

La « PIT-slope », une méthode simple et rapide pour classer les tensioactifs selon leur véritable « HLB »

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui se caractérisent par leur capacité à s'adsorber aux interfaces L/L, L/G et L/S et à s'auto-associer pour former des structures organisées telles que des micelles et des cristaux liquides. Ces propriétés physico-chimiques sont à l'origine de leurs propriétés applicatives en tant qu'émulsifiants, solubilisants, détergents, agents moussants, mouillants, dispersants ou encore extractants. Le descripteur le plus souvent employé pour caractériser leur amphiphilie est le HLB (« hydrophilic lipophilic balance ») qui exprime leur affinité relative pour les phases aqueuse et huileuse. Cette grandeur empirique est déterminée expérimentalement en repérant l'émulsion la plus stable avec une huile de référence. Alternativement, elle peut être estimée d'après une équation développée par Griffin en 1949 pour les tensioactifs non ioniques (échelle de 0 à 20) [1]. Elle est toutefois peu précise et difficile à estimer pour les composés ioniques et pour les biotensioactifs de structure complexe tels que les saponines, hétérosides naturels amphiphiles aux propriétés émulsifiantes, détergentes et moussantes.

Choix d'un système ternaire tensioactif/huile/eau de référence

En 1964, Shinoda introduisait le concept de la PIT (« phase inversion temperature ») pour des systèmes tensioactifs/huile/eau [2]. La PIT correspond à la température à laquelle l'affinité d'un tensioactif non ionique éthoxylé pour l'eau et l'huile s'inverse pendant le chauffage, conduisant à l'inversion d'une émulsion H/E vers une émulsion E/H. Le système tétraéthylène glycol monodécyl éther ($C_{10}E_4$)/eau/*n*-octane ($m_{\text{eau}}/m_{\text{n-octane}} = 1$) présente une PIT de 23,9 °C [3]. L'utilisation du tensioactif $C_{10}E_4$ pur permet de s'affranchir des phénomènes de partage des oligomères présents dans les alcools gras polyéthoxylés commerciaux qui perturbent la mesure. Comme le montre la figure 1, la valeur de la PIT peut être déterminée par suivi conductimétrique en fonction de la température. Le profil présente une augmentation de la conductivité pour l'émulsion H/E suivie d'une chute brutale indiquant le changement de morphologie de l'émulsion vers un système E/H de conductivité nulle [3].

Principe de la méthode « PIT-slope »

La méthode « PIT-slope » consiste à introduire des quantités croissantes d'un second tensioactif S_2 dans le système de référence précédent et à suivre l'évolution de la PIT après chaque ajout. De façon générale, un tensioactif plus hydrophile que le $C_{10}E_4$ entraîne une augmentation de la PIT, tandis qu'un tensioactif plus lipophile l'abaisse. Ce changement de PIT varie linéairement en fonction de la quantité de S_2 ajoutée. La figure 2 montre les profils de conductivité pour le triéthylène glycol dodécyl éther $C_{12}E_3$ et le dodécyl sulfate de sodium $C_{12}SO_4Na$ en fonction de la fraction molaire x_2 ajoutée au système 3 % $C_{10}E_4$ /*n*-octane/ 10^{-2} M $NaCl_{\text{aq}}$. L'ajout de $C_{12}E_3$ entraîne une diminution progressive de la PIT (figure 2A). $C_{12}E_3$ est moins hydrophile que $C_{10}E_4$. À l'inverse, $C_{12}SO_4Na$ est plus hydrophile que $C_{10}E_4$ en raison du caractère ionique de sa tête

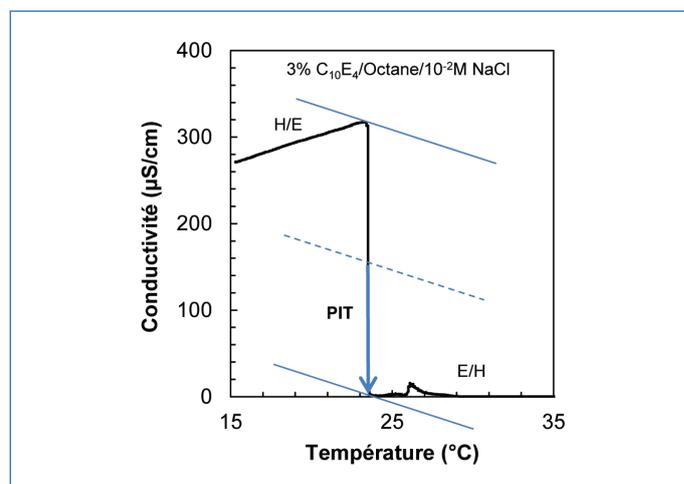


Figure 1 - Profil de conductivité en fonction de la température pour le système de référence 3 % $C_{10}E_4$ /*n*-octane/ 10^{-2} M $NaCl_{\text{aq}}$ sous agitation.

polaire. Comme attendu, il augmente la PIT du système de référence (figure 2B). La figure 3 représente l'évolution de la PIT en fonction de la fraction molaire x_2 pour différents $C_{12}E_j$.

L'évolution de la PIT avec la fraction molaire x_2 est parfaitement linéaire jusqu'à des fractions molaires assez élevées (0,2 à 0,4). La pente des différentes droites, $dPIT/dx_2$, baptisée « PIT-slope », caractérise le rapport hydrophile/lipophile du tensioactif S_2 [4]. Une PIT-slope positive indique une hydrophilie supérieure à celle du $C_{10}E_4$, tandis qu'une valeur négative correspond à un tensioactif plus lipophile. À noter que pour des tensioactifs de grade technique ou des mélanges complexes dont la masse molaire n'est pas connue, la concentration du tensioactif est exprimée en pourcentage massique ; la pente dans ce cas est notée $dPIT/dC$ [3].

Échelle de classification des tensioactifs selon la PIT-slope

La figure 4 illustre la classification de tensioactifs ioniques et non ioniques selon leur « véritable » HLB mesurée par la méthode PIT-slope.

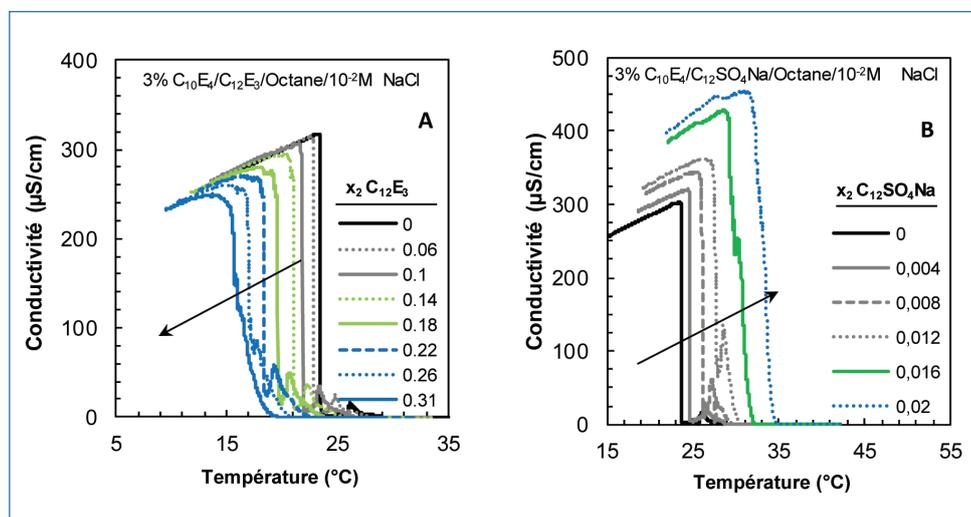


Figure 2 - Évolution de la conductivité avec la température pour deux systèmes agités 3 % $C_{10}E_4$ / S_2 /*n*-octane/ 10^{-2} M $NaCl$. x_2 = fraction molaire du tensioactif S_2 ajouté dans le mélange $C_{10}E_4 + S_2$ - $S_2 = C_{12}E_3$ (A) et $C_{12}SO_4Na$ (B).

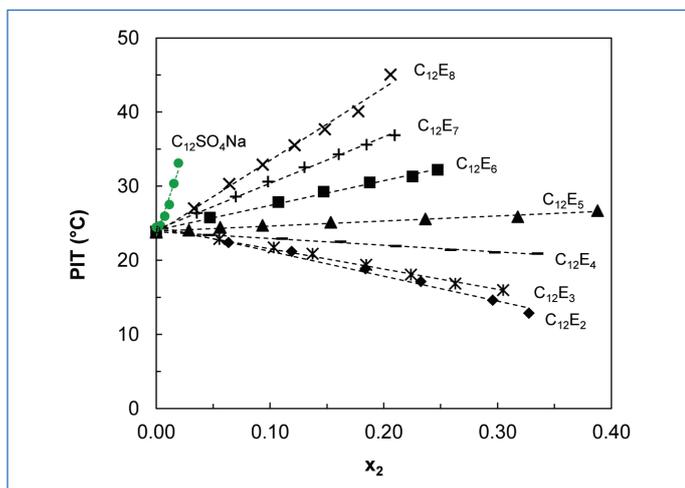


Figure 3 - Évolution de la température d'inversion de phase (PIT) en fonction de la fraction molaire du tensioactif ajouté S_2 (x_2) au système de référence 3 % $C_{10}E_4/C_{12}E_7$ /octane/ 10^{-2} M $NaCl_{aq}$. $S_2 = C_{12}SO_4Na$ (●); $C_{12}E_8$ (×); $C_{12}E_7$ (+); $C_{12}E_6$ (■); $C_{12}E_5$ (▲); $C_{12}E_4$ (-); $C_{12}E_3$ (*); $C_{12}E_2$ (◆).

Exemples d'applications

Formulation de microémulsions triphasiques « optimales »

La figure 4 montre que le $C_{12}Gly_2$ a pratiquement la même valeur de PIT-slope que le $C_{10}E_4$. On peut donc s'attendre à ce que ces deux tensioactifs aient un comportement similaire dans un mélange eau/huile à l'équilibre. C'est effectivement ce qui est observé en présence d'eau et d'octane puisque les deux tensioactifs $C_{10}E_4$ et $C_{12}Gly_2$ conduisent, à l'équilibre, à un système triphasique appelé Winsor III correspondant à une phase microémulsion en équilibre avec une phase aqueuse et une phase huileuse. Ce raisonnement s'applique également aux tensioactifs ioniques puisque le dihexylméthane sulfonate de magnésium $[DiC_6CHSO_3]_2Mg$ ($dPIT/dx = 240$ °C) et le molybdate de dioctyldiméthyl ammonium $[DiC_8NMe_2]_2MoO_4$ ($dPIT/dx = 246$ °C) forment un système VIII à 25 °C avec le benzène [5]. Le $[DiC_8NMe_2]_2MoO_4$ est un « tensioactif catalytique équilibré » qui catalyse la dismutation de l'eau oxygénée en oxygène singulet (1O_2), une espèce excitée oxydante puissante et sélective des composés organiques insaturés. Le système de microémulsion triphasique, de par sa nanostructuration et ses phases en excès, constitue un milieu réactionnel original parfaitement adapté aux réactions impliquant des espèces à faible durée de vie [6].

Substitution de tensioactifs pour l'émulsification de résines de peinture végétalisées

Ce deuxième exemple concerne une application industrielle de mise en émulsion aqueuse d'un polymère hydrophobe formant le feuillet de peinture après séchage. L'émulsion est préparée en ajoutant progressivement de l'eau à un mélange initial de polymère et de tensioactifs jusqu'à obtenir une émulsion H/E. Le choix du tensioactif est crucial car s'il est mal choisi, l'inversion de phase eau/polymère → polymère/eau ne se produit pas. Les tensioactifs utilisés pour ce procédé sont des non-ioniques polyéthoxylés avec une valeur de PIT-slope dans un intervalle précis. La PIT-slope a permis de trouver des mélanges alternatifs de tensioactifs plus « verts », alors qu'individuellement ils ne permettaient pas d'inverser l'émulsion. Ainsi, un mélange d'alkylpolyglucoside et d'alkyl éthoxy sulfate de sodium dans une proportion telle que la PIT-slope du mélange se situe dans l'intervalle 20-24 °C/%m s'est révélé satisfaisant pour formuler une émulsion H/E fluide en partant d'une résine polymérique extrêmement visqueuse [7].

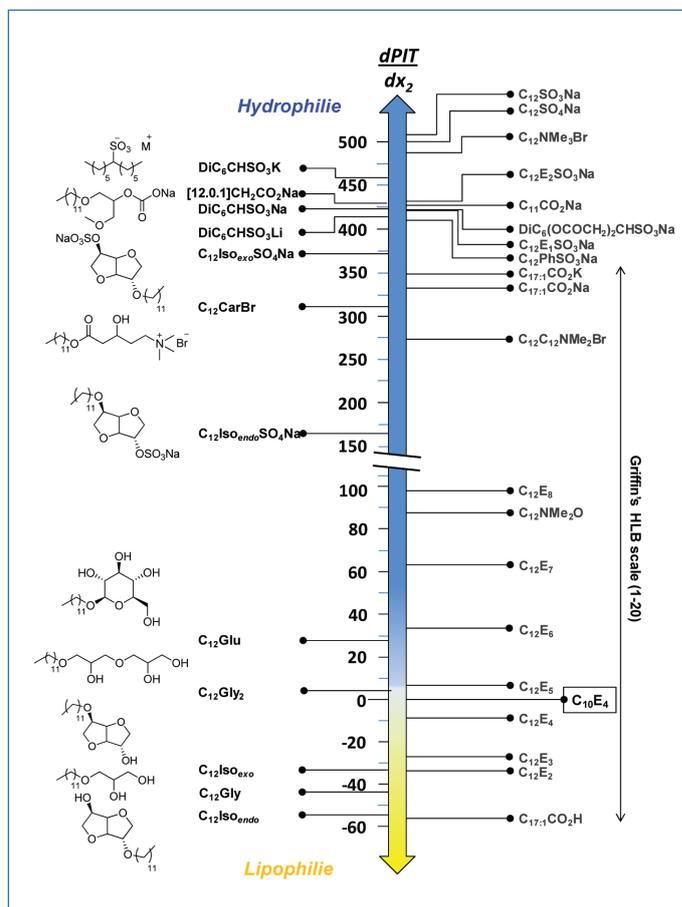


Figure 4 - Classification des tensioactifs selon leur « véritable » HLB mesurée par la méthode « PIT-slope » en comparaison à l'échelle de Griffin.

En conclusion, la PIT-slope est une méthode simple, rapide et robuste qui permet de classer les tensioactifs selon leur HLB, quels qu'ils soient. Elle présente un grand intérêt dans la comparaison des tensioactifs entre eux pour le remplacement des composés pétro-sourcés et pour la prédiction de leurs propriétés fonctionnelles.

- [1] W.C. Griffin, Classification of surface-active agents by HLB, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1949**, *1*, p. 311-326.
- [2] K. Shinoda, H. Arai, The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier, *J. Phys. Chem.*, **1964**, p. 683485-3490.
- [3] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, 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. Physicochem. Eng. Asp.*, **2014**, *458*, p. 32-39.
- [4] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Structure-interfacial properties relationship and quantification of the amphiphilicity of well-defined ionic and non-ionic surfactants using the PIT-slope method, *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**, *448*, p. 222-230.
- [5] J.F. Ontiveros, B. Hong, K. Aramaki, C. Pierlot, J. Aubry, V. Nardello-Rataj, Cation effect on the binary and ternary phase behaviors of double-tailed methanesulfonate amphiphiles, *J. Surfactants Deterg.*, **2021**, *24*, p. 401-410.
- [6] V. Nardello-Rataj, L. Caron, C. Borde, J.-M. Aubry, Oxidation in three-liquid-phase microemulsion systems using "balanced catalytic surfactants", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 14914-915.
- [7] M. Royer, Émulsifiants biosourcés et émulsification de résines de peinture végétalisées, Thèse de doctorat, Université de Lille, **2016**.

Cette fiche a été préparée par **Jesús F. ONTIVEROS**, maître de conférences (jesus-fermin.ontiveros@centralelille.fr), **Christel PIERLOT**, maître de conférences (christel.pierlot@centralelille.fr), **Mike ORTEGA**, assistant ingénieur (mike.ortega-vaz@univ-lille.fr), **Jean-Marie AUBRY**, professeur émérite (jean-marie.aubry@univ-lille.fr) et **Véronique NARDELLO-RATAJ**, professeure des universités (veronique.rataj-nardello@univ-lille.fr), équipe CÍSCO (Colloïdes Catalyse Oxydation), UCCS, Centrale Lille Institut.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.