibrium situation arises that drives mass transfer between the phases during stirring. Such transfer, particularly of surfactant, can produce very complex phenomena that affect the reproducibility of experiments and considerably impair the interpretation of the results. In fact, it is only when emulsification is systematically carried out from pre-equilibrated systems that it becomes possible to repeat experiments and to rationalize the phenomenology relative to emulsion inversion. To minimize the influence of stirring conditions, it was shown that the SOW systems must be preequilibrated before emulsification.⁵¹

Consequently, so-called standard inversion lines were determined in experiments performed with pre-equilibrated individual samples formulated with various percentages of $C_{10}E_{4\nu}f_w$ values, and temperatures. This protocol allowed the standard inversion frontiers between O/W and W/O emulsions to be located on the χ representation as the bold lines in Figure 3. The $T-f_w \chi$ maps are plotted for surfactant concentrations of 1%, 3%, and 7% in panels a-c, respectively, of Figure 3.

The experiments performed on the 3% $C_{10}E_4$ preequilibrated individual samples for various f_w and T values allowed the standard inversion frontier between O/W and W/ O emulsions to be located on the χ representation as the bold line in Figure 3b. The $T-f_w \chi$ maps are also plotted for surfactant concentrations of 1% and 7% in panels a and c, respectively, of Figure 3.

The standard inversion frontier line exhibits a general shape common to all cases: It is composed of three segments, namely, a central segment that is an almost-horizontal straight line, corresponding to a transitional inversion, and two lateral branches that are nearly vertical, related to catastrophic inversion.⁵¹ It is well-known that, unlike the position of the horizontal border, the positions of the lateral branches can be strongly affected by several internal and external variables, in particular, process variables of the emulsification protocol, among others.^{6–8} However, in the present work, the standard protocol used and the excellent reproducibility of the results guaranteed that the inversion frontiers were positioned with certainty. There are however two distinctive features.

dx.doi.org/10.1021/le302772u1/nd. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

Article

Fable 1. Transitional	Phase Inversion	Temperatures .	Determined under	Standard and	l Dynamic (Conditions fo	r 1%, 3	%, and 7%	ģ
C ₁₀ E ₄ / <i>n</i> -Octane/10 ⁻¹	² M NaCl System	15							

	1% C ₁₀ E ₄				3% C ₁₀ E ₄				
		PITD	(°C)		PITD	(°C)			
f_w	PIT_{St} (°C)	heating (0.1 °C/min)	cooling (0.1 °C/min)	PIT_{St} (°C)	heating (2.1 °C/min)	cooling (1.3 °C/min)	PIT_{St} (°C)		
0.2	-	-	-	-	-	-	23.5		
0.3	18.5	-	-	23.2	23.0	00	25.0		
0.4	21.0	-	-	23.5	23.9	23.4	25.0		
0.5	24.2	24.6	00	24.4	24.8	24.8	26.0		
0.6	24.2	26.7	24.0	25.0	-	-	26.2		
0.7	26.1	27.2	25.0	25.7	25.0	25.0	26.4		
0.8	27.5	27.1	24.9	26.5	-	-	26.1		
0.9	29.4	00	-	29.4	-	-	-		

First, the central part of the frontier was not actually horizontal but exhibited a significant slope such that an increase in water content increased the inversion temperature. This means that the optimum formulation $(T = T^*)$ shown as dotted horizontal lines in Figure 3a–c does not match the whole inversion line. Even when f_w was equal to 0.5, the intersection with the phase inversion line was slightly offset from the optimum temperature $(T^* = 25.4 \,^{\circ}\text{C})$. This shift was more pronounced as the concentration of $C_{10}E_4$ decreased. Thus, the standard inversion temperature at $f_w = 0.5$ was located at 24.2, 24.4, and 26.0 $^{\circ}\text{C}$ for $C_{10}E_4 = 1\%$, 3%, and 7%, respectively (Table 1). Even more remarkable, the central segment of the inversion line exhibited a slope opposite that reported in other works with commercial polydispersed surfactants of similar nature.^{30,31,36,51} It is worth noting the existence of this systematic feature, because the slope had previously been attributed to the partitioning of different homologous species.^{53–55} that is, to the presence of a fractioning mixture,⁵⁰ which was not the case here because the surfactant was a single molecular species.

The data presented in Figure 3 show clearly for the first time that, for an ultrapure $C_i E_j/alkane/water system, an increase in the amount of water results in a significant increase in the inversion temperature. The slope of the horizontal part of the inversion line obviously decreases from panel a to panel c of Figure 3, which means that this increase in inversion temperature with <math display="inline">f_w$ seems to be less pronounced when the surfactant concentration is higher. Contrariwise, the slope of the three-phase strip increases in the opposite way, thus maintaining a mismatch between the two trends.

As a consequence, the emulsion inversion temperature does not always coincide with the optimal temperature of the system, but rather coincides only for a certain water/oil ratio close to the middle of the three-phase zone width. The optimal temperature is usually related to T^{*} , which is defined as the temperature of the X point in the γ cut, related to the surfactant efficiency (25.4 °C).^{25,43} More rigorously, it is the temperature at which a minimum interfacial tension between excess oil and water is attained (25.0 °C for unit water/oil ratio).²³

The second feature of the diagrams presented in Figure 3 is that the best match between the horizontal segment of the inversion line and the crossing of the three-phase zone occurred for the 3% surfactant case (Figure 3b), which is the typical one. Indeed, discrepancies from this coincidence appeared at low (1%, Figure 3a) and high (7%, Figure 3c) surfactant concentrations. Moreover, at 1% surfactant, the vertical left branch was quite slanted in the water-poor region ($f_w < 0.4$), which could suggest that the so-called catastrophic inversion is

not completely independent of the formulation. It is worth noting that the locations of the catastrophic branches of the standard inversion line were well determined for all plots, at temperatures lower and higher than the optimal temperature of the systems.

Another important phenomenon can be observed in Figure 3b.c. in which Bancroft's rule association is clearly violated for f_w values outside the three-phase zone in the transitional standard inversion locus. This is particularly obvious in Figure 3c, where the same type of equilibrated system (Winsor I when fw is low) was found to lead to the two different emulsion morphologies (O/W and W/O), whereas Bancroft's rule would predict that the continuous phase of the emulsion should be the one that contains the higher amount of surfactant (the aqueous phase in this case). The same phenomenon was observed in the phase in this case). The same phenomenon was observed in the case of Winsor II systems for high f_{w} . These unexpected emulsion morphologies have been defined as "abnormal" emulsions⁵¹ and can be analyzed in light of the previously published phase diagram analysis.²⁹ Figure 4 (top) schemati-cally represents the extent of the triphasic domain on the Δ cut of a typical SOW system, such as the one under study, at optimum temperature T^* . The three-phase range is also indicated (diagonal lines) on χ maps for surfactant concentrations between $C_{O'}$ and C_M (bottom). $C_{O'}$, $C_{W'}$, and C_M are the surfactant concentrations in the excess oil phase, excess water phase and microemulsion middle phase respectively. As already discussed elsewhere, ²⁹ the range of the three-phase domain increases when the surfactant concentration decreases in this C_M-C_O concentration range

Figure 4 illustrates schematically that, in the $C_{0'}-C_{\rm M}$ concentration range, the violation of Bancroft's rule that is observed at 3% and 7% $C_{10}E_4$ is expected to occur on an even wider range when the surfactant concentration increases to $C_{\rm M}$, because of a further shrinking of the three-phase zone. Concomitantly, Bancroft's rule is valid in the $f_{\rm w}$ range (gray zone in Figure 4) where the transitional phase inversion line crosses the three-phase zone.

3.1.2. Dynamic Conditions by Continuous Change of the Temperature during Stirring. The variation with temperature of the conductivity of emulsions formed by vigorously stirring pre-equilibrated samples with a rotor-stator disperser (standard protocol) is indicated as a dashed line in Figure 5 (upper plot) for the 3% $C_{10}E_4$ system at $f_w = 0.5$. The transitional phase inversion was also obtained under dynamic conditions, by continuously varying the temperature of a system under agitation according to emulsification by the PIT method.⁵⁷ The corresponding conductivity variation as a function of temperature is shown as a solid line in Figure 5 (lower plot). The two

4531

dx.dol.org/10.1021/le302772u i Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527–4538

Industrial & Engineering Chemistry Research



Figure 4. Schematic representation of the zones where Bancroft's rule is valid (vertical gray band) and where violation is expected to occur (light gray ovals), as a function of the surfactant concentration on χ maps (bottom). The three-phase domain and the limit concentrations are also indicated in the Δ diagram (top). C_{CT} , C_{WT} , and C_{M} are the surfactant concentrations in the excess oil phase, excess water phase and microemulsion middle phase respectively.



Figure 5. Temperature dependence of the conductivity of the emulsion formed with 3% $C_{10}E_4/n\text{-}octane/10^{-2}$ M NaCl samples at $f_w=0.5$ under standard (dashed line) and dynamic (solid line) conditions.

plots exhibit the typical shape obtained when performing a temperature-induced phase inversion of an emulsion. The high conductivity evidenced the occurrence of an O/W emulsion at low temperature; the conductivity was observed to increase with temperature and remain high until 24 °C. Between 24 and 25 °C, the emulsion conductivity fell sharply, by about 2 orders of magnitude, thus indicating the inversion to a W/O emulsion. This morphology persisted when the temperature was increased further. Similar experimental results were obtained for samples with $f_{\rm w}=0.4{-}0.7.$ It is worth noting the tiny conductivity bump that appeared just after the fall, which is usually attributed to the temporary occurrence of liquid crystals. $^{58-61}$

Table 1 presents the data obtained to define the standard inversion frontiers for 1%, 3%, and 7% $C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl systems and the dynamic inversion values for 1% and 3% $C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl systems. At 3%, for $f_w = 0.4-0.7$, the phase inversion temperature determined under standard conditions, PIT₅₀ was in accordance with that obtained under dynamic conditions (PIT_D), upon both heating and cooling.

At 3% surfactant, for a sample formulated at $f_w = 0.3$ (i.e., close to the left limit of the three-phase domain), inversion occurred under dynamic conditions upon heating, in good agreement with that observed under standard conditions, but it did not occur upon cooling, as indicated by value of ∞ listed in Table 1 and the absence of a blue dot at $f_w = 0.3$ in Figure 6. In



Figure 6. Phase behavior, standard inversion locus (solid black line), and dynamic emulsion inversion frontier on a χ map at 3% C₁₀E₄. Cooling direction, –1.3 °C/min (blue); heating direction, 2.1 °C/min (red). The frontiers of the three-phase domain were established in a previous work.²⁹

this figure, the PIT values obtained under dynamic conditions at 3% $\rm C_{10}E_4$ are superimposed on the standard inversion line and the χ phase behavior diagram of the system. In the plot, the blue (red) line represents the dynamic inversion results in the cooling (heating) direction at $-1.3~^{\circ}\rm C/min$ (+2.1 $^{\circ}\rm C/min$). The nonoccurrence (or high hysteresis phenomenon) of

The nonoccurrence (or high hysteresis phenomenon) of phase inversion upon cooling is an atypical behavior for a transitional inversion. It was observed by Márquez et al.⁶² in the case of kerosene/water emulsions stabilized by polyethoxylated sorbitan ester surfactants. The delay was found to depend on the heating/cooling rate and did not occur in the presence of 2butanol, which likely eliminated liquid crystals. In the present case, there were no liquid crystals, but we did notice that this anomaly occurred for a marginal f_w value (0.3), at the limit of the three-phase zone at equilibrium. This vicinity could be

dx.doi.org/10.1021/le302772u | Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

associated with the eventuality of a partially catastrophic phase inversion including hysteresis phenomena and their well-known delays. $^{16,63-65}$

For the same rates of change in temperature (-1.3 and +2.1 °C/min for cooling and heating, respectively), this occurrence was even more pronounced at 1% surfactant concentration. At these rates, no inversion could be observed, regardless of the f_w value or the direction of the change in temperature. As hysteresis is a phenomenon of lagging, it can be associated with kinetic effects, such as the rate of change in temperature. This behavior was investigated further on 1% $C_{10}E_4$ samples (next section). For this surfactant concentration, the rate of change in temperature for both modes was reduced to 0.1 °C/min. Figure 7 shows in red and blue the inversion boundaries obtained at



Figure 7. Phase behavior, standard inversion locus (solid black line), and dynamic emulsion inversion frontier on a χ map at 1% C₁₀E₄. Cooling and heating directions are denoted in red and blue, respectively (±0.1 °C/min). The frontiers of the three-phase domain were established in a previous work.²⁹

this constant rate upon heating and cooling, respectively. The values are also reported in Table 1. Figure 7 clearly shows that, despite the very slow change in temperature, there was a noticeable difference between the standard inversion frontier and that obtained under dynamic conditions.

The low surfactant concentration, the position close to the border of the three-phase zone, and the proximity of the catastrophic phase inversion boundary seem to be linked to the occurrence of high hysteresis phenomena.

3.2. Influence of Kinetics on the Dynamic Transitional Phase Inversion. The discrepancy between the inversion temperatures determined under standard and dynamic conditions observed for $f_w = 0.3$ at 3° C₁₀E₄ (cf. Table 1 and Figure 6) and for all values of f_w at 1° C₁₀E₄ (cf. Table 1 and Figure 7) was investigated further. The fact that, at low surfactant concentration, the dynamic phase inversion can be induced only at low heating and cooling rates indicates that, in some cases, it is necessary to adapt this process variable to trigger and observe the inversion phenomenon. Manual control of the rate of change in temperature was

Manual control of the rate of change in temperature was applied for the sample of 1% $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl at $f_w = 0.7$. This f_w value was chosen because it is located well-inside the three-phase zone, so that possible effects due to the borderline position did not interfere. Various rates of change in temperature $(\Delta T/\Delta t)$ were tested in experiments inducing phase inversion of the system. Figure 8 shows the conductivity versus temperature profiles for these different rates. The red and black lines correspond to the heating and cooling directions, respectively, during the same cycle. The phase



Figure 8. Conductivity versus temperature for 1% $C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl, $f_w = 0.7$, when performing a heating/cooling cycle at various heating/cooling rates. The inversion occurs only for the slowest temperature variations.

behavior at equilibrium (WI, WII, or WIII) is also indicated as a function of temperature at the top of the figure. All curves exhibit a reproducible depression in conductivity around 20 $^{\circ}$ C, which corresponds to the entrance to the Winsor III zone at equilibrium.

Figure 8 clearly shows that the occurrence of the phase inversion and the way it takes place depend on the rate of change in temperature, $\Delta T/\Delta t$, used in the process. For $\Delta T/\Delta t$ $\leq 0.4 \,^{\circ}\text{C/min}$, the conductivity versus temperature profiles are typical of a usual phase inversion process, as described previously. For the first two cases with low rates of change ($\Delta T/\Delta t = 0.1$ and 0.4 $^{\circ}\text{C/min}$), the PIT was determined as

dx.doi.org/10.1021/ie302772u | Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

27.2 °C in the heating direction and 25.0 °C in the cooling direction, thus showing a slight hysteresis phenomenon. At $\Delta T/\Delta t = 0.8$ °C/min, upon heating, the conductivity

At $\Delta I / \Delta I = 0.8$ °C/mm, upon heating, the conductivity signal diminished at a temperature close to the PIT but did not reach a low value corresponding to an external oil phase, and it then increased again. In the cooling direction, the signal showed a strong variation near the PIT, to become very similar to what was observed just before the inversion in the two previous cases. These perturbations tend to indicate possible phase inversion to a normal emulsion when approaching optimum conditions, provided that the process conditions can be adapted. This is quite consistent with the fact that systems close to the optimum formulation appear to be pre-equilibrated much more quickly.^{66,67}

For $\Delta T/\Delta t > 0.8$ °C/min, the plot shows that, at these high heating/cooling rates, it was not possible to induce the phase inversion.

It thus clearly appears that the rate of change in temperature is a key process variable for inducing the phase inversion of systems formulated with a low amount of surfactant. It can be expected that other process variables, such as the stirring speed, would produce similar effects. For the sample of 1% $C_{10} E_4/n$ octane/10⁻² M NaCl at $f_w=0.7$, the maximum rate of temperature variation suitable to trigger the phase inversion was equal to or less than 0.8 °C/min. This rate of change probably provided enough time to the system to attain conditions at which everything occurred as if the phases were equilibrated. In other words, under agitation, enough time was given to the system to equilibrate the interface to stabilize the emulsion droplets. Close to the PIT, the dynamic conflict between rupture and coalescence is likely to be altered dramatically, which leads to the inversion phenomenon.

It is worth noting that, for the $1\% C_{10}E_4/n$ -octane $/10^{-2}$ M NaCl samples, the inversion temperatures reported in Table 1 and shown in Figure 7 were determined at a rate of 0.1 °C/min. Even with this ultraslow temperature variation, a significant hysteresis was observed, particularly for water fractions close to the border of the three-phase region, for which the inversion might not even occur, as was the case for $f_{\mu} = 0.5$ upon cooling.

might not even occur, as was the case for $f_w = 0.5$ upon cooling. Binks⁴⁴ observed comparable phenomena for the $C_{12}E_5/$ heptane/aqueous NaCl system at $f_w = 0.5$. He found that at high surfactant concentration, the emulsions inverted from O/W to W/O close to where three-phase systems formed and where the oil/water interfacial tension was a minimum. However, when the surfactant concentration was reduced, the dispersion could remain O/W without inverting regardless of the temperature. Binks⁴⁺ concluded that, at low surfactant concentration, or,

Binks⁴⁴ concluded that, at low surfactant concentration, or, more precisely, at a concentration lower than the value of the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant in the oil, which is the concentration at point O' ($C_{O'}$) in Figures 4 and 9, Bancroft's rule was violated and emulsions could remain of the O/W type at temperatures higher than the PIT. He suggested that the limiting concentration to produce emulsion inversion was one-half the value of the CMC in the oil.

Our work on the $C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl system shows that this statement should be corrected in light of the careful phase behavior study presented in our previous article²⁹ and the results reported here under dynamic conditions with variable heating and cooling rates.

For concentrations ranging between the CMC in water (C_W) and the CMC in oil (C_O), phase inversion is likely to occur if (i) f_w is chosen to be well inside the width of the transitional



Figure 9. Schematic representation of the relation between the occurrence of dynamic phase inversion and the range of the threephase domain on Δ and χ maps.

phase inversion segment and in the 3ϕ zone on the χ map (cf. Figure 9, zones with diagonal lines and arrow path), and (ii) the process variables, especially the rate of change in temperature, are appropriate for achieving an apparent equilibration at the interface.

It is thus not accurate to conclude that phase inversion cannot occur at low surfactant concentration. Rather, it should be stressed that, in this case, the choices of water/oil ratio and process variables have to be adapted; in particular, the rate of heating and cooling should be reduced to ensure a pseudoequilibration of the oil/water interface at each temperature.

It thus appears that kinetic effects become preponderant over thermodynamic effects when the surfactant concentration becomes too low or when the water fraction is very different from the value at the center of the three-phase zone in the χ representation.

For concentrations higher than the CMC in oil ($C_{O'}$), which is 1.8% w/w at 25.0 °C for the system investigated in this work, phase inversion occurs and is not affected by the kinetics at intermediate values of f_w (red path Figure 9). Some delays could be observed but only at the very edge of the triphasic zone.

Kinetic effects could also account for the difference observed between the optimal temperature and the phase inversion temperature associated with the slope of the transitional inversion line in Figure 3. In the vicinity of the optimal temperature (center of the three-phase zone), it can be argued, as pointed out by Ivanov and Kralchevsky,⁶⁸ that none of the emulsion morphologies is persistent and that the two types of emulsions (W/O and O/W) are formed initially when the

dx.doi.org/10.1021/le302772u | ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527–4538



Figure 10. Phase behavior and emulsion inversion frontier on a γ map at various water weight fractions of $f_w = 0.4, 0.5, and 0.8$.

system is agitated. The one that dominates is the one that has the longer lifetime (i.e., lower coalescence rate), which is influenced by a number of thermodynamic and kinetic factors.⁶⁸ The interplay of all of these factors governs the type of emulsion eventually resulting from the conflict. Far from the optimal temperature T^* , thermodynamic factors are probably preponderant, whereas close to T^* , hydrodynamic forces might play the predominant role and can be related to the oil/water content. In our case, namely, near PIT where $(f_w < 0.6)$, because they appeared at temperatures slightly lower than the optimal temperature T^* . On the contrary, for waterrich systems ($f_w > 0.6$), O/W emulsions were favored, because they persisted for temperatures slightly higher than T^* . These effects are less pronounced for systems at higher surfactant concentrations, for which the surfactant monolayers are more dense.

Regardless of the concentration, the present results show that the well-known phase inversion temperature (PIT)^{34,69} is not exactly the same concept when it is defined as the emulsion inversion temperature (EIT)³⁰ (thus depending on f_w) or as an optimum formulation for three-phase behavior (independent of f_w), as was done almost indistinctly in the past because the results often coincide.^{25,70} This discrepancy had already been shown for ethoxylated nonionic mixtures on a χ plot,^{30,62} but it can be elucidated in an even better way in a γ plot, as demonstrated in the next section.

3.3. Location of the Standard Inversion Line on a γ **Plot.** The data obtained under standard inversion conditions could be advantageously reported on a γ plot (a so-called "fish plot" with 90° rotation) to locate the emulsion inversion line. Figure 10 shows such γ plots indicating the three-phase behavior zone (3ϕ in gray) and the standard inversion line (bold black line) for different water contents from $f_w = 0.3$ to f_w = 0.8. The general aspect is typical, with a slight slanting of the fish shape, although much less than is sometimes found for systems with commercial polydispersed surfactants.^{71–75} As already described for the C_4E_1/n -decane/water system,⁴¹ Figure 10 shows that the position of the X point at the right termination of the 3ϕ zone, associated so far with the optimal formulation and the PIT, depends strongly on f_w . The variation of the water/oil ratio produces a vertical shift in the characteristic value that is used to pinpoint a formulation concept⁴⁷ is not actually independent of the water content.

Already observed in the formulation-composition χ map but appearing more clearly in the γ representation, the standard inversion (bold) line moves to a higher temperature when f_w is increased and also depends significantly on the surfactant concentration. These results thus clearly demonstrate that the X point and the standard inversion line cannot be directly associated with a high accuracy. Moreover, there is some bending of the line with the change in water/oil ratio. The combination of these effects indicates that the inversion line does not generally match the center of the 3ϕ zone, and in some cases, it even falls quite outside this zone, as in the $f_w = 0.8$ case. It is also worth noting that the inversion line does not necessarily pass close to the X point.

Article

The fact that phase inversion can be observed for $f_{\rm w} = 0.8$ and at 7% surfactant concentration outside the three-phase zone is another indication of the conflict between thermodynamic and kinetic effects in SOW systems. It shows that, under agitation, it is possible to produce an O/W emulsion even though the phase behavior is WII, which is a clear violation of Bancroft's rule. For this system, phase inversion was observed at 26.1 °C, which was thus not related to the phase behavior. A similar mismatch was observed for $f_{\rm w} < 0.3$ at 7% C₁₀E₄ (not shown).

The representation of the inversion line on γ maps is thus another clear way to discuss the relationship between the emulsion phase inversion and the behavior at equilibrium. The nature of the emulsion formed under stirring has already been shown on fish representations for simplified systems formulated with the short-chain species C_4E_1.⁴¹ However, the amount required for this ampliphile to attain a single-phase system is 50%, a huge proportion that is not really compatible with the usual surfactant cosolubilization of oil and water in a microemulsion. This might be the reason that the results reported here for $C_{10}E_4$, that is, a true surfactant that attains the single-phase structure at about 10%, are substantially different and more relevant for surfactant systems.

4. CONCLUSIONS

This work shows, using both χ and γ representations, that a simple ternary system containing a pure ethoxylated alcohol ($C_{10}E_4$), oil (*n*-octane), and water does not necessarily exhibit the usually suggested coincidence between the optimum formulation and emulsion inversion. Consequently, it can be concluded that the deviation sometimes found between the two concepts is not a characteristic of the presence of a surfactant mixture, as previously suggested. Rather, it appears that it is linked to the preponderance of kinetic effects over equilibrium physical chemistry, particularly when the water/oil ratio differs from unity or when the surfactant concentration is very low. This statement is backed by the strong hysteresis observed at low surfactant concentrations or extreme f_w values when a dynamic phase inversion is performed. Under such conditions, the rate of change in temperature has to be considerably

dx.doi.org/10.1021/le302772u | Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

reduced so that an interfacial pseudoequilibration can be attained and the normal transitional inversion behavior exhibited. This is probably related to the "apparent equilibration time" reported as a concept that measures the attainment of only a partial equilibrium that is nevertheless sufficient to trigger the inversion.

Based on the present evidence, it can be said that the coincidence of the optimum formulation temperature (T^*) and the standard emulsion inversion temperature (PIT_{st}) is a valid approximation when f_w is equal to 0.5 and when the surfactant concentration is not too low.

The violation of Bancroft's rule evidenced in this work shows that the continuous phase of the emulsion is the one that contains the higher amount of surfactant only in a certain f_w range that depends on the surfactant concentration.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: apizzino@rd.loreal.com (A.P.), jean-marie.aubry@ univ-lille1.fr (J.-M.A.).

Present Address

[†]Hair Métiers Worldwide Department, L'Oréal, 93400 Saint Ouen. France.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The University of the Andes Scholarship Program is thanked for providing financial help to carry out this project (A.P. and J.F.O.). University Lille 1, Polytech-Lille, is gratefully acknowledged for a grant to A.P. as an invited professor. Postgraduate Cooperation Program PCP (FONACIT Venezuela and MAE-France) is thanked for sponsoring professor and graduate student exchanges (PCP-2010000305)

REFERENCES

(1) Tcholakov, S.; Denkov, N. D.; Lips, A. Comparison of Solid Particles, Globular Proteins and Surfactants as Emulsifiers. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 1608.

(2) Bancroft, W. D. The Theory of Emulsification, V. J. Phys. Chem. 1913, 17, 501.

(3) Bancroft, W. D. The Theory of Emulsification, VI. J. Phys. Chem. 1915, 19, 275.

(4) Ostwald, W. Beiträge zur kenntnis des emulsionen. Z. Chem. Ind. (4) Ostwald, I. 1990, 6, 103.
(5) Ostwald, W. Beiträge zur kenntnis des emulsionen. Z. Chem. Ind.

Kolloide 1910, 7, 64.

(6) Salager, J. L.; Márquez, L.; Peña, A.; Rondón, M.; Silva, F.; Tyrode, E. Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2665. (7) Silva, F.; Peña, A.; Miňana-Pérez, M.; Salager, J. L. Dynamic

Inversion Hysteresis of Emulsions Containing Anionic Surfactants. Colloids Surf. A 1998, 132, 221. (8) Peña, A.; Salager, J. L. Effect of Stirring Energy upon the

Dynamic Inversion Hysteresis of Emulsions. Colloids Surf. A 2001, 181, 319.

(9) Salager, S. E.; Tyrode, E. C.; Celis, M. T.; Salager, J. L. Influence of the Stirrer Initial Position on Emulsion Morphology. Making Use of the Local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 4808. (10) Salager, J. L.; Loaiza-Maldonado, I.; Miñana-Pérez, M.; Silva, F.

Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion. Part I: Relationship between Equilibrium Phase Behavior and Emulsion Type and Stability. J. Dispersion Sci. Technol. 1982, 3, 279.

(11) Salager, J. L.; Miñana-Pérez, M.; Andérez, J. M.; Gros so, J. L.; Rojas, C. I. Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversio Part II: Viscosity of Emulsified Systems. J. Dispersion Sci. Technol. 1983. 4. 161.

(12) Anton, R. E.; Salager, J. L. Emulsion Instability in the Three Phase Behavior Region of Surfactant-Alcohol-Oil-Brine Systems. J. Colloid Interface Sci. 1986, 111, 54.

(13) Kabalnov, A.; Weers, J. Macroemulsion Stability within the Winsor III Region: Theory versus Experiment. Langmuir 1996, 12, 1931.

(14) Forgiarini, A.; Esquena, J.; González, C.; Solans, C. Studies of the Relation between Phase Behavior and Emulsification Methods with Nanoemulsion Formation. Prog. Colloid Polym. Sci. 2000, 115, 36. (15) Salager, J. L.; Forgiarini, A.; Márquez, L.; Peña, A.; Pizzino, A.; Rodríguez, M. P.; Rondón-González, M. Using Emulsion Inversion in Industrial Processes. Adv. Colloid Interface Sci. 2004, 108, 259.

(16) Salager, J. L. In Emulsions and Emulsion Stability, 2nd ed.: Sjöblom, J., Ed.; Taylor and Francis: London, 2006; Chapter 4, p 185. (17) Salager, J. L.; Morgan, J. C.; Schechter, R. S.; Wade, W. H.; Vasquez, E. Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior. Soc. Pet. Eng. J. 1979, 19, 107. (18) Salager, J. L.; Márquez, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J. Partitioning

of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion-Oil-Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. Langmuir 2000, 16, 5534.

(19) Bourrel, M.; Salager, J. L.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. A Correlation for Phase Behavior of Nonionic Surfactants. J. Colloid Interface Sci. 1980, 75, 451.

(20) Bourrel, M.; Salager, J. L.; Lipow, A. M.; Wade, W. H.; Schechter, R. S. Presented at the 53rd Annual Fall Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers, Houston, TX, Oct 1-4, 1978; Paper SPE 7450.

(21) Hayes, M. E.; Bourrel, M.; El-Emary, M. M.; Wade, W. H. Interfacial Tension and Behavior of Nonionic Surfactants. Soc. Pet. Eng. J. 1979, 19, 349.

(22) Salager, J. L.; Bourrel, M.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. Mixing Rules for Optimum Phase-Behavior Formulations of Surfactant/Oil/ Water Systems. Soc. Pet. Eng. J. 1979, 19, 271. (23) Sottmann, T.; Strey, R. Ultralow Interfacial Tensions in Water-

n-Alkane-Surfactant systems. J. Chem. Phys. 1997, 106, 8606.
 (24) Shinoda, K.; Arai, H. The Correlation between Phase Inversion

Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. J. Phys. Chem. 1964, 68, 3485. (25) Kunieda, H.; Shinoda, K. Phase Behavior in Systems of

Nonionic Surfactant-Water-Oil around the Hydrophile-Lipophile-Balance-Temperature (HLB-Temperature). J. Dispersion Sci. Technol. 1982, 3, 233

(26) Forgiarini, A.; Esquena, J.; González, C.; Solans, C. Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature. Langmuir 2001, 17, 2076.

(27) Morais, J. M.; Rocha-Filho, P. A.; Burgess, D. J. Influence of Phase Inversion on the Formation and Stability of One-Step Multiple Emulsions. Langmuir 2009, 25, 7954.

(28) Nonomura, Y.; Kobayashi, N. Phase Inversion of the Pickering Emulsions Stabilized by Plate-shaped Particles. J. Colloid Interface Sci. 2009, 330, 463.

(29) Pizzino, A.; Molinier, V.; Catté, M.; Salager, J. L.; Aubry, J. M. Bidimensional Analysis of the Phase Behavior of a Well-Defined Surfactant ($C_{10}E_4$)/Oil (*n*-Octane)/Water-Temperature System. J. Phys. Chem. B 2009, 113, 16142.

(30) Antón, R. E.; Castillo, P.; Salager, J. L. Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion. Part IV: Emulsion Inversion Temperature. J. Dispersion Sci. Technol. 1986, 7, 319. (31) Miñana-Pérez, M.; Jarry, P.; Pérez-Sánchez, M.; Ramirez-

Gouveia, M.; Salager, J. L. Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion. Part V: Properties of Emulsions. J. Dispersion Sci. Technol. 1986, 7, 331.

doLorg/10.1021/le302772u l Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527-4538

(32) Jarry, P.; Miñana-Pérez, M.; Salager, J. L. In Surfactants in Solution; Mittal, K.; Bothorel, P., Eds.; Plenum Press: New York, 1987; Vol. 6, p 1689.

(33) Shinoda, K.; Arai, H. The Effect of Phase Volume on the Phase Inversion Temperature of Emulsions Stabilized with Nonionic Surfactants. J. Colloid Interface Sci. 1967, 25, 429.

(34) Shinoda, K.; Saito, H. The Effect of Temperature on the Phase Behavior and the Types of Dispersions of the Ternary System composed of Water, Cyclohexane and Nonionic Surfactant. J. Colloid Interface Sci. 1968, 26, 70.

(35) Shinoda, K.; Sagitani, H. Emulsifier Selection in Water/Oil Type Emulsions by Hydrophile-Lipophile Balance-Temperature System. J. Colloid Interface Sci. 1978, 64, 68.

(36) Marfisi, S.; Rodríguez, M. P.; Alvarez, G.; Celis, M. T.; Forgiarini, A.; Lachaise, L.; Salager, J. L. Complex Emulsion Inversion Pattern Associated with the Partitioning of Nonionic Surfactant Mixtures in the Presence of Alcohol Cosurfactant. *Langmuir* 2005, 21, 6712.

(37) Smith, D. H.; Lim, K. H. Morphology and Inversion of Dispersions of Two Fluids in Systems of Three and Four Thermodynamic Dimensions. J. Phys. Chem. 1990, 94, 3746.

 Thermodynamic Dimensions, J. Phys. Chem. 1990, 94, 3746.
 (38) Smith, D. H.; Covatch, G. C.; Lim, K. H. Temperature Dependence of Emulsion Morphologies and the Dispersion Morphology Diagram. J. Phys. Chem. 1991, 95, 1463.

(39) Smith, D. H.; Johnson, G. K. Continuous Phases in Emulsions of Three Liquids. Langmuir 1993, 9, 2089.

(40) Lee, J. M.; Lim, K. H. Changes in Morphology of Three-Phase Emulsions with Temperature in Ternary Amphiphile/Oil/Water Systems. Colloids Surf. A 2004, 248, 57.
(41) Lee, J. M.; Lim, K. H. Changes in Two-Phase Emulsion

(41) Lee, J. M.; Lim, K. H. Changes in Two-Phase Emulsion Morphology in Temperature-Amphiphile Concentration or Fish Diagram for Ternary Amphiphile/Oil/Water Systems. J. Colloid Interface Sci. 2005, 290, 241.

(42) Lim, K. H.; Zhang, W.; Smith, G. A.; Smith, D. H. Temperature Dependence of Emulsion Morphologies and the Dispersion Morphology Diagram: Two-Phase Emulsions of the System C₆H₁₃(OC₂H₄)₂OH/n-Tetradecane/Water. Colloids Surf. A 2005, 264, 43.

(43) Kahlweit, M.; Busse, G.; Winkler, J. Electric Conductivity in Microemulsions. J. Chem. Phys. 1993, 99, 5605.

(44) Binks, B. P. Relationship between Microemulsion Phase Behavior and Macroemulsion Type in Systems Containing Nonionic Surfactant. *Langmuir* **1993**, *9*, 25.

(45) Gibson, T. Phase-Transfer Synthesis of Monoalkyl Ethers of Oligoethylene Glycols. J. Org. Chem. 1980, 45, 1095.

(46) Lang, J. C.; Morgan, R. D. Nonionic Surfactant Mixtures. I. Phase Equilibria in $C_{10}E_4$ – H_2O and Closed-Loop Coexistence. J. Chem. Phys. **1980**, 73, 5849.

(47) Queste, S.; Salager, J. L.; Strey, R.; Aubry, J. M. The EACN Scale for Oil Classification Revisited Thanks to Fish Diagrams. J. Colloid Interface Sci. 2007, 312, 98.

(48) Schlarmann, J.; Stubenrauch, C.; Strey, R. Correlation between Film Properties and the Purity of Surfactants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 184.

(49) Pizzino, A. Inversion de Phase des Emulsions: Relation avec le Comportement à l'Equilibre et Détection par Rétrodiffusion de Lumière. Ph.D. Thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France, 2008.

(50) Nagata, S. Mixing: Principles and Applications; Halsted Press: New York, 1975.

(51) Salager, J. L.; Miñana, M.; Pérez, M.; Ramírez, M.; Rojas, C. I. Surfactant–Oil–Water Systems near the Affinity Inversion. Part III: The Two Kinds of Emulsion Inversion. J. Dispersion Sci. Technol. 1983, 4, 313.

(52) Shinoda, K.; Kunieda, H.; Arai, T.; Saijo, H. Principles of Attaining Very Large Solubilization (Microemulsion): Inclusive Understanding of the Solubilization of Oil and Water in Aqueous and Hydrocarbon Media. J. Phys. Chem. 1984, 88, 5126. (53) Graciaa, A.; Lachaise, J.; Sayous, J. G.; Grenier, P.; Yiv, S.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. The Partitioning of Complex Surfactant Mixtures between Oil/Water/Microemulsion Phases at High

Surfactant Concentrations. J. Colloid Interface Sci. 1983, 93, 474. (54) Koukounis, C.; Wade, W. H.; Schechter, R. S. Phase Partitioning of Anionic and Nonionic Surfactant Mixtures. Soc. Pet. Eng. J. 1983, 23, 301.

(55) Ben Ghoulam, M.; Moatadid, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J. Quantitative Effect of Nonionic Surfactant Partitioning on the Hydrophile–Lipophile Balance Temperature. *Langmuir* 2004, 20, 2584.

(56) Antón, R. E.; Andérez, J. M.; Bracho, C.; Vejar, F.; Salager, J. L. Practical Surfactant Mixing Rules Based on the Attainment of Microemulsion-Oil-Water Three-Phase Behavior Systems. Adv. Polym. Sci. 2008, 218, 83.

(57) Shinoda, K.; Saito, H. The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers: The Emulsification by PIT-Method. J. Colloid Interface Sci. 1969, 30, 258.

(58) Kunieda, H.; Fukui, Y.; Uchiyama, H.; Solans, C. Spontaneous Formation of Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions (Gel-Emulsions). Langmuir 1996, 12, 2136. (59) Ozawa, K.; Solans, C.; Kunieda, H. Spontaneous Formation of

(59) Ozawa, K.; Solans, C.; Kunieda, H. Spontaneous Formation of Highly Concentrated Oil-in-Water Emulsions. J. Colloid Interface Sci. 1997, 188, 275.

(60) Heurtault, B.; Saulnier, P.; Pech, B.; Proust, J. E.; Benoit, J. P. A Novel Phase Inversion-Based Process for the Preparation of Lipid Nanocarriers. *Pharm. Res.* 2002, 19, 875.(61) Saulnier, P.; Anton, N.; Heurtault, B.; Benoit, J. P. Liquid

(61) Saulnier, P.; Anton, N.; Heurtault, B.; Benoit, J. P. Liquid crystals and emulsions in the formulation of drug carriers. C. R. Chim. 2008, 11, 221.

(62) Márquez, L.; Graciaa, A.; Lachaise, J.; Salager, J. L.; Zambrano, N. Hysteresis behaviour in Temperature-induced Emulsion Inversion. *Polym. Int.* 2003, 52, 590.

(63) Mira, I.; Zambrano, N.; Tyrode, E.; Márquez, L.; Peña, A.; Pizzino, A.; Salager, J. L. Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 2. Effect of the Stirring Intensity on the Dynamic Inversion Frontier. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 57. (64) Zambrano, N.; Tyrode, E.; Mira, I.; Márquez, L.; Rodríguez, M.

(64) Zambrano, N.; Tyrode, E.; Mira, I.; Márquez, L.; Rodríguez, M. P.; Salager, J. L. Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 1. Effect of the Water-to-Oil Ratio Rate of Change on the Dynamic Inversion Frontier. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 50.

(65) Tyrode, E.; Mira, I.; Zambrano, N.; Márquez, L.; Rondón-González, M.; Salager, J. L. Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 3. Conditions for Triggering the Dynamic Inversion and Application to Industrial Processes. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 4311.

(66) Salager, J. L.; Moreno, N.; Antón, R.; Marfisi, S. Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant–Oil–Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. *Langmuir* 2002, 18, 607.

(67) Alvarez, G.; Antón, R.; Marfisi, S.; Márquez, L.; Salager, J. L. Apparent Equilibration Time Required for Surfactant-Oil-Water Systems to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. Part 2: Effect of scc-Butanol Concentration and Initial Location. Langmuir 2004, 20, 5179.

(68) Ivanov, I. B.; Kralchevsky, P. A. Stability of emulsions under equilibrium and dynamic conditions. *Colloids Surf. A* 1997, *128*, 155. (69) Shinoda, K.; Arai, H. The Correlation between Phase Inversion Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier J. Phys. *Chem.* 1964, 68, 3485.

(70) Shinoda, K. Solution Behavior of Surfactants: The Importance of Surfactant Phase and the Continuous Change in HLB of Surfactants. Prog. Colloid Polym. Sci. 1983, 68, 1.

(71) Bourrel, M.; Chambu, C.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. The Topology of Phase Boundaries for Oil/Brine/Surfactant Systems and Its Relationship to Oil Recovery. Soc. Pet. Eng. J. 1982, 22, 28.

dx.doi.org/10.1021/ie302772u i ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527–4538

(72) Bourrel, M.; Chambu, C. The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules. Soc. Pet. Eng. J. 1983, 23, 327.
(73) Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P. Search for Tricritical Points in Ternary Systems: Water–Oil–Nonionic Amphiphile. J. Phys. Chem. 1096, 67 (2011)

in Ternary Systems: Water-Oil-Nonionic Amphiphile. J. Phys. Chem. 1986, 90, 671. (74) Kahlweit, M.; Strey, R. Phase Behavior of Quinary Systems: Tracing the Three-Phase Body. J. Phys. Chem. 1987, 91, 1553. (75) Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P.; Haase, D.; Jen, J.; Schomäcker, R. General Patterns of the Phase Behavior of Mixtures of H₂O, Nonpolar Solvents, Amphiphiles, and Electrolytes. 1. Langmuir 1988, 4, 499.

4538

dx.dol.org/10.1021/le302772u l Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4527–4538

Annexe 2

Classification of ester oils according to their Equivalent Alkane Carbon Number EACN) and asymmetry of fish diagrams of $C_{10}E_4$ /ester oil/water systems.

Annexe 2

Journal of Colloid and Interface Science 403 (2013) 67-76



Journal of Colloid and Interface Science



www.elsevier.com/locate/jcis

Classification of ester oils according to their Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) and asymmetry of fish diagrams of C₁₀E₄/ester oil/water systems

Jesús F. Ontiveros ^{a,b}, Christel Pierlot ^a, Marianne Catté ^a, Valérie Molinier ^a, Aldo Pizzino ^{b,c}, Jean-Louis Salager^b, Jean-Marie Aubry^{a,*}

* Université Lille Nord de France, USTL & ENSCL, Cité Scientifique, EA-CMF 4478, Equipe «Oxydation et Physico-Chimie de la Formulation», F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France ^b Laboratorio FIRP, Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela ^c L'Oréal, Hair Métiers Worldwide Department, Saint Ouen, France¹

ARTICLE INFO

Article history: Received 11 January 2013 Accepted 30 March 2013 Available online 22 April 2013

Keywords: Equivalent Alkane Carbon Number Ester Fish diagrams Tetraethyleneglycol decyl ether

ABSTRACT

The phase behavior of well-defined C₁₀E₄/ester oil/water systems versus temperature was investigated. Fifteen ester oils were studied and their Equivalent Alkane Carbon Numbers (EACNs) were determined from the so-called fish-tail temperature T of the fish diagrams obtained with an equal weight amount of oil and water ($f_w = 0.5$). The influence of the chemical structure of linear monoester on EACN was quantitatively rationalized in terms of ester bonds position and total carbon number, and explained by the influence of these polar oils on the "effective" packing parameter of the interfacial surfactant, which takes into account its entire physicochemical environment. In order to compare the behaviors of typical mono-, di-, and triester oils, three fish diagrams were entirely plotted with isopropyl myristate, bis (2-ethyl-hexyl) adipate, and glycerol trioctanoate. When the number of ester bonds increases, a more pronounced asymmetry of the three-phase body of the fish diagram with respect to T is observed. In this case, T is much closer to the upper limit temperature T_u than to the lower limit temperature T_l of the three-phase zone. This asymmetry is suggested to be linked to an increased solubility of the surfactant in the oil phase, which decreases the surfactant availability for the interfacial pseudo-phase. As a consequence, the asymmetry depends on the water-oil ratio, and a method is proposed to determine the f_w value at which T* is located at the mean value of Tu and Th

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Natural and synthetic esters are ubiquitous in a wide range of consumer products and industrial formulations since they exhibit many useful functional properties as well as low toxicity and high biodegradability. Their phase behavior in surfactant/water systems is, however, much less documented than the ones of n-alkanes, and this is the subject of the present work.

Volatile esters with low molecular weight are commonly used as solvents in coatings or as flavors and fragrances in the food and perfumery industries. In general, alcohols acetates having less than 6 carbons are found in fruits and those with 8-12 carbons in flower and blossom fragrances [1]. In the cosmetic industry, esters with a low vapor pressure such as isopropyl myristate, isopropyl palmitate, or hexyl laurate are widely used as emollients, and crystallisable ethyleneglycol mono- and distearate are used to formulate pearlescent blends [2]. In pharmaceutical formulations, polar lipids such as mono and diglycerides are used as drugs carriers for controlled delivery [3]. Triglycerides are the main components of edible oils and often constitute the dispersed phase of parenteral emulsions. Also, nanoemulsions formulated with triglycerides are used to deliver actives [4,5].

Mono-, di-, and triglycerides are also ubiquitous in natural or formulated food products, such as milk, cream, mayonnaise, and baked products. The property of some triglycerides to crystallize close to room temperature is responsible for the partial coalescence of oil droplets leading to the inversion from cream to butter during churning [6,7]. In the context of "green marketing," esters are often used as more environmentally friendly and safer alternatives to petrochemical solvents. For instance in agrochemistry, selfemulsifiable concentrates are now often formulated with "green solvents" such as vegetable oils methyl esters [8] or the so-called dibasic esters that are the methyl, ethyl, and isobutyl esters of adipic, glutaric, and succinic acids. Finally, it should also be recalled the wide use of unsaturated esters such as methyl methacrylate

^{*} Corresponding author

E-mail address: Jean-Marie.Aubry@univ-lille1.fr (J.-M. Aubry).

Present address

^{0021-9797/\$ -} see front matter © 2013 Elsevier Inc. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcjs.2013.03.071

68

or vinyl acetate as monomers and the importance of their polymerization in emulsion [9].

Surfactant/ester oil/water systems are therefor every common, and it is important to get a better insight into their phase behavior to understand different characteristics, and particularly the type of the final emulsions obtained after stirring. Indeed, the emulsion type has been found to be closely related to the phase behavior of the surfactant/oil/water (SOW) system [10–12], which depends on two kinds of variables: the formulation (intensive variables) and the composition (extensive variables, corresponding to relative quantities of the main components S, O, and W) [13]. Intensive variables such as temperature, pressure, and nature of the components determine the relative affinities of the surfactant for oil and water at equilibrium. Particularly, the chemical structure of the oil plays an important role in the phase behavior of SOW systems, and several methods have been reported to quantify its hydrophobicity.

In 1949, Griffin introduced the concept of HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) [14] as an arbitrary numerical scale describing the more or less hydrophilic or lipophilic nature of a surfactant. Further, the "required HLB" [15] was the first attempt to establish a quantitative scale for oil hydrophobicity. It is determined by searching the most stable emulsion obtained from a blend of surfactants, although with a serious inaccuracy. Phase Inversion Temperature, the so-called PIT, introduced by Shinoda et al. in the 1960s [16] corresponds to the temperature above which the hydrophilic/lipophilic character of nonionic surfactants switches by dehydration of the polyoxyethylene units, leading to phase inversion of the emulsion from O/W to W/O. As the PIT depends strongly on the hydrophobicity of the oil for a given surfactant, it provides a scientifically relevant parameter to compare them.

In the 1970s, numerical relationships including the effects of several formulation variables were established, in relation to the research efforts to attain ultra-low interfacial tensions in SOW systems necessary for enhanced oil recovery [17]. These experimental correlations showed a linear contribution of each variable in the equation determining the occurrence of the optimal formulation, with three-phase behavior and minimum interfacial tension [13,18]. The effects of all intensive variables were then gathered twenty years later in the generalized formulation variable called Hydrophilic Lipophilic Deviation (HLD) which is the dimensionless expression of the difference of affinity of the surfactant for the water and oil phases [19]. In this relation, the contribution of oil hydrophobicity is quantified for linear alkanes by their total number of carbon atoms ACN (Alkane Carbon Number). However, another parameter is needed to express the hydrophobicity of other oils. In 1977, Cayias et al. looked for the optimal formulation of systems formulated with various oils and with a petroleum sulfonate as surfactant [20,21]. They found that the *n*-alkane required to produce a minimum interfacial tension was n-octane. When the oils used were alkyl cyclohexanes, the minimum interfacial tension was obtained with butylcyclohexane whereas with alkylbenzenes the minimum was encountered with octylbenzene. They deduced that those three oils, although structurally different, have the same hydrophobicity. Therefore, an Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) of 8 was assigned to butylcyclohexane and octylbenzene. The Equivalent Alkane Carbon Number EACN is thus defined as the number of carbon atoms of the linear alkane that has its optimal formulation in the same formulation conditions as the oil under study. The EACN concept, developed with anionic surfactants, was then extended to nonionic surfactants by Hayes et al. [22].

Although the first oils described were hydrocarbons due to the enhanced oil recovery application, interest gradually extended to oils from other domains of application. Baran et al. [23] characterized a chlorinated hydrocarbon series with dihexyl sodium sulfosuccinate. As EACN gets lower when the oil is more polar, negative values of EACN are encountered for very polar oils. For example, carbon tetrachloride and dichloromethane have EACN values of -0.06 and -13.7, respectively [23]. Miñana-Perez et al. [24] determined the EACN of three polar oils using a series of extended surfactants as $C_{12}H_{25}$ -(PO)_n-(EO)₂-O-SO₃Na, through salinity scans at constant temperature. With this kind of surfactants, high values of solubilization parameters were reported for polar oils such as ethyl oleate and di- or triglycerides. EACN for ethyl oleate and ethyl myristate was found to be 7 and 5, respectively [25]. Most EACN have been determined with quaternary SOW-salt or quaternary SOW-alcohol-salt systems, which leads to inaccurate EACN values because of partitioning effects [26] and changes in optimal formulation location with surfactant concentration [27].

In order to determine reliable values of EACN. Oueste et al. [28] constructed the fish diagrams of well-defined ternary systems C10E4/oil/water. They determined the critical temperature T* and surfactant concentration C* of the X point or fish tail, where Winsor I, WII, WIII, and WIV systems meet. Based on 10 n-alkanes (C6 to C28) used as references, the EACN of alkylbenzenes, alkyl cyclohexanes, squalene, dibutyl ether, and isopropyl myristate could be determined. The advantage of this method is the use of a system as simple as possible, a true ternary CiEi/O/W, to determine the EACN unambiguously, and independently of the surfactant concentration. The limitation of this method is that using temperature as the formulation variable imposes a restriction on the EACN of oils that can be determined in the accessible T-range for a given polyethoxylated surfactant. For instance, tetraethyleneglycol decyl ether C10E4 allows determining EACN in the range from 3 to 35 units [29]. For more polar oils, temperature T* would be very low, lower than the freezing point of water. Engelskirchen et al. [30] determined the phase behavior of C10E4/triacylglycerols/ H2O-NaCl systems and calculated the EACN values of several triglycerides. The hydrophobicity of terpenes was investigated by Bouton et al. [31], who determined the EACN for 15 terpene fragrances using various CiE4 monodispersed surfactants (i = 6, 8, and 10). A QSPR correlation for the fish tail temperatures was proposed later along with a model for the prediction of T* as a function of the chemical structure of these oils [29]. Castellino et al. [32] determined the EACN for two silicon oils and the characteristic curvature of silicone alkyl polyethers. Recently, Tchakalova et al. [33] determined the EACN of an oil phase consisting of 97.1% isopropyl myristate and 2.9% of perfumery raw materials (PRM) in a 10E5/isopropyl myristate/water system.

Other works did not focus on EACN determination but studied the phase behavior of $C_i E_j/O/W$ systems formulated with polar oils. Kunieda et al. [34] measured the PIT for isopropyl myristate, perchloroethylene, and alkylbenzenes with $C_i E_j$ surfactants. Wormuth et al. [35] reported the phase behavior and microstructure of $C_{12}E_0/$ ethers/water systems. Mori et al. [36] published the Gibbs diagram at various temperatures for the $C_{12}E_3/$ triolein/water system. Lade et al. [37] studied the $C_i E_j/n$ -alkyl-methacrylates/water systems ranging from methyl to hexadecyl methacrylate with $C_{10}E_6$ as surfactant.

As polar oils, especially esters, are known to solubilize better the surfactant than *n*-alkanes, the phase behavior of SOW systems is expected to be strongly affected. The aim of the present work is to characterize several mono-, di-, and triester oils by determining fish tail points (T^* , C^*) in the C₁₀E₄/O/W fish diagrams in order to determine esters EACN values and to rationalize the influence of the chemical structure. Complete fish diagrams were also established for isopropyl myristate, bis (2-ethylhexyl) adipate, and glyceryl trioctanoate, to highlight the modifications of the fish shape induced by increasing oil polarity. Finally, the evolution of C₁₀E₄/ glyceryl trioctanoate/water Gibbs Diagram with temperature and the microemulsion composition was studied in more detail to explain the strong asymmetry of fish diagram at $f_w = 0.5$.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Pure decyl tetraethyleneglycol ether (C₁₀E₄) was synthesized according to a method described elsewhere [28,38,39]. Its purity was assessed by NMR and GC analyses (>99%) and by comparing the cloud point temperature with the reference value [40]. The compound was distilled twice under reduced pressure (174 °C/ 2.4×10^{-2} mbar), leading to a cloud point temperature of 20.4 °C at 2.6 wt.% in agreement with the published value [39] (20.56 °C/ 2.6 wt.%).

The commercial oils studied in this work were used without further purification. Isopropyl myristate (98%), bis(2-ethyl hexyl) adipate (99%), glyceryl trioctanoate (>99%), ethyl oleate (98%), ethyl decanoate (>99%), ethyl palmitate (99%), ethyl dodecanoate (>98%), ethyl myristate (99%), hexyl octanoate (>97%), octyl octanoate (>98%), butyl dodecanoate (>99%), and decyl butyrate (97%) were obtained from Sigma–Aldrich. "Cetiol A" or hexyl dodecanoate (98%) was a sample provided by Cognis. Glyceryl tridecanoate (>98%) was purchased from TCL.

Myristyl propanoate and hexadecyl acetate were synthesized in the laboratory by Fisher esterification of the corresponding carboxylic acid with the desired alcohol. The compounds were purified by distillation. Their purities were assessed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and gas chromatography (>99%).

2.2. Construction of fish diagrams of SOW systems

1 g Samples were prepared in 2 mL vials by weighing successively water (W), oil (O) and surfactant (S). In all samples, the water/oil ratio equals 1, i.e., the water weight fraction f_{w} , defined as $f_w = W/(W + 0)$, equals 0.5. The surfactant/oil/water system was then gently mixed to assist the contact of phases while avoiding emulsification. The vials were then placed in a thermostatic bath HUBER Ministat 125 at the required temperature T (±0.1 °C) until phase separation and equilibrium were reached, which took at least one day, and up to 5 days in the vicinity of transition zones. Visual inspection of the vials allowed the determination of the phase behavior in order to classify them according to the Winsor nomenclature [41].

2.3. Construction of gibbs diagrams of SOW systems

The gibbs diagrams were determined for the $C_{10}E_4$ (16.4 wt.%)/ glycerol trioctanoate/water system by gas chromatography (GC) and ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) quantification after equilibrium at several temperatures. Experiments were performed in duplicate. 1.5 g samples were prepared at $f_w = 0.5$. After 7 days for WII systems and 15 days for WI or WI systems, when samples were completely equilibrated, known and precise amounts of phases were withdrawn carefully with a syringe.

2.3.1. Gas chromatography quantification

Gas chromatography (GC) analyses were performed on an Agilent 6890N apparatus, equipped with a HP-1 cross-linked methyl silicone gum column (60 m × 0.32 mm × 0.25 µm), with N₂ as gas vector and with a flame ionization detector (FID).

The withdrawn sample was diluted by weight with methanol containing *n*-decane as an internal standard (1.6 wt.%) to the proper concentration for GC quantification. The temperature program is the same as the one described by Pizzino et al. [42]. Four injections were performed on the same sample to check the reproducibility of the quantification. A calibration curve for glycerol trioctanoate and $C_{10}E_4$ was built beforehand on a 0.5–8 wt.% range for the former

 $(R^2 = 0.999)$ and 0.3–3 wt.% for the latter ($R^2 = 0.999$). Both compounds were quantified in the surfactant rich middle phase and the oily phase, and the amount of water was obtained by difference. The standard deviation in the C₁₀E₄ composition is on average 1.1% in the microemulsion and 0.7% in the oil phase; for the triglyceride, the standard deviation is 1.2% in the microemulsion and 0.9% in the oil phase.

2.3.2. ¹H NMR quantification

Nuclear magnetic resonance (NMR) analyses were performed on a Brucker Avance 300 MHz apparatus.

The ¹H NMR analyses allowed to quantify all compounds, and particularly to determine the water content, in the microemulsion, oily, and aqueous phases. The samples withdrawn were diluted by weight with deuterated methanol (CD₃OD) to the proper concentration for NMR quantification. Acetonitrile was added as an internal standard (1.6 wt.%). Calibration curves for glycerol trioctanoate, C₁₀E₄, and water were built beforehand on 0.5–13% (R^2 = 0.999), 0.4–10% (R^2 = 0.999), and 0.45–5 wt.% (R^2 = 0.999) ranges, respectively, by recording the integration of characteristic signals relative to the integration of the internal standard.

3. Results

3.1. Fish diagrams

The entire phase behavior of polyethoxylated nonionic surfactant/oil/water-temperature systems may be represented by a prism having the composition Gibbs triangle as base and the temperature as vertical axis [43]. More convenient 2D-representations are used in practice, depending on the required information. The 2D-representation of phase behavior as a function of temperature and surfactant concentration at constant water/oil ratio is called the "y" or "fish" diagram [42,44]. This representation is useful to pinpoint the so-called optimal formulation at a given water/oil ratio and also gives access to characteristic points that define the system. The minimum concentration at which a third microemulsion phase is obtained (WIII according to Winsor nomenclature [41]). corresponding to the "fish head," is known as Co. The higher Co. the more the surfactant is lost as monomerically solubilized, essentially in the oil phase. As the surfactant concentration increases, the volume of the microemulsion middle phase increases, while excess aqueous and oil phases are progressively incorporated. Temperature T_{μ} is the upper limit for three-phase behavior zone (WIII). Above this temperature, for any concentration in the range Co < C < C*, the physicochemical behavior is a W/O microemulsion in equilibrium with an excess aqueous phase (WII). Temperature T_l is the lower limit for WIII behavior; at lower temperatures, two phase behavior is found, an O/W microemulsion in equilibrium with an excess oil phase (WI).

The "fish tail" or X point [28,44] is defined by the critical temperature T and the minimum surfactant concentration C° at which aqueous and oily excess phases vanish and a single microemulsion phase is observed, indicating the transition from WIII to WIV system. This X point is an important information to be determined for a given surfactant/oil/water system because it is used to compare surfactants [45] or oils [28]. X points have been determined for 16 oils containing one, two, or three ester bonds and linear or branched fatty chains (Table 1). In Table 1, the oils are characterized by their total number of carbon atoms N, the number of carbon atoms in the acid chain x, and in the alcohol chain y. From T, an Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) can be computed (see Discussion).

In Fig. 1, the EACN values for the homologous series of ethyl alkanoates (1, 2, 3, 4) and alkyl dodecanoates (2, 7, 9) which have been

J.F. Ontiveros et al./Journal of Colloid and Interface Science 403 (2013) 67-76

70	
Table	1

emperature T [*] and concentration C [*] , Equivalent Alkane Carbon Number EACN for esters; x - carbon number in the acid chain; y - carbon number in the alcohol chain; N - total	
arbon number.	

	Ester	Molecular Structure	x	у	Ν	T [*] (°C)	C* (wt.%)	EACN
1	Ethyl decanoate	Ŷ	10	2	12	9.2	14.3	2.3
2	Ethyl dodecanoate	i i	12	2	14	13.4	15.0	3.8
3	Ethyl myristate		14	2	16	17.4	16.1	5.3
4	Ethyl palmitate		16	2	18	21.6	16.4	6.8
5	Ethyl oleate		18:1	2	20	23.0ª	17.7"	7.3 ^b
6	Isopropyl myristate		14	3	17	22.9	16.9	7.3℃
7	Butyl dodecanoate		12	4	16	22.8	17.6	7.2
8	Hexyl octanoate		8	6	14	20.1	17.5	6.2
9	Hexyl dodecanoate		12	6	18	28.8	21.9	9.4
10	Octyl octanoate		8	8	16	25.2	19.3	8.1
11	Decyl Butyrate		4	10	14	16.8	16.6	5.0
12	Myristyl propanoate		3	14	17	21.6	17.8	6.8
13	Hexadecyl acetate		2	16	18	<18	-	<5.5
14	Bis (2-ethylhexyl) adipate		6	2.8	22	29.7	25.9	9.7
		, l'						
15	Glycerol trioctanoate	~~~~l,	3 × 8	3	27	36.8	31.8	12.3ª
16	Glycerol tridecanoate		3 × 10	3	33	41.3	33	14 ^{d,e}
		C ₉ H ₁₉						

⁴ T' = 22.3 °C and C' = 17.5% C₁₀E₄ were reported by Kahlweit et al. [46].
 ^b EACN = 7 was reported by Miñana-Perez et al. [24] with completely different surfactant.
 ^c EACN = 7.5 was reported by Queste et al. [28].
 ^d The presence of impurities in the oil can affect the accurate determination of EACN. For triglycerides, the presence of free fatty acids (more polar than triglyceride) may decrease the value of EACN. For monochain esters, the segregation of acid species close to interface is probably insignificant.
 ^e EACN = 13 was reported by Engelskirchen et al. [30].

plotted versus the total number of carbon atoms "N" exhibit a linear trend. The representative point for ethyl oleate has also been added to show the effect of the double bound, which is as light reduction in EACN with respect to the linear fit.

Complete "fish" diagrams at equal weights of oil and water $(f_w = 0.5)$ were plotted for three esters: isopropyl myristate, bis (2-ethylhexyl) adipate, and glycerol trioctanoate. They are pre-sented in Fig. 2, and to our knowledge, it is the first time that such a diagram is shown for a well-defined triglyceride. The possible hydrolysis of the triester was monitored by gas chromatography

and NMR, and no evidence of degradation was observed under the experimental conditions used. The $C_{10}E_4/octane/water system$ reported by Pizzino et al. [42] is also presented in Fig. 2 for comparison.

 $C_{10}E_4$ weight concentrations at the "fish head" (C_0) increase with the number of ester bonds. They are equal to 3.5%, 5.8%, and 6.8% for isopropyl myristate, bis (2-ethylhexyl) adipate, and glycerol trioctanoate, respectively. In the same way, C^{*} increases with both the total carbon number N of the oil and the number of ester bonds. The high surfactant concentrations required to

J.F. Ontiveros et al./Journal of Colloid and Interface Science 403 (2013) 67-76



Fig. 1. EACN vs. total carbon number for linear monoesters. Ethyl alkanoates (\times); alkyl dodecanoates (\bigcirc); ethyl oleate (\bullet).



Fig. 2. Fish plot at $f_w \sim 0.5$ for the $C_{10}E_4$ /ester/water system. (**15**) glycerol trioctanoate; (**14**) bis (2-ethylhexyl) adipate; octane [42]; (**6**) isopropyl myristate. C_0, C', T', T_u and T_t are indicated for the $C_{10}E_4$ /glycerol trioctanoate/water system. A and B indicate the concentrations of $C_{10}E_4$ at T_t and T_w respectively.

obtain a single phase show that the surfactant is poorly efficient for this kind of polar oils (C° = 16.9% for isopropyl myristate, 25.9% for bis (2-ethylhexyl) adipate, and 31.8% for glycerol trioctanoate). The lower and upper temperature limits of the fish diagram for glycerol trioctanoate are 29.2 °C (*T*_l) at 8.8% C₁₀E₄ (point *A*) and 37.8 °C (*T*_u) at 20.8% C₁₀E₄ (point B). 3.2. Gibbs diagrams for $C_{10}E_4/glycerol$ trioctanoate/water system at different temperatures

Table 2 shows detailed compositions of microemulsions and oily phases at 8 temperatures for the $C_{10}E_4$ /glycerol trioctanoate/ water system determined by gas chromatography and NMR. Water wt.% in microemulsions and oily phases was obtained by difference for gas chromatography analysis. The NMR analysis of aqueous phases in WIII and WII samples does not allow measuring the very small quantities of surfactant or triglyceride. The surfactant concentration in aqueous phase for WIII and WII systems is thus assumed to be approximately equal to the CMC (6.4×10^{-4} M), so that W⁷ point is located very close to the H₂O apex of the Gibbs triangle.

For WIII systems from 30.6 to 35.8 °C, GC analysis shows that microemulsion M' presents a greater percentage of water than oil. The triglyceride content becomes higher than the water content only above 36.8 °C. The temperature at which the proportion of water and oil is the same is then located between 35.8 and 36.8 °C. These results are consistent with the "fish diagram" of glycerol trioctanoate at $f_{w} = 0.5$ presented in Fig. 2, where a value of 36.8 °C was obtained for T'. With increasing temperature, oily phase composition (O') evolves with increasing surfactant concentration, going from 13.7% at 30.6 °C to 17.7% at 37.3 °C.

4. Discussion

4.1. Equivalent Alkane Carbon Numbers of esters

Queste et al. [28] showed that for ten $C_{10}E_4/n$ -alkane/water systems, T' varies linearly with the alkane carbon number, from hexane to octacosane. The resulting equation from fitted data is as follows:

$$EACN = -1.09 + 0.37 \times T^{*}$$
(1)

The EACN values presented in Table 1 were calculated from Eq. (1). For all studied oils, the EACN of ester is smaller than the ACN of the *n*-alkane having the same carbon number, which indicates that the presence of an ester bond makes the oil less hydrophobic. The estimated EACN for isopropyl myristate (7.3) and ethyl oleate (7.3) is in agreement with the values of 7.5 [28] and 7 [24,46] reported in the literature. The small difference with the EACN value for glyc-plained by the fact that, here, equal weight of water and oil was used rather than equal volumes, with a triglyceride density slightly lower than unity (0.95 g/mL). Fig. 1 shows that ethyl oleate is slightly below the prolongation of the line corresponding to the ethyl alkanoates, i.e., the presence of the double bound makes

Table 2

Composition of the microemulsion (Mr) and oil (Or) phases for the C10E4/glycerol trioctanoate/water system (fw = 0.5) at different temperatures determined by gas chromatography (GC) and/or ¹H NMR.

	-								
Temperature (°C)	C10E4 (wt.%)	Winsor type	Experimental technique	Microemulsio	Microemulsion M'				
				C10E4 (wt.%)	TriC _s (wt.%)	H ₂ O (wt.%)	C10E4 (wt.%)	TriC ₈ (wt.%)	H ₂ O (wt.%)
29.0	9.1	WI	NMR	6.1	1.2	92.7	11.4	88.0	0.6
29.0	16.0		NMR	19.6	15.0	65.4	11.1	88.2	0.7
30.6			GC	21.7	17.4	60.9	13.7	82.7	3.6
32.2			GC	27.2	21.8	51.0	13.7	83.6	2.7
34.3			GC	31.6	26.6	41.8	15.3	81.8	2.9
35.8	16.4	WIII	GC	33.3	31.8	34.9	17.0	80.2	2.8
35.8			NMR	32.4	37.5	30.1	14.5	84.7	0.8
36.8			GC	31.7	39.2	29.1	16.8	83.2	-
37.3			GC	30.7	47.6	21.7	17.7	80.6	1.7
38.5	16.4	WII	NMR	27.0	65.9	7.1	-	-	-

72

ethyl oleate less hydrophobic than ethyl stearate. In the same way, ethyl oleate, despite having 3 carbons more than isopropyl myristate, presents the same EACN, which can also be related to the presence of an unsaturation in the fatty chain. This influence of unsaturation has already been pointed out for terpenes by Bouton et al. [29] who reported an EACN decrease of approximately 2.5 units per double bond. The ester bond influence on oil EACN is rationalized in the next sections.

4.1.1. Monoesters: effects of acid chain length (x) and alcohol chain length (y)

In the series of esters under study, the homogeneous family of ethyl alkanoates, from ethyl decanoate to ethyl palmitate (**1-4**), allows investigating the effect of a 2 carbon-step increase in the acid chain length (x). Fig. 3 shows the coordinates of the X points, C^{*} and T^{*}, as a function of the ester total carbon number. It should be noted that the melting point of ethyl palmitate is 25 °C, and Fig. 3 highlights the fact that the "fish tail" is below this temperature. In this case, the observation time for phase behavior was reduced to prevent oil phase crystallization, but was sufficient to distinguish the Winsor types and locate the X point. Even if this point is not obtained at thermodynamic equilibrium, the behavior of ethyl palmitate matches the trend observed for the other ethyl alkanoates, which gives consistency to the data.

An increase in the ester acid chain length (x) increases linearly both T° and C^o. Fig. 3 shows that the addition of 2 carbons in the acid chain increases the value of T° by about 4 °C, which is equivalent to an increase of 1.5 ACN units according to Eq. (1). With a smaller number of representatives, the same trend is observed for the hexyl alkanoates, with a 1.6 ACN units increase per 2 added carbons between hexyl octanoate **8** and hexyl dodecanoate **9**.

The influence of the alcohol chain length (y) is less obvious despite a linear fit is also observed for the three alkyl dodecanoates (2, 7, and 9). The addition of 2 carbons induces a large increase of T^{*} (7.7 °C in average), corresponding to 2.8 ACN units. The fact that the EACN increase is larger than the number of added carbons in the alcohol chain, whereas the global EACN of an ester is lower than the carbon number tends to suggest that neither the length of the acid chains (x) nor the length of the alcohol part (y) taken separately is a relevant parameter to correlate the EACN with the ester structure.



Fig. 3. Fish tail temperature $(T^*; \bullet)$ and concentration $(C^*; \bullet)$ for $C_{10}E_4$ /linear ethyl alkanoates/water systems ($f_w = 0.5$) as a function of the total carbon number N of the oil. The gray zone indicates the temperature range in which ethyl alkanoates are solid.

4.1.2. Monoesters: effect of the position of ester bond (x/N)

If we take a look at the EACN of three isomers with N = 16, i.e., ethyl myristate **3**, butyl dodecanoate **7**, **7** and octyl octanoate **10**, we observe that the largest EACN corresponds to octyl octanoate **10**, for which the ester bond is located at the center of the molecule while the lowest is found for ethyl myristate **3**, for which the ester bond is at the molecule extremity. The same observation can be made if we compare ethyl palmitate **4** and hexyl dodecanoate **9** for which N = 18 and EACN = 6.8 and 9.4, respectively. Again, this trend is observed for the three positional isomers having 14 carbon atoms: ethyl dodecanoate **2**, hexyl octanoate **8**, **8**, and decyl butyrate **1**.

To rationalize these observations, the position of the ester bond can be expressed in terms of x/N: the number of carbons in the acid chain (x) divided by the total number of carbon atoms (N). If the EACN for each family of isomers is plotted versus x/N, the variation expresses the effect of the ester bond position on the EACN value. In order to compare all linear monoesters in one single plot, the term "N-EACN" is more relevant and allows normalization. It expresses the decrease in "carbon atom units", compared to the *n*-alkane with the same number of carbon atoms, caused by the presence of the ester bond. It may be said that the higher (N-EACN) is, the less hydrophobic is the oil. The evolution of (N-EACN) with x/N is shown in Fig. 4 for all linear saturated monoesters (**1–4**, **7– 12**).

Fig. 4 shows that there is a good correlation of the data with a parabolic fit, which confirms a smaller difference between the total number of carbons and the EACN, i.e., a lower polarity contribution, when the ester bond is located at the center of the molecule. The minimal value of "N-EACN" is approximately 8, which represents a significant loss in hydrophobicity caused by the presence of one ester bond.

This effect of the position of the polar group on the hydrophobicity of oils has been scarcely discussed in the literature. In contrast, it has been shown that the position of the polar group in the molecular structure of a surfactant has an influence on its physicochemical behavior at the interface. Doe and Wade [47] reported that for hexadecyl benzene sulfonates surfactants, the hydrophilicity is increased when the benzene sulfonate moiety is located at the end of the hexadecyl chain. Indeed, the number of carbons of the *n*-alkane needed to obtain the optimal formulation increases from 7 to 16.5 when the position 0 the benzene sulfonate group moves from position 2 to position 8. It seems that the same trend holds for all oils reported in Fig. 4: when the polar group is at one end, the EACN is lower, and therefore, the oil is more polar.



Fig. 4. N-EACN difference vs. ester bond position x/N. Numbers refer to the saturated monoesters reported in Table 1.

This trend indicates that the presence of carbon chains on both sides of the polar function of the ester makes the polarity contribution of the ester bond less effective than when it is located at one extremity. This effect can be discussed in terms of critical packing parameter introduced by Israelachvili et al. in 1976 to explain the self assemblies of amphiphiles in water [48]:

$$P = \frac{v_s}{\sigma_s \times l_s}$$
(2)

where *P* is the critical packing parameter of the surfactant, v_s and l_s are, respectively, the volume and the length of the hydrophobic tail, and σ_s is the area per surfactant molecule in the micelles. According to the value of *P*, several structures like spherical, cylindrical, bilayered, or inverted micelles are possible in water. When the surfactant is in the presence of water and oil, the nature of oil and/or the presence of a co-surfactant or a solute of the linker type changes the *P* value. In this case, <u>P</u> must be replaced by the "effective packing parameter" <u>P</u>. When <u>P</u> is greater than unity, the system tends to form structures of reverse micelles type (W/O microemulsion), whereas when it is lower than 1, the system curves to "normal" structures (O/W microemulsion) [49–52]. The curvature of the interfacial layer is altered by the penetration of solute and/or oil in the surfactant palisade. The effective surfactant packing parameter re in thus defined by

$$\bar{P} = \frac{v_s + \tau \times v_0}{(\sigma_s + \tau \times \sigma_0) \times l}$$
(3)

where v_0 is the known molecular volume of the oil, σ_0 is the area occupied per oil molecule at the O/W interface, τ is the number of oil molecules per surfactant molecule at the interface, and *l* is now the thickness of the interfacial film. Compared to *n*-alkanes, esters can penetrate the interfacial layer more easily due to the presence of the polar group that enhances the affinity of the oil for the polar interfacial film.

If we now consider two positional isomers, such as octyl octanoate **10** and ethyl myristate **3**, a packing parameter can be calculated for these polar oils, considering the ester bond as the polar part of the molecules. In the case of octyl octanoate, the central position of the ester bond makes the length l_o shorter assuming a folding of the carbon chains around the ester bond, as represented in Fig. 5A, whereas the area σ_o and the molar volume v_o are equal for the two isomers.

Assuming similar penetrations τ into the surfactant layer, octyl octanoate **10** and ethyl myristate **3** affect differently P (Fig. 5B): ethyl myristate **3** increases the thickness of the interfacial film and consequently decreases P. With P reduced, the system switches more easily to inverted structures, which leads to a reduced fish tail temperature T. Consequently, the oil appears to be more polar and has a reduced EACN value compared to its isomer octyl octanoate **10** for which an opposite edge tends to form.

4.2. Phase diagrams for C10E4/ester/water systems

Most fish diagrams for C_lE_l/n -alkane/water systems are symmetrical with respect to the horizontal line passing through T; in other words, $(T_u - T)$ is close to $(T^* - T_l)$ at $f_w = 0.5$ [44,53]. This is, for example, the case of the fish shown in Fig. 2 for the system $C_{10}E_4/n$ -octane/water. However, when replacing *n*-octane with an ester, the fish diagram becomes increasingly asymmetric as the polarity of the oil increases (compare fishes obtained with mono-, di-, and triester oils **6**, **13**, **14** and **15**). In particular for glycerol trioctanoate **15**, $(T_u - T^*) = 1.0$ °C is much lower than $(T^* - T_l) = 7.6$ °C, and the upper part of the fish body has almost vanished. For bis (2-ethylhexyl) adipate **14**, the difference is not so large, but the fish still exhibits a pronounced asymmetry with respect to T. Therefore, the degree of asymmetry is clearly related to the oil polarity.

Such an asymmetry has already been observed for C_4E_1/n -al-kane/water [45,54] and C_6E_2/n -alkane/water systems [55]. In these cases, the weak amphiphiles C4E1 and C6E2 are not true surfactants although their phase behaviors present strong similarities with longer CiEj. Burauer et al. [45] suggested that the asymmetry of the fish results from the much higher solubility of C4E1 in alkanes than in water and from its weak affinity for the W/O interface due to its poor amphiphilicity. They also showed that changing fw influences the shape of the fish diagram, and they were able to obtain a symmetrical fish with fw = 0.7. In our case, C10E4 is a true surfactant that exhibits a much higher affinity than C_4E_1 for the interfacial palisade separating aqueous and oily microdomains of the microemulsion. However, we believe that the explanation given by Burauer et al. also holds for our systems since the strong polarity of the ester oils induces a very high solubility of monomeric C10E4 in these oils. It is worth noting that asymmetric fish diagrams have already been fortuitously observed with CiEi surfactants and highly polar oils. For instance, the fish diagram for the C10E6/n-hexadecyl methacrylate/water system [37] also exhibits a strong asymmetry and a much lower value for $(T_u - T^*) = 1.3 \degree C$ than for $(T^* - T_l) = 8.9 \degree C$, although this asymmetry was not pointed out by the authors.



Fig. 5. (A) Schematic description of the two positional isomers octyl octanoate and ethyl myristate, and (B) influence of octyl octanoate end ethyl myristate on the effective packing parameter of the system C₁₀E₄/ester oil/water.

74

J.F. Ontiveros et al./Journal of Colloid and Interface Science 403 (2013) 67-76

The comparison of the different SOW phase behaviors with apolar and polar oils can be achieved through the concept of critical microemulsion concentration (cµc) introduced by Aveyard et al. [56] The cµc is the minimum amount of surfactant required in the oil phase to form a microemulsion at a given temperature. It is named $C_{mon,o}$ in this work, following the nomenclature proposed by Burauer et al. [45]. This concentration is determined by titrating the amount of water needed to turn turbid an oil solution of surfactant. This experiment is repeated at several surfactant concentrations, and the extrapolation to the zero water content provides cµc. Burauer et al. [45] proposed a simple method to calculate $C_{mon,o}$ from the critical micelle concentration (noted $C_{mon,w}$) in the aqueous phase and from the head of the fish C_o at a known water mass fraction f_w (Eq. (4)).

$$C_{mon,o} = \frac{C_0 + C_{mon,w} \times f_w(1 - C_0)}{C_0 + f_w(1 - C_0) - C_{mon,w}} \tag{4}$$

 $C_{mon,w}$ of a WIII system is approximately equal to the CMC of $C_{10}E_4$ in pure water $(6.4\times10^{-4}\mbox{ M})$, whereas the C_0 values are determined from the phase diagrams shown in Fig. 2 and are reported in Table 3. Using these data and Eq. (3), the monomeric solubilities $C_{mon,o}$ of $C_{10}E_4$ in four different oils were computed.

These values confirm the high solubility of C10E4 in ester oils, especially in diesters and triesters. In n-octane, C10E4 solubility is only 1.5% at 22.2 °C and 2.6% at 28.6 °C [42], more than 7 times lower than in glycerol trioctanoate. The high partitioning of the surfactant in the oil phase might influence the EACN values determined by this method. The real EACN of the oil would be in this case lower than the one measured because of segregation of the surfactant as a polar oil [57]. However, the segregation has been found to be significant mainly with two very different oils from the point of view of polarity, e.g., an alkane and an ester. In the present case, the less polar oil is an ester which is nevertheless slightly polar and the segregation is likely to be less significant. Moreover Bouton et al. [29,31] showed that the EACN values of some terpenes and alkyl cyclohexanes, determined with C6E4, C8E4, and C10E4 as surfactants, are very close despite the different partitioning of these surfactants.

The shape of the fish diagram of this triglyceride at $f_w = 0.5$ is very similar to the one obtained with *n*-octane at very low fraction of water ($f_w = 0.2$), which also exhibits a strong asymmetry [42]. At low fractions of water, the asymmetry of the fish diagram can be explained by the increase in the total amount of monomeric surfactant dissolved in the large volume of oil phase. The asymmetry in the fish diagram of glycerol trioctanoate at $f_w = 0.5$ (Fig. 2) seems to be a mere consequence of the high affinity of the surfactant for the oil phase.

Another way to investigate the phase behavior is to look at the evolution of Gibbs diagrams with Temperature as performed by Burauer et al. [45] for the C₄E₁/n-octane/water system. When looking at the representative point of the microemulsion phase for the C₁₀E₄/glycerol trioctanoate/water system at various temperatures (Fig. 6), it is obvious that vertices M' of the three-phase triangles do not move symmetrically in relation to the f_w = 0.5 axis.

Mori et al. [36] determined the Gibbs diagram for the C₁₂E₅/triolein/water system at different temperatures and also showed that

Table 3			
Monomeric solubilities of	f C ₁₀ E ₄ ii	n different	oils at T [*] .

Oil	Co (wt.%)	Cmon.o (wt.%)
n-Octane	0.9[42]	1.7
Isopropyl myristate	3.5	6.7
Bis (2-ethylhexyl) adipate	5.8	10.7
Glycerol trioctanoate	6.8	12.7



Fig. 6. Evolution of the positions of apexes O' (oil phase), M' (microemulsion) and W' (water phase) of the three-phase triangle for $C_{10}E_{a}[g]$ (yeared trioctanoate/water system at different temperatures. The red arc corresponds to the trajectory of points O', the green arc to M' trajectory and the blue one to W' (water phase) trajectory, when increasing temperature. Dash lines indicate the cut at $f_w = 0.5$ and $f_w = 0.64$. Lower (lctl) and upper (uctl) critical tie lines are obtained from points A and B determined in Fig. 2. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the trajectory of the microemulsion point M' is not symmetrical when changing the temperature around T'. The temperature range in which the water content predominates in the microemulsion is greater than the temperature range in which the oil content predominates, and therefore, T' is closer to $T_{u'}$.

In order to rationalize in more details the origin of asymmetric fish, Figs. 6–8 were built from the fish diagram (Fig. 2) and from the chemical analysis of WIII systems for the $C_{10}E_4/glycerol$ trioctano-ate/water system (Table 2). Fig. 6 shows the evolution of the apexes W'M'O' of the three-phase triangle in the Gibbs diagram for the $C_{10}E_4/glycerol$ trioctanoate/water system at different temperatures.

At the critical temperatures T_i and T_u , the triangle becomes the lower (lctl, blue) and upper (uctl, red) critical tie lines, respectively. The line segment corresponding to T_i is defined by its end points O_i . W_i and passes through point A, whereas the tie line W_uO_u for T_u passes through point B. The analysis of the oil phase of three-phase



Fig. 7. Weight percentage of glycerol trioctanoate (\bullet), $C_{10}E_4$ (\bullet) and water (\bullet) in the microemulsion phase at different temperatures for the $C_{10}E_4/glycerol$ trioctanoate/water system.



Fig. 8. Fish plots for the $C_{12}E_{4/2}[glycerol trioctanoate/water system at <math>f_{\mu\nu} = 0.64$ (O). The continuous line corresponds to the diagram at $f_{\mu\nu} = 0.5$. A, A', B, and B correspond to the concentrations of $C_{12}E_4$ at T_4 and T_5 .

systems at several temperatures shows that O' points vary slightly except when T is close to T_{u} . Thus, we set point O_I at the lowest measured concentration of C_10E_4 . The line between points O_i and A allows the determination of W_I at the intersection with the arc formed by all M' points (green line in Fig. 6). To get a perfectly symmetrical fish, points W_I and O_u on the one hand, and points O_I and W_u on the other hand, should be symmetrical with respect to the perpendicular bisector at $f_{wr} = 0.5$. This condition cannot be perfectly fulfilled when the surfactant is more soluble in oil than in water, as it is the case for CE_i .

NMR analyses did not reveal quantifiable amounts of surfactant and oil in the aqueous phases for the temperatures studied, and we thus considered that W_u is very close to the water apex with a concentration of $C_{10}E_4 \approx CMC$. Similarly, the intersection of the W_u -B line with the green arc gives O_u . The compositions of these points are summarized in Table 4.

Fig. 7 shows the variation of the concentration of surfactant, glycerol trioctanoate, and water in the microemulsion of WIII systems between T_l and T_{uv}

Fig. 7 shows that the amount of water and oil is equal at a temperature close to T. The maximum surfactant concentration in the microemulsion is obtained at T, which is different from $(T_l + T_u)/2 = 33.5 \,^{\circ}$ C, as would be the case for a symmetric diagram. Kahlweit et al. [54] further mentioned that since the secant $f_w = 0.5$ in the Gibbs triangle does not intersect the M' point corresponding to the average temperature $T = (T_l + T_u)/2$, the fish cannot be symmetric.

A much less asymmetrical fish diagram is obtained if the amount of oil is lower, which reduces the amount of surfactant solubilized in oil and thus unavailable to form a microemulsion. As T_u and T_l indicate the limits of the three-phase behavior regardless the fraction of water in the system, it is easy to find the water fraction f_w which provides an almost symmetrical fish ($T^* = (T_l + T_u)/2 = 33.5$ °C).

Table 4

Composition of the characteristic points to construct the upper and lower critical lines corresponding to T_{μ} and T_{b} respectively.

Characteristic point	T (°C)	C10E4 (wt.%)	0il (wt.%)	Water (wt.%)
A	29.2	8.8	45.6	45.6
O ₁	29.2	12.0	86.5	1.5
W,	29.2	8.0	3.3	88.7
В	37.8	20.8	39.6	39.6
W"	37.8	≈CMC	0.0	~ 100
O,,	37.8	29.1	55.2	15.6

T = 33.5 °C is indicated as a dashed line in Fig. 7, and the intersection of this line with curves showing the evolution of the water. surfactant, and oil composition in the microemulsion gives the coordinates of point M' at 33.5 °C. At this temperature, C10E4, water, and triglyceride compositions can be estimated at 30%, 45%, and, 25%, respectively. The fraction of water in the microemulsion at 33.5 °C is then 0.64 (fw = 45/(25 + 45)). The triangle delimiting the 3 phase domain at this temperature is indicated as plain black lines in Fig. 6. The $f_w = 0.64$ height is indicated as a dashed line and its intersection with the six triangles at the six temperatures analyzed allows obtaining 12 points delimiting the fish diagram at this water fraction, following the methodology described by Pizzino et al. [42]. Two additional points (A' and B') can be estimated from lower (lctl) and upper (uctl) critical tie lines. Fig. 8 shows the comparison between the experimental fish diagram at f_w = 0.5 and the one obtained at f_w = 0.64 from the geometrical analysis of the Gibbs representation. A less asymmetrical diagram is clearly encountered at $f_w = 0.64$.

Characteristic points C'_0 (5.2% $C_{10}E_4$) and C^{**} (30% $C_{10}E_4$) can be determined from Fig. 8 at f_w = 0.64 and show that a lower concentration of surfactant is necessary to get a three-phase system (C'_0 = 5.2% instead of 6.8% at f_w = 0.5) and a monophasic system (C^{**} = 30% instead of 31.8% at f_w = 0.5).

5. Conclusion

The phase diagrams of C₁₀E₄/O/W systems based on polar oils, such as esters, differ from those obtained with *n*-alkanes by Kahlweit et al. [44] on several points. The minimum concentrations C₀ and C^{*} of surfactant required to obtain WIII and WIV, respectively, are significantly higher for esters than for *n*-alkanes having an equal number of carbon atoms. In addition, the fish diagrams at $f_w = 0.5$ are asymmetrical, i.e., T^{*} is much closer to T_u than to T_b and the half upper lobe is much smaller than the half lower lobe. These behaviors are more pronounced when the ester is more polar. All these phenomena probably result from the higher solubility of monomeric C₁₀E₄ in ester oils than in *n*-alkanes. To reduce the asymmetry, the amount of oil should be lowered (increased f_w) to minimize the apercentage of effective surfactant present in the interfacial film.

Additionally, an Equivalent Alkane Carbon Number has been calculated from T' following the method described by Queste et al. [28], and all esters showed lower values than the n-alkane with the same number of carbon atoms. For linear saturated monoesters, EACN depends primarily on the total number of carbon atoms of the molecule and on the position of the ester bond. Larger the total number of carbon atoms and the more central the ester bond is, the more EACN increases. The variation of FACN with the total carbon number (N) and the position of the ester bond (x) can be expressed into a single function of type (N-EACN) vs. (x/N), which exhibits a minimum at $x/N \approx 0.5$. These results may be explained on the basis of the concept of effective packing parameter \bar{P} and on the ability of the oil to interact in the interfacial film. The knowledge of the EACN for ester oils is a crucial information to design biocompatible micro- and macroemulsions with desired properties for cosmetic, pharmaceutical, and food industries.

Acknowledgments

The authors thank the University of The Andes Scholarship Program for financing J.F.O. doctoral studies and the Postgraduate Cooperation Program PCP No. 20100000305 *Green emulsions* (FONACIT Venezuela and MAE-France) for sponsoring professor and graduate student exchanges.

J.F. Ontiveros et al./Journal of Colloid and Interface Science 403 (2013) 67-76

References

- K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, Common Frangance and Flavor Materials, fourth ed., Wiley-VCH, Weinhein, 2001, pp. 17–18 (Chapter 2).
 R. L. Crombie, Int. J. Cosmet. Sci. 19 (5) (1997) 205.
 M. Leser, L. Sagalowicz, M. Michel, H. Watzke, Adv. Colloid Interface Sci. 123– 126 (2006) 125.
- [4] B. Heurtault, P. Saulnier, B. Pech, J. Proust, J. Benoit, Pharm. Res. 19 (6) (2002) 875

- 875.
 875.
 [5] A. Lamprecht, Y. Bouligand, J. Benoit, J. Controlled Release 84 (2002) 59.
 [6] D. Dalgleish, Food Hydrocolloids 20 (2006) 415.
 [7] D. Rousseau, Food Res. Int. 33 (2000) 3.
 [8] P.R. Skelton, K. Turpin, In Pesticides Formulations and Applications Systems, in: J. Nalewaja, Goss, R.S. Tann (Eds.), ASTM, Philadelphia, 1998, p. 185.
 [9] W. Mast, C.H. Fisher, Ind. Eng, Chem. 41 (4) (1949) 790.
 [10] M. Bourrel, A. Graciaa, R. Schechter, H. Wade, J. Colloid Interface Sci. 72 (1) (1979) 161.
 [11] J.L. Salager, I. Loaiza-Maldonado, M. Miňana-Pérez, F. Silva, J. Dispersion Sci. Technol. 3 (1982) 279.
 [12] J.L. Salager, M. Miňana-Prez, M. Pérez-Sanchez, M. Ramirez-Gouveia, C. Rojas, I. Dispersion Sci. Technol. 4 (1983) 313.

- [12] J.L. Salager, M. Mihana-Perez, M. Pérez-Sanchez, M. Ramirez-Gouveia, C. Rojas, J. Dispersion Sci. Technol. 4 (1983) 313.
 [13] J.L. Salager, J.C. Morgan, R. Schechter, W. Wade, E. Vasquez, Soc. Pet. Eng. J. 19 (1979) 107.
 [14] W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1 (1949) 311.
 [15] The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection edited by CHEMMUNIQUE. Ici Americas Inc., 1976, p. 5.
 [16] K. Shinoda, H. Arai, J. Phys. Chem. 68 (12) (1964) 3485.
 [17] R.L. Reed, R.N. Healy, Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: a review, in: D.O. Shah, R.S. Schechter (Eds.), In Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding, Academic Press, 1977. pp. 383.
 [18] M. Bourrel, J.L. Salager, R. Schechter, H. Wade, J. Colloid Interface Sci. 75 (1980) 451.
- 451.

- H. Salager, N. Marquez, A. Graciaa, J. Lachaise, Langmuir 16 (2000) 5534.
 J.L. Cayias, R. Schechter, H. Wade, J. Colloid Interface Sci. 59 (1) (1977) 31.
 L. Cash, J.L. Cayias, G. Fournier, D. McAllister, T. Schatz, R.S. Schechter, W. Wade, J. Colloid Interface Sci. 59 (1977) 39.
 M. Hayes, M. Bourrel, Soc. Pet. Eng. J. 19 (1979) 349.
 J.R. Baran, G.A. Pope, W. Wade, V. Weerasooriya, A. Yapa, J. Colloid Interface Sci. 18(1904) 67.
- Sci. 168 (1994) 67.
- [24] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, J.L. Salager, Colloids Surf. A 100 (1995)
- 217. [25] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, J.L. Salager, Progr. Colloid Polym. Sci. 98 (1995) 177.
- (1995) 177.
 [26] A. Graciaa, J. Lachaise, J.G. Sayous, P. Grenier, S. Yiv, R.S. Schechter, W. Wade, J. Colloid Interface Sci. 93 (2) (1983) 474.

- [27] W. Wade, J.C. Morgan, R. Schechter, J. Jacobson, J.L. Salager, Soc. Pet. Eng. J. 18
- (1978) 242 [28] S. Queste, J.L. Salager, R. Strey, J.M. Aubry, J. Colloid Interface Sci. 312 (1)(2007)
- 98. [29] F. Bouton, M. Durand, V. Nardello-Rataj, A. Borosy, C. Quellet, J.M. Aubry, Langmuir 26 (11) (2010) 7962. [30] S. Engelskirchen, N. Elsner, T. Sottmann, R. Strey, J. Colloid Interface Sci. 312 (1)
- (2007) 114. [31] F. Bouton, M. Durand, V. Nardello-Rataj, M. Serry, J.M. Aubry, Colloids Surf. A.

- [31] F. Bouton, M. Durand, V. Nardello-Rataj, M. Serry, J.M. Aubry, Colloids Surf, A. 338 (1-3) (2009) 142.
 [32] V. Catalellino, Y.I. Cheng, E. Acosta, J. Colloid Interface Sci. 353 (2011) 196.
 [33] V. Tchakalova, W. Fieber, J. Surfact Deterg, 15 (2012) 167.
 [34] H. Kunieda, K. Shinoda, Colloid Interface Sci. 107 (1) (1985) 107.
 [35] K.R. Wormuth, E. Kaler, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4855.
 [36] F. Mori, J.C. Lim, O. Raney, C. Elsik, C. Miller, Colloids Surf, 40 (1989) 323.
 [37] O. Lade, K. Beizai, T. Sottmann, R. Strey, Langmuir 16 (2000) 4122.
 [38] T. Gibson, J. Org, Chem. 45 (1980) 1095.
 [39] J.C. Lang, R.D. Morgan, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5849.
 [40] J. Schlammann, C. Strey, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 184.
 [41] P. Winsor, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, Butterworth, London, 1954.
 [42] A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J.L. Salager, J.M. Aubry, J. Phys. Chem. 113
- London, 1994.
 A. Piczino, V. Molinier, M. Catté, J.L. Salager, J.M. Aubry, J. Phys. Chem. 113 (2009) 16142.
 [43] J.L. Salager, R. Anton, J.M. Aubry, Tech. Ing. 41 (J124) (2006). J2158/1.
 [44] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, J. Phys. Chem. 30 (1986) 671.
 [45] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, R. Strey, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 4200
- 4299.
- [46] M. Kahlweit, G. Busse, B. Faulhaber, H. Eibl, Langmuir 11 (1995) 4185
- i47i [48]
- W. Kamweit, G. Busse, B. Falmader, H. Elo, Langinum T. (1952) 4163.
 P. Doe, W. Wade, J. Colloid Interface Sci. 59 (1977) 525.
 J. Israelachvili, J.D. Mitchell, B.W. Ninham, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 (72) (1976) 1525.

- (1976) 1525.
 (1976) 1525.
 (1976) 1525.
 (1976) 1525.
 (1980) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1981) 1525.
 (1982) 1525.
 (1982) 1525.
 (1982) 1525.
- Surr. A 331 (2008) 40. [53] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, P. Firman, Langmuir 4 (4) (1988) 785. [54] M. Kahlweit, R. Strey, M. Aratono, G. Busse, J. Jen, K. Schubert, J. Phys. Chem. 95
- [34] M. Kaliweit, K. Stey, M. Atatolo, C. Busse, J. Jen, K. Schubert, J. Phys. Chem. 55 (1991) 2842.
 [55] L.Y. Chen, C.D. Chiu, F. Shau, W. Cheng, J. Wu, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 12782.
- 12782. [56] R. Aveyard, B.P. Binks, P. Fletcher, Langmuir 5 (5) (1989) 1211. [57] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J.L. Salager, Langmuir 9 (1993) 1473-1478.

Annexe 3

Haem extraction from peptidic hydrolysates of bovine haemoglobin using temperature sensitive $C_{10}E_4/O/W$ microemulsion system.

Annexe 3

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 454 (2014) 135-143 Contents lists available at ScienceDirect



Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects



journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Haem extraction from peptidic hydrolysates of bovine haemoglobin using temperature sensitive $C_{10}E_4/O/W$ microemulsion system



Jesus F. Ontiveros^{a,b}, Renato Froidevaux^c, Pascal Dhulster^c, Jean-Louis Salager^b, Christel Pierlot^{a, a}

* Université Lille Nord de France, USTL & ENSCL, Cité Scientifique, EA-CMF 4478, Equipe « Oxydation et Physico-Chimie de la Formulation », F-59652

Villeneuve d'Asca Cedex, France

^b Laboratorio FIRP, Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela
 ^c ProBioGEM Laboratory, EA 1026, Polytech'Lille-IUT « A », Université Lille Nord de France, Bd Paul Langevin, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

HIGHLIGHTS

- Fish diagram determinate for
- C10E4/octane/peptide hydrolysate.
- · New method for separating peptide hydrolysates of bovine haemoglobin.
- Separation is possible in Winsor III and Winsor II phase behaviour.
- · Hydrolysates in an aqueous phase
- with removed peptides. · Microemulsion phase where haem
- remains.

ARTICLE INFO

Article history Received 30 January 2014 Received in revised form 26 March 2014 Accepted 2 April 2014 Available online 18 April 2014

Keywords: Peptides Haem Microemulsions Tetraethylene glycol decyl ether Phase behaviou

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The equilibrium phase behaviour of the tetraethyleneglycol decyl ether ($C_{10}E_4$)/n-octane/1% peptide hydrolysates of bovine haemoglobin systems at f_w = 0.5 has been studied. Fish diagrams have been completely built for two hydrolysates with 3 and 15% degree of haemoglobin hydrolysis and they do not differ much from those having NaCl 0.01 M as aqueous phase. From the knowledge of these diagrams a new method is proposed to separate selectively peptide hydrolysates from haem. Most important parameters in extraction, range of temperatures and surfactant concentrations have been established. Five extractions using 5 wt.% C₁₀E₄/n-octane/1% hydrolysates (degree of haemoglobin hydrolysis DH = 15%) at 27 °C allowed to eliminate 98% of starting haem, which is concentrated in the middle microemulsion phase, while maintaining 94% of the starting peptide population. In the same conditions, the hydrolysate DH = 3% presents 99.6% of haem elimination and maintains 85.6% peptides in aqueous phase. Well defined feasibility of the selective extractions and process conditions are established to provide depleted haem aqueous phase.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Enzymatic hydrolysis of proteins is widely used in the food industry to improve functional properties such as solubility, emulsification, gelation and taste, or to prepare extensively hydrolysed

Corresponding author. Tel.: +33 20336365.

E-mail address: christel.pierlot@univ-lille1.fr (C. Pierlot).

proteins for hypoallergenic infant diets and nutritional therapy [1]. The pharmaceutical and food industries have also shown increased interest in peptides derived from protein hydrolysates as components of functional foods [2]. Much research has been focused on the isolation of peptides derived from various protein sources.

In the case of peptide hydrolysates coming from hydrolysis of proteins of bovine haemoglobin, it is of great interest to remove organic haem molecule from peptides and proteins solutions. Generally, haem is removed by precipitation from the reaction mixture

http://dx.doi.org/10.1016/i.colsurfa.2014.04.002 0927-7757/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

by adjusting the pH to 5–6 to reach the isoelectric point [3,4]. However, this method implies to add acidic species that modify the ionic strength. Even if haem seems to be a relatively hydrophobic compound with several aromatic rings, its removal from aqueous phase hydrolysate using organic solvents is not easy due to both the polar carboxylic functions and the strong binding interaction with proteins which makes haem extremely water-soluble [3]. Moreover, the classical organic solvents satisfy neither the selectivity nor the preservation of the biomolecule functional properties, for the haem removal process from peptide hydrolysates. Using surfactant for decreasing interfacial tensions between aqueous and organic phase could be an option for haem extraction in a liquid–liquid process with two or three equilibrated phases.

Small quantities of surfactants (below the water critical micellar concentration) have been used in biphasic systems, to extract peptides or proteins from the aqueous phase to the organic phase [5]. The concept of hydrophobic ion pair has often been used for non-aqueous enzymatic reactions [6,7] or enhanced protein stability in organic solvent [8]. A similar strategy has also been developed for the separation of peptides or proteins by ionic-pairing with amphipathic molecules [9]. The major advantage of hydrophobic ion-pairing is to increase the lipophilicity of hydrophilic molecules, allowing the increase of their extraction in organic solvents. This strategy has been successfully applied with alkyl-sulfonic acids as surfactant and octanol as solvent in liquid/liquid medium, to selectively extract some bioactive peptides [5]. On the other hand, the small quantity of surfactant needed for the ion pair agent–peptide complex formation allows only the extraction of selected peptides.

The aqueous phase behaviour of nonionic surfactants like ethoxylated alcohols or ethoxylated nonyl phenols is very sensitive to temperature. Above a certain temperature, the single phase of a nonionic surfactant micelles aqueous solution separates into a dilute phase and a surfactant rich phase. This phase separation system is called clouding [10] or aqueous micellar two-phase separation [11]. This phenomenon has been applied for the separation of bioactive materials in analytical science, which is known as cloud point extraction. Hydrophilic proteins are partitioned in the aqueous phase and the hydrophobic proteins are extracted into the surfactant-rich phase. Because of the methodological simplicity and rapidity, this technique has become an effective mean of extraction, and thus has been widely used for the purification and characterization of proteins. However there are only few reports about the back extraction of the proteins from non-ionic surfactants.

Solvent extraction using surfactant-based reversed micelles [12,13] provides an attractive alternative to conventional procedures for the separation and purification of bioactive materials from fermentation media and from very dilute solutions. The surfactant aggregates present in W/O microemulsions, or Winsor II systems (microemulsion in equilibrium with aqueous excess phase), provide a unique environment to solubilize hydrophilic and amphiphilic species and offer the promise of truly continuous separation processes or reaction media with high volumetric capacities.

In most works on protein extraction by reversed micelles, the ionic surfactants AOT (sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate) and TOMAC (trioctyl methyl ammonium chloride) have been used to form reversed micelles and solvents are generally iso-octane or octane. However, the feasibility of separation in these Winsor II systems depends on the interactions between the microemulsion and the substrate, so the type of surfactants, co-surfactants and organic solvents to be used are diverse. The backward transfer is generally achieved by modifying the pH or ionic strength [12,13]. Nevertheless, the high ionic stripping strength has been shown unfavorable for some protein, causing either deactivation or precipitation of haemoglobin [14].

Nonionic surfactants have been less studied than ionics [15,16]. Vasudeban et al. studied the Tween 85/2-propanol/hexane system to apply a stripping process with a preequilibrated microemulsion (called microemulsion liquid membrane) to remove proteins from an aqueous solution. They reported that proteins successfully extracted are positively charged; the extraction mechanism is attributed to a weak negative charge of the surfactant [15]. Noritomi et al. demonstrated that sucrose fatty acid ester DK-F-110/*n*-butanol/isooctane system forms stable reverse micelles, which can solubilize aqueous solution of cytochrome c, and achieve not only high forward extraction efficiency but also a high backward extraction [16].

Recently, proteins at 0.1 wt.% on an aqueous solution were extracted by adding an equal volume of isooctane solution that contained a mixture of nonionic (1,3 dioxolane alkyl ethoxylate) and ionic surfactant (AOT), producing a three-phase or Winsor III system (microemulsion is in equilibrium with aqueous and oil excess phases). Middle microemulsion had 12–20% of the overall volume and was highly concentrated in protein [17]. The driving force for forward extraction, which was achieved within a few minutes, was mainly electrostatic attractions imposed by the anionic surfactant AOT, with the exception of bovine serum albumin at high ionic strength, which interacted via hydrophobic interactions.

In this paper, we propose, to separate peptide hydrolysate from haem using the advantage of the Winsor III microemulsion systems, which emulsions are known to be unstable, to quickly separate and to allow a minimal resistance to mass transfer [18]. Haem in aqueous hydrolysate must be preferentially solubilized in microemulsion phase. Well defined $C_{10}E_4$ surfactant has been selected for its capacity to form such a triphasic system with octane and without cosurfactant at room temperature. Moreover, due to the non-ionic structure of the surfactant, increasing the temperature from 20 to 30°C can lead to Winsor I. Winsor III and Winsor II systems. Feasibility of the extractions and process conditions are discussed.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Pure decyl tetraethyleneglycol ether (C₁₀E₄) was synthesized according to a method described elsewhere [19,20]. The purity was assessed by NMR and GC analyses (>99%) and by comparing its cloud point temperature with the reference value [21]. The cloud point temperature is $20.4 \,^{\circ}$ C at 2.6% (w/w) in agreement with the published data [20] ($20.56 \,^{\circ}$ C/2.6% (w/w)). Octane (99%) was obtained for Sigma-Aldrich and was used without further purification.

2.2. Hydrolysate preparation

Bovine haemoglobin hydrolysis by pepsin was performed at 23° C at pH 3 with a pH-stat. Haemoglobin solution (1%, w/v) was incubated with porcine pepsin (E.C. 3.4.23.1; 3450 UAE/mg solid; E/S = 2%, w/w) for 2.5 min and 10 h. Reaction was stopped by inactivating pepsin by increasing the pH to 10 with 5 M NaOH. The degree of hydrolysis (DH) was defined as the ratio of the number of peptide bonds cleft to the total number of peptide bonds in haemoglobin determined by the trinitrobenzene sulphonate method [22]. 2.5 min and 10 h of hydrolysis by pepsin correspond to DH of 3 and 15%, respectively.

2.3. Construction of fish diagrams of SOW systems

The systems are prepared in 2 mL vials. The water/oil ratio expressed as the water weight fraction to oil weight is equal to 1; in


Fig. 1. Experimental set-up used for equilibration and extraction.

that way, the water weight fraction is defined as: $f_w = W/(W+O)$ is equal to 0.5. 1 g of sample is prepared and the surfactant/oil/water system is gently mixed to assist the contact while avoiding emulsification. The vials are then placed in a thermostatic bath HUBER Ministat 125 at the required temperature $T \pm 0.1$ °C until phase separation and equilibrium are reached, at least for one day and in the vicinity of transition zones up to several days. Visual inspection of the vials allows the determination of the phase behaviour in order to classify them in Winsor scale [23].

2.4. Separation process

The experimental set-up is shown in Fig. 1. It is constituted by a small graduated burette (length of 30 cm, internal diameter of 1 cm), closed at both ends, temperature-controlled by running water from thermostatic bath HUBER Ministat 125 at the required temperature $T(\pm 0.1$ °C).

Initially, the same mass of peptide hydrolysate and octane is placed in the reactor (m_0), so that the weight fraction of water f_W is 0.5. The surfactant is then added to the mixture, and the reactor is slowly stirred by turning it, tightly closed, upside down five times, while kept at the desired temperature. Temperatures and surfactant concentrations used are summarized in Table 1. The system

has then reached a stable state, where limpid phases with constant volumes (between 8 and 12 h) appeared. The aqueous phase, of higher density, is retrieved and weighted (m_1) . Then, an equal amount of distillated water (m_1) is introduced into the reactor and then slowly stirred; so that another aqueous phase, weighting m_2 , is retrieved, and so on. This way the weight fraction of water f_W stays at 0.5.

The choice of conditions shown in Table 1 will be developed later in Section 2.1.

Table 1 Experimental conditions for separations process for experiments A–E.

Experiment	Phase behaviour	C ₁₀ E ₄ concentration (wt.%)	Temperature (°C)	Hydrolysis degree (%DH)
A	WIII	5	24	15
В	WIII	2.5	25	15
C	WII	5	30	15
D	WIII	5	27	15
E	WIII	5	27	3

137



Fig. 2. RP-HPLC chromatograms at: 215 nm (a) and 390 nm (b) of initial peptide hydrolysates of bovine haemoglobin at 15% of hydrolysis degree. Structure of haem is shown in (a).

2.5. RP-HPLC analysis

HPLC apparatus consisted of a Waters 600 E automated gradient controller pump module, a Waters Wisp 17 automatic sampling device and a Waters 996 photodiode array detector. Spectral and chromatographic data were stored on a NEC Image 466 computer. Millennium software was used to plot, acquire and analyze chromatographic data. All the chromatographic processes were performed with a Vydac C4 column (250 mm × 4.6mm inter-nal diameter). The mobile phase was water/trifluoroacetic acid (1000:1, v/v) as eluent A and acetonitrile/water/trifluoroacetic acid (600:400:1 by volume) as eluent B. The flow rate was 1 mL/min. The gradient applied was 0–67% (v/v) B over 30 min then 67–87% (v/v) B over 35 min. Detection was performed at 215 and 390 nm for analysis.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows chromatographic profiles at 215 and 390 nm of pepsic hydrolysates of bovine haemoglobin with DH = 15% used in the present study. Haemoglobin chains were first hydrolyzed by pepsin to produce peptide hydrolysates that differ from the initial protein by their molecular size, number of ionizable groups and surface hydrophobicity. Peaks between 6 and 40 min correspond to peptides of molecular weights between 200 and 7000 Da. Haem is eluted with a retention time of about 45 min and was not degraded by pepsin. Detection at 390 nm can hide the peptide portion.

3.1. Fish diagram of the C_{10}E_4/octane/hydrolysate system at $f_{\rm W}$ = 0.5

The phase behaviour of nonionic surfactant/oil/watertemperature systems is completely represented by a prism having the composition Gibbs triangle as base and the temperature as vertical axis [24]. The 2D-representation of phase behaviour as a function of temperature and surfactant concentration at constant water/oil ratio is called the " γ " or "fish" diagram (see Fig. 3) [25]. This representation is useful to pinpoint the so-called "optimal formulation" at a given water/oil ratio and also gives access to characteristic points that define the system. The minimum concentration at which a third microemulsion phase is obtained, corresponding to the "fish head", is known as C₀. The higher C₀ more the surfactant is lost monomerically solubilized in the oil phase. As the surfactant concentration increases while excess aqueous and oil phases are progressively incorporated. Most of the surfactant is lost motioner the surfactant is formulation increases while excess aqueous and oil phases are progressively incorporated. Most of the surfactant is lost motioner the surfactant is be surfactant is be available excess and be available excess available excess and be available excess ex



Fig. 3. Fish plot at f_w = 0.5 for the $C_{10}E_4$ /octane/water system using as aqueous phase 0.01 M NaCl, 1% (w/v) hydrolysates with DH = 15% and DH = 3%. Points A–E indicate the surfactant concentration and temperature for the 5 experiments.

in the microemulsion phase and provides the structures capable of producing solubilization. Temperature Tu is the upper limit for three phase behaviour (WIII). Above this temperature, for any concentration in the range $C_0 < C < C^*$, the physicochemical behaviour is an oil phase microemulsion in equilibrium with an aqueous phase (WII). Temperature T1 is the lower limit for WIII behaviour, at lower temperatures two phases behaviour is found. an aqueous phase microemulsion in equilibrium with the oil phase (WI). The "fish tail" or X point [25,26] is defined by the critical temperature T* and the minimum surfactant concentration C* at which excess phases vanish and a single microemulsion phase is observed, indicating the transition from WIII to monophasic behaviour (WIV).

The C10E4/octane/water system has been chosen because it has several advantages. First of all the Winsor III region is close to 25 °C, and the peptides and proteins are not likely to denaturalize. Higher or lower T* temperatures can be obtained by replacing octane by alkanes with longer or shorter chain lengths, respectively. Octane was selected as solvent in our study because, as isooctane, it maintains the biological activity of biological molecules, such as the vanadium chloroperoxidase [27]. Other solvents, less expensive and greener could be used, such as isopropyl myristate which has a temperature T* of 22.9 °C [26,28]. For this oil, the fish diagram has been fully established, however the minimum amount of surfactant required for a three-phase system to be attained is higher $(C_0 = 3.5\%)$ compared to octane $(C_0 = 0.88\%)$ and would result in a higher consumption of C10E4.

Complete "fish" diagrams at equal weights of octane and aqueous phase (f_W = 0.5) were built for two hydrolysates at different degrees of hydrolysis (DH), i.e. 3% and 15%. They are presented in Fig. 3. The C10E4/octane/0.01 M NaCl system reported by Pizzino et al. [29] is also presented for comparison purposes

Replacing the aqueous phase by hydrolysates does not produce abrupt changes in the diagram form or in the order of magnitude of the most important parameters. Only the concentration required to have a three phase system (C0) is significantly higher when hydrolysates are present ($C_0 = 2 \text{ wt.\%}$ for DH = 3% and $C_0 = 1.4$ wt.% for DH = 15%) in comparison ($C_0 = 0.88$ wt.%) for NaCl 0.01 M solution. The increase in the amount of surfactant necessary to produce a three phase system may indicate that in the presence of hydrolysate, a small part of $C_{10}E_4$ interacts with proteins and is unavailable to contribute to form microemulsions. On the other hand, the system becomes slightly more hydrophilic, since the fish slightly moves to a higher temperature.

The concentration C, at which a single phase microemul-sion is formed, also shows an increase compared to the C10E4/octane/0.01 M NaCl system (10.8 wt.%). C* is very close for the two hydrolysates (12 wt.%) and this can be justified by the fact that the profiles of the surface tensions of these solutions are very similar to each other as indicated by Vanhoute et al. [30]. The temperatures T* are close for both hydrolysates (26.0 °C and 26.2 °C) and slightly higher to C10E4/octane/0.01 M NaCl system (25.7°C).

The position of the triphasic (Winsor III) domain is particularly crucial to determine because emulsions are very unstable in this region, which leads to a quick separation of the organic, microemulsion and aqueous phases, i.e., a feature allowing the best conditions for the separation process [31,32].

3.2. Separation process

3.2.1. Choice of experimental conditions

The different experimental conditions are presented by letters in Fig. 3. The effect of temperature (24, 27 and 30 °C) will be addressed in experiments A, D and C (5% C10E4, DH = 15%). The nature of phase behaviour will be evaluated by comparing experiments D (Winsor III) and C (Winsor II). No experiment has been made in Winsor I system, since the microemulsion phase is in equilibrium with octane phase and no separation is expected. To compare the effect of the hydrolysis degree of haemoglobin, experiment E (DH = 3%) has been carried out in the same experimental conditions as experiment D (DH = 15%). The effect of surfactant concentration will be evaluated by comparing experiments B (2.5% C₁₀E₄) and A (5% C₁₀E₄). Due to too long separation times for experiment with 2.5% C10E4 at 24 °C, the temperature of experiment B has been changed to 25 °C.

3.2.2. Water amounts recovered

The initial masses of the aqueous phases (m_0) as well as those that are recovered from experiments A to E in the extractions 1 (m1), 2 (m2), ..., i (mi) are indicated in Table 2.

Six separation steps were performed in experiment A, however in experiments B-E it was not possible. If the separation time of the phases exceeded 12 h, fixed as the maximum limit to obtain limpid and clearly separated phases, the experiment was stopped. Thus we consider that the feasibility of the separation includes not only the effectiveness but also the velocity of the process.

For experiments A, B, D and E, the microemulsion phase corresponds to a WIII system but in experiment C, the phase behaviour corresponds to a Winsor II system. The difference in the masses of hydrolysate that are extracted could be explained through phase behaviour SOW systems. Fig. 4 outlines the volume change of middle phase microemulsion from VM to VM' and the water phase from VW to VW' with two variables: concentration and temperature. In the case of the concentration of surfactant effect on WIII systems, an increase in concentration has a linear impact on the volume of the microemulsion phase [33].

An increase in temperature reduces the hydration of the ethylene groups of C10E4 and the surfactant becomes more lipophilic, then increasing the amount of oil in the microemulsion until eventually the system moves from WI to WIII and then to WII.

Comparing experiments A and B, it is seen that the volume of recovered hydrolysate in experiment A (1.6-0.82 g in 6 steps) is lower than in B (3.64-3.11g in 2 steps) because the amount of microemulsion is greater and therefore more hydrolysate is solubilized in the microemulsion middle phase. This is quite consistent with the data obtained to build the fish diagram for the phase behaviour of C10E4/octane/hydrolysate system, where we confirmed that for a fixed temperature, the mass fraction of microemulsion phase evolves linearly as a function of surfactant concentration from C₀ to C* because microemulsion composition is constant at fixed temperature even if total concentration of surfactant changes

Table 2

Initial hydrolysate mass (?	m _o) and recov	ered mass (m ₁₋₆) of a	queous phases for	r experiments A-E for	extraction steps 1–6.
-----------------------------	----------------------------	------------------------------------	-------------------	-----------------------	-----------------------

that hydrolysate mass (m_0) and recovered mass (m_{1-6}) of aqueous phases for experiments A-E for extraction steps 1–6.							
Experiments	$m_0(g)$	m ₁ (g)	m_2 (g)	$m_3(g)$	m4 (g)	m ₅ (g)	m ₆ (g)
A (DH = 15%, 24 °C, 5% C ₁₀ E ₄)	4.76	1.60	1.37	1.24	1.12	0.91	0.82
B (DH = 15%, 25°C, 2.5% C ₁₀ E ₄)	4.81	3.64	3.11	-	-	-	-
C (DH = 15%, 30°C, 5% C ₁₀ E ₄)	4.81	3.65	3.59	3.31	3.21	-	-
D (DH = 15%, 27 °C, 5% C ₁₀ E ₄)	4.89	3.20	3.01	2.84	2.35	1.36	-
E (DH = 3%, 27 °C, 5% C ₁₀ E ₄)	4.91	3.03	2.84	2.56	1.97	0.89	-

140

J.F. Ontiveros et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 454 (2014) 135-143



Fig. 4. Schematic description of surfactant concentration (a) and temperature (b) effect on volume phases for C10E4/octane/hydrolysate (DH - 3%) system.

Experiment D was performed at the same experimental conditions as experiment A (24 °C), except for the temperature which is higher for D (27 °C). Since the surfactant becomes more lipophilic at 27 °C, the excess aqueous phase for first extraction m_{1D} (3.20 g) is greater than m_{1A} (1.60 g), as described in Fig. 4. Further increase of temperature to 30 °C leads to a biphasic Winsor II system. In this case m_{1C} (3.65 g) is similar to m_{1D} obtained at 27 °C in triphasic Winsor III system.

Values of Table 2 show that for a set of specific conditions, extracted mass m_1 and following is decreasing $(m_1 > m_2 > m_3 > ...)$ with the number of extraction steps. If the physico-chemical conditions were identical, the recovered mass would be the same in each experiment. However, $C_{10}E_4$ and the peptides present in the extracted water phase are replaced by distilled water to the next step, and the phase behaviour slightly changes. The mass loss

0.00

from m_1 to the other one is not the same in each experiment. This seems to indicate that there are modifications in the composition of microemulsion phase during all the extraction steps.

3.2.3. Extraction of peptides

Analysis shows that the recovered peptides in the aqueous phases for all experiments present the same composition as those from the original hydrolysate. Fig. 5a shows the HPLC profiles at 215 nm of the first aqueous phase of experiment A that can be compared with starting hydrolysate (Fig. 2a). Even if the surfactive properties of peptide hydrolysate have been studied and surface tension of hydrolysate at 1 wt.% is 40 mN⁻¹ [30], there is no peptide fraction which was preferentially retained in microemulsion phase or extracted in the water phase.

70

(a) First aqueous phase (215nm) Experience A (DH=15%, 24°C, 5% wt. C₁₀E₄)



0 10 20 30 40 50 80 Time [Min]

Fig. 5. RP-HPLC chromatograms at 215 nm for exp. A: (a) first aqueous phase; (b) last microemulsion.



Fig. 6. (A) Percentage of cumulated extracted peptides (CE₁₁) and (B) percentage of cumulated extracted haem (CE₁₁) versus number of extractions "i" for experiments A (ϕ), B (**a**), C (**a**) and D (x).

3.2.4. Extraction of haem

HPLC detection of haemin water or microemulsion phases is performed at 390 nm and compared to the haem peak in starting hydrolysate as reference. One of the most important results in this paper is that haem concentration in water phase is always lower than that in starting hydrolysate.

Fig. 5a shows a very small amount of haem in the HPLC profile of the first water phase for experiment A, in comparison to the quantity in starting hydrolysate (Fig. 2a). HPLC chromatogram in Fig. 5b confirms that the major quantity of haem is located in microemulsion phase, even after 6 extraction steps. Visual observations of the reactor (Fig. 1) allow the qualitative estimation of haem in the phases. The absence of coloring of the aqueous phase contrasts with the strong red color in microemulsion phase, as shown in Fig. 4. There are slight difference in peptide profiles between Fig. 5a and b, but although the partitioning of peptides was attended, there was no remarkable difference between HPLC profile of starting hydrolysate (Fig. 2a) and first(Fig. 5a) and followed aqueous phases.

3.2.5. Peptide and haem quantification

In order to quantify the peptides extracted in each separation step, E_{Pi} is defined as the extraction percentage of peptides for "i" extract (Eq. (1)):

$$E_{\rm Pi} = \frac{A_{\rm Pi} \cdot m_i}{A_{\rm P0} \cdot m_0} \times 100 \tag{1}$$

where $A_{\rm Pl}$ represents the area of the peaks at 215 nm between 2 and 42 min for the aqueous phase "*i*" of mass m_i ; $A_{\rm PD}$ represents the area of the peaks at 215 nm between 2 and 42 min for the starting hydrolysate with mass m_0 . Similarly, to quantify the amount of extracted haem relative to the amount present in the initial hydrolysate, $E_{\rm Hi}$ is defined as the extraction percentage of haem for extraction number "*i*" (Eq. (2)):

$$E_{\rm Hi} = \frac{A_{\rm Hi} \cdot m_i}{A_{\rm H0} \cdot m_0} \times 100 \tag{2}$$

where A_{Hi} represents the area of the haem peak at 390 nm between 43 and 46 min for the aqueous phase "i" of mass m_i . A_{H0} represents the area of the haem peak at 390 nm between 2 and 42 min for the initial hydrolysate mass m_0 . Finally, to quantify cumulated extracted peptides and haem at ith step, we introduced the cumulative extracted fractions as follows (Eqs. (3) and (4)):

$$CE_{Pj} = \sum_{i=1}^{l=j} E_{Pi}$$
(3)

$$CE_{Hj} = \sum_{i=1}^{l=j} E_{Hi}$$
(4)

The cumulative extracted fractions of peptides and haem are shown in Fig. 6 for experiments A–D depending on the number of extractions.

Fig. 6A shows that the rates of peptides extracted for the first step (E_{P1}) are 34, 77, 69 and 64% for experiments A–D respectively. If we consider that the peak areas of the first aqueous fractions A_{P1A} , A_{P1B} and A_{P1C} are almost identical, the difference of the extracted peptide rate is mainly due to the mass differences recovered from the first aqueous phase ($m_{1A} = 1.6$ g, $m_{1B} = 3.60$ g, $m_{1C} = 3.64$ g and $m_{1D} = 3.20$ g).

The value of E_{P1A} (34%), which is twice smaller than in E_{P1B} (77%), can be explained by a water mass recovery about 2 times smaller (1.6g for A instead 3.6g for B) and also by the concentration of surfactant that is twice larger in experiment A (5% C₁₀E₄) than in experiment B (2.5% C₁₀E₄).

For the same surfactant concentration (5% C₁₀E₄) in experiments A, D and C, the differences between E_{PLA} , E_{P1D} and E_{P1C} (34, 64 and 69%) can be explained by the more hydrophobic behaviour of the surfactant at 30 °C (exp. C) compared to 27 °C (exp. D) and 24 °C (exp. A). When the temperature is raised out of the area Winsor III (experiments A and D) to obtain a Winsor II behaviour (experiment C), the surfactant is more hydrophobic and the amount of hydrolysate solubilized in the microemulsion is lower, so that E_{P1C} extraction is important. However at 27 °C, E_{P1D} is higher than expected, and it confirms the fact that the microemulsion composition does not evolve linearly with temperature in the three phase zone [28,29]. More than 90% of the peptides were extracted with 2 steps for experiment B and with 3 steps for experiments C and D. In

Fig. 6B shows the percentage of cumulative extracted fractions of haem for experiments A–D depending on the number of extractions. Haem is present in the aqueous phase of experiments A and D in a very low quantity ($E_{H1A} < 1\%$; $E_{H1D} = 2\%$). For experiments B and C these concentrations are significantly more important in the first aqueous phases ($E_{H1B} = 8\%$, $E_{H1C} = 11\%$). This can be explained by a too low concentration of surfactant for exp. B (2.5% C₁₀E₄), which cannot interact enough with haem to maintain it in the microemulsion phase. For exp. C, the highest temperature (30°C) makes the surfactant too hydrophobic to keep surfactant properties for efficient microemulsion phase and the quantity of haem increases dramatically with the number of extractions.

Experiments A and D differ from the two other since 98% and 97% of the haem is retained in the microemulsion at the end of the



Fig. 7. Percentage of cumulated extracted peptides (CE₁₀) and haem (CE₁₀) versus number of extractions π^{*1} at 27 °C and 5% $C_{10}E_4$ for experiments D (\times) with DH = 15% and E (\bigcirc) with DH = 3%.

6 and 5 extractions, respectively. So, the result of prior interest is that for experimental conditions of 5% C10E4 and the temperature range of 24–27 °C (both in WIII zone) only 2% or 3% of the initial haem is still present in the aqueous phase.

The amphiphilic structure of haem with its hydrophilic group (carboxylic chain) and hydrophobic part (porphyrin) may explain the easy extraction from aqueous to microemulsion phase, where both hydrolysate and octane coexist due to the presence of C10E4. Haem molecule with the protoporphyrin moiety has numerous similarities with the molecules used as dyes and the use of microemulsions has already been proposed for the removal of color (CI Reactive Yellow 84, Blue 160, Red 120) from aqueous effluents in the textile dyeing industry [34,35]. Microemulsion with C12-14E7 ethoxylated alcohol surfactant, which is relatively similar to C10E4. has been showed as ideal solubilization media for natural non-ionic CI Natural orange 2 dye [36]. Moreover, anionic (Methyl Orange, Orange IV), amphoteric (Acid Violet 17) dyes are always more soluble in microemulsions than in water [37

3.2.6. Influence of hydrolysis degree (DH) of haemoglobin

After determining the feasibility of haem extraction in hydrolysate with a DH = 15%, we applied the same conditions of experiment D (27 °C and 5% C10E4) to the hydrolysate with DH = 3%. Fig. 7 presents the percentage of cumulated extracted peptides and haem versus number of extractions for experiments D and E.

The peptides from the hydrolysate with a DH = 3%, having a higher size than those at DH = 15%, are more lipophilic. Therefore, these peptides prefer to remain in the microemulsion phase. Thus, the percentage of extracted peptides is always lower for experiment E than for experiment D. The same observation can be made for haem, for which the level in aqueous phase remains relatively low (<2.5%). In fact, experiment E proves that 80% of the peptides present in starting hydrolysate can be recovered with only 3 extraction steps and in the same time 99.5% of the haem is maintained in the microemulsion phase.

3.2.7. Feasibility and comparison with actual separation process

The technologies used currently for the concentration of haem on hydrolyzed solution are ultrafiltration [38] or by precipitation of peptides after stirring with acetone at acidic pH [3]. However, the filtration can result in high cost including the cleaning of membranes. Organic solvent method requires high quantities of acetone and can introduce pollution. Acidification of the mixture seems to be a well adapted method but the extraction of haem is more difficult with hydrolysate with low hydrolysis degree.

The method we proposed shows that 97-99% of haem can be removed from the hydrolysate. The study was performed at a laboratory scale, with 10 mL of solution, using octane as oil and C10E4 as well-defined surfactant. The octane and C10E4 has been selected at first time because the fish diagram is well known. Other polyethoxylated commercial surfactant could be used.

The method must be optimized in order to reuse the surfactant and the oil phase contained in the microemulsion. The aqueous phase contains the free haemoglobin peptides. The oil phase contains a portion of the surfactant and can be reused without any restriction. In the microemulsion phase remains the haemoglobin and the largest amount of surfactant. The microemulsion must be destabilized in order to separate an aqueous phase with haemoglobin, oil and surfactant. The conditions for this separation and the recycling of the surfactant are being studied, and is one of the determining steps for a practical application of this method.

4. Conclusion

The presence of peptide hydrolysates in aqueous phase do not widely change the phase behaviour of the C10E4/octane/water system at f_W = 0.5 and the Winsor III area is always close to room temperature. Thus, a separation process based on the advantages of this SOW system is proposed to extract haem from complex peptide hydrolysate of haemoglobin by using a microemulsion extraction, where the temperature and concentration of surfactant constitute the process variables. Depending of the aim (peptide and haem levels in final water phase, time of extraction, etc.) experimental conditions may be selected.

Working in Winsor I system at a temperature lower than T_1 has no interest because the microemulsion phase, which is in equilibrium with the octane, retains all peptides and haem. For temperature higher than T_{II} (experiment C at 30 °C), the phase behaviour corresponds to Winsor II and even if there is an extraction of 93.7% of the peptides in two stages, there is a lack of selectivity for haem of which 22% remains in aqueous phase.

In a Winsor III system with 5% C10E4 at 24 °C (experiment A), the method proposed in this paper can eliminate 98% of haem from initial peptide hydrolysate and can recover 80% of peptides in the aqueous phase after 6 extractions. At a higher temperature (27 °C), experiment D allows to quickly extract a large quantity of peptides (64% in only one step and 94% in four steps), and remove 97.6% of starting haem.

With a degree of hydrolysis of 3%, at 5% $C_{10}E_4$ and 27 °C, 99.5% of the haem is extracted from the initial peptide hydrolysate and 90% of the peptides are recovered. Octane and C10E4 were used in this paper, nevertheless other "greener" oils such as isopropyl myristate can be used. Changing the oil the temperature of the Winsor III area is modified, so other polyethoxylated surfactant can be used to compensate the change in the oil polarity.

Acknowledgments

The authors thank the University of The Andes Scholarship Program for financing J.F.O. doctoral studies and the Postgraduate Cooperation Program PCP no. 20100000305 Green emulsions (FONACIT Venezuela and MAE-France) for sponsoring professor and graduate student exchanges.

References

- R. Jost, J.C. Monti, J.J. Pahud, Whey protein allergenicity and its reduction by technological means, Food Technol. 41 (1987).
 E. Schlimme, H. Meisel, Bioactive peptides derived from milk proteins. Structural, Physiological and analytical aspects, Food Nahr. 39 (1995) 1–20, http://dx.doi.org/10.1002/food.19950390102.

- [3] F. Lebrun, A. Bazus, P. Dhulster, D. Guillochon, Solubility of heme in heme
- F. Leorun, A. Bazus, F. Dinuster, D. Guinser, D. Soutonity of neme in neme-iron enriched bovine hemoglobin hydrolysates, J. Agric. Food Chem. 46 (1998) 5017–5025, http://dx.doi.org/10.1021/jf8805698.
 M.-J. In, D.C. Kim, H.J. Chae, N.-S. Oh, Effects of degree of hydrolysis and pH on the solubility of heme-iron enriched peptide in hemoglobin hydrolysate, Biosci. Biotechnol. Biochem. 67 (2003) 365–367.
- Biosci. Biotechnol. Biochem. 67 (2003) 365–367.
 [5] M. Vanhoute, R. Froidevaux, A. Vanvlassenbroeck, D. Lecouturier, P. Dhulster, D. Guillochon, Ion-pairing separation of bioactive peptides using an aqueous/octan-1-ol micro-extraction system from bovine haemoglobin complex hydrolysates, J. Chromatogr. B. 877 (2009) 1683–1688, http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.04.011.
 [6] V.M. Paradkar, J.S. Dordick, Aqueous-like activity of alpha-chymotrypsin dissolved in nearly anhydrous organic solvents, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 5009–5010.
- 5009-5010
- 5009–5010.
 [7] D.H. Altreuter, J.S. Dordick, D.S. Clark, Solid-phase peptide synthesis by ion-paired α-chymotrypsin in nonaqueous media, Biotechnol. Bioeng. 81 (2003) 809–817.
 [8] J. Matsuura, M.E. Powers, M.C. Manning, E. Shefter, Structure and stability of insulin dissolved in 1-octanol, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 1261–1264.

- [9] H.-J. Buschmann, L. Mutihac, Complexation III (1995) 1201-1204.
 [9] H.-J. Buschmann, L. Mutihac, Complexation III (qiud-liquid extraction, and transport through a liquid membrane of protonated peptides using crown ethers, Anal. Chim. Acta 466 (2002) 101-108.
 [10] T. Pan, Z. Wang, J.-H. Xu, Z. Wu, H. Qi, Stripping of nonionic surfactants from the coacervate phase of cloud point system for lipase separation by Win-regul microamuleion extraction with the direct addition of alcohole. Present
- sor II microemulsion extraction with the direct addition of alcohols. Process Biochem, 45 (2010) 771-776.
- Biochem. 45 (2010) //1-//6.
 [11] H. Tani, T. Kamidate, H. Watanabe, Aqueous micellar two-phase systems for protein separation, Anal. Sci. 14 (1998) 875–888.
 [12] T. Ono, M. Goto, Application of reversed micelles in bioengineering, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2 (1997) 397–401.
 [13] K. Tonova, Z. Lazarova, Reversed micelle solvents as tools of enzyme purification. Discrete Sci. 2 (1997) 397–401.
- -catalyzed conversion, Biotechnol, Adv. 26 (2008) 516-532. d enzym
- T. Ono, M. Goto, F. Nakashio, T.A. Hatton, Extraction behavior of hemoglobin using reversed micelles by dioleyl phosphoric acid, Biotechnol. Prog. 12 (1996) 793–800, http://dx.doi.org/10.1021/bp960055y.
 M. Vasudevan, J.M. Wiencek, Mechanism of the extraction of proteins into Tween 85 nonionic microemulsions, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996)
- 1085-1089
- [16] H. Nortomi, S. Ito, N. Kojima, S. Kato, K. Nagahama, Forward and backward extractions of cytochrome c using reverse micellar system of sucrose fatty acid ester, Colloid Polym. Sci. 284 (2005) 604–610, http://dx.doi.org/10.1007/ r00300.0051208 00396-005-139
- s00396-005-1398-y.
 [17] J.A. Gomez del Rio, D.G. Hayes, Protein extraction by Winsor-III microemulsion systems, Biotechnol. Prog. 27 (2011) 1091-1100, http://dx.doi.org/10.1002/btpr.611.
 [18] L. Fillous, A. Cardenas, J. Rouivere, J.-L. Salager, Interfacial mass transfer vs. Formulation in multiple phase anionic surfactant-oil-water systems, J. Surfactants Deterg, 2 (1999) 303-307.
 [10] T. Ginen Phys. Resp. for multiplic phase allocity of paraellul at http://dx.doi.org/10.1002/btp.611.
- [19] T. Gibson, Phase-transfer synthesis of monoalkyl ethers of oligoethylene gly-
- J. GDSO, Präse-transfer synthesis of monoalkyl etners of oligoethylene gly-cols. J. Org. Chem. 45 (1980) 1095-01098.
 J.C. Lang, R.D. Morgan, Nonionic surfactant mixtures. I. Phase equilibria in CE-HO and closed-loop coexistence, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5849.
 J. Schlammann, C. Stubenrauch, R. Strey, Correlation between film properties and the purity of surfactants, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 184–191, https://dxia.org/10.1020/b.2008.001. oi.org/10.1039/b208 http://dx

- [22] J. Adler-Nissen, Determination of the degree of hydrolysis of food protein hydrolysates by trinitrobenzenesulfonic acid, J. Agric. Food Chem. 27 (1979)
- hydrolysates by trinitrobenzenesuitonic acid, j. Agric. roou Chem. 27 (1979) 1256–1262.
 [23] P.A. Winsor, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, Butterworths Scientific Publications, London, 1954.
 [24] J.-L. Salager, R.E. Antón, J.M. Anderez, J.-M. Aubry, Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD, Tech. L'Ingénieur Vol Génie Procédés (2001)
- [25] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, Search for tricritical points in ternary systems: water-oil-ponionic amphiphile. J. Phys. Chem. 90 (1986) 671-677.
- [25] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, Search for tricritical points in ternary systems: water-oil-nonionic amphiphile, J. Phys. Chem. 90 (1986) 671–677.
 [26] S. Queste, J.L. Salager, R. Strey, J.M. Aubry, The FACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams, J. Colloid Interface Sci. 312 (2007) 98–107, http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.004.
 [27] R. Renirie, C. Pierlot, R. Wever, J.-M. Aubry, Singlet oxygenation in microemul-sion catalysed by vanadium chloroperoxidase, J. Mol. Catal. B: Enzym. 56 (2009) 250–264.
- 239-264. J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, A. Pizzino, J.-L. Salager, et al., Classification of ester oils according to their Equiva-lent Alkane Carbon Number (EACN) and asymmetry of fish diagrams of [28] J.F C10E4/ester oil/water systems, J. Colloid Interface Sci. 403 (2013) 67-76, http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.071.
- http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.071.
 A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Bidimensional analysis of the phase behavior of a well-defined surfactant (C₁₀E₄)/oil (n-octane)/water-temperature system. J. Phys. Chem. B. 113 (2009) 16142–16150, [29]
- octane)/water-temperature system, J.Phys. Chem. B. 113 (2009) 16142–16150, http://dx.doi.org/10.1021/jp907261u.
 M. Vanhoute, R. Froidevaux, C. Pierlot, F. Krier, J.M. Aubry, D. Guillochon, Advancement of foam separation of bioactive peptides using an aeration col-umn with a bubbling-draining method, Sep. Purif. Technol. 63 (2008) 460–465.
 M. Bourrel, A. Graciaa, R.S. Schechter, W.H. Wade, The relation of emul-sion stability to phase behavior and interfacial tension of surfactant systems, J. Colloid Interface Sci. 72 (1979) 161–163, http://dx.doi.org/10.1016/ 0021-9797(79)90198-X.
 Lavira Miklenarde, M. Minang Berg, E. Silva
- JL Salager, I. Loaiza-Maldonado, M. Minana-Perez, F. Silva, Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part I: Rela-tionship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability. J. Dispers. Sci. Technol. 3 (1982) 279–292, http://dx.doi.org/10.1080/ [32] J.L. 43642.
- 01932658208943642.
 [33] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, R. Strey, On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 4299–4306, http://dx.doi.org/10.1039/a003542g.
 [34] L.T.C. Beltrame, T.N. de Castro Dantas, A.A. Dantas Neto, E.L. de Barros Neto, S. Lima, F. Fialho, Influence of cosurfactant in microemulsion systems for color removal from textile wastewater, J. Chem. Technol. Biotechnol. 80 (2005) 02.000 92-98
- [35] T.N. de Castro Dantas, L.T.C. Beltrame, A.A.D. Neto, M.C.P. de Alencar Moura Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater, J. Chem. Technol. Biotechnol. 79 (2004) 645–650. R. Paul, C. Solans, P. Erra, Study of a natural dye solubilisation in o/w microemul-
- [36] [36] K. Falu, C. Sonais, F. Erta, Study of a hatural oge soudomstorn in of wink to emitted in the second strategy of a hatural oge soudomstorn in of wink to emitted in the second strategy of the se

Annexe 3

Annexe 4

A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of foodand cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions.

Annexe 4

G Model COLSUA-19032; No. of Pages 8 ARTICLE IN PRESS Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects xxx (2014) xxx-xxx Contents lists available at ScienceDirect Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of $C_{10}E_4/n$ -octane/water emulsions

Jesús F. Ontiveros^{a,b}, Christel Pierlot^a, Marianne Catté^a, Valérie Molinier^a, Jean-Louis Salager^b, Jean-Marie Aubry^{a,*}

^a Université Lille Nord de France, USTL & ENSCL, Cité Scientifique, EA-CMF 4478, Equipe, Oxydation et Physico-Chimie de la Formulation, F-59652 Villaneure d'Acce Ceder, France

Villeneuve d'Asca Cedex, France ^b Laboratorio FIRP, Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

HIGHLIGHTS

- Effect of an additional second surfactant on the phase inversion temperature (PIT) of C₁₀E₄/octane/water system.
- dPIT/dC expresses the amphiphilicity of the second surfactant.
- dPIT/dC allows classifying surfactants in a simple and reliable way.
- Application to food and cosmetic surfactants.

ARTICLE INFO

Article history: Received 21 October 2013 Received in revised form 18 February 2014 Accepted 27 February 2014 Available online xxx

Keywords: Phase inversion temperature Surfactant classification HLB Cosmetic surfactant Food surfactant

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The modification of the phase inversion temperature (PIT) of $C_{10}E_4/n$ -octane/water emulsions was studied as a function of increasing amounts of additional second surfactants in order to rank them according to their hydrophilic lipophilic balance. Twenty five surfactants, selected from a wide range of chemical families, were studied. Well-defined polyethoxylated alkyl surfactants (C_iE_j) show a linear variation of the PIT with their concentration C and can be used as standards to calibrate a scale in terms of dPIT/dC. This parameter leads to a simple classification of surfactants with respect to $C_{10}E_4$. Positive and negative values correspond to more or less hydrophilic surfactants compared to $C_{10}E_4$, respectively. Several industrial surfactants used in cosmetic and food industries (lecithins, sorbitan derivatives Spans and Tweens, sucrose esters, monoglycerides) were investigated and results are discussed with respect to the HLB scale of Griffin.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The selection of an appropriate surfactant is a determinant step to formulate emulsions or micro-emulsions. To achieve a

http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058 0927-7757/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved. good choice several tools can be used to compare the hydrophilic lipophilic balance of different surfactants. These methods will consider either the chemical structure of the surfactant molecule (HLB [1], packing parameter [2]), or the behavior of surfactant in water (cloud point), or the behavior of surfactant in the presence of water and oil (PIT [3], HLD [4], effective packing parameter [5]).

To classify non ionic surfactants, Griffin [1] introduced the hydrophilic lipophilic balance (HLB), an empirical scale arbitrary

Please cite this article in press as: J.F. Ontiveros, et al., A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of $C_{10}E_4/n$ -octane/water emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058

^{*} Corresponding author. +33 320336364. E-mail address: Jean-Marie.Aubry@univ-lille1.fr (J.-M. Aubry).

G Model COLSUA-19032; No. of Pages 8	ARTICLE IN PRESS
2	J.F. Ontiveros et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects xxx (2014) xxx-xxx

defined as follows:

$$HLB = \frac{1}{5} \left(\frac{M_H}{M_T} \times 100 \right) \tag{1}$$

where M_H is the molecular mass of the hydrophilic portion of the surfactant molecule, and M_T the molecular mass of the whole molecule, giving a result scaling from 1 to 20. Griffin's HLB number is widely used in particular for non ionic ethoxylated surfactants but there is no proposed calculation for other kind of surfactants such as ionic ones. Davies [6] proposed a competitive coalescence kinetic model to explain the type of emulsions and suggested a group contribution method to calculate the HLB values

$$HLB = \sum H_{h,i} - \sum H_{l,i} + 7 \qquad (2)$$

where $H_{h,i}$ and $H_{l,i}$ are the contributions of hydrophilic and hydrophobic parts, respectively. In this second expression, the effects of stronger and weaker hydrophilic groups are differentiated, however these empirical contributions are not defined for all kinds of polar heads, and there is for instance no possibility to classify phospholipids, fluorinated or sucrose esters surfactants. Further, it must be noticed that there is not always a clear correlation between HLB values from Davies and Griffin.

The Phase Inversion Temperature (PIT) introduced by Shinoda et al. [3] corresponds to the temperature at which the hydrophilic/lipophilic character of a nonionic ethoxylated surfactant switches by dehydration of the polyoxyethylene units during heating, leading to the emulsion phase inversion from O/W to W/O. Shinoda [3] studied the effect of surfactant polyoxyethylene chain length and hydrocarbon chain length on the PIT and found that the emulsion phase inversion temperature was close correlated with the cloud point of surfactant in solution. The PIT and the HLB-number are also correlated, provided the distribution of the oxyethylene chains of the emulsifiers is similar [7].

Kunieda [8–10] developed a mathematical model that defines the hydrophilic–lipophilic–balanced plane (HLB plane) which is the three-phase triangle where the surfactant (or mixture of surfactants S_1 and S_2) has the same affinity for oil and water. Using this model and by measuring the weight ratio S_1/S_2 that gives equilibrated three phase systems, weight ratio S_1/S_2 in the middle phase can be estimated. Thus, HLB for unknown S_2 surfactant can be calculated. However the experimental conditions to reach the three phase area are sometimes difficult to locate and measuring phase diagrams is time-consuming.

For most industrial food or cosmetic surfactant mixtures all these methods are difficult or impossible to use: molecular structure not precisely known, no phase inversion between 5 and 90 °C or experimental determinations very difficult to calculate surfactants parameters for HLD. The purpose of this work is to propose a new simple method able to assess the hydrophilic lipophilic balance of all kinds of surfactant: well defined pure surfactants as well as commercial mixtures.

The principle of the method is to observe the modification of the PIT of a reference SOW system with increasing amounts of various second surfactants. The reference system used is pure $C_{10}E_4/octane/water$ whose PIT is close to room temperature. In a first part, well defined C_iE_j will be studied to validate the new classification method, and to discuss its limitations. Then 17 common food and cosmetics surfactants will be classified, including tween, span, monoglycerides, sucrose esters and lecithins. Pure decyl tetraethyleneglycol ether (C₁₀E₄) was synthesized according to a method described elsewhere [11,12]. Its purity was assessed by NMR and GC analyses (>99%) and by comparing the cloud point temperature with the reference value [13]. The compound was distilled twice under reduced pressure (174°C/2.4 × 10⁻² mbar) leading to a cloud point temperature of 20.4°C at 2.6 wt% in agreement with the published value (20.56°C/2.6 wt%). Dodecyl tetraethyleneglycol ether (C₁₂E₂) was synthesized in the same way, by reaction of dodecyl bromide with diethyleneglycol. Potassium oleate was prepared by neutralization of oleic acid (SIGMA >99%) in ethanol with ethanolic KOH (SIGMA >90%) and then by evaporation of the solvent under reduced pressure.n-Octane (99%) was supplied for Acros Organics. The commercial surfactants S₂ studied in this work are shown in Table 1 and were used without further purification.

2.2. Sample preparation

2. Experimental 2.1. Chemicals

10 mL of the C₁₀E₄/*n*-octane/water system were prepared in a 20 mL vial (*d*=2.5 cm, *h*=5.5 cm), 24 h before the experiment by pouring in a reactor a mass m_w (4.250g) of NaCl 10⁻² M aqueous brine, a mass m_0 (4.250g) of *n*-octane, and then an aliquot of S₁ = C₁₀E₄ (0.263 g), equivalent to 3 wt%. The water fraction (defined by Eq. (3)) is 0.5 in all systems.

$$fw = \frac{m_w}{m_w + m_0}$$
(3)

The system was hand-shaken during a few seconds and left to pre-equilibrate at room temperature. A first heating-cooling cycle was performed (see next paragraph) and then the second surfactant S₂ was added. Eq. (4) defines S₂ weight percentage in the system.

$$S_2 \quad \text{wt\%} = \frac{m_{S_2}}{m_w + m_o + m_{S_1} + m_{S_2}} \times 100 \tag{4}$$

The amount of $C_{10}E_4(m_{S_1})$ was adjusted so that the proportion of S_1 surfactant remains constant at 3 wt% of the whole system in all experiments.

2.3. Heating-cooling cycles

During the whole experiment, the system was kept under continuous stirring using a square-cross magnetic stirrer (1.8 cm diameter) at 500 rpm. It was maintained at the initial temperature T_0 (about 12 °C below the PIT) for 10 min, before starting temperature cycles. The sample was then subjected to two heating-cooling cycles at a linear rate of 1 °C/min. Temperature-controlled water using a HUBER Ministat 125 was circulated through the vessel in which the vial was introduced. The conductivity and temperature were simultaneously measured by a Radiometer Analytical CDM 210 conductimeter fitted with a CDC741T platinized platinum probe. The software used was custom written in a Labview 7.1 National Instruments platform. The program carries out real time acquisition at ca. 2 data per second.

2.4. Phase inversion temperature determination

Temperature and conductivity profiles for two heating-cooling cycles were obtained as a function of time. The parallel tangent method described elsewhere [14] was used to calculate the phase inversion temperature (PIT). The reported value is the average of the four temperatures, unless otherwise specified. In the two cycles,

Please cite this article in press as: J.F. Ontiveros, et al., A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of $C_{10}E_4/n$ -octane/water emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058

G Model	
COLSUA-10032	No

of Pages 8

ARTICLE IN PRESS

J.F. Ontiveros et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects xxx (2014) xxx-xxx

3

Supplier and	d purity of surfactants.		
No.	Surfactant	Supplier	Purity and others specifications
1	Diethylene glycol monododecyl ether (C12E2)	Synthesized	>99%
2	Pentaethylene glycol monododecyl ether (C12E5)	Fluka	>98%
3	Hexaethylene glycol monododecyl ether (C12E8)	SIGMA	>98%
4	Octaethylene glycol monododecyl ether (C12E8)	TCI	>95%
5	Decaethylene glycol monododecyl ether (C12E10)	SIGMA	-
6	Tetraethylene glycol monodecyl ether (C10E4)	Synthesized	>99%
7	Octaethylene glycol monodecyl ether (C ₁₀ E ₈)	SIGMA	>98%
8	Oleic acid	SIGMA	>99%
9	Potassium oleate	Synthesized	>99%
10	SPAN 80	Fluka	(60% C18:1; balance primarily C18:2, C18:3 and C16:0)
11	SPAN 60/Sorbitan monostearate	Alfa Aesar	-
12	SPAN 40/Sorbitan monopalmitate	Sigma Aldrich	-
13	SPAN 20	Fluka	(>44% C12:0; balance primarily C14:0; C16:0 and C18:3)
14	Tween 80	Acros	-
15	Tween 60	Fluka	(47-55% C18:0; 35-50% C16:0)
16	Tween 40	Fluka	(90% C16:0 balance primarily C18:0)
17	Tween 20	Alfa Aesar	-
18	Glycerol monopalmitate	TCI	>95%
19	Glycerol monolaurate	TCI	>98%
20	Sucrose ester SE3P	S. Dubois	(66.8% C18:0; 20% monoester)
21	Sucrose ester SE5S	S. Dubois	(65.7% C18:0; 30% monoester)
22	Sucrose ester SE15P	S. Dubois	(78.2% C16:0; 70% monoester)
23	ι-α-Phosphatidylcholine	Sigma Aldrich	>99%
24	Epikuron 200	Cargill	(93.5% L-α-phosphatidylcholine)
25	Epikuron 130	Cargill	(30% L-α-phosphatidylcholine)

individual values of PIT for heating and cooling are very similar (±0.5 $^\circ\text{C}).$

3. Results and discussion

small-dimension phase inversion set-up used in the present work.

value previously reported [16], which validates the choice of the

Pizzino et al. [15] reported the fish diagram for the $C_{10}E_4/octane/10^{-2}$ M NaCl system at *fw*=0.5. From this diagram, at 3% C₁₀E4, the equilibrium physicochemical behavior must change from an aqueous microemulsion in equilibrium with oil (WI according to Winsor nomenclature) at low temperatures to an oil microemulsion in equilibrium with water (WII) at higher temperatures, passing through a three phase behavior (WIII) in a range between 22 and 29°C. Under stirring, the transition from an O/W emulsion to a W/O occurs at 24.8 °C (the so-called phase inversion temperature PIT) using mechanical agitation [16]. Using the protocol defined in the experimental section, the samples containing only C₁₀E4 showed a phase inversion temperature of 23.9 °C with a standard deviation of 0.2 °C, thus in fairly good agreement with the

3.1. Effect of the addition of a second well-defined C_iE_j on the PIT of $C_{10}E_4/n$ -octane/ 10^{-2} M NaCl system

Fig. 1 shows the conductivity vs. temperature profiles for two well-defined polyethoxylated dodecyl surfactants ($C_{12}E_j$) added to the 3% $C_{10}E_4/n$ -octane/10⁻² M NaCl system. All systems exhibit the classical shape of a temperature induced phase inversion. At low temperature, the high conductivity increasing with temperature evidences an O/W emulsion up to a temperature range in which the conductivity drastically falls, indicating the inversion to a W/O emulsion. In every conductivity profile of Fig. 1, a tiny conductivity bump appears just after the fall, which is usually attributed to the temporary occurrence of liquid crystals [17–19].

By adding increasing amounts of $C_{12}E_2$ to the $3\%C_{10}E_4/octane/water$ system, the phase inversion temperature (PIT) gradually decreases. $C_{12}E_2$ is a less hydrophilic surfactant than



Fig. 1. Temperature-dependence of the conductivity of the emulsion formed with 3% C₁₀E₄/n-octane/10⁻² M NaCl+S₂ samples at fw=0.5, on the second cooling cycle. (A) S₂ = C₁₂E₂. (B) S₂ = C₁₂E₆.

Please cite this article in press as: J.F. Ontiveros, et al., A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of $C_{10}E_4/n$ -octane/water emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058

```
G Model
COLSUA-19032; No. of Pages 8
```

CLE IN PRES

J.F. Ontiveros et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects xxx (2014) xxx-xxx

6 Table 3

dPIT/dC, HLB_{Griffin}, HLB_{Davies} for cosmetic and food surfactants.

Surfactant	Structure			HLB Davies	dPIT/dC ^a °C/(wt.%)
SPAN 80		$R = \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right)_{7} + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	4.3	5.0	-14.5
SPAN 60	HO O R	R = `{(-) ₁₆	4.7	5.7	-16.5
SPAN 40	он он	$R = (-)_{14}$	6.7	6.6	-13.5
SPAN 20	•	$R = (-)_{10}$ mainly	8.6	8.5	-12.1
Tween 80	unt of the los R	$R = \left(- \right)_{7} + \left(- \right)_{7$	15	15.8	10.5
Tween 60		$R = (-)_{16} (-)_{14}$	14.9	-	12.3
Tween 40	$Ho()_{x} (0)_{w}$	$R = (-)_{14}$ mainly	15.6	-	10.2
Tween 20	x+y+z+w = 20	$R = \left\{ f_{10} \right\}$ mainly	16.7	-	13.4
Glycerol Monopalmitate	0, .R	R = `{-}_14	4.5	4.7	-18
Glycerol Monolaurate	но	$R = (-)_{10}$	5.4	6.6	-13.8
Sucrose ester SE3P		R' = `{(-)16 mainly; 20 % wt. monoesters	4 ^b	-	-7
Sucrose ester SE5S	RO OR OR OR	R' = `{(-)16 mainly; 30 % wt. monoesters	6 ^b	-	-6
Sucrose ester SE15P	OR OR	R' = `{-}_14 mainly; 70 % wt. monoesters	14 ^b	-	2.8
L-α- Phosphatidyl choline	R ^U O O O	$R = \left(- \right)_{7}^{} \left(- \right)_{7}^{$			-7.5
Epikuron 200		R'= `{ mainly	-	-	-7.5
Epikuron 130		\$ 14	-	-	2.18
C12E10	+)04 ≈11	~ ⁰) _H ≈10	14.1	7.0	19.5
Oleic Acid	+)=+	о) ₇ он	1.0	1.0	-17.7
Potassium Oleate	←	ок•	20	20	118

⁴Error <10%. The error is considerate as the maximal percentage of deviation of dPIT/dC reported values. It is calculated by ordinary least squares method fitting the PIT and concentrations experimental data. ^bHLB indicated by supplier are 3, 5 and 15 for sucrose ester SE3P, 5S and 15P.

makes dPIT/dC decrease of 4.2 °C/(wt%). This decrease is greater than observed between Span 20 and sorbitan monopalmitate (1.4 °C/(wt%)) or Tween 20 and Tween 40 (3.2 °C/(wt%)), however Tween and Span are mixtures and therefore the carbon alkyl chain is an average of all present chain lengths.

Sucrose esters follow the same behavior as indicated by the HLB from manufacturer, the more hydrophilic (HLB=15) SE15P has a positive value whereas SE3S (HLB = 3) has a negative value. In this case the HLB_{Griffin} in Table 3 corresponds to the accepted rule that calculates the HLB of sucrose esters as 20 times the weight fraction of monoesters in the blend [25].

Lecithins, as well as monoesters, are widely used in food formulations with less restriction on the concentration level than sorbitan derivatives. Two selected commercial deoiled lecithins, with different phosphatidylcholine content were studied: Epikuron 200 and Epikuron 130. A 99% pure sample of L-α-phosphatidylcholine was also studied however there is no significant difference on dPIT/dC between the Epikuron 200 and that sample: both are more lipophilic than C10E4. Epikuron 130 presents a non linear behavior in the conductivity profiles: at low concentrations there is an increase of the PIT and then a decrease. Epikuron 130 is a complex mixture of different polar groups: phosphadyethanolamine, phosphatic acid, phosphatidylinositol, phosphatidylcholine and lysophosphatidylcholine having probably different partition at the interface at low concentrations. The dPIT/dC is evaluated in this case as the derivative when S2 concentration tends to zero. Nevertheless, this value cannot represent the behavior of the surfactant except if used at very low concentrations.

Please cite this article in press as: J.F. Ontiveros, et al., A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.05



Fig. 6. Surfactants Classification using the dPIT/dC method

The C12E10 used is a polydisperse mixture frequently used in cosmetics. Its dPIT/dC value follows the C12Ei tendency; it is the most hydrophilic tested surfactant of this series. Fig. 6 is a scheme of non ionic surfactants classification using the dPIT/dC method. In the top of the scheme are placed the cosmetic and food surfactants (industrial grade or not) and on the bottom the well defined C_iE_i surfactants. Pure glycerol monopalmitate has a slightly higher lipophilicity than Span 80. Epikuron 200 has a similar balance as Sucrose esters SE3P or SE5S, and polydisperse C12E10 is more hvdrophilic than Tween 20.

The described method has the advantage of being a simple and fast way to compare surfactants; nevertheless dPIT/dC of a surfactant is not an absolute value but a comparative criterion that indicates how the surfactant S2 impacts the 3% C10E4/octane/water behavior, if it increases or decreases the hydrophobicity of the system. This method can be used as a simple tool to classify surfactants being more reliable than HLB. Potassium oleate and oleic acid, the references for the HLB scale from 1 to 20, are placed in our scale with dPIT/dC of -17.7 and 118, respectively. One of the advantages of this method is the inclusion of both, pure and industrial grade surfactants in the same classification with no ambiguities: any surfactant can be analyzed using the described protocol.

4. Conclusion

We developed a new simple and fast method to classify surfactants. This method is based on the variation of the PIT of the 3% C10E4/octane/water system by addition of a surfactant S2. Since this PIT varies linearly with surfactant concentration, dPIT/dC parameter was defined to characterize the hydrophilic lipophilic balance power. For well defined alkyl polyethoxylated compounds (CiEi) the good correlation between dPIT/dC and cloud point validates our method.

Surfactant that causes an increase in the PIT will be considered as more hydrophilic than C10E4 and vice versa, so dPIT/dC is not an absolute value but a comparative criterion that indicates how the surfactant S2 impacts the reference 3% C10E4/octane/0.01 M NaCl system. These experimental conditions (3% C10E4, fw = 0.5, 0.05 M NaCl and octane as oil) must be kept constant in order to get comparable values. However, if the addition of a compound on the reference system does not cause any change in PIT (dPIT/dC=0), either the molecule has the same amphiphilicity as C10E4 or is not surface active (completely in the oil or water phase).

Increasing the number of ethylene oxide of pure C_iE_i extends dPIT/dC values over a wide range. Thus lecithin is less hydrophobic than C12E2 and Tween 20 is less hydrophilic than C12E8. Using dPIT/dC values, we have obtained the following order for the tested food and cosmetics surfactants (from more to less hydrophilic): Tween (20, 40, 60, 80) > sucrose esters dPIT/dC lecithin > span (20, 40, 80, 60) dPIT/dC glycerol esters (Gly-C14, Gly-C10).

7

This method can be used not only with cosmetic or food surfactants but with any other pure or crude amphiphilic compounds and thus can be used to evaluate the amphiphilicity of new surfactants. Other parameters as oil and salinity influence on dPIT/dC for well defined ionic and nonionic surfactants will be discussed in a forthcoming paper.

Acknowledgments

The authors thank the University of The Andes Scholarship Program for financing J.F.O. doctoral studies and the Postgraduate Cooperation Program PCP no. 20100000305 Green emulsions (FONACIT Venezuela and MAE-France) for sponsoring professor and graduate student exchanges.

References

W.C. Griffin, Classification of surface-active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem.

- Victoriani, J. 1990 Statistics of the second statistics of
- 72) (1976) 1525 K. Shinoda, H. Arai, The correlation between phase inversion temperature in [3] emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier, J. Phys. Chem. 68
- (1964) 3485-3490. -L Salager, N. Marquez, A. Graciaa, J. Lachaise, Partitioning of ethoxylated [4] J.-L. Salager, N. Marquez, A. Graciaa, J. Lachaise, Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemi-cal formulation, Langmuir 16 (2000) 5534–5539. D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Micelles, vesicles and microemulsions, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 (77) (1981) 601. J.T. Davies, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chem-istrue of the emulsibing agent in: Proceedings of Second International Congress.
- [5]
- [6] J.T. Davies, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chem-istry of the emulsifying agent, in: Proceedings of Second International Congress Surface Activity, 1957, p. 426.K. Shinoda, H. Saito, H. Arai, The effect of the size and the distribution of the oxyethylene chain lengths of nonionic emulsifiers on the stability of emulsions, J. Colloid Interface Sci. 35 (1971) 624–630.H. Kunieda, K. Shinoda, Evaluation of the hydrophile–lipophile balance (HLB) of nonionic surfactants. I. Multisurfactant systems, J. Colloid Interface Sci. 107 (1985) 107–121.
- [7]
- [8] (1985) 107-121.

Please cite this article in press as: J.F. Ontiveros, et al., A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.05

G Model

8

RTICLE IN PRESS COLSUA-19032; No. of Pages 8

J.F. Ontiveros et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects xxx (2014) xxx-xxx

- [9] H. Kunieda, N. Ishikawa, Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of nonionic surfactants. II. Commercial-surfactant systems, J. Colloid Interface
- of nonnonic stratuatis in commerciarison actain systems, j. conton meriate Sci. 107 (1985) 122–128.
 [10] H. Kunieda, K. Hanno, S. Yamaguchi, K. Shinoda, The three-phase behavior of a brine/ionic surfactant/nonionic surfactant/oil system: evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of ionic surfactant, J. Colloid Interface Sci. 1973 (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (201 107 (1985) 129-137.

- hydrophile-lipophile balance (HLB) of ionic surfactant, J. Colloid Interface Sci. 107 (1985) 129–137.
 [11] T. Gibson, Phase-transfer synthesis of monoalkyl ethers of oligoethylene glycols, J. Org. Chem. 45 (1980) 1095–1098.
 [12] J.C. Lang, R.D. Morgan, Nonionic surfactant mixtures. I. Phase equilibria in CE–HO and closed-loop coexistence, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5849.
 [13] J. Schlamman, C. Stubenrauch, R. Strey, Correlation between film properties and the purity of surfactants, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 184–191.
 [14] A. Pizzino, Ilversion de Phase des Emulsions: Relation avec le Comportement à l'Equilibre et Détection par Rétrodiffusion de Lumière, Université Lille 1, 2008.
 [15] A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Bidimensional analysis of the phase behavior of a well-defined surfactant (c₁₀E₄)/oil(n-octane)/water-temperature system, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 16142–16150.
 [16] A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Relations avec le different temperatures and water/oil ratios, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 4527–4538.
 [17] H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama, C. Solans, Spontaneous formation of highly concentrated water-in-oil emulsions (gel-emulsions), Langmuir 12 (1996) 2136–2140.
- 2136-2140.

- [18] B. Heurtault, P. Saulnier, B. Pech, J.-E. Proust, J.-P. Benoit, A novel phase inversion-based process for the preparation of lipid nanocarriers, Pharm. Res. 19 (2002) 875–880.
 [19] N. Anton, J.-P. Benoit, P. Saulnier, Particular conductive behaviors of emulsion phase inverting, J. Drug Delivery Sci. Technol. 18 (2008) 95–99.
 [20] D.J. Mitchell, G.J. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald, Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water: mesophase structures and partial miscibility (cloud points), J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 79 (1983) 975–1000.

- tial miscibility (cloud points), J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 79 (1983) 975–1000.
 [21] M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio, Cloud point transition in nonionic micellar solutions, J. Phys. Chem. 88 (1984) 309–317.
 [22] P. Izquierdo, J. Esquena, T.F. Tadros, C. Dederen, M.J. Garcia, N. Azemar, et al., Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method, Langmuir 18 (2002) 26–30.
 [23] A. Graciaa, J. Lachaise, J.G. Sayous, P. Grenier, S. Yiv, R.S. Schechter, et al., The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations, J. Colloid Interface Sci. 93 (1983) 474–486.
 [24] A. Graciaa, J. Andérez, C. Bracho, J. Lachaise, J-L. Salager, L. Tolosa, et al., The
- [24] A. Graciaa, J. Andérez, C. Bracho, J. Lachaise, J.-L. Salager, L. Tolosa, et al., The
- A Graciaa J. Anderez, C. Bracho, J. LaChaise, J.-L. Salger, L. Torosa, et al., The selective partitioning of the oligomets of polyethoxylated surfactant mixtures between interface and oil and water bulk phases, Adv. Colloid Interface Sci. 123–126 (2006) 63–73. A.-S. Muller, J. Gagnaire, Y. Queneau, M. Karaoglanian, J.-P. Maitre, A. Bouchu, Winsor behaviour of sucrose fatty acid esters: choice of the cosurfactant and effect of the surfactant composition, Colloids Surf, A 203 (2002) 55–66.
- [25]

Please cite this article in press as: J.F. Ontiveros, et al., A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.058