

l'actualité chimique

Potentiostat/galvanostat Electro Kemat 400 de ISMP



la convivialité et la performance au cœur de l'électrochimie analytique

ISMP - Bât. La Pointe Bleue - Voie 5 - B.P. 655 - 31319 Labège Cedex - Tél. : 62.24.26.24

éditée par
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle

TRIAZOLE

1, 2, 4 PURIFIÉ



**Les petits écarts font parfois
les grandes différences**



*Atochem fait la différence en
mettant sur le marché du
Triazole 1, 2, 4 purifié dont la
pureté dépasse 99,5%.*

*C'est là une spécification de
chercheurs qui est offerte par
Atochem aux industriels de
l'Agrochimie et de la Pharmacie.*

*Grâce à la mise en service d'une
nouvelle unité de distillation
dotée des équipements les
plus modernes, Atochem
produit industriellement*

*le **Triazole 1, 2, 4 purifié** pour
anticiper les exigences de demain.*

*Pour plus d'informations,
contacter : Georges BOQUET.*

Tél. : (1) 49.00.83.02.

Fax : (1) 49.00.72.52.

ATO
ATOCHM
elf aquitaine

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS

• **Formula II : 2^e Forum international**
« Physico-chimie de la formulation et applications »,
Toulouse, 17-19 octobre 1990

- Reactivity and formulation in microemulsions 161
R.A. MacKay
 - Role of surfactants and polymers in disperse systems 167
Th. F. Tadros
 - Formulating microemulsions that decontaminate a toxic substance 177
F.M. Menger, A.R. Elrington
 - Polymer - surfactant systems and formulation with examples from the use for drug delivery 181
B. Lindman, A. Carlsson, K. Thalberg, C. Bogentoft
 - Formulation et enseignement 187
J.P. Gallet, D. Reymond, G. Terzac
- *
**
- La place des méthodes chimométriques en chimie analytique 191
M. Feinberg

(suite du sommaire, p. 160)

DIRECTEUR DE LA PUBLICATION
Jean-Baptiste Donnet

RÉDACTEUR, CHEF DES INFORMATIONS
Thérèse Chaudron

**RELATIONS EXTÉRIEURES, PROMOTION
ET PUBLICITÉ**
Gérard Perreau

FABRICATION
Jacqueline Zundel

MEMBRES DU COMITÉ DE RÉDACTION

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Claude Jeanmart
secrétaire général de la SFC
Rhône-Poulenc

Gérard Perreau
secrétaire exécutif de la SFC

Jean-Claude Depezay
Paris V
(enseignement)

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)
(sécurité)

Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

ABONNEMENTS 1991
(6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient
d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F
(TTC) à cette revue.

Non-membres
France 850 F (TTC)
Europe et autres pays 1 000 F
(envoi par avion + 280 F)
**Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U
Paris**

En vente uniquement au siège de la SFC

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : (1) 43.25.20.78.
Télécopie : (1) 43.25.87.63.



- Chimie et environnement atmosphérique : Les grands problèmes
J.C. Déchaux

202

Enseignement

- A novel approach to the calculations concerning the titration curves of weak monoprotic acids or bases
M.E. Cardinali, C. Giomini, G. Marrosu

217

Informations générales

221

Livres

224

Petites annonces

225

Table des annonceurs

226

Fiche catalyse

- N° 28 : Préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac

227

Fiches catalyse

A l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

A ce jour, 27 fiches sont parues :

- | | |
|---|--|
| 1. Clusters hétérométalliques. | 15. Catalyse Ziegler-Natta. |
| 2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques. | 16. Texture et structure des catalyseurs par l'image. |
| 3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS. | 17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique). |
| 4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol. | 18. Les mesures de surface et de porosité. |
| 5. Les procédés Dimersol et Alphabutol. | 19. La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote. |
| 6. La carbonylation de l'acétate de méthyle. | 20. Synthèse de l'acrylonitrile. |
| 7. Les zéolithes naturelles. | 21. Synthèse de l'acétate de vinyle monomère. |
| 8. Procédé et catalyse Claus. | 22. Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués. |
| 9. Le craquage catalytique en lit fluide. | 23. L'hydrodésazotation des fractions pétrolières : l'HDN. |
| 10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle. | 24. Hydroformylation en milieu biphasique. |
| 11. Traitement catalytique des gaz d'échappement. | 25. La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques. |
| 12. Supports en alumine – procédés de fabrication. | 26. La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques. |
| 13. Ligands et complexes. | 27. Purification du propylène par hydrogénation sélective. |
| 14. Ligands et catalyse. | |

Une nouvelle fiche paraît dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

- 28. Préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac.

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.

Raymond
A. MacKay

Reactivity and formulation in microemulsions*

Microemulsions are dispersions of oil in water (O/W) or water in oil (W/O) containing large volumes of the "dispersed" phase (high phase volumes ; e.g. 20–80 %) and relatively large amounts of emulsifier (e.g. 5–50 %). They are characterized by low viscosity, are transparent or slightly translucent, and possess high mechanical (and usually thermodynamic) stability. The emulsifier commonly consists of an ionic or nonionic surfactant and, frequently, a cosurfactant. Although medium chain length alcohols are most often used as cosurfactants, other polar substances have been employed. The phase maps of these systems vary considerably, but many microemulsions have fairly wide compositional ranges of existence. The internal microstructure of all known systems in all parts of their phase diagrams is not completely resolved, but generally consists of microdroplets (aggregates) at low phase volumes and some types of "bicontinuous" region at intermediate phase volumes. Waterless systems are also known which employ polar solvents such as formamide or glycerol in place of the aqueous phase.

The macroscopic physical properties of microemulsions, including their ability to dissolve large amounts of both oil and water soluble solutes coupled with their large internal interfacial area (e.g. 100 m²/g) make them useful media for carrying out chemical reactions of all types (thermal, photo, and electrochemical), with applications to synthesis, decontamination, electrochemical cells, solar energy conversion, drug delivery, and other products of commercial interest. This paper will survey various types of reactions which have been studied in microemulsions, and will focus on a model nucleophilic displacement reaction as a probe of the relationship between formulation (composition and cosurfactant) and reactivity.

Introduction

Microemulsion have attracted a great deal of attention in recent years, stemming from investigations of their potential use for tertiary oil recovery. This interest has arisen because of their fundamentally intriguing properties [1-3] as well as their practical applications to areas such as flavor, pesticide, cleaning oil and wax emulsions, cutting oils, blood substitutes, drug delivery and separations [4-7], as well as solar energy conversion, synthesis, preparation of colloidal catalysts and others [8-10].

There have been many definitions of microemulsions proposed, since there has not been universal agreement on just what constitutes such a system. Therefore, for the purpose of this discussion, a microemulsion will be defined as a clear or translucent, mechanically stable, isotropic fluid of relatively low viscosity which forms spontaneously when two immiscible liquids and one or more amphiphilic components (emulsifier) are mixed. The two immiscible liquids are usually water and an oil, although "waterless" systems in which ethylene glycol, formamide or glycerol replaces the aqueous phase are known [11]. The emulsifier is most frequently a mixture of a surfactant and cosurfactant such as a long chain alcohol, although a number of other polar solvents such as amines and sulfones have been employed [12]. Although the microscopic structure of these microemulsions

have not been fully elucidated, there is general agreement that at least three general structural regimes exist ; nanodroplets of oil in water (O/W) or water in oil (W/O), and a "bicontinuous" region.

Although current definitions generally refer to microemulsions as thermodynamically stable, a number of systems exist in the literature which are called microemulsions and are demonstrably only kinetically stable [13, 14]. Although most systems studied and reported in the literature appear to be thermodynamically stable, they have frequently not been exhaustively examined for this purpose. In any event, they are very definitely mechanically stable, and generally require the input of little or no energy to form, although most are at least gently stirred to speed mixing. Finally, it may be noted that other components may be added in order to achieve the desired phase behavior, and are generally counted as components rather than solutes. Salts such as sodium chloride are frequently used for this purpose.

As the title of this paper implies, the principal interest of the author is in the use of microemulsions as media in which to carry out reactions for many of the applications mentioned above. For this purpose, the great utility of microemulsions is that they can dissolve large quantities of both oil and water soluble solutes, and are generally stable over fairly wide temperature, compositional and pH ranges. In addition, they possess a large internal oil-water interfacial area, on the order of 100 m²/g, at which reaction between oil and water soluble reagents can take place.

* Presented at the Formula II - 2nd International Forum : Formulation Physical Chemistry and Applications, 17-19 October 1990, Toulouse.

US Army Chemical Research, Development and Engineering Center, Detection Directorate, Detection Technology Division, SMCCT-DDT, Aberdeen Proving Ground, MD 21010-5423, USA.

In this paper a number of representative reactions will be surveyed in order to illustrate the properties of the microemulsions which affect the results. No attempt has been made to give a comprehensive review, and most of the systems discussed are from the author's laboratory. The factors linking reactivity patterns for a particular class of reactions with the formulation of the microemulsion in terms of the choice of surfactant and cosurfactant will be discussed.

Properties

Phase Maps

A basic microemulsion system consisting of oil (O), water (W), and a single-component emulsifier (E), can be represented by an isothermal and isobaric triangular phase diagram [15]. In general, however, a triangular slice through a multi-component phase diagram is employed. This is referred to as a phase map, and is illustrated schematically in figure 1. A few typical types of microemulsion regions are illustrated. It should be emphasized that other isotropic and liquid crystalline phases may be present, and that not all of the one phase region contains micellar or microemulsion aggregates. In particular, regions near the E-O axis normally are either molecular dispersions or contain only very small pre-micellar clusters.

A specific example is shown in figure 2 for potassium linoleate/1-alkanol/hexadecane/water systems [16]. Although 1-butanol is used as a cosurfactant in many systems which form microemulsions, the clear, fluid, single phase region here does not contain any aggregates of sufficient size to be distinguishable from a molecular dispersion as evidenced by quasi-elastic light scattering (QLS). Sizeable correlation lengths are obtained from all single phase regions of the 1-pentanol and 1-hexanol systems,

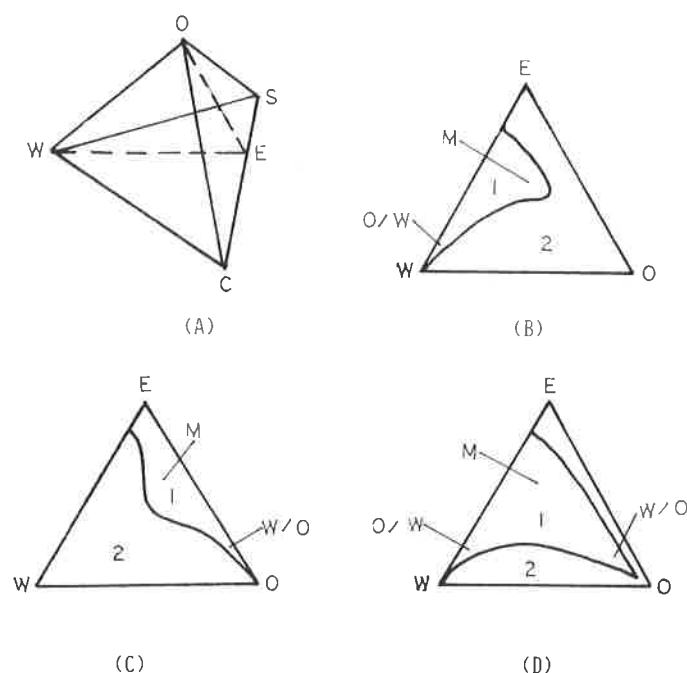


FIGURE 1. - Schematic of four component microemulsion phase diagram (A), where W, O, S, and C are water, oil, surfactant and cosurfactant, respectively. A given ratio of S and C is designated as the emulsifier (E). Figures (B), (C) and (D) are representative phase maps of a WEO slice through the quaternary phase diagram. The symbols O/W, W/O and M refer to oil in water, water in oil, and middle or bicontinuous phases (vide text). The numbers 1 and 2 refer to one and two (or more) phase regions.

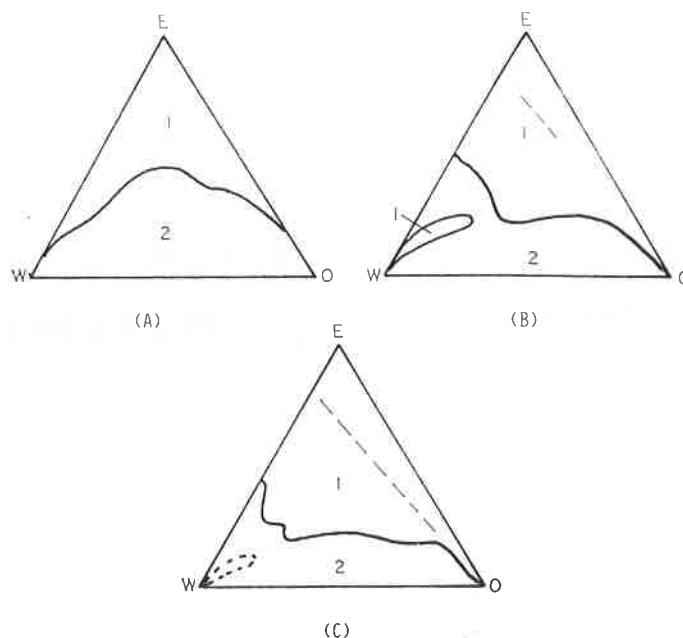


FIGURE 2. - Phase maps of water (W), hexadecane (O), emulsifier (E) systems, where E is a 1:6 mole ratio of potassium linoleate and (A) 1-butanol, (B) 1-pentanol and (C) 1-hexanol. The numbers 1 and 2 refer to single and two (multi) phase regions (vide text).

except for the areas between the dashed line and the E-O axis. These areas yield a flat QLS correlation curve, as does a solution.

Associated water

As stated above, most microemulsions appear to be a thermodynamically stable single phase. They are therefore not emulsions, which are two phase systems. Nonetheless, it is convenient to employ emulsion nomenclature when discussing the internal or microstructure (more properly nanostructure) of microemulsions. Thus, the phase volume (ϕ) in an O/W system refers to the volume fraction occupied by the "oil" droplets. If the cosurfactant solubility in water is low, this would normally consist of the oil, surfactant and cosurfactant, and is designated as the compositional phase volume (ϕ_{comp}). It is calculated by equation (1), where w is the weight fraction water and g is the specific gravity of the microemulsion at that composition.

$$\phi_{comp} = 1 - wg \quad (1)$$

Similar phase volumes can be defined for W/O and bicontinuous systems. However, not all the water present in a given microemulsion is "free" or bulk water. Part of the water is "bound" water which is associated in some fashion with the "oil" phase. This associated water may consist of primary and secondary water of hydration of the surfactant and cosurfactant as well as some water solubilized in the oil/cosurfactant core. Dielectric dispersion measurements have shown that a significant fraction of water is bound [17].

For example, in microemulsions containing nonionic polyoxyethylene surfactant and alcohol cosurfactant, the bound water averages 2-4 moles of water per mole of ethylene oxide or alcohol hydroxyl group. This has the effect of increasing the effective "oil" phase volume as shown in Table I [18]. Typically, for example, at 60 % water one third is bound or associated. Thus, for $\phi_{comp} = 0.4$, $\phi' = 0.6$. This bound water has the same static dielectric constant as bulk water, but is motionally restricted. In effect, its viscosity is about six times that of free water. Thus transport properties such as diffusion and ionic conductivity

TABLE I. - Effective phase volumes^a.

Comp	Tween 60 ^b	Brij 96 ^b	SCS ^b	CTAB ^b
0.20	–	0.39	0.35	0.34
0.40	0.60	0.61	0.67	0.52
0.60	0.79	0.80	0.80	0.74
0.80	0.94	–	–	0.86

^a Data from ref. [18].

^b Systems employed are Tween 60/1-pentanol/hexadecane ; Brij 96/1-butanol/hexadecane ; sodium cetyl sulfate (SCS)/1-pentanol/heavy mineral oil (Nujol) ; cetyl trimethylammonium bromide (CTAB)/1-butanol/hexadecane. Compositions are given in ref. [18].

are decreased but thermal conductivity remains unaffected. This increased obstruction effect can be quantitatively predicted. For example, the measured conductivity in a microemulsion (σ) may be related to the conductivity in water (σ_0) by equation (2).

$$\sigma/\sigma_0 = (1 - \phi)^{1.5} \quad (2)$$

It may also be noted that this effective phase volume determines the compositional boundary beyond which droplets cannot exist. The phase volume for randomly close-packed spheres is 0.64, which for O/W microemulsions correspond to a water content of about 60 % rather than the lower compositional value of 36 %.

Effect on electrodes

Potentiometric measurements using specific ion electrodes are made in emulsions, most frequently to determine pH or the effective concentration of an added salt. Great caution, however, must be exercised in making such measurements in microemulsions. In the absence of medium effects on the electrode, saturated solutions of a sparingly soluble salt in two different solvents should give identical electrode potentials since they have the same activity. This is clearly not the case, as shown in Table II. Since the solubility of a given salt would in general be different in water and microemulsion, salts of different solubility were employed to insure that the salt concentration was not affecting the results. Saturated solutions of BaF₂, PbF₂, and CaF₂ in water are 12, 3.3, and 0.34 mM, respectively. In general, the results are independent of salt concentration of PbF₂, and CaF₂, but begin to deviate for BaF₂ at lower water content. As expected, the difference between water and microemulsion decreases as water content increases. While these data can be used to correct readings in microemulsions so that an aqueous calibration curve can

TABLE II. - Fluoride ion electrode measurements in a nonionic microemulsion^a.

wt. % H ₂ O ^b	BaF ₂ ^c	PbF ₂ ^c	CaF ₂ ^c
20	108	119	121
30	85	93	90
40	60	66	64
50	41	45	44
60	24	29	27
70	17	18	18
80	10	11	10

^a Tween 40/1-pentanol/Nujol [19].

^b Water dilutions of an initial composition 93.3 % E, 6.7 % O.

^c Potential difference (mV) between saturated salt solutions in water and microemulsion [20].

be used, the cumulative error (in mV) will be on the order of a 30 % uncertainty in concentration. This is illustrated by the use of fluoride ion electrode measurements to determine phase volume, as shown in Table III. The phase volume (ϕ) was determined by using 0.01 M sodium fluoride in water as the aqueous component, correcting the electrode readings using the saturated salt values in Table II, and then determining the corrected fluoride ion concentration (F⁻) from an aqueous calibration curve. The value of ϕ is then given by equation (3).

$$(\text{F}^-) = 0.01 / (1 - \phi) \quad (3)$$

TABLE III. - Phase volumes from fluoride ion electrode measurements in microemulsions^a.

Comp ^b	Uncorr. ^c	Corr. ^c
0.20	0.00	0.10
0.30	0.01	0.31
0.40	0.02	0.53
0.50	0.08	0.70
0.60	0.19	0.78
0.70	0.36	0.89
0.80	0.57	1.16

^a ref. [20].

^b Tween 40/1-pentanol/Nujol (see Table II).

^c values given are (1- ϕ) from eqn. (3).

The uncorrected values are also shown for comparison. The values of ϕ determined in this fashion should be in the range $\phi_{\text{comp}} \leq \phi \leq \phi'$. Therefore, while specific ion electrodes can be used to determine analytical concentrations in a microemulsion using a calibration curve in that medium, the readings are too inaccurate to permit their use in phase volume determinations.

Structural probes

Electroactive probes of diffusion

The use of oil and water soluble electroactive species, principally aqueous and organic ions, as diffusional probes in microemulsions has been examined [21]. The overall results of a number of studies are shown schematically in figure 3. The diffusion coefficient (D) of aqueous ions which are not bound in either ionic or nonionic microemulsions, behave as predicted by equation (2). They can therefore be used to obtain effective phase volumes. Surfactant-like probes or aqueous ions which are electrostatically bound yield radii (r) via the Einstein equation (4) which have relatively constant values of D and correlate well with values obtained by other methods (Table IV).

$$D = kT / 6 \pi \eta r \quad (4)$$

In equation (4), k, T and η are the Boltzman constant, absolute temperature, and continuous phase viscosity, respectively. The surfactant-like probes in nonionic microemulsions yield values of D which decrease with increasing water content, and obey the equations governing percolative behavior [22]. Thus, nonionic O/W droplets undergo "sticky" collisions since there is no electrostatic barrier to retard collisional exchange.

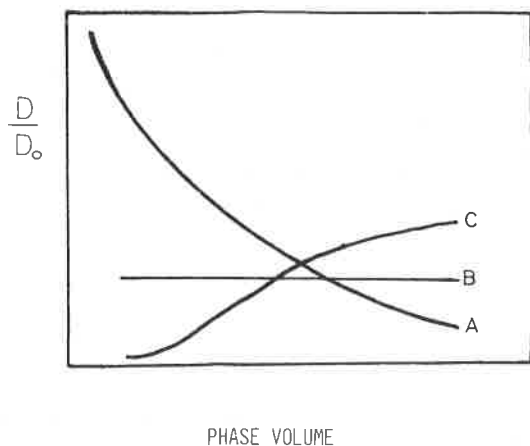


FIGURE 3. - Schematic plot of the ratio of the polarographic diffusion coefficient (D) of an electroactive probe in microemulsion to its value in water vs. phase volume (decreasing water content). Curve A is for a free aqueous ion in ionic or nonionic systems. Curve B is for an interfacially-bound species in an ionic system. Curve C is for a surfactant-like probe in a nonionic system.

TABLE IV. - Comparison of O/W microemulsion droplet diameters^a from electrochemical and other methods.

System (% H ₂ O) ^{b,c}	EC	Other (method)
SCS/PeOH/MO (60)	117	100 (X-ray)
	132	153 (QLS)
SDS/PeOH/DD (70)	82	80 (FC)
	74	74 (FC)
CTAB/BuOH/Oct. (90)	204	204
	361	294 (QLS)
	427	427
	587	587
	% NaBr	

^a Diameter in angstroms. The methods are electrochemical (EC), low angle X-ray (X-ray), quasi-elastic light scattering (QLS), and fluorescence quenching (FC).

^b The surfactants, cosurfactants and oils are sodium cetyl sulfate (SCS), sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), 1-butanol (BuOH), 1-pentanol (PeOH), heavy mineral oil (MO), dodecane (DD), and octane (Oct).

^c For compositions and data, see ref. [21].

Fluorescent probes of aggregation number and dynamics

The aggregation number of the nanodroplets as well as the binding and dynamics of various solutes, can be determined by means of both static and time resolved quenching of fluorescent probes [23, 24]. The aggregation numbers of a number of microemulsion systems have been examined by this method, including many at this laboratory [25]. All have been systems of high water content, generally > 70 % water and most frequently 90 % water. Aggregation numbers have been measured which range from about 100-500 surfactant molecules per droplet. These include systems composed of cationic and some anionic surfactants, toluene, hexadecane or dodecane as the oil, and a wide variety of cosurfactants including medium chain length alcohols, formamides, and pyrrolidinones. One system which gave an aggregation number of 153 at 90 % water yielded a single expo-

ponential decay at 80 % water. This behavior would be expected if either the aggregates were very large or if there were exchange of fluorescer or quencher between aggregates on a time scale short compared with the fluorescent decay time. Systematic studies are being initiated to examine these effects. In the majority of the above measurements the aggregation number was constant over time. However, in a few cases, the aggregation number did vary with time, although no visible changes occurred in the clear, fluid microemulsion. For example, over a four day period, a CTAB/formamide toluene/90 % water system increased in aggregation number from 133 to 285, while a CTAB/cyclohexylpyrrolidinone/t-butyl toluene/90 % water system decreased from 409 to 141. The latter is indicative of slow microscopic approaches to equilibrium, while the former may be indicative of kinetic stability.

A limited study of the dynamics of methyl viologen, a mobile, water soluble dicationic quencher, was carried out in a SDS (6.65 %)/1-pentanol, (3.2 %) dodecane (0.94 %)/0.1 M NaCl (89.21 %) microemulsion system [26]. The aggregation number of the droplet was determined to be 99, while the binding constant of viologen to the anionic interface was $3.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$. This corresponds to about 90 % of the viologen bound to the aggregate. The rate constant of $7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for binding indicates diffusion control, while the exit rate constant was $1.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. This corresponds to an exit time of about 0.5 μs . These values are in line with those expected based on previous studies [27], and reinforce the idea that microemulsions are generally flexible and dynamic, resembling more closely surfactant micelles rather than vesicles or bilayers.

Reactions

As mentioned in the introduction, the principal focus of the author's work and interest lies in the use of microemulsions as reaction media. In this section a few representative types of reactions will be surveyed which illustrate the important structural, and thus formulation, aspects of microemulsions which affect the course and rates of the reactions. The great utility of microemulsions as solvents for chemical reactions lies in their ability to solubilize polar and non-polar substances and to compartmentalize and concentrate reagents.

Alkylation

A color reaction for the detection of alkylating agents such as alkyl halides (RX) provides a good example of the microemulsion properties which can be utilized for reaction control. The oil

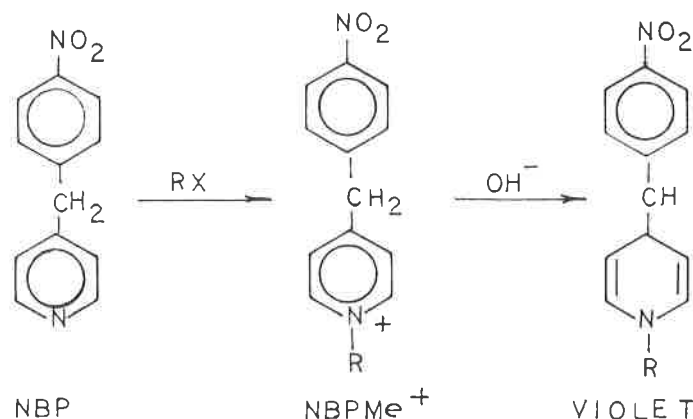


FIGURE 4. - Scheme for the reaction of *p*-nitrobenzylpyridine (NBP) with alkylhalide (RX) and hydroxide ion to form a violet product.

soluble compound *p*-nitrobenzyl pyridine (NBP) reacts with RX and base to produce a violet colored product as shown in *figure 4*. A non-aqueous solvent must be employed to dissolve the NBP and the RX, and then this solution treated with aqueous base, a two-step procedure. The NBP and base cannot be combined as a single reagent because they slowly react to form an interfering blue color. However, use of an anionic microemulsion permits the combination of both reagents in the same solution, as shown in *Table V*. The addition of silver was required to effect the alkylation by methyl iodide. The mechanistic interpretation of the results in *Table V* is as follows : the NBP is solubilized in the oil phase and exposed to only a very low hydroxide ion concentration since OH⁻ is electrostatically repelled by the anionic interface ; added methyl iodide, aided by silver ion which is concentrated at the negative interface, reacts with the NBP to form the *p*-nitrobenzyl-1-methyl pyridinium ion (NBPM^{e+}) ; this ion, being more water soluble, is then accessible to attack by hydroxide to form the final violet product. It is also interesting to note that both silver and hydroxide ions (AgNO₃ and NaOH) were stable in the microemulsion at concentrations which in aqueous solution result in the precipitation of hydrated silver oxide. Therefore, due to the concentration of Ag⁺ and OH⁻ in different regions of the microemulsion, the solubility product of silver hydroxide was never exceeded.

TABLE V. - Alkylation of *p*-nitrobenzylpyridine in microemulsions^a.

System	NBP	OH ⁻	NBPM ^e I	CH ₃ I	Ag ⁺	Result
cationic ^b	X	X				blue color
anionic ^c	X	X				no reaction
	X	X		X		no reaction
		X	X			violet color
	X	X			X	no reaction
	X	X		X	X	violet color

^a The X's represent the reagents combined to yield the stated result.

^b CTAB/1-butanol/hexadecane/water (60 %) ^d.

^c SCS/1-pentanol/nujol/water (60 %) ^d.

^d Compositions described *in ref.* [16].

Photogalvanic cells

Microemulsions have been studied as solvents for the classic iron-thionine system in totally illuminated thin layer cells [28]. A long alkyl chain thionine derivative was found to be more efficient than thionine itself, even in aqueous solution. Compared with water, the power generated was lowest in cationic microemulsion and highest in anionic microemulsion. A significant effect of the anionic systems was to promote an essentially 100 % efficient reduction of thionine by iron (II) due to concentration of reagents at the negative aggregate interface [29]. Another factor which contributed to the increased cell power was the effect of the microemulsion on thionine aggregation. The thionine dye begins to self-associate in water at micromolar concentrations, and aggregated dye is not photoactive. In microemulsion, association does not begin until millimolar dye concentrations. This is on the order of the concentration of nanodroplets. Finally, it may be noted that rhodamine 6G, a highly fluorescent dye which absorbs at higher energy than does thionine, very effectively transfers energy by the Forster mechanism to the thionine in microemulsion and results in a doubling of the solar efficiency of the cell [30]. Although this effect is also observed in aqueous solution, the high efficiency is likely due to the cosolubilization and concentration of the two dyes in the microemulsion interfacial volume.

Nucleophilic displacement

Many studies have been carried out on the effect of both micellar solutions [31] and microemulsions on reactions between oil soluble electrophiles and aqueous nucleophiles, particularly hydroxide. We have conducted a large number of studies of the reactions of phosphate esters with hydroxide and fluoride ; in particular, the reaction of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide ion in cationic microemulsions [32-36]. From the results of all of these studies, the following conclusions may be drawn : there is no effect of ionic strength on the reaction up to added electrolyte concentrations of 0.5 M, a clear indication that the reaction takes place in the microemulsion interphase region or "stern layer" where the effective ionic strength is on the order of 3 M ; the intrinsic rate constants in microemulsions and comparable micelles are essentially the same, the observed rate constant being higher in micelles due to their greater surface potentials ; the principal effect of ionic microemulsions on the rate constant, as opposed to comparable nonionic microemulsions, is due to effective surface potential which may be calculated from the ratio of these two rate constants (*vide infra*) ; the rate constant, corrected for the effect of phase volume on aqueous nucleophile concentration, does not vary with phase volume along a water dilution line for nonionic microemulsions, but increases with increasing water content for cationic microemulsions ; this effect is attributed to the increasing degree of surfactant counterion dissociation, and thus an increasing water content ; the kinetic data have been shown to be consistent with the ion-exchange model [37-38], but a definitive test compared with the effective surface potential model remains to be carried out. It may well be that both models have their range of validity depending upon the average location of the species being attacked by the aqueous nucleophilic ion [38].

Novel cosurfactants

Most of the phosphate ester hydrolysis reaction described above were carried out in microemulsions stabilized by a cationic surfactant, usually CTAB and a medium chain length alcohol such as 1-butanol. While these systems were very useful for basic studies, they lack a number of desirable characteristics for practical applications. While the rate constants are reasonable, we wish to achieve even faster rates. In addition, microemulsion systems with a wider composition range of existence are needed, along with more suitable chemical properties. These chemical properties include resistance to strong oxidants, the ability to penetrate and dissolve polymeric materials, and environmentally acceptable components. While, as mentioned above, other cosurfactant such as amines and sulfones have been employed, all failed to meet one or more of the desired characteristics. We were therefore led to examine new materials which include formamides, pyrrolidinones, and tetraalkylammonium halides, principally Adogen 464 (Sherex Chemical Co.). The latter is tri (octyl-decyl) methyl ammonium chloride [36]. The results of these studies with regard to effect on the rate constant are summarized in *figure 5*. All of these curves are for the reaction of *p*-nitrophenyldiphenyl phosphate with hydroxide, catalyzed by iodosobenzoate, in CTAB or CTAC microemulsions. The same general features described in the section above with regard to a constant value of the phase volume corrected rate constant for nonionic systems and increasing values with increasing water content for cationic systems are observed here as well. As would be expected, the systems with Adogen 464 as cosurfactant yields fast rates since all of a nonionic cosurfactant has been replaced with a cationic one. It is very interesting to note, however, that the more polar dibutyl formamide cosurfactant yields higher rate constants than 1-butanol, and the 1-methyl-2-pyrrolidinone has values comparable to that of Adogen 464. This cannot be a solvent polarity effect, since the rate constant should decrease as the solvent polarity increases. The methyl pyrrolidinone has a large dipole moment

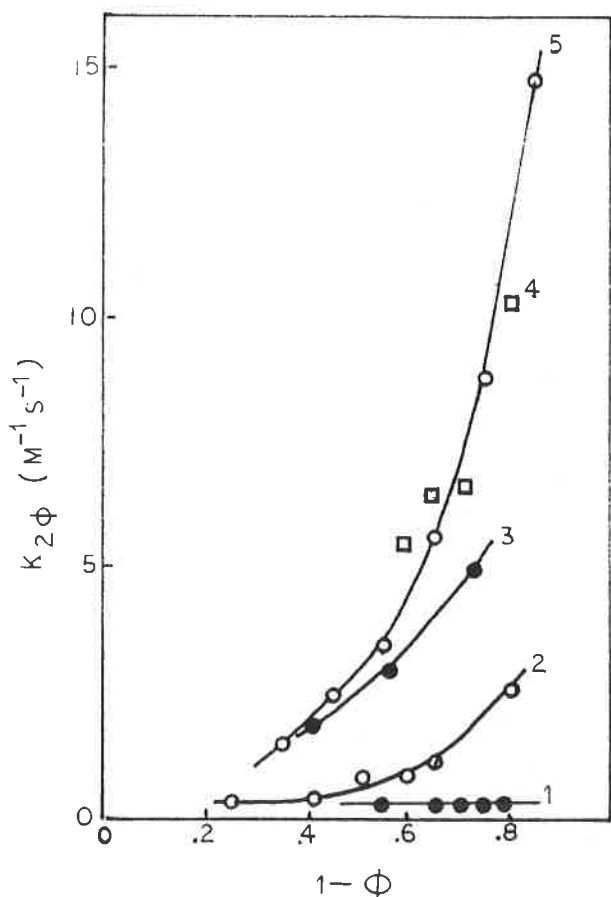


FIGURE 5. - Phase volume corrected rate constant ($k_2\phi$) vs. water content ($1-\phi$) for the IBA catalyzed hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate in microemulsion. Curve 1, Brij 96/BuOH; curve 2, CTAB/BuOH; curve 3, CTAC/DBF; curve 4 (squares), CTAB/MP; curve 5 CTAC/Adogen 464 (vide text).

(4.09 D), and as with dibutyl formamide, the zwitterionic resonance form makes a significant contribution. However, other studies in our laboratory show that these solvents are not taking part directly in the reaction. It therefore seems likely that they are significantly increasing the degree of surfactant counterion dissociation, the pyrrolidinone more than the formamide. It may well be that their miscibility with both oil and water, as well as their polarity, is responsible for this effect. Additional support for this hypothesis is provided by rate constants obtained from a CTAB/toluene microemulsion using a variety of pyrrolidinones, from cyclohexyl to methyl, which generally increased with increasing cosurfactant polarity [39]. It is instructive to compare the values of the effective surface potentials obtained from the rate constants. As mentioned in the preceding section, the nonionic and ionic second order rate constants (k_2) must either be compared at the same phase volume or the rate constants corrected by multiplying by $(1-\phi)$. These are designated as $k_2\phi$. The effective surface potential (ψ) is then determined by equation (5).

$$k_2(\text{ionic})/k_2(\text{nonionic}) = \exp(\psi/kT) \quad (5)$$

The values of ψ obtained from the data in figure 5 are given in Table VI. Although it is certainly not proof of the correctness of the method, it is encouraging to note that the magnitude of the numbers are reasonable. The fact that the same values of ψ are obtained from different nucleophiles would tend to indicate that the effective surface potential model is operative here, unless both hydroxide and iodosobenzoate had similar ion exchange constants. Finally, it may be noted that a few survey studies on the use of double tailed surfactants in place of CTAB, and the use of short-medium chain length tetraalkylammonium chloride

TABLE VI. - Effective surface potentials^a.

System ^b	Nucleophile ^c	0.40 ^d	0.75 ^d
CTAB/BuOH	OH ⁻	38	50
	IBA ⁻	33	52
CTAC/DBF	IBA ⁻	72	83
CTAB/MP	IBA ⁻	73	91
CTAC/AD	OH ⁻	81	-
	IBA ⁻	87	97

^a Calculated from equation (5). The nonionic system was Brij 96/BuOH.

^b The microemulsion systems are those shown in figure 5.

^c Using data from the reaction of *p*-nitrophenyldiphenyl phosphate with iodosobenzoate ion (IBA⁻, figure 5) or hydroxide ion (OH⁻).

^d Values of ψ in mV at compositional phase volumes of 0.40 and 0.75. A value of 130 mv was obtained for CTAB micelles.

salts as cosurfactant supplements, have been conducted [40]. The results indicate that while double-tailed surfactants fail to give microemulsions, the tetraalkyl ammonium chlorides do form microemulsions which give rate constants comparable to those with Adogen 464.

Acknowledgement : The author wishes to thank Drs. Frederick R. Longo, Stephanie M. Garlick, and Steven D. Christesen for many helpful discussions. The support of the US Army is gratefully acknowledged.

References

- [1] "Microemulsion Systems" (Rosano H.L. and Clause M., Eds.), Marcel Dekker, New York, 1987.
- [2] "Microemulsion : Structure and Dynamics" (Friberg S.E. and Botherel P., Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1987.
- [3] "Surfactants in Chemical/Process Engineering" (Wasan D.T., Ginn M.E. and Shah D.O., Eds.), Marcel Dekker, New York, 1988.
- [4] "Microemulsions : Theory and Practice", (Prince L.M., Ed.), Academic Press, New York, 1987.
- [5] "The Condensed Chemical Dictionary" (Hawley G.C., Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
- [6] De Buzzaccarini F., "Structure and Reactivity in Microemulsions", Ph. D. Thesis, University of California, 1987.
- [7] Friberg S.E., Neogi P., in "Surfactant-Based Separation Processes", (Scamehorn J.F. and Harwell J.M., Eds), Marcel Dekker, New York, 1989, Ch. 5.
- [8] Mackay R.A., "Advances in Colloid and Interface Science" 1981, 15, 131.
- [9] "Macro- and Microemulsions. Theory and applications" (Shah D.O., Ed.), ACS Symposium Serie 272, American Chemical Society, Washington, D.C., 1985.
- [10] "Surfactants in Solution", (Mittal K.L. and Lindman B., Eds.), Plenum Press, New York, 1984, Vol. 3.
- [11] Friberg S.E., Liang Y.-C., in ref. 2, ch. 3.
- [12] Seiders R., in ref. 9, ch. 17.
- [13] Clause M., Sherman P., Sheppard R.J., *Coll. and Interface Sci.*, 1976, 56, 123.
- [14] Gerbacia W., Rosano H.L., *J. Coll. Interface Sci.*, 1973, 44, 242.
- [15] Mackay R.A., in "Encyclopedia of Emulsion Technology" (Becker P., Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988, Vol. 3, ch. 5.
- [16] Mackay R.A., Seiders R.P., *J. Disp. Sci. Tech.*, 1985, 6, 193.

- [17] Epstein B., Foster K.R., Mackay R.A., *J. Coll. Int. Sci.*, **1983**, *95*, 218.
- [18] Cheever E., Blum F.D., Foster K.R., Mackay R.A., *J. Coll. Int. Sci.*, **1985**, *104*, 121.
- [19] Mackay R.A., Jacobson K., Tourian J., *J. Coll. Int. Sci.*, **1980**, *76*, 515.
- [20] Mackay R.A., unpublished results.
- [21] Mackay R.A., Dixit N.S., Agarwal R., Seiders R.P., *J. Disp. Tech.*, **1983**, *4* 397, and references therein.
- [22] Mackay R.A., *Colloids and Surfaces*, in press.
- [23] Yekta A., Clikawa M., Turro N.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *63*, 543.
- [24] Infelta P.P., Gratzel M., Thomas J.K., *J. Phys. Chem.*, **1974**, *78*, 190.
- [25] Christensen S.D., Garlick S.M., Longo F.R., unpublished results.
- [26] Myers S.A., Mackay R.A., Brajter-Toth A., unpublished results.
- [27] Zana R., Lang J., in ref. 18, ch 6.
- [28] Dixit N.S., Mackay R.A., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 4593.
- [29] Mackay R.A., Gratzel M., *Ben. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 526.
- [30] Lai W.C., Mackay R.A., unpublished results.
- [31] Fender J.H., Fendler E.J., "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, **1975**.
- [32] Mackay R.A., Hermansky C., *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 739.
- [33] Mackay R.A., Longo R.F., Knier B.L., Durst H.D., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 861.
- [34] Knier B.L., Durst H.D., Burnside B.A., Mackay R.A., Longo F.R., *J. Solution Chem.*, **1988**, *17*, 77.
- [35] Burnside B.A., Knier B.L., Mackay R.A., Durst H.D., Longo F.R., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 4505.
- [36] Mackay R.A., Burnside B.A., Garlick S.M., Knier B.L., Durst H.D., Nolan P.M., Longo F.R., *J. Disp. Sci Tech.*, **1988-89**, *9*, 493.
- [37] Mackay R.A. in "Surfactants in Solution", Mittal K.L., Ed., Vol. 3, Plenum Press, New York, **1984**, p. 1911-1921.
- [38] Damaszewski L., Mackay R.A., ACS Symposium Series 253, (Rosen M.J., Ed.), American Chemical Society, Washington, DC., **1984**, 175.
- [39] Garlick S.M., Durst H.D., Mackay R.A., Haddaway K.G., Longo F.R., *J. Coll. Int. Sci.*, **1990**, *135*, 508.
- [40] Garlick S.M. "Chemical and Physical Studies in Microemulsion Media", Ph. D. Thesis, Drexel University, Philadelphia, PA, **1990**.

Role of Surfactants and Polymers in Disperse Systems *

Th. F. Tadros

Surfactants and polymers are commonly used in the preparation of disperse systems e.g. suspensions, emulsions and microemulsions, and their subsequent stabilisation. This occurs in many industrial applications of which one may mention paints, dyestuffs, cosmetics, agrochemicals, pharmaceuticals, paper coatings, ceramics and polymer colloids. Surfactants and polymers are used in preparation of solid/liquid dispersions either by condensation or comminution methods. In condensation methods surfactants and polymers control the nucleation and growth of particles. This is particularly the case for the preparation of polymer suspensions by emulsion or dispersion polymerisation. With emulsion polymerisation, surfactants and polymers are used for preparation of monomer emulsions which are then polymerised by addition of an initiator. With dispersion polymerisation, the monomer is dissolved in a solvent to which an initiator and a protective agent is added. The protective agents usually consists of a block or graft copolymer that consists of two main chains : an anchoring chain to the particle surface and a stabilising chain that is well solvated by the medium. In dispersion (comminution) methods a surfactant or polymer is added to facilitate wetting of the powder by the liquid ; breaking of aggregates and agglomerates and comminution of the particles. By adsorption at the particle surface and within cracks, the comminution of particles is facilitated.

Surfactants and polymers also are added for emulsification of oil into water or water into oil. The role of the surfactant and/or polymer is several fold. By adsorption at the liquid-liquid interface, the interfacial tension γ is reduced and hence the energy required for creating a new surface is reduced. On the other hand, by creating an interfacial tension gradient ($d\gamma/dA$), i.e. Gibbs elasticity, film thinning and rupture is reduced, thus reducing coalescence. Finally, the adsorbed surfactant or polymer will provide an energy barrier that reduces close approach of the particles, thus preventing flocculation and coalescence.

Various types of interaction forces may be envisaged when surfactants and polymers are added to dispersions. With ionic surfactants, a double layer is produced which produces strong repulsion on close approach of the particles or droplets. This double layer repulsion counteracts the Van der Waals attraction, thus ensuring colloid stability. With nonionic surfactants and polymers, repulsion occurs as a result of steric interaction between the adsorbed layer. This steric interaction consists of two main contributions : mixing or osmotic and entropic, elastic or volume restriction interaction. As long as the chains are in good solvent conditions, steric repulsion may produce dispersion that approach thermodynamic stability.

Surfactants are also used for preparation of microemulsions. These are clear isotropic thermodynamically stable systems where specific interactions should occur at the interface resulting in ultra-low interfacial tension. In this case, the positive energy of expanding the interface is compensated by the entropy of dispersion and the net free energy of formation of the microemulsion is zero or negative. Both ionic and nonionic surfactants can be used for preparation of microemulsions and in all cases a system has to be chosen that produces

ICI Agrochemicals, Jealotts Hill Research Station, Bracknell, Berks. RG12 6EY, UK.

* Presented at the Formula II-2nd International Forum : Formulation Physical Chemistry and Applications, 17-19 October 1990, Toulouse.

an ultra-low interfacial tension. The thermodynamic's of formation and stability of microemulsions can be analysed by considering the free energy of the various steps involved in producing the microemulsion. These involve the free energy of mixing the surfactants with both phases, and the free energy required to expand the interface and the free energy of dispersion of the droplets.

Introduction

Surfactants and polymers are commonly used in the preparation of disperse systems, e.g. suspensions, emulsions and microemulsions, and their subsequent application. For that reason surfactants and polymers are used in many industrial preparations of which one may mention paints, dyestuffs, paper coatings, cosmetics, agrochemicals, pharmaceuticals, polymer colloids and ceramics. The role of surfactants and polymers in dispersing solids-in-liquids and liquids-in-liquids is clear from their property of accumulating at the solid/liquid and liquid/liquid interface. A surfactant or polymer usually consists of two portions, one with high affinity to the particle or droplet surface (sometimes referred to as the anchoring chain) and one with a high affinity to the medium (referred to as the stabilising chain).

With surfactants, the molecules may take different orientations depending on the nature of the surface and the medium. In the case of ionic surfactants, the orientation of the molecule at the interface is determined by the balance between electrostatic interaction and other types of interactions such as hydrophobic, hydrogen bonding and polar interactions. For example, for a hydrophobic surface that is also charged, the ionic surfactant may adsorb by hydrophobic bonding or electrostatic interaction (if the surface and head group are oppositely charged). On the other hand, with a nonionic surfactant such as an alkyl ethoxylate, interaction may occur via the alkyl group or poly(ethylene oxide) chain. At relatively high surfactant concentration, same association of the surfactant molecules may occur resulting in the formation of hemimicelles. For a detailed account on surfactant

adsorption, one may refer to some recent review articles on the subject [1, 2].

The adsorption and orientation of polymer is relatively more complicated [3, 4]. Apart from the interaction with the surface and the solvent, one of the major considerations is the conformation of the macromolecule at the interface. This is illustrated in Fig. 1 which shows the orientation of polymer molecules having different structures. Thus, in describing polymer adsorption one has to consider three main parameters: (a) the total amount of the polymer adsorbed per unit area (Γ); (b) the number of segments (or groups) that are in close contact with the surface (fraction of segments p) and their interaction with the surface, and (c) the extension of the polymer layer from the surface, which is described in terms of the segment density distribution $q(z)$ or the adsorbed layer thickness δ . Polymers can interact with the surface with high affinity (*i.e.* irreversibly adsorbed) and they can produce relatively thick layers (compared to surfactants) and hence they are more effective for steric stabilisation.

In this review, which is by no means extensive, I will describe the role of surfactants and polymers in the preparation of solid/liquid dispersions (suspensions) and liquid/liquid dispersions (emulsions). This will be followed by sections on dispersion stabilisation by surfactants and polymers whereby both electrostatic and steric forces will be considered. Finally a section will be devoted to the role of surfactants in the preparation of microemulsions and the origin of their thermodynamic stability.

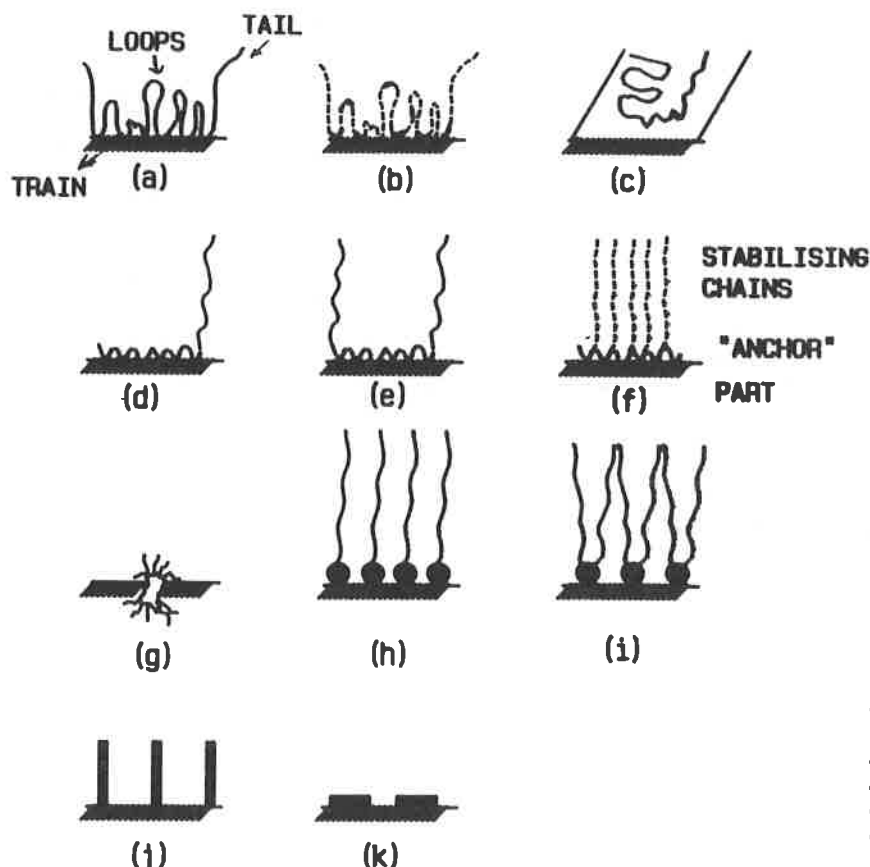


FIGURE 1. - Various conformations of macromolecules adsorbed on a plane surface. (a) Random conformation of loops-tails-trains (homopolymer); (b) preferential adsorption of short "blocks"; (c) chain lying totally on the surface; (d) A block with loop-train configuration for B and one long tail for A; (e) ABA block as with (d); (f) BA_n graft with backbone (B) forming small loops leaving tails of A ("teeth"); (g) "star" shaped molecule; (h) single point attachment at chain end; (i) single point attachment at middle of chain; (j) "rod" shaped molecule lying vertical; (k) rod shaped molecule lying horizontal.

Role of surfactants and polymers in the preparation of suspensions and emulsions

Role of surfactants in preparation of suspensions

There are two main procedures for preparation of suspensions. The first depends on the "build up" of particles from molecular units, *i.e.* the so called condensation methods, which involve two main steps, nucleation and growth. In this case, it is necessary to prepare a molecular (ionic, atomic or molecular) distribution of the insoluble substance; then by changing the conditions precipitation is caused leading to the formation of nuclei that grow to the particles in question. In the second procedure, usually referred to as a dispersion process, larger "lumps" of the insoluble substances are subdivided by mechanical or other means, into smaller units. This method is referred to as comminution when dealing with solid/liquid dispersions and emulsification when dealing with liquid/liquid dispersion. The role of surfactants and polymers in both processes will be considered below.

Role of surfactants and polymers in condensation methods

To understand the role of surfactants in the condensation methods, it is essential to consider the major processes involved, namely nucleation and growth. Nucleation is the spontaneous process of the appearance of a new phase from a metastable (supersaturated) solution of the material in question [5]. The initial stages of nucleation results in the formation of small nuclei, where the surface to volume ratio is very large and hence the role of the specific surface energy is very important. With progressive increase of the size of the nuclei, the ratio becomes small and eventually the free energy of formation of a new phase becomes larger than the surface free energy. This leads to the spontaneous increase of crystal size, with a corresponding reduction in the role played by the specific surface energy. Addition of surfactants and polymer, which can either adsorb on the surface of a nucleus, or act as a centre for inducing nucleation, can be used for controlling such a process of formation of nuclei and the subsequent stabilisation of the particles formed.

According to Gibbs [5] and Volmer [6], the free energy of formation, ΔG , of a spherical nucleus is given by the expression,

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3 \rho}{3M} RT \ln(S/S_0) \quad (1)$$

where r is the radius of the nucleus, γ is the specific surface energy, M is the molecular weight, ρ is the density, (S/S_0) is the relative supersaturation, R is the gas constant and T the absolute temperature.

Since the second term on the right hand side in equation (1) rises faster with increase of r than the first term (r^3 versus r^2 respectively), there is a critical size r^* , above which the free energy of formation falls, after reaching a maximum, and the cluster tends to grow. This is illustrated in Fig. 2 which shows the variation of ΔG_s (first term on the right hand side of equation), ΔG_v (the second term) and ΔG with nucleus dimension l .

The critical radius r^* can be obtained by differentiation of equation (1) with respect to r and equating to zero. This leads to the following expression,

$$r^* = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln(S/S_0)} \quad (2)$$

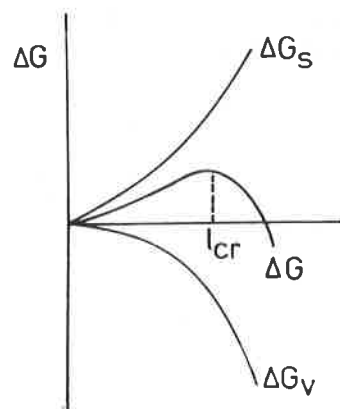


FIGURE 2. - Variation of free energy of formation of a nucleus with radius.

The free energy ΔG^* at the maximum, *i.e.* at $l = r^*$ is given by

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3 M^2}{(\rho RT)^2 [\ln(S/S_0)]^2} \quad (3)$$

It can be seen from equations (1) - (3) that ΔG , r^* and ΔG^* depend on two main parameters γ and (S/S_0) both of which can be affected by surfactants and polymers. Adsorption of surfactants and polymers cause a reduction in γ , whereas any micelles or polymer aggregates may effect (S/S_0) as a result of incorporation of the molecules of the material to be precipitated in these aggregate units. This process, usually referred to as solubilisation, will affect the chemical potential of the species and hence may increase or reduce the rate of nucleation. In addition, if the surfactant and polymer adsorbs preferentially on one of the faces or edges of the resulting particle formed, crystal habit modification may occur.

Surfactants and polymers play a major role in the preparation of suspensions of polymer particles by heterogenous nucleation. This may be illustrated by considering dispersion and suspension polymerisation. In emulsion polymerisation, the monomer is emulsified in a non-solvent (usually water) using a surfactant or polymer, whereas the initiator is dissolved in the continuous phase. Nucleation may occur in the swollen surfactant micelle or the polymer aggregates. Indeed, the number of particles formed and their size depends to a large extent on the nature of surfactant or polymer used and their concentration [7]. In some cases, the number of particles produced is directly proportional to the number of micelles formed [7].

Dispersion polymerisation differs from emulsion polymerisation, in that the reaction mixture consisting of monomer, initiator and solvent (aqueous or non-aqueous) is usually homogeneous, but as polymerisation proceeds, polymer separates out and the reaction continues in a heterogeneous manner [8]. A dispersant, *i.e.* "protective agent", such as a surfactant, block or graft copolymer is added to stabilise the particles once formed. Again, the number of polymer particles found in a given volume of polymer dispersion depends directly on the concentration of surfactant or polymer used. Dispersants are specifically designed to achieve maximum stabilisation. The most effective materials are those of the block and graft type (see Fig. 1) which consists of two components, one insoluble in the medium and having a very high affinity to the particles formed (the "anchoring" point) whereas the second component consists of polymer chains that are soluble in the medium and strongly solvated by it [8]. The structure and size of the two components (*i.e.* their molecular weights) depends on the requirements needed such as particle size, stability, etc.

Role of surfactants and polymers in solid/liquid dispersion

Dispersion methods are used and for the preparation of preformed particles. The term dispersion is used to refer to the complete process of incorporating the solid in the liquid such that the final product consists of fine particles uniformly distributed throughout the dispersion medium. The role of surfactants or polymers in the dispersion process can be seen from a consideration of the various stages involved [9] :

- wetting of the powder by the liquid ;
- breaking of aggregates and agglomerates, and
- comminution of the resulting particles by using a wet milling process.

It is obvious that the particles formed should be maintained in the dispersed state during the above mentioned processes.

The wetting of a powder by a liquid is a process in which the solid/air interface is replaced by the solid/liquid interface. For complete wetting, it is essential to replace all the adsorbed air and other contaminants. Moreover, it is also essential to wet the external and internal surfaces and displace any air entrapped between the particles or present in the pore of the agglomerated particles. All these processes require the addition of dispersant (surfactant, polymer or polyelectrolyte) to the continuous medium.

The wetting of a solid by a liquid is described in terms of the equilibrium contact angle θ and the appropriate interfacial tensions, using the classical Young's equation,

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (4)$$

where γ represents the interfacial tension and S, L and V refer to the solid, liquid and vapour respectively. It is clear from equation (4) that if $\theta < 90^\circ$, a reduction in γ_{LV} improves wetting. Hence, the use of surface active agents or polymers which reduce γ_{LV} and γ_{SL} to aid wetting is clear.

The process of wetting of particulate solids involves at least three distinct, types of wetting, namely adhesion wetting w_a , immersional wetting w_i and spreading wetting w_s . This is illustrated in Fig. 3 by considering the very simple case of wetting of a cube of 1 cm² external surface. In this case, the work of dispersion w_d is given by the equation :

$$w_d = w_a + w_i + w_s = 6\gamma_{SL} - 6\gamma_{SV} = -6\gamma_{LV} \cos\theta \quad (5)$$

which, put on a unit area basis is the same as equation (4).

Thus the wetting of a solid by a liquid depends on the measurable quantities, γ_{LV} and θ . In practice, since surface active agents are added in sufficient quantities, θ is after very close to zero and spontaneous dispersion of a powder in a surfactant solution is the rule rather than the exception. The addition of the surface active agent also causes a reduction in γ_{LV} and if adsorbed on the surface of the solid also reduces γ_{SL} , both effects result in enhanced wetting.

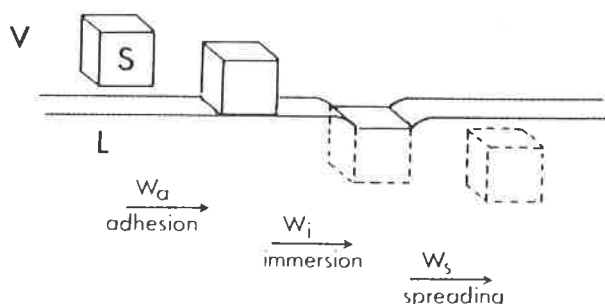


FIGURE 3. - The three stages involved in the complete wetting of a solid cube by a liquid.

The next stage to consider is the wetting of the internal surface which implies penetration of the liquid into channels between and inside the agglomerates. This process is analogous to flow of liquids through a capillary, which for a tube of radius r , gives the following equation for the pressure P required for penetration,

$$P = - (2\gamma_{LV} \cos\theta/r) = - 2 (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/r \quad (6)$$

where θ is the angle of contact of the liquid with the capillary wall. As long as $\theta < 90^\circ$, penetration is spontaneous. To reduce θ , γ_{SL} has to be made as small as possible by sufficient adsorption of the surface active agent. However, when $\theta = 0$, P is proportional to γ_{LV} , i.e. a large surface tension is desirable for enhanced penetration. However, an increase in γ_{LV} would lead to an increase in θ and hence a compromise has to be made between the two opposing effects.

Another important factor in the wetting process is the kinetics of penetration of the liquid into the channels between and inside the agglomerates. Assuming the latter to be represented by a bundle of capillaries, the rate of penetration of a liquid into a powder may be treated using the Rideal-Washburn equation [10, 11], i.e. :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r \gamma_{LV} \cos\theta}{4 \eta l} \quad (7)$$

where l is the distance the liquid has travelled along the pore at time t , r is the radius of the capillary tube and η is the viscosity of the liquid. Thus, the rate of penetration increases with increase of γ_{LV} and decrease of θ , but is reduced by increase of η . As mentioned above, high γ_{LV} and low θ are normally incompatible and a low η is certainly very important.

Breaking of aggregates (clusters of particles formed at their crystal faces) and agglomerates (clusters formed at corners or edges) is also facilitated by the addition of a dispersant. In some cases, the penetration of the liquid into channels between the particles in agglomerates may provide sufficient pressure to bring about the disintegration of the agglomerate. If this is not sufficient, high speed mixtures may be used. With aggregates having strong bonding forces mechanical methods are needed for their disruption. This mechanical force also results in breakdown of the single crystals into smaller units, a process that is referred to as comminution or milling. This process involves rupturing of chemical bonds to create new surfaces. It has been argued that reduction of surface energy by adsorption of surfactants as polymers may facilitate comminution. Moreover, reduction in surface energy retards the rejoining of the ruptured interfaces and prevents particle aggregation. The role of surface active agents in the process of comminution has been considered by Rehbinder and coworkers [12] who claimed that adsorption of surfactants at structural defects in the surface (which results in a reduction of the interfacial energy at the boundary between the solid and the medium) should aid the process of deformation or destruction of that surface. This effect is usually referred to as the Rehbinder effect [12].

Role of surfactants in emulsification

The formation of droplets from a bulk liquid is the result of deformation of the interface by application of mechanical energy. The emulsifier (surfactant or polymer) plays a number of roles in the formation of the emulsion. The process of emulsification may be envisaged to start by the formation of a film of the future (continuous phase) around the droplets. If no surfactant or polymer is present, this film is very unstable draining rapidly under gravity, until complete drainage occurs. However, in the presence of a surfactant, the film can exist for sometime as a result of the formation of an interfacial tension gradient dy/dz . Such a gradient creates a tangential stress on the liquid, or alternatively if the liquid streams along the interface with the surfactant or polymer, an interfacial tension gradient develops. This

interfacial tension gradient supports the film, preventing its rupture by drainage (due to gravitational force) providing $2d\gamma/dz > \rho_c h g$, where h is the film thickness, ρ_c is density of the medium and g the acceleration due to gravity.

It should be mentioned, however, that the energy required for emulsification exceeds the thermodynamic energy $\Delta A\gamma$ (where ΔA is the increase in interfacial area) by several orders of magnitude [13]. This is due to the fact that a significant amount of energy is needed to overcome the Laplace pressure, Δp , which results from the production of a highly curved interface (small droplets), *i.e.* :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8)$$

where R_1 and R_2 are the principal radii of curvature. For a spherical droplet with radius r , $\Delta p = 2\gamma/r$ and hence deformation leads to a large Δp and energy is required to overcome this high Laplace pressure. This explains why emulsification to produce small droplets requires high energy input, *e.g.* by the use of ultrasonics, valve homogenisers, static mixers, etc.

Four general main roles may be identified for the emulsifier (surfactant or polymer). The first and most obvious is to lower γ , as mentioned above. This has a direct effect on droplet size. When viscous forces (*i.e.* in laminar flow) are predominant, the droplet diameter d is directly proportional to γ . Under turbulent conditions, $d \propto \gamma^{3/5}$.

The second role of the emulsifier is through its effects on the surface free energy for enlarging the drop surface. Both dilational elasticity ϵ and viscosity η_s have an effect on the free energy for enlarging the drops. ϵ and η_s are given by the equation,

$$\epsilon = d\gamma/d\ln A \quad (9)$$

$$\eta_s = (d\gamma/d\ln A)/dt \quad (10)$$

Both ϵ and η_s depend on the nature of surfactant or polymer. When emulsification occurs, and an equilibrium is set up between the amount adsorbed, and the concentration C in the continuous phase, the effective γ depends on the surface dilational modulus ϵ . During emulsification, ϵ decreases as a result of depletion of surfactant and increase of $d\ln A/dt$. Hence, the effective γ during break-up will be between the equilibrium value γ and γ_0 , the interfacial tension of the bare liquid/liquid interface. The surface free energy for enlarging the drop surface is $\gamma dA + A d\gamma$, which implies that more energy is needed, although this energy is lower than $\gamma_0 dA$. Moreover, if the surface dilational viscosity is larger, viscous resistance to surface enlargement may cost entropy.

The third role of the surfactant is to create a tangential stress $d\gamma/dz$, which can build up a high pressure (of the order of 10^4 Pa for $\gamma \sim 10$ Nm⁻¹ and droplet diameter of 1 μ m). This tangential stress impedes or prevents internal circulation, thus facilitating droplet formation and break-up.

The fourth role of the emulsifier is to reduce coalescence during emulsification. The stabilising mechanism of a surfactant or polymer is usually ascribed to the Gibbs Marangoni effect [14, 15]. During emulsification, adsorption of surfactant is usually incomplete, so that the interfacial tension γ decrease with time and the film becomes rapidly depleted of surfactant as a result of its adsorption. The Gibbs elasticity, E_f , is given by the equation [14, 15].

$$E_f = \frac{2\gamma(d\ln\Gamma)}{(1 + (1/2)h(dC/d\Gamma))} \quad (11)$$

where Γ is the surface excess (number of moles of surfactant adsorbed per unit area of the interface). As shown in equation

(11), the Gibbs elasticity is highest in the thinnest part of the film. As a result the surfactant will move in the direction of the thinnest part and this motion will drag liquid along with it. The latter effect is the Marangoni effect. The final result is to reduce thinning and hence coalescence is reduced.

The fifth role of the surfactant is initiate instability. Disruption of a plane interface may take place by turbulence, Rayleigh instability and Kelvin-Helmholtz instability. Turbulence eddies tend to disrupt the interface [16] since they create local pressures of the order $(\rho_1 - \rho_2)u_e^2$ (where u_e is the shear stress velocity of the eddy) which may exceed the Laplace pressure ($2\gamma/r$). The interface may be disrupted if the eddy length is about $2r$. However, disruption turbulent eddies do not take place unless γ is very low. The Kelvin-Helmholtz instability arises when two phases moves with different velocities u_1 and u_2 parallel to the interface [17]. Interfacial instabilities may also occur for cylindrical thread of oil that forms during emulsification or when a liquid is injected into another from small orifices. Such cylinders undergo deformation [18, 19] and become unstable when the wave length λ of the perturbation of a sinusoidal disruption of the radius of the cylinder exceeds the circumference of the undisturbed cylinder. Under these conditions, the waves are amplified until the thread breaks up into droplets [20]. The presence of surfactant or polymer will accelerate this process of break up due to interfacial tension gradients, since the curved part will have a higher γ as it receives the smallest amount of surfactant per unit area.

Suspension and emulsion stabilization by surfactants and polymers

Several processes need to be controlled for stabilisation of suspensions and emulsions. The first and most important is the control of particle or droplet aggregation, which determines the final properties of the suspension or emulsion, such as its flow characteristics, its behaviour on application and its state on standing. Particle or droplet aggregation is determined by the interaction forces that exist between them which may be classified into electrostatic, Van der Waals and steric forces. Depending on the magnitude of these forces, various states may be reached varying from totally deflocculated (where the repulsive forces exceed the attractive forces by orders of magnitude) to weakly flocculated and strongly flocculated (coagulated) systems. With emulsions one needs to prevent coalescence of the droplets, a process that is determined by the thinning and disruption of the liquid film between the droplets. The second process that needs to be controlled with suspensions and emulsions is that of sedimentation and creaming. When the density of the particles or droplets is higher than that of the medium and their size is outside the colloid range, the weak Brownian motion produced by the particles is insufficient to overcome the gravitational force. As a result the particles or droplets settle to the bottom of the container, forming a compact layer (which in technical terms is referred to as "cake" or "clay"). If the density of the particles or droplets is lower than that of the medium, the compact layer will form at the top of the container. This process is usually referred to as creaming.

Another breakdown process that may occur with polydisperse systems is that of Ostwald ripening. As a result of the larger solubility of the smaller particles or droplets, these tend to dissolve and become deposited on the larger ones. Again such a process is affected by the presence of surfactants or polymers. Below a brief description of the role of surfactants and polymers in three of the above process, namely flocculation, coalescence and Ostwald ripening will be given.

Role of surfactants and polymers in prevention of flocculation

Aggregation (usually referred to as flocculation) results from the

Van der Waals attraction between the particles or droplets which is long-range in nature and increases significantly at short distances of separation. The Van der Waals, interaction energy for two spherical particles and droplets with radius of the same material with Hamaker constant A_{11} , in a medium with a Hamaker constant A_{22} , is given at short distances of separation ($h \ll a$) [20, 21] :

$$G_A = - \frac{A_{12}^3}{12h} \quad (12)$$

where A_{22} is the effective Hamaker constant that is given by the expression,

$$A_{12} = (A_{11}^2 - A_{22}^2)^{1/2} \quad (13)$$

The Hamaker constant of any material is determined by the number of atoms or molecules per unit volume and the London dispersion constant that is related to the polarizability of the atoms or molecules.

The role of surfactants a polymer is to create a repulsive force that counteracts the Van der Waals attraction, *i.e.* to create a barrier against aggregation. With ionic surfactants (anionic, cationic or zwitterionic) and polyelectrolytes, the repulsive force arises from the presence of an electrical double layer, which extends from the surface of the particle or droplet to an extent that is determined by electrolyte concentration. When two particles or droplets, each carrying diffuse layer of counter ions, approach each other, *e.g.* in a Brownian encounter, repulsion occurs as a result of overlap of the diffuse layers. For spherical particles, that repulsion energy is given by the approximate expression due to Deryaguin [22], when the range of interaction is small compared to the particle radius,

$$G_E = 2 \pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \ln [1 + \exp - (\kappa h)] \quad (14)$$

where ε_r is the relative permittivity (dielectric constant) of the medium, ε_0 is the permittivity of free space, ψ_0 the surface potential and κ is the reciprocal of the thickness of the double layer that is given by,

$$\kappa = \left(\frac{2 Z^2 e^2 C}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k T} \right)^{1/2} \quad (15)$$

where Z is the valency of counter ions, C the electrolyte concentration in bulk solution, k is the Boltzmann constant and T the absolute temperature.

It is clear from equation (14) that G_E depends on ψ_0 , a and κ . The surface potential is determined by the number of surfactant was adsorbed per unit area ; usually one replaces ψ_0 by the measured ζ -potential and the assumption is made that the higher the ζ -potential, the higher the repulsion. On the other hand, G_E is reduced in magnitude by an increase in κ , *i.e.* increase in electrolyte concentration.

When G_E is combined with G_A , this results in the familiar energy-distance curve due to Deryaguin, Landau, Verwey and Overbeek [23] (the DLVO theory) which is schematically shown in Fig. 4. The energy-distance curve is characterised by three main parameters : G_{min} , $(G_{min})_{primary}$ and $(G_{min})_{sec}$, the magnitudes of, which are determined by the surface potential (or the measured ζ -potential), electrolyte concentration, particle size and Hamaker constant. If G_{max} is high ($\gg kT$ *e.g.* greater than 25 kT) and $(G_{min})_{sec}$ is shallow, a deflocculated suspension or emulsion is produced. This is usually the case when C is low, say $< 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 1 : 1 electrolyte. On the other hand, if G_{max} is small ($< 5-10 \text{ kT}$) or absent, the suspension or emulsion becomes coagulated (since the particles are able to surmount the small energy barrier and enter the deep primary minimum). This is the case when there are only a few adsorbed surfactant molecules (at low concentration) or when these molecules are weakly adsorbed or when the electrolyte concentration is high (*e.g.* $> 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 1 : 1 electrolyte). Therefore, to stabilise a sus-

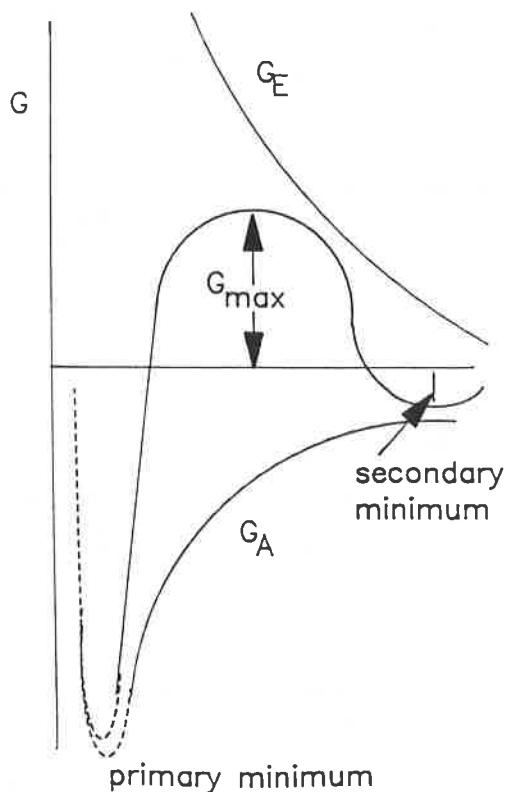
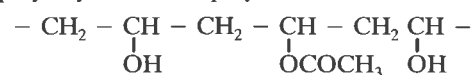
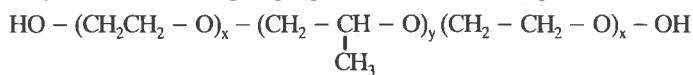
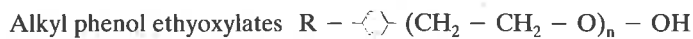
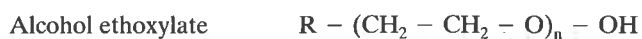


FIGURE 4. - Total interaction energy distance curve according to the DLVO theory.

pension or emulsion against aggregation one should choose a surfactant that is strongly adsorbed, add sufficient amount to saturate the surface with surfactant and reduce the electrolyte concentration to a minimum.

An interesting case arises when G_{max} is reasonably large ($> 10 \text{ kT}$) and $(G_{min})_{sec}$ is fairly deep ($1-5 \text{ kT}$). This results in a state of weak flocculation, whereby the particles or droplets are now held by a relatively weak attraction at separation distances around the location of $(G_{min})_{sec}$. The weak flocculation is reversible and by shaking the dispersion, the particles become redispersed. This phenomenon of weak flocculation could be applied for prevention of formation of compact sediments or creams.

Another way of producing repulsion is to create a steric barrier between the particles or droplets [24]. This is obtained by the use of nonionic surfactants or macromolecules. Examples for such dispersants in aqueous medium are given below.



Graft copolymers of the "comb" type *e.g.* polystyrene or polymethyl methacrylate backbone with polyethylene oxide side chains.

When the above dispersants are used to stabilise hydrophobic solid particles or emulsion droplets, the hydrophobic portion, *i.e.* alkyl, alkyl phenol, poly(propylene oxide), poly(vinyl acetate), polystyrene (or polymethyl methacrylate) become adsorbed on the particle surface or dissolved in the oil phase leaving the hydrophilic poly(ethylene oxide) (PEO) or polyvinyl alcohol (PVA) dangling in solution. Thus hydrophilic portion which is strongly solvated by the medium (when the latter is a good solvent for the chains) provides a strong repulsion force as a result of two main effects. The first contribution (mixing effect) results from the unfavourable mixing of the chains on overlap when the separation distance between the particles or droplets becomes smaller than twice the adsorbed layer thickness. If such overlap is forced, the segment concentration in the overlap region becomes larger than that in the rest of the layer. This means that the chemical potential of the solvent in this region will be smaller than in the rest of the layer (*i.e.* a higher osmotic pressure in the overlap region). As a result, solvent will diffuse from bulk solution to this zone, thus forcing the particles or droplets apart. The free energy of mixing, ΔG_{mix} , is given for two spherical particles with layers of thickness δ , by the simple expression [25] :

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{kT} = \frac{4\pi\phi_2^2}{3V} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{h}{2} \right) \quad (16)$$

where χ is the chain-solvent (Flory-Huggins) interaction parameter. It is clear from equation (16) that when $\chi < 0.5$ (*i.e.* the chains are in good solvent conditions), ΔG_{mix} is positive *i.e.* repulsion occurs and this increases rapidly in magnitude as $\delta < (h/2)$. When $\chi = 0.5$, *i.e.* under θ -conditions for the chains, $\Delta G_{\text{mix}} = 0$, whereas if $\chi > 0.5$ (worse than θ -conditions), ΔG_{mix} is negative and the mixing interaction is attractive.

The second contribution to steric interaction arises from the loss of configurational entropy of the chains on significant overlap. This effect is usually referred to as volume restriction or entropic or elastic interaction. The term volume restriction arises from the fact that on significant overlap, the volume available for the chains becomes much smaller. Elastic interaction arises from the compression of the chains and is given by the equation [26, 27],

$$\Delta G_{\text{el}} = N_s kT \theta_\infty [1 - (h/\delta)] \quad (17)$$

where N_s is the number of adsorbed chains per unit area, θ_∞ is the fraction of surface coverage by an adsorbed layer at $h = \infty$.

The above theories for steric interaction have to be modified for nonionic polymers to take into account the non-uniform segment distribution of the chain in the adsorbed layer. This distribution depends on the structure of the polymer and the conformation at the interface. Several theories exist to deal with this problem and the resulting equation for ΔG_{mix} and ΔG_{el} are rather complex but they can be solved analytically [24]. However, the general trend for change of G_{mix} and G_{el} with distance of separation is still the same as with simple nonionic surfactants. This is illustrated in Fig. 5 which shows the variation of $G_{\text{VR}} (\equiv G_{\text{el}})$ and $G_{\text{M}} (\equiv G_{\text{mix}})$ and $G_{\text{T}} (\equiv G_{\text{M}} + G_{\text{VR}})$ with separation distance h . Unlike the DLVO theory, the energy-distance curve shows only one minimum, G_{min} , whose depth depends on δ , a and A . Provided that G_{min} is shallow (when thick adsorbed layers are present) a highly deflocculated suspension or emulsion results since G_{T} shows a very steep rise with reduction of h below 2δ . Thus, provided the dispersant is strongly adsorbed (*i.e.* it contains good "anchor" group), steric stabilisation offers a powerful means of producing stable systems. Since "anchoring" of the chains is important, the merit of using A-B, A-B-A block copolymers or BA_n graft copolymers, is now obvious. By choosing the B chain with very low solubility in the medium and having a high affinity to the surface, it is possible to "anchor" the chain to the surface, leaving the A chains (which are chosen to be highly solvated by the medium) dangling in solution to provide the steric barrier.

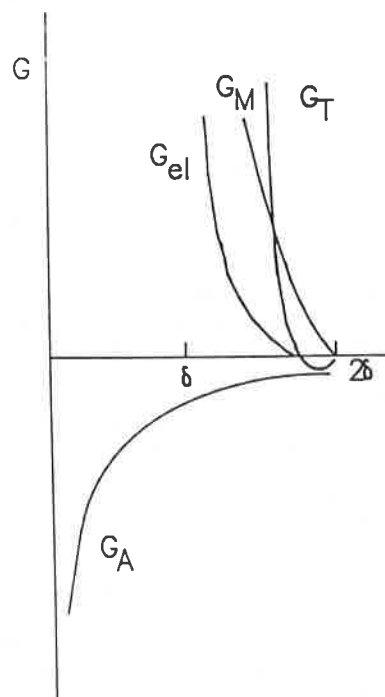


FIGURE 5. - Variation of G_{M} , G_{el} and G_{T} with h for a sterically stabilised system.

Role of polymers and surfactants in preventing coalescence

When two emulsion droplets come in close contact in a sedimented or creamed layer in a floc or during Brownian collision, thinning and disruption of the liquid film may occur, resulting in its eventual rupture and hence the droplets join each other, *i.e.* they coalesce. The process of thinning and rupture of liquid lamellae between emulsion droplets is complex. For example, during a Brownian encounter, in a cream or sediment or in a floc, emulsion droplets may produce surface or film thickness fluctuations in the region of closest approach. The surface fluctuations produce waves which may grow in amplitude and during close approach, the apexes of these fluctuations may join causing coalescence (region of high Van der Waals attraction). Alternatively, any film thickness fluctuations may result in regions of thin films where the Van der Waals attraction is very strong, causing even more thinning with the ultimate disruption of the whole film. Unfortunately, the process of coalescence is far from being well understood, although some guidelines may be obtained by considering the balance of surface forces in the liquid lamellae between the droplets. A useful picture was given by Deryaguin and coworkers [28] who introduced the concept of the disjoining pressure $\pi(h)$ for thin films adhering to substrates. $\pi(h)$ balances the excess normal pressure $P(h) - P_0$, where $P(h)$ is the normal pressure of a film for thickness h and P_0 is that of a sufficiently thick film such that the interaction free energy is zero. It should be noted that $\pi(h)$ is the net force per unit area acting across the film, *i.e.* normal to the interfaces. Thus, $\pi(h)$ is simply equal to $-dV_T/dT$, where V_T is the net force resulting from three main contributions, Van der Waals, electrostatic and steric forces, *i.e.* :

$$\pi(h) = \pi_A + \pi_E + \pi_S \quad (18)$$

π_A is usually negative, whereas π_E and π_S are positive. For $\pi(h)$ to be positive, $\pi_E + \pi_S$ should be greater than π_A . Therefore, to reduce coalescence one needs to enhance the repulsion between the surfactant or polymer layers, *i.e.* using double layer and/or steric repulsion.

For reduction of coalescence, one also needs to dampen the fluctuation in surface waves or film thickness. This, as discussed before, is produced by enhancement of the Gibbs-Marangoni effect. As a result of surface or film fluctuations, regions of high interfacial tension (which are depleted of surfactant or polymer) are produced in the thinnest part of the film. Surfactants or polymers tend to diffuse to these regions drawing with them solvent molecules. This will dampen the fluctuations and produce thicker films. Several methods may be used to enhance the Gibbs-Marangoni effect and hence reduce coalescence. One of the earliest methods is to use mixed surfactant films which will have the effect of enhancing the Gibbs elasticity and/or surface viscosity. In addition, mixed surfactant films are usually more condensed and hence diffusion of the surfactant molecules from the interface is greatly hindered. An alternative explanation for enhanced stability using surfactant mixtures was introduced by Friberg and coworkers [29] who considered the formation of a three dimensional association structures (liquid crystals) at the oil/water interface. The presence of these structures prevent coalescence since one has to remove several surfactant layers before droplet-droplet content may occur.

Another method of reducing coalescence is to use macromolecular surfactants such as gums, proteins and synthetic polymers of the A-B, A-B-A block copolymers or BA_n graft copolymers. As discussed above, these molecules are strongly adsorbed since the B chain is chosen to be soluble at the oil phase, whereas the A chain that is strongly solvated by the medium produces a "thick" steric film that prevents coalescence.

Ostwald ripening

As mentioned before, the driving force for Ostwald ripening is the difference in solubility between the small and large droplets. This difference is given by the Ostwald equation,

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (19)$$

where S₁ is the solubility of a droplet of radius R₁ and S₂ that of a droplet of radius R₂ (note that S₁ > S₂ when R₁ < R₂), M is the molecular weight and ρ the density of the oil.

The above process of Ostwald ripening is reduced by surfactants or polymers which play two main roles. Firstly, by adsorption at the o/w interface, γ is reduced, thus reducing the driving force for Ostwald ripening. Secondly, surfactants and polymers produce an interfacial tension gradient (Gibbs elasticity) which will also reduce Ostwald ripening. This can be understood from the following argument [30]. A droplet is mechanical equilibrium if dp/dR > 0, i.e. when dγ/dln R > γ. Since A = 4 π R², then 2dγ/dln A > γ or 2 ε > γ. Thus when twice the interfacial elasticity exceeds the interfacial tension, Ostwald ripening is greatly reduced.

Another method of reducing Ostwald ripening, introduced by Davies and Smith [31] is to incorporate a small proportion of a highly insoluble oil within the emulsion droplets. This reduces the molecular diffusion of the more soluble oil molecules, which is assumed to be the driving force for Ostwald ripening.

Role of surfactants in microemulsion formation and stability

Microemulsion are isotropic thermodynamically stable systems consisting of water, oil and surfactants [32]. The origin of thermodynamic stability (i.e. zero or negative free energy of formation) stems from the low interfacial energy of the system which is

outweighed by the negative entropy of dispersion. Several theories exist to account for such stability and these may be classified into three main categories : interfacial or mixed film theories, solubilisation theories and thermodynamic theories. A brief summary of the basic concepts of such theories is given below.

The interfacial or mixed film theories were originally introduced by Schulman and coworkers [33, 34] and later extended by Prince [35]. The essential feature of these theories is the consideration of the film as a liquid two dimensional third phase in equilibrium with both oil and water, implying that such a monolayer could be a duplex film, i.e. giving different properties on the water side and on the oil side. According to these theories, the net interfacial tension, γ_T is given by the expression,

$$\gamma_T = (\gamma_{o/w})_a - \pi \quad (20)$$

where (γ_{o/w})_a is the oil-water interfacial tension ; the subscript a is introduced to take into account any reduction produced by the cosurfactant (alcohol), π is the two dimensional spreading pressure of the mixed films. Contributions to π were considered to be crowding of the surfactant and cosurfactant molecules and penetration of the oil phase into the hydrocarbon part of the interface. According to equation (20), if π > (γ_{o/w})_a, γ_T becomes negative leading to the expansion of the interface until γ_T reaches zero or a small positive value. Since (γ_{o/w})_a is of the order of 15-20 mNm⁻¹, surface pressures of that order are required for γ_T to approach a value of zero.

The above concept of duplex films can be used to explain both the stability of microemulsions and the bending of the interface to produce o/w and w/o microemulsion. Considering that the initially flat duplex have different tension, i.e. different π values on either side of it, then the driving force for film curvature is the stress or the tension gradient which tends to make the pressure or tension on both sides of the curved film the same. This is schematically shown in Fig. 6. For example, if π_w' > π_o' on the flat film, then the film has to be expanded more at this water side than at the oil side (which indeed contracts as a result of the curvature effect) until the pressure becomes equal on both sides of the duplex film, i.e. π_w = π_o = 1/2 (π_{o/w})_a. In this case an o/w microemulsion is produced. On the other hand, if π_o' > π_w', then the film expands at the oil side and contracts at the water side of the film resulting in the formation of a w/o microemulsion.

The above simple theory can be used to predict the nature of the surfactant that is required to produce an o/w or w/o microemulsion. In a duplex film, the surface pressure at the oil and water sides of the interface depend on the interactions of the hydrophobic and hydrophilic portions of the surfactant in both sides respectively. For example, if the hydrophobic portions are bulky in nature relative to the hydrophilic groups, the former tend to crowd, forming a high surface pressure at the oil side of this film. In this case, bending occurs to expand the oil side forming a w/o microemulsion. On the other hand, with surfactant molecules with relatively bulky hydrophilic groups, crowding occurs at the water side of the interface, tending to form an o/w microemulsion.

The solubilisation concept was introduced by Shinoda and coworkers [36-38] who preferred to treat microemulsions as swollen micellar systems, thus relating them directly to the phase diagram of their components. For example, the phase diagram of

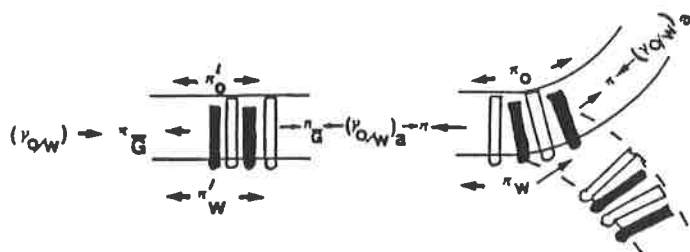


FIGURE 6. - Schematic representation of film bending.

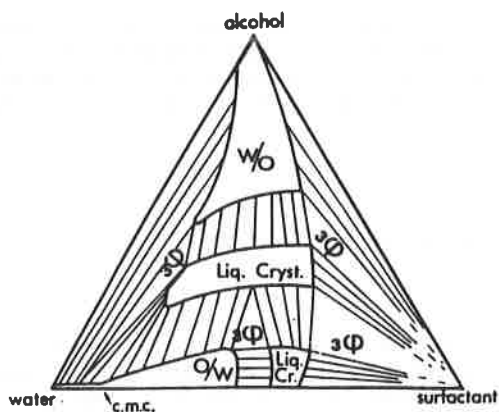


FIGURE 7. - Schematic three component phase diagram for a water surfactant and cosurfactant combination.

a three component system of water, ionic surfactant and alcohol, usually displays one isotropic aqueous liquid region L_1 , from the water corner (normal micelles) and one isotropic liquid region L_2 from the alcohol corner (reverse micelles). This is illustrated in Fig. 7 which gives a schematic representation of a three component phase diagram of water, surfactant and alcohol (cosurfactant) combination [39]. The phase diagram contains four one-phase (1ϕ) regions: L_1 (o/w normal), L_2 (w/o inverse micelles) and two liquid crystalline regions. The o/w and w/o isotropic regions may be considered as microemulsions. Between the various one-phase regions, two-phase regions occur where the phases in equilibrium are connected by tie lines, or triangular 3ϕ regions having zero degree of freedom at constant p and T in a three-component system [39].

Addition of a small amount of oil, miscible with the cosurfactant, changes the phase diagram only slightly, but in the presence of substantial amounts of oil, the phase diagram changes significantly. This is illustrated in Fig. 8 which shows the phase diagram for the four component systems: water/oil/surfactant/cosurfactant, displayed in a two dimensional triangle with the water corner now replaced by a 50 : 50 water : oil [39]. The w/o microemulsion region (1ϕ) at the cosurfactant corner becomes expanded. The o/w microemulsion near the water/surfactant axis is not in equilibrium with the lamellar phase, but with a non colloidal oil plus cosurfactant phase. If cosurfactant is added to such a two-phase equilibrium at high surfactant all the oil is taken up and a one-phase microemulsion appears. However, addition of cosurfactant at low surfactant concentration may lead to separation of

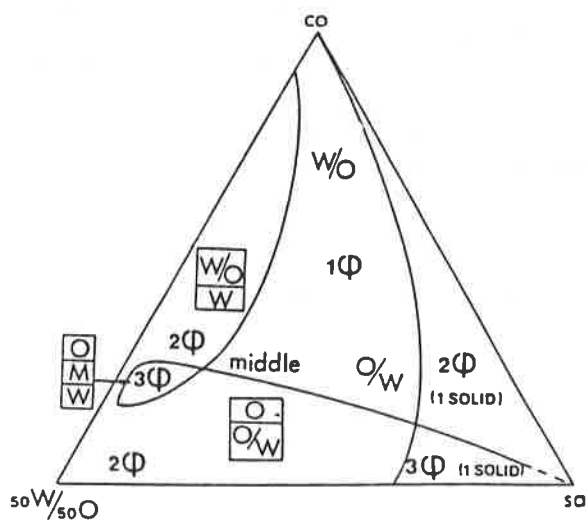


FIGURE 8. - Schematic four component phase diagram of water/oil/surfactant and cosurfactant.

an excess aqueous phase before all the oil is taken up in the microemulsion. A three-phase system (3ϕ) is formed containing a microemulsion in equilibrium with water and oil. This microemulsion, that is sometimes referred to as middle phase (Winsor III) cannot be clearly identified as w/o or o/w and is usually referred to as bicontinuous. This middle microemulsion phase has a very low interfacial tension with oil and water ($10^{-4} - 10^{-1} \text{ mNm}^{-1}$).

Solubilisation as a concept for microemulsion formation can be illustrated by considering the phase diagram of nonionic surfactants containing poly(ethylene oxide) head group. Such surfactants do not generally need a cosurfactant for microemulsion formation. At low temperatures, the ethoxylated surfactants is soluble in water and at a given concentration is capable of solubilising a given amount of oil. The oil solubilisation increases with increase of temperature near the cloud point of the surfactant. This is illustrated in Fig. 9a which shows the solubilisation and cloud point curves of the surfactant. Between these two curves, an isotropic o/w solubilised system exists. At any given temperature, any increase in the oil weight fraction above the solubilisation limit results in oil separation, i.e. oil solubilised plus oil,

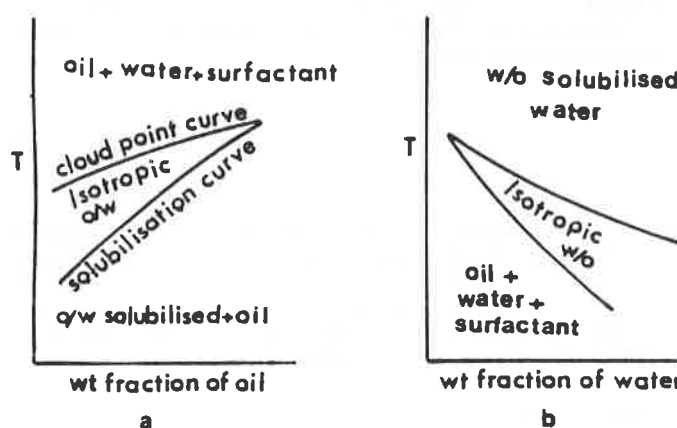


FIGURE 9. - Schematic representation of solubilisation: (a) oil solubilised in a nonionic surfactant solution; (b) water solubilised in an oil solution of nonionic surfactant.

whereas at any given surfactant concentration, any increase in temperature above the cloud point of the surfactant results in separation into oil, water and surfactant. On the other hand, if one starts from the oil phase with dissolved surfactant and adds water, solubilisation of the latter takes place and this increases rapidly with reduction of temperature near the haze point of the surfactant. This is illustrated in Fig. 9b, which shows both the haze point and solubilisation curves. Between these two curves, an isotropic region of w/o solubilised system exists. At any given temperature, any increase in water weight fractions above the solubilisation limit results in water separation, i.e. w/o solubilised plus water, whereas at a given surfactant concentration, any decrease in temperature below the haze point results in separation into water, oil and surfactant.

Two main thermodynamic treatments for microemulsion formation and stability were considered by Ruckenstein and Chi [40] and Overbeek *et al* [41, 42]. The treatments follow roughly the same argument but vary somewhat in detail [43]. A brief summary of Overbeek *et al* [41, 42] treatment is given. These authors first considered the reason for combination of two surfactants to reduce γ to values that are sufficiently low such that the free energy of the interface can be overcompensated for by the entropy of dispersion of the droplets in the medium. Simple surfactants do lower γ , but in most cases, the c.m.c. is reached before γ is close to zero. Addition of a second surfactant of a completely different nature i.e. predominantly oil soluble, e.g. an alcohol, to be referred to as cosurfactant, then lowers γ further and very small, even transiently negative values may be rea-

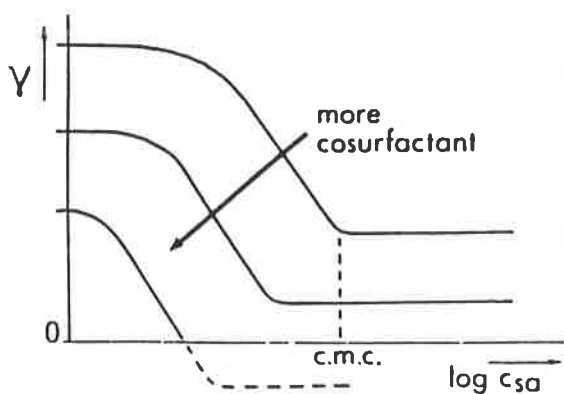


FIGURE 10. $-\gamma - \log C$ curves for surfactant + cosurfactant mixtures.

ched. This is illustrated in Fig. 10 which shows that increasing the cosurfactant concentration, shifts the whole curve to lower γ value and the c.m.c. is shifted to low values. The reduction in γ as a result of the presence of two surfactants can be understood from a consideration of the Gibbs equation that may be extended to multicomponent systems, *i.e.* :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i RT d \ln C_i \quad (21)$$

where Γ_i is the surface excess of component i with chemical potential μ_i and concentration C_i . Thus, where two components are present, γ is lowered twice, provided the two surfactant molecules are adsorbed simultaneously and they do not interact with each other (otherwise they lower their respective activities). To reduce interaction, the two molecules are chosen to vary in nature, *i.e.* one being predominantly water soluble and one predominantly oil soluble.

The second consideration by Overbeek *et al* [41, 42] is the minimization of free energy with respect to change in interfacial area A , which could account for the thermodynamic stability of the system. For that purpose, Overbeek *et al* [41, 42] considered a model w/o system whereby the droplets were assumed to be of equal size. The Helmholtz free energy is calculated by considering a number of steps in the formation of the microemulsion. The Helmholtz free energy was chosen because the pressure inside the drops is higher by the Laplace pressure $2\gamma/a$. The first step was to prepare the oil phase in its final concentration (*i.e.*, with the cosurfactant). The second step is to prepare the aqueous phase in its final concentration. The third step is to form the water phase into droplets, close packed in the oil, and add all the adsorbed material. The fourth step is to allow the close packed structure to expand to its final volume fraction ϕ , *i.e.* the Helmholtz energy of mixing. The total Helmholtz free energy F is given by the sum of the above mentioned four contributions and this is minimized with respect to a change in interfacial area A . This involves transfer of adsorbed compounds to or from the interface, thereby changing the bulk concentration and thus γ . The result is then that;

$$\gamma = -\text{const.} \frac{1}{a_2} g(\phi) \quad (22)$$

where $g(\phi)$ is a function of ϕ . a is the droplet radius which is equal to $3V/A$, where V the total value of the droplets and A is their area. Since a has to fit equation (22), the correct value of γ is obtained by adaptation of the concentration of surfactant. According to equation (22), any value of a is allowed in the accessible range of γ . In particular, if γ can be close to zero very large radii, *i.e.* very large water/surfactant ratios are allowed,

but in the phase diagram such high ratio leads to demixing. It is, therefore, necessary to add an explicit influence of the radius of curvature on the interfacial tension to the model thus giving the interfacial layer a limited range of curvatures that are acceptable.

References

- [1] Hough D.B. and Rendall H.M., in "Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface" (Parfitt G.D. and Rochester C.H., Eds), Academic Press, London, N.Y., 1983, p. 247.
- [2] Clunie J.S. and Ingram B.T., in "Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface" (Parfitt G.D. and Rochester C.H., Eds), Academic Press, London, N.Y., 1983, p. 105.
- [3] Tadros Th. F., in "The Effect of Polymers on Dispersion Properties", (Tadros Th. F., Ed), Academic Press, London, 1982, p. 1.
- [4] Tadros Th. F., in "Polymer Colloids" (Buscall R., Corner T. and Stageman J., Eds), Applied Sciences, 1985, p. 105.
- [5] Gibbs J.W., "Scientific Papers", Longman Green, London, 1906, vol. 1.
- [6] Volmer M., "Kinetik der Phase Bildung", Steinkopf, Dresden, 1939.
- [7] Blakely D., "Emulsion Polymerisation", Applied Science Publ, Barking, 1975.
- [8] Barrett K.E.J., "Dispersion Polymerisation in Organic Media", John Wiley and Sons, London, 1975.
- [9] Patton T.C., "Paint Flow and Pigment Dispersion", Interscience, New York, 1964.
- [10] Parfitt G.D., "Dispersion of Powders in Liquids", Applied Science Publishers, 3rd edition, 1981.
- [11] Rideal E.K., *Phil. Mag.*, 1922, 44, 1152.
- [12] Washburn E.D., *Phys. Rev.*, 1921, 17, 273.
- [13] Rehinder P.A. and Likhtman V.I., "Proc. 2nd Int Conference Surface Activity", Butterworths, London N° 3, 1957; Rehinder P.A., *Colloid J. USSR*, 1958, 20, 492; Schukin E.O. and Rehinder P.A., *Colloid J. USSR*, 1958, 20, 601.
- [14] Walstra P., in "Encyclopedia of Emulsion Technology" (Becher P., Ed.), Marcel Dekker, N.Y., 1983, chapter 2.
- [15] Van den Tempel M., Proceedings of the 3rd Conf. Surface Activity, Cologne, 1960, 2, 573.
- [16] Prins A., Acuri C. and van der Tempel M., *J. Colloid Interface Sci.*, 1967, 24, 84.
- [17] Lucassen J., in "Physical Chemistry of Surfactant Action", (Lucassen-Reynders E.H., Ed.), Marcel Dekker, New York, 1979, vol. 10.
- [18] Davies J.T., "Turbulence Phenomenon", Academic Press, New York, 1972, chapters 8 to 10.
- [19] Chandrosskhav S., "Hydrodynamics and Hydrodynamic Instability", Cleverdon, Oxford, 1961, chapters 10 to 12.
- [20] Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 1884, 14, 184.
- [21] Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 1892, 34, 145.
- [22] Hamaker H.C., *Physica (Utrecht)*, 1937, 4, 1058.
- [23] Kruyt H.R. (Ed.), "Colloid Science", Vol. I. Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [24] Deryaguin B.V., *Kolloid Z.*, 1939, 69, 155; *Acta Physico Chemico USSR*, 1939, 10, 33.
- [25] Deryaguin B.V. and Landau L., *Acta Physico Chem., USSR*, 1949, 14, 633.
- [26] Verwey E.J.W. and Overbeek J. Th. G., "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [27] Napper D.H., "Polymeric Stabilisation of Dispersions", Academic Press, London, 1983.
- [28] Fischer E.W., *Kolloid Z.*, 1958, 160, 120.
- [29] Mackor E.L., *J. Colloid Science*, 1981, 6, 490.
- [30] Mackor E.L. and van der Waals J.H., *J. Colloid Science*, 1952, 7, 775.
- [31] Deryaguin B.V. and Obucher E., *J. Colloid Chem.*, 1930, 1, 385.
- [32] Deryaguin B.V. and Scherbaker R.C., *Kolloid Z.*, 1961, 23, 33.

- [29] Friberg S., Jansson P.O. and Cederberg E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, *55*, 614.
- [30] Vincent B., in "Surfactants" (Tadros Th. F., Ed.), Academic Press, London, **1984**.
- [31] Davis S.S. and Smith A., in "Theory and Practice of Emulsion Technology" (Smith A.L., Ed.), Academic Press, London, **1974**, p. 285.
- [32] Danielsson I. and Lindman B., *Colloids and Surfaces*, **1981**, *3*, 391.
- [33] Bowcott J.E. and Schulman J.H., *J. Electrochem.*, **1955**, *54*, 283.
- [34] Schulman J.H., Stoeckenius W. and Prince L.M., *J. Phys. Chem.*, **1959**, *63*, 1677.
- [35] Prince L.M., *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, *23*, 165.
- Prince L.M., *J. Adv. Cosmet. Chem.*, **1970**, *27*, 193.
- [36] Shinoda K. and Friberg S., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1975**, *4*, 281.
- [37] Saito H. and Shinoda K., *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, *24*, 10, **1968**, *26*, 70.
- [38] Shinoda K. and Kunieda H., *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, *42*, 381.
- Ahmed S.I., Shinoda K. and Friberg S., *J. Colloid Interface Sci.*, **1974**, *47*, 32.
- [39] Overbeek J. Th. G., de Bruyn P.L. and Verhoeckx F., in "Surfactants" (Tadros Th. F., Ed.), Academic Press, **1984**, p. 111.
- [40] Ruckenstein E. and Chi J.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1975**, *71*, 1690.
- [41] Overbeek J. Th. G., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1978**, *65*, 7.
- [42] Overbeek J. Th. G., Verhoeckx G.J., de Bruyn P.L. and Leckkerkerker H.N.W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *19*, 422.
- [43] Tadros Th. F., "Macroemulsions an overview", in "Solution Properties of Surfactants" (Mittal K.L. and Lindman B., Eds), Plenum Press, **1984**, vol. 3, p. 1501.

Formulating Microemulsions that Decontaminate a Toxic Substance *

F.M. Menger
A.R. Elrington

I have before me a pencil. It may be regarded as a "system" in that several components work in concert to produce a useful object. There is a wood shaft with a graphite core ; a metal band attached to a rubber eraser ; and yellow paint covers the wood. Some components are more useful than others. For example, the graphite is necessary for the pencil to function, but the paint is of secondary importance. The point is that multiple components operate cooperatively to produce something better than available from a single component alone. And so it is with systems on a molecular scale. Chemists have discovered that groups of molecules can perform useful tasks that are unachievable from "single molecule" chemistry (Nature, with its incredibly complex system, the cell, has of course discovered this long ago).

It is my purpose to describe here a multi-component system that is remarkable in its ability to destroy mustard, a highly dangerous compound being produced worldwide. Operation of the system depends on water, hydrocarbon, surfactant, cosurfactant, oxidant, and mustard working in concert within an array of self-organizing molecules [1]. Destruction of mustard is rapid, cheap, selective, and mild.

Our research group has over the years examined a variety of organic systems including micelles, films, water pools, vesicles, laminates, polyaphrons, polymeric systems, and microemulsions. This work is reviewed in a recent *Angewandte Chemie* [2]. In the present article, I will focus on only one type of system, the microemulsion. Since there may be many readers who are unfa-

miliar with microemulsions, I will begin by briefly describing what they are and why they attracted our attention.

A microemulsion is an isotropic and optically clear dispersion of oil-in-water (O/W) or water-in-oil (W/O) where "oil" is a hydrocarbon [3, 4]. The name "microemulsion" derives from the fact that oil droplets in O/W systems, and water droplets in W/O systems, are small (50-500 Å). Microemulsions are thermodynamically stable, and they remain clear indefinitely. They form spontaneously when the following four components are mixed in specific proportions : water, oil, surfactant, and cosurfactant (generally a low molecular weight alcohol). *Figure 1* shows the structure of an O/W microemulsion. The presence of cosurfactant is critical to reducing the interfacial tension between droplets and continuous phase to near zero. In the absence of cosurfactant at the droplet interface, the emulsions become unstable and milky owing to the creation of much larger droplets.

How does one know what proportion of the four components to use ? It is possible, of course, to take microemulsion recipes from the abundant literature on the subject. We found it just as simple to develop our own by "titration". Thus, microemulsions were prepared on a 100 gram scale by weighing a mixture of alcohol, surfactant, and hydrocarbon into a 250 mL Erlenmeyer flask. This white slurry was swirled into a smooth paste. Water was then added with mild agitation to achieve clarity. A few minutes sonication was used occasionally to hasten the process. *Table 1* gives the percentage composition by weight of nine

* Presented at the Formula II-2nd International Forum : Formulation Physical Chemistry and Applications, 17-19 October 1990, Toulouse.

Department of Chemistry, Emory University, Atlanta, Ga. 30322, USA.

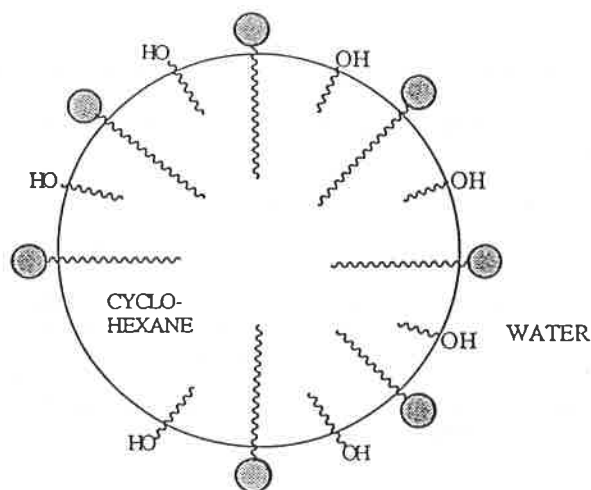


FIGURE 1. - Schematic of an oil-in-water microemulsion where the surfactant head-groups (shaded circles) and the hydroxyls of the cosurfactants lie at the oil/water interface.

microemulsions examined in our work.

Let us examine the features of Table I. ME-1, containing 3 % n-hexane and 82 % water, can be reasonably regarded as an O/W microemulsion in which hexane droplets are dispersed in water. An anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) and an alcoholic cosurfactant (1-butanol) serve as the dispersant. ME-9 is, no doubt, a W/O microemulsion. When the amount of water and oil are similar, there can be uncertainty as to the O/W or W/O identity of the microemulsion. Note that three types of surfactants (anionic, cationic, and neutral) were used to make the microemulsions as exemplified by SDS, CTAB, and Brij-96, respectively (see table legend for definitions of acronyms). Cosurfactants consisted of propanol, butanol, pentanol, or hexanol. In one case, Me-7, the microemulsion is exceptional in that it contains no cosurfactant at all. More will be said later of this microemulsion because it was important in mechanistic considerations.

TABLE I. - Percentage composition by weight of nine microemulsions^a.

ME	Water	Hydrocarbon ^b	Surfactant ^c	Cosurfactant ^d
1	82.1	3.2 C ₆	4.9 SDS	9.8 B
2	68.9	10.9 C ₁₂	10.9 SDS	9.3 P
3	60.0	4.0 C ₁₆	18.0 CTAB	18.0 B
4	60.0	4.0 C ₁₆	23.6 Brij-96	12.4 B
5	29.6	11.9 nC ₆	0	58.5 iPr
6	28.0	5.0 nC ₆	37.0 CTAB	30.0 B
7	15.1	67.8 C ₇	17.1 AOT	0
8	10.0	41.3 nC ₆	0	48.7 iPr
9	5.3	79.9 C ₆	4.9 SDS	9.8 B

^a For data on 18 other microemulsions, see A.R. Elrington, "Rapid Deactivation of Mustard in Microemulsion Technology", Ph. D. Thesis, Emory University, 1990.

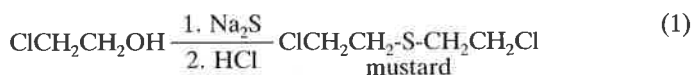
^b C₆ = cyclohexane; nC₆ = n-hexane; C₇ = n-heptane; C₁₂ = n-dodecane; C₁₆ = n-hexadecane.

^c SDS = sodium dodecyl sulfate; CTAB = cetyltrimethylammonium bromide; Brij-96 = CH₃(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₈(OCH₂CH₂)₁₀OH; AOT = 1,4-bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate.

^d B = 1-butanol; P = 1-pentanol; iPr = 2-propanol.

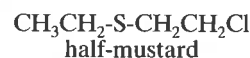
The only compound of the 4-component microemulsion that cannot be structurally altered is water. Since a wide selection of oils, surfactants, and cosurfactants are available, and since their relative concentrations can be varied almost continuously, an inexhaustible assortment of microemulsions are possible. The microemulsions in Table I were formulated rather arbitrarily, the only guiding principle being a desire to achieve representative recipes for both the O/W and W/O categories.

Microemulsions were prepared in hopes of using them as a medium for organic reactions. This is not a new idea; in the past decade several other groups have studied reactions in microemulsions [5]. Our own interest focused on exploiting microemulsions in a problem of considerable practical importance: the detoxification of mustard, a chemical warfare agent known since World War I and deployed even in modern times. Actually, mustard destruction constitutes a challenging problem in organic reactivity that goes far beyond mustard itself. But before elaborating on this point, it might be useful to state briefly why mustard presents such a threat to civilized society. Mustard is a vesicant that damages skin, eyes, and the respiratory tract. Blood cell forming tissues (marrow, lymph nodes, and spleen) are particularly sensitive to the cytotoxic alkylating properties of mustard. Small repeated doses are cumulative. Importantly, mustard can be synthesized by "garbage can chemistry" with commonly available reagents (1).



Purification of the final product is not necessary for those with evil intent. Owing to its ready availability, mustard has been called "the poor man's nuke". Although less toxic than nerve agents, mustard is much more "persistent" in the environment; compound lying on a water surface in the sunlight can remain unchanged for months.

We did not work directly with mustard but, instead, with the less dangerous half-mustard that manifests similar chemistry. Even half-mustard, however, should be handled with care in a hood.



Mustard detoxification exemplifies an extremely interesting and general problem in organic reactivity. Under laboratory conditions, where rates are usually measured at minute substrate concentrations, mustard is susceptible to hydrolytic deactivation. Thus, Swain in 1949 found a half-life of only 3 minutes at 25 °C in 5 % acetone-water [6]. How does this substantial reactivity coincide with the "persistent" nature of mustard that allows it to remain for months on a water surface? The answer lies in the low solubility of mustard in water (0.0043 M at 25 °C). Mustard dissolves so sparingly in water (and interfacial hydrolysis in a mustard-water slurry is so slow) that mustard resting upon a water surface persists for months, not minutes. Adding acid or base to the water further retards hydrolysis (perhaps because the elevated ionic strength further reduces the solubility). In the face of this problem, how can one achieve reasonable rates of mustard deactivation when environmentally realistic amounts of material are involved? I referred above to this being a general problem in organic reactivity because many inherently reactive and potentially dangerous compounds fail to react owing mainly to their insolubility.

The most obvious means for accelerating hydrolysis would be, seemingly, to solubilize the mustard in water with a surfactant. Surfactants in aqueous solutions form micellar aggregates that are capable of binding water-insoluble compounds such as mustards. Micellar catalysis subsequent to this binding is well documented [7]. Unfortunately, this tactic proved unsuccessful

with mustards ; micelle-solubilized mustard is virtually inert to hydrolysis. Apparently, the apolar substrate finds its way into the hydrocarbon core of micelles where formation of the ionic episulfonium ion (an intermediate in mustard solvolysis) is impeded. Although micelles solubilize mustard, they also kill the reaction.

The above considerations forced us to adopt another strategy, an oxidative one, for deactivating mustards. It was known that the sulfoxide corresponding to mustard is far less toxic than the parent sulfide. Thus, one could hope to oxidize mustard to its sulfoxide and hence remove the biological threat. Incidentally, since mustard sulfone is an irritant (although not as dangerous as mustard itself), further oxidation of the sulfoxide to the sulfone would be best avoided in any viable decontamination strategy.

Converting from a hydrolytic to an oxidative strategy avoids the need of solubilizing mustard in a water-rich medium. Thus, one could well imagine an oxidizing agent (e.g. *t*-butyl hydroperoxide) capable of reaching and destroying a sulfide even though the sulfide be buried in the hydrocarbon-like core of a micelle. But micelles have another serious difficulty that adversely affects their potential utility : they are able to solubilize only small amounts of substrate (1 mM or less under typical conditions). Macrocyclic hosts and cyclodextrins (currently popular for binding and solubilizing substances in water) are likewise deficient in solubilization capacity. We were, therefore, forced to adopt microemulsion systems which, as will now be demonstrated, allowed the dissolution and destruction of mustard at realistic and useful levels.

Microemulsions in *Table I* (15 mL samples) readily dissolve 1.45 mmol of both half-mustard and dibutyl sulfide. This corresponds to 0.18 mL and 0.25 mL of substrate, respectively. During the oxidations (described momentarily) a few of the microemulsions became cloudy, but this did not seem to impede the speed of the reaction. Up to a mL or more of mustard simulant is miscible in the microemulsions with > 10 % oil. As would be expected, the oil droplets in the O/W microemulsions, and the continuous phase in W/O microemulsions, are capable of dissolving large amounts of water-insoluble organic reactant.

Selection of a suitable oxidizing agent was the last major decision with regard to experimental conditions. Originally, the VO(acac)₂-*t*-butyl hydroperoxide couple was called upon to affect oxidation. A typical system was composed of a microemulsion from *Table I* (15 mL), half-mustard (0.25 g, 2 mmol), *t*-butyl hydroperoxide (0.28 g, 2.2 mmol), VO (acac)₂ (0.038 g, 0.14 mmol), and acetic acid (0.2 mL). The homogeneous mixture was kept at room temperature and monitored by ¹H-NMR (as described below).

Reaction times (> 6 half-lives) for ME-1, ME-2 and ME-5 (to cite a few examples) were 36 min, 5 min and 60 min respectively. Ultimately, however, we abandoned this approach because :

- We desired times faster than 5 min, our best value.
- We found a simpler and cheaper oxidant, hypochlorite. Often, in modern synthetic methodology, expense is not mentioned, but in our case, as in real life, cost was an important consideration.

As already mentioned, oxidations were monitored by ¹H-NMR. Thus, the destruction of half-mustard could be observed from the decay of the reactant signals at 2.55 ppm (quartet) and 2.8 ppm (triplet) after diluting the sample in d₆-acetone/CDCl₃. Concomitant appearance of sulfoxide was evident from signals at 2.9 ppm (multiplet) and 3.1 ppm (triplet). If sulfone was also produced, then a signal centered at 3.38 ppm was observed. TLC on silica plates (hexane, ethyl acetate, ethanol, 4:2:1) confirmed the NMR analysis. Sulfoxide was isolated by column chromatography (46-88 % yield) with ME-2, ME-4, and ME-6. In our best reactions, the mustard simulant disappeared in the time required to quench the oxidation with NMR solvent (about 15 seconds). In such cases, we can only record an upper limit to the reaction time (< 15 s). This represents an extremely fast and generally useful protocol.

Upon discovering that hypochlorite oxidized our sulfides faster than did *t*-butyl hydroperoxide, even in the absence of a vanadium catalyst, we immediately switched over to the simpler and more efficient system. Oxidations were performed in the following manner. Aqueous hypochlorite (5 % as found in grocery store bleach) was added to half-mustard (0.18 mL) dissolved in 15 mL microemulsion. Oxidant was used in a 2-fold molar excess over sulfide. As seen in *Table II*, with many of the microemulsion systems the oxidation was complete in less than 15 seconds.

Several features of the mustard oxidation are worthy of mention :

- The product is exclusively sulfoxide. Within the limits of NMR detection, no sulfone is formed. Selectivity of the microemulsion systems is beneficial from the point of view of converting mustard into the relatively non-toxic sulfoxide.
- Reaction capacity is excellent, 15 mL of microemulsion being capable of oxidizing 0.18 mL of sulfide in a homogenous mixture. This represents a decided advantage over reactions promoted by micelles, cyclodextrin, and synthetic hosts that typically employ substrate levels of 1 mM or less [8]. An even larger scale oxidation was carried out by mixing the following components : dibutyl sulfide (1.5 mL, 8.7 mmol) ; 15 mL ME-2 or ME-6 ; and 24 mL 5.3 % aqueous hypochlorite. Although the composition of the original microemulsion was altered drastically by the large volume of water needed to provide sufficient oxidant, the mixtures remained homogenous, and the reactions occurred instantaneously. However, considerable amounts of sulfone (32-45 %) were formed. Conceivably, sulfone formation could be suppressed here by using a more concentrated hypochlorite solution (and hence less water), but the possibility has not yet been tested.
- All components of the multi-component system are cheap and readily available. This is an important point, because the system is not catalytic (i.e. hypochlorite is consumed stoichiometrically) and because economics is a key consideration for use in the field if not in the laboratory.
- The microemulsion systems circumvent laboratory conditions (heating, stirring, irradiation by light, etc.) that are debilitating for many practical applications. A scheme for decontaminating surfaces would, for example, fare badly if continuous stirring of an inhomogenous spray regimen were required.
- Surface tensions of ME-2 and ME-8 are very low (24 and 22 dynes/cm) compared to that of water (72 dynes/cm) and mustard (42 dynes/cm). This means that the microemulsions will tend to

TABLE II. - Oxidation of half-mustard by sodium hypochlorite in microemulsion systems at 22 °C^a.

Microemulsion ^b	Reaction Time ^{c,d}
1	< 15 s
2	5 min
3	< 15 s
4	< 15 s
5	< 15 s
6	< 15 s
7	> 6 h
8	< 15 s
9	> 6 h

^a Half-mustard = 0.18 mL (1.45 mmol) ; NaOCl = 4.0 mL, 5.3 % bleach (2.9 mmol) ; 15.0 mL microemulsion.

^b See *Table I*.

^c Time for complete destruction of half-mustard (> 6 half-lives).

^d Product is exclusively sulfoxide in all cases (no sulfone).

flow into cracks and crevices where toxic substances may be hiding. Water itself will not, of course, readily access such areas.

If the above list of attributes appears "applied" in nature and, perhaps, out of place here, then this is certainly not true for the most valuable aspect of our system: *speed*. Both basic and applied chemistry are intimately concerned with new methods for accelerating reactions. To judge the speed of our 15-second reaction time, consider the many months during which mustard can lie unchanged in direct contact with air, water, and sunlight. Although this may be an unfair comparison, it does show that mustard is not an inherently unstable molecule under environmental conditions. A better comparison would be between our microemulsion system and sulfide oxidation by hypochlorite *via* phase-transfer catalysis [9]. The best reported reaction time in this latter mode is 20 min. Not only is this much slower than the times in *Table II*, but phase-transfer catalysis requires stirring, a disadvantage in the real world as already mentioned.

Why is the microemulsion-based oxidation so fast? Examination of *Table I and II* shows that the nature of the surfactant is not critical. Anionic, non-ionic, and cationic surfactants (sodium dodecyl sulfate, Brij-96, and cetyltrimethylammonium bromide, respectively) are all effective. Reactions were "instantaneous" regardless of surfactant charge. Moreover, a < 15 second reaction time was observed with a "surfactantless" microemulsion. On the other hand, the cosurfactant appeared to play a necessary role apart from stabilizing the microemulsion. ME-7, an unusual microemulsion in that it lacks a cosurfactant, displayed only slow oxidation rates (> 6 h). ME-7 contained a unique surfactant, Aerosol-OT (AOT), but this cannot be the source of the slow rate because the oxidation was over in less than 15 seconds with a microemulsion consisting of: 56 % water, 24 % n-heptane, 8 % Aerosol-OT, and 12 % 1-butanol as the cosurfactant. We conclude that the cosurfactant actually participates in the chemistry of the oxidative process.

The most reasonable explanation for our results is that an alkyl hypochlorite [10] forms at the oil/water interface where the cosurfactant is known to reside (*Figure 2*). Subsequent oxidation

of the half-mustard then proceeds either in or on the oil droplets. The speed of the sulfide oxidation can be attributed to a large hydrocarbon/water contact area that permits "communication" between the water-soluble HOCl and the oil-soluble sulfide with interfacial cosurfactant serving as an intermediary.

In summary, the microemulsion performs several functions:

- It solubilizes the water-insoluble substrate into a homogenous medium containing largely water.
- The oil microdroplets offer a huge surface area to the aqueous phase whereby guest substrates can come into contact with water-soluble reagents.
- The cosurfactant at the interface acts as a chemical messenger in the sense that it covalently accepts the oxidant (Cl^+) and delivers it to the substrate in or on the microdroplet. The summation of the three effects leads to a remarkably fast and potentially useful reactivity. Other hydrophobic materials that contaminate the environment (DDT, PCB's, polycyclic aromatics, etc.) might also be amenable to destruction by microemulsion methods.

One last point should be made. The microemulsion represents a "community" of molecules that functions only by virtue of cooperative action. None of the five components (water, oil, surfactant, cosurfactant, and oxidant) can be omitted without loss of activity. Groups of molecules that operate collectively would seem to merit increased attention alongside the "single-molecule chemistry" that is already firmly established in halls of organic chemistry.

Acknowledgment: We thank the Army Research Office and LASPAU (Latin American Scholarship Program of American Universities) for support.

References

- Menger F.M., Elrington A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8201.
- Menger F.M., *Angew. Chem.*, to be published.
- Prince L.M., Ed., "Microemulsions. Theory and Practice", Academic Press, New York, **1974**.
- Kahlweit M., Storey R., Busse G., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 3881.
- Bunton C.A., de Buzzaccarini F., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5010; Bunton C.A., de Buzzaccarini F., Hamed F.H., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 2461; Blandamer M.J., Burgess J., Clark B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 659; Martin C.A., McCrann P.M., Ward M.D., Angelos G.H., Jaeger D.A., *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4392; Mackay R.A., Longo F.R., Knier B.L., Durst H.D., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 861; Erra P., Solans C., Azemar N., Parra J.L., Clausse M., Touraud D., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1987**, *73*, 150; Garlick S.M., Durst H.D., Mackay R.A., Haddaway K.G., Longo F.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, *135*, 508.
- Bartlett P.D., Swain C.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 1406.
- Fendler J.H., Fendler E.J., "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, **1975**.
- Dugas H., Penney C., "Bioorganic Chemistry. A Chemical Approach to Enzyme Action", Springer-Verlag, New York, **1981**, Chapter 5.
- Ramsden J.H., Drago R.S., Riley R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3958.
- Anbar M., Dostrovsky I., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1094.

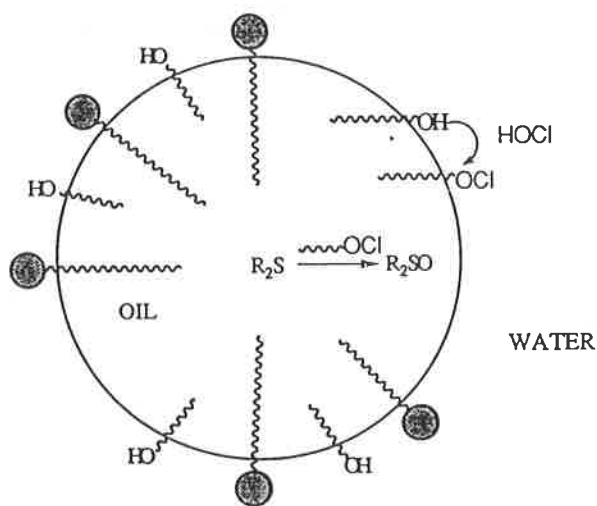


FIGURE 2. - Proposed mechanism for oxidation of an oil-soluble mustard by water-soluble hypochlorite mediated by a cosurfactant. The extremely fast rate is related in part to the large interfacial contact area between the oil droplet and the continuous aqueous phase.

Björn Lindman ¹
Anders Carlsson ^{2, 3}
Kyrre Thalberg ^{1, 4}
Conny Bogentoft ^{2, 5}

Polymer-Surfactant Systems and Formulation *

with examples from the use for drug delivery

Polymer-surfactant interactions are discussed with particular reference to structure-forming and solubilisation properties. Novel gels with some interesting properties are described for systems of a nonionic polymer and an ionic surfactant and of a polyelectrolyte and an oppositely charged ionic surfactant, and some possible applications in the pharmaceutical field are discussed. A thermal gelation of a system of a nonionic cellulose ether and an ionic surfactant is found to be useful for in situ formation of a matrix for local administration of pharmaceuticals.

Introduction

Polymers and surfactants are extensively employed in a wide range of applications. Frequently they occur together, in particular in complex colloidal systems to achieve colloidal stability, emulsification, flocculation, structuring and suspending properties, rheology control and so forth. Examples of uses are cosmetic products, paints, detergent liquids, foods, polymer synthesis, drug formulations and formulations for mineral flotation.

Against this background, fundamental studies of systems with different combinations of polymer and surfactant are needed [1-3]. Besides experimental studies by different techniques, parallel theoretical work is essential to understand the complex nature of these systems, in particular using the theoretical approaches which have been so successful in describing surfactant and poly-

mer solutions separately [4, 5]. One previously overlooked aspect was that of monitoring the polymer-surfactant interactions via a combined experimental and theoretical study of phase diagrams, an approach which has been instrumental in developing surfactants for various uses [6].

Besides this fundamental approach, which hopefully will be useful in formulations for a wide range of applications, we have more specifically been interested in developing new principles for formulation in the fields of paints and pharmaceuticals. In particular we will in this treatise consider *drug formulation* and describe novel phenomena which may open new ways to improve drug delivery.

Polymers and surfactants in drug formulation

A considerable number of aspects have to be taken into account, on introducing novel systems and principles for the formulation of pharmaceuticals. The intended properties of a pharmaceutical formulation have to be unaltered even after storage for long times. It is then preferable to use formulations which represent thermodynamically stable equilibrium states. An often used alternative is that of non-equilibrium disperse systems, which have a long-term kinetic stability.

The rheological properties or consistency are in general also very important to control. Often different properties are desired for different modes of administration and also in other respects the

therapeutic use has to be considered in the design of a product. As regards rheology, contradictory demands on a formulation may arise from the administration situation in clinical praxis and the specific requirement of drug release to obtain the intended therapeutic effect; an oral liquid preparation has for instance to be in an ingestible and easily flowing formulation which may not be able to give the required sustained release properties a highly viscous system may give.

The biopharmaceutical properties of a pharmaceutical product, *i.e.*, the biological effect of the active compound in relation to the composition, design and production process factors is funda-

* Presented at the Formula II-2nd International Forum : Formulation Physical Chemistry and Applications, 17-19 October 1990, Toulouse.

¹ Physical Chemistry I, Chemical Center, PO Box 124, S-221 00 Lund, Sweden.

² Kabi Invent AB, Novum, S-141 52 Huddinge, Sweden.

³ Present address : Karlshamns Lipidteknik AB, PO Box 15200, S-10465 Stockholm, Sweden.

⁴ Present address : Draco AB, PO Box 34, S-221 00 Lund, Sweden.

⁵ Present address : Astra Research Centre AB, S-15185 Södertälje, Sweden.

mental for drug formulation. It is well recognized that inactive components of a formulation can influence biopharmaceutical properties such as bioavailability, tolerance and time of duration. One such type of important ingredient that has obtained much attention in recent years is enhancers or absorption promoters. Some types of amphiphilic compounds seem to have the required properties. Another area of biopharmaceutical research has the ambition to develop targeting mechanisms that can improve the delivery of the active compound to the intended biological target.

The surfactant and polymer molecules involved in our research interact *via* weak nonspecific interactions, which are largely determined by molecular shape, size and charge density. Surfactant self-assembly into aggregates of different shapes and sizes, forming isotropic solutions and a large variety of liquid crystalline phases, is in its main features understood in terms of surfactant molecular shape [7], in particular the ratio between head-group area and hydrocarbon chain volume, and charge. One important feature of surfactant self-assembly, not the least in connection with attempts to use it for formulation, is the compactness of the aggregates. Thus, in surfactant self-assembly in water, the contact between the lipophilic (hydrophobic) parts and the solvent is minimized and there is essentially no penetration of water into micelles and other aggregates. Because of this compactness of the aggregates, there are in general only weak intermicellar interactions at low and moderate concentrations, leading to little long-range structuring and only small effects on rheology. The situation is different for high concentrations, where some phases of interesting rheological properties form, and for systems with very long rod micelles and for some disperse systems. A very important property of amphiphilic systems, like surfactant-water and lipid-water systems is the very good solubilizing properties for essentially all types of substances, of particular significance here being lipophilic and amphiphilic substances and a broad range of macromolecules, including proteins, even of high molecular weight.

Polymer solutions are in important aspects quite different. Thus, a polymer molecule is expanded and occupies a large volume (which depends on the solvent "quality"), which leads to polymer chain contact at low concentrations (c^* denoting the concentration of onset of chain overlap). In turn, this leads to influences on rheology at a quite low concentration, and formation of entanglement networks and the possible occurrence of phase separation phenomena. The rheology can be very strongly modified as a result of even quite weak interchain attractions, which

can be of electrostatic or hydrophobic origin, as exemplified by the noncovalent (or physical gels) formed by several polysaccharides. Polymer gels and other viscous polymer systems are interesting for drug formulation and have found significant applications. However, because of the low solubility in these gels of most lipophilic and weakly amphiphilic substances they have considerable limitations. We note, however, that block copolymers with hydrophobic and hydrophilic segments may give local association structures providing solubilisation sites for water-insoluble compounds.

In this discussion we should note the generality of the association phenomena described implying that the same phenomena are displayed by biologically occurring lipids and macromolecules and for the synthetic surfactants and polymers, a point which may be significant with respect to the toxicity for certain applications.

For many semisolid drug formulations, one is requiring both good solubilisation properties of the active compound *and* structuring of the vehicles leading to suitable rheological properties. We can see that surfactants and polymers are largely complementary in that surfactants offer a very broad concept of solubilisation, while polymers can be used to obtain the desired rheological properties. It is quite clear that having the complementary solubility and structure-forming properties in a formulation is of interest and is in fact an important incentive for our fundamental studies of polymer-surfactant interactions. Furthermore, the possibility of devising novel structures is another significant motivation behind this interest. In particular, the possibility of modifying the structure-forming, and thus rheological, properties of polymer systems by surfactants appears attractive and, notably, the possibility of physically cross-linking polymer chains by surfactant micelles could offer a novel principle of rheological control.

Polymers and surfactants can be used in many different ways in drug formulation and there are many principles realised in products or in the state of development. For polymers, we may note in particular the use of polymer solutions, gels, solid polymer matrices and coating by polymer films. As regards amphiphilic systems, the most significant are vesicles or liposomes, micellar solutions, microemulsions and liquid crystalline phases; of the latter, the interesting rheological and solubilization properties of cubic phases have recently attracted considerable interest [8]. In addition, both polymers and surfactants are widely used to stabilize disperse systems, like emulsions and suspensions, as well as the newly developed cubosomes [8].

Polymer-surfactant interactions. Some basic aspects

As regards the general aspects of polymer-surfactant interactions [1-3], a good understanding has developed during the last decade as regards the interactions in dilute systems, while much work remains to clarify the interactions in concentrated systems. There are many elucidating investigations of the binding of a surfactant to a polymer, which demonstrate that association is cooperative and starts at a *critical aggregation concentration*, *cac*. In this and in other important ways, the concentration dependences of physico-chemical properties resemble the surfactant self-assembly to micelles; for example, the *cac* varies in qualitatively the same way as the *cmc* with the surfactant alkyl chain length. This suggests that as an alternative to consider the association in terms of surfactant "binding" to the polymer, we may consider the effect of the polymer on surfactant micellisation. A nonionic polymer would then, as for low molecular weight molecules, decrease the *critical micelle concentration* (*cmc*) as a result of the presence of amphiphilic and lipophilic segments, while for a polyelectrolyte simple electrostatic effects would account for the interaction.

Irrespective of the way of considering the interaction, the picture of the systems emerging from the thermodynamic studies of dilute systems is one of micelle-like clusters of surfactant molecules along the polymer chain. The closeness of the polymer-micelle contact will vary largely between different systems from a rather tight one for polymers containing hydrophobic segments to a quite loose one for certain polyelectrolyte-ionic surfactant systems. The general picture of a "pearl-necklace" type structure [3] is strongly supported by neutron scattering, nuclear magnetic resonance and fluorescence quenching studies.

If we consider the structure-forming and rheological properties, it seems natural to discuss in terms of surfactant binding to the polymer and the effect of this on intra- and interchain interactions, which for the ionic surfactants considered here will be mainly of an electrostatic nature. The effect will obviously depend strongly on the relation between the actual polymer concentration and c^* , the concentration where *chain overlap* starts. An ionic surfactant, which binds to a polymer, is expected

to cause expansion for a nonionic polymer and contraction for an oppositely charged polyelectrolyte, with an increase and a decrease in the viscosity, respectively, for dilute solutions. For semi-dilute or concentrated solutions, the effect will be more complex, one factor being that surfactant binding increases or

decreases c^* . A mechanism that has attracted our interest, is the possibility, for concentrations above c^* , of a micelle interacting with more than one polymer chain. Such a novel type of cross-linking could presumably have very important effects on the rheological properties.

Polyelectrolyte-ionic surfactant systems

The cac value is low for the interaction of an ionic surfactant with an oppositely charged polyelectrolyte and it decreases rapidly with the length of the surfactant alkyl chain as well as with the linear charge density of the polymer [1, 2]. A quite general feature of these systems is a phase separation at addition of a certain amount of surfactant, which depends on the surfactant and the polymer as well as the polymer concentration. This *precipitation* can be referred to the reduced charge of the polymer as a result of surfactant binding. Another significant and frequent observation is that at sufficiently high surfactant concentrations a homogeneous single-phase system again results; such a *redissolution* is facilitated by the presence of added electrolyte and can be brought about also by electrolyte addition alone.

In order to more systematically describe these phase separation phenomena, we have started determinations of *phase diagrams* [9-12]. Since systems of a solvent, an ionic surfactant and an oppositely charged polyelectrolyte are 4-component systems, a full description requires a rather extensive experimental study as well as (for constant temperature) a three-dimensional representation; for convenience a *pseudo three-component representation* in a triangular phase diagram is often made. This is illustrated in Fig. 1 for a system of an anionic polysaccharide, hyaluronan or sodium hyaluronate, and a cationic surfactant, tetradecyltrimethylammonium bromide [9]. The most important feature is that of a separation into one phase which is dilute in the two solutes, and one which is concentrated in both polymer and surfactant. The two phases are both isotropic and belong in fact to the same one-phase region, which completely encircles the two-phase region.

The same type of phase diagram has been obtained for some other polymer-surfactant systems and, although the information

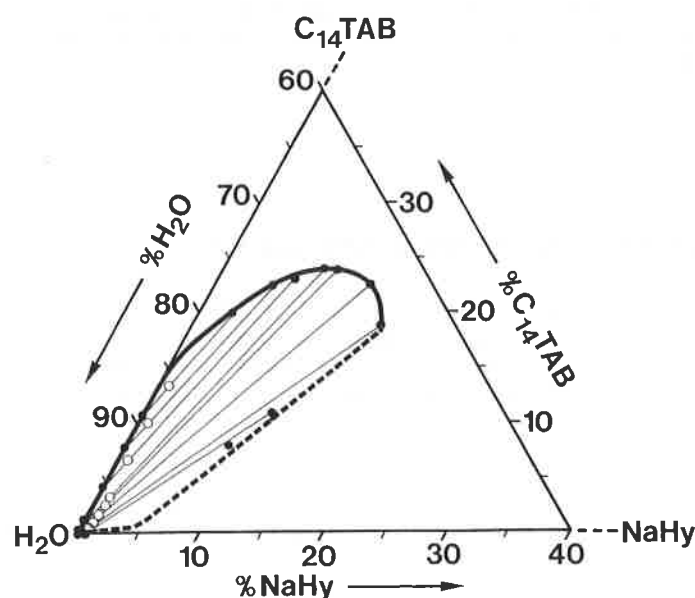


FIGURE 1. - Pseudo three-component phase diagram for the system sodium hyaluronate (NaHy) - $C_{14}TAB$ - H_2O . Open circles refer to initial sample compositions and filled circles connected by tie lines to the two phases in equilibrium. The dashed part of the phase boundary indicates larger uncertainty.

is yet far from complete, it appears that the extension of the two-phase region increases with the alkyl chain length of the surfactant [10] and with the charge density of the polymer [12]. Furthermore, it is larger for a polycation than for a polyanion and decreases on addition of electrolyte [12]. The electrolyte effect is illustrated in Fig. 2 and as can be seen there is in an intermediate range of salt concentrations no phase separation at any conditions. A most conspicuous feature is the reappearance of a two-phase region at sufficiently high salt additions [11]. However, this separation is, as can be inferred from the new direction of the tie-lines, of a completely different nature and results in a separation into one polymer-rich and one surfactant-rich phase.

In Figure 3, the phase separation is illustrated in three-dimensional pyramid-shaped phase diagrams [11]. The two-phase region in the absence of added salt is shaped like a sail, which hangs from the water apex of the pyramid (Fig. 3a). For each electrolyte concentration one sail is obtained (Fig. 3b), but the sail shrinks with increasing electrolyte content to completely vanish at a certain point. The two-phase region thus forms a closed three-dimensional body in the phase diagram. At much higher salt contents, there is then another body depicting the novel type of phase separation (Fig. 3b).

The phase behaviour of polyelectrolyte-ionic surfactant systems immediately suggests a number of applications. One, which since decades has found extensive use in the isolation and purification

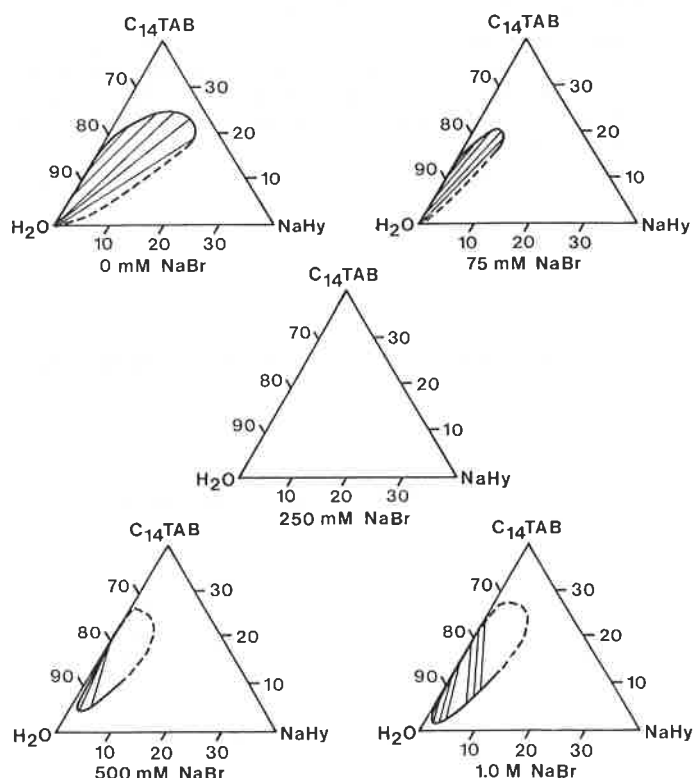


FIGURE 2. - Pseudo three-component phase diagram for the system NaHy - $C_{14}TAB$ - H_2O at different concentrations of added salt.

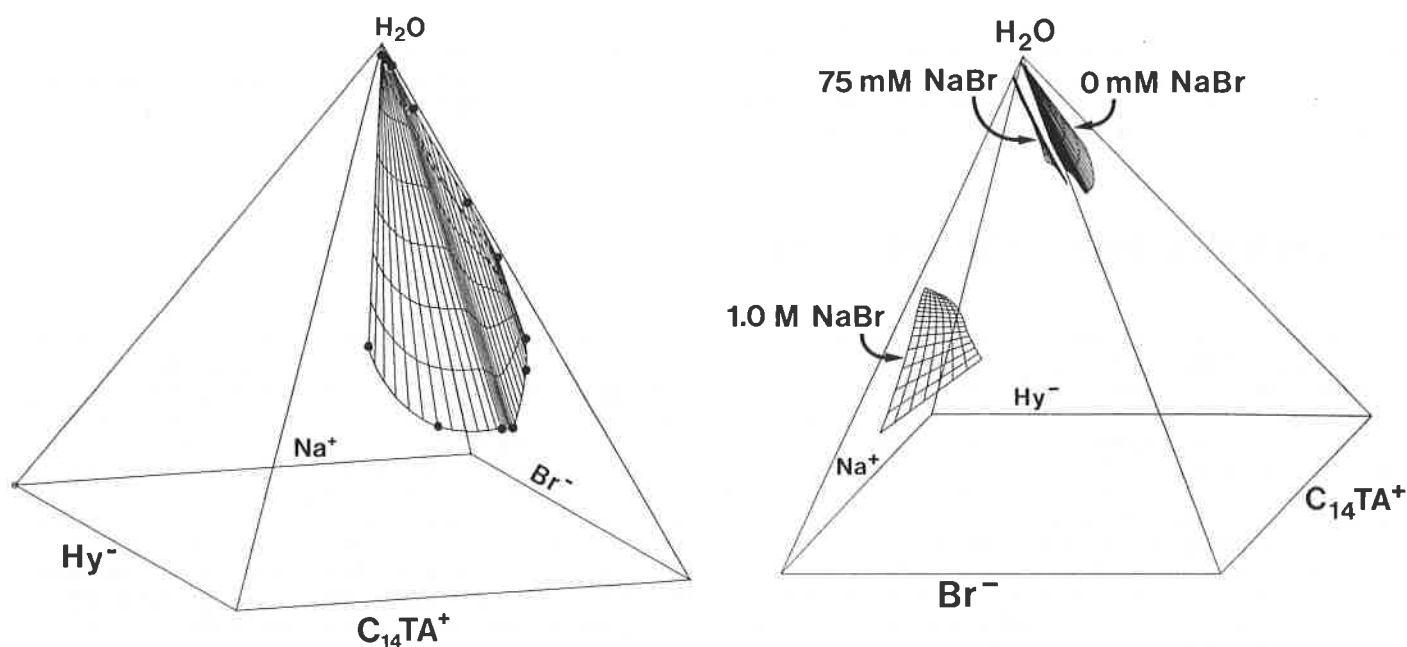


FIGURE 3. - Pyramid representation for the system of Na^+ , Hy^- , C_{14}TA^+ , Br^- and H_2O , with phase separation surfaces in the absence of added electrolyte (3a) and at 0,75 mM and 1.0 M of added NaBr (3b, from upper right to lower left). The indicated base corresponds to a total ionic concentration of 1.0 M in (a) and 2.5 M in (b).

of biological macromolecules, is the precipitation by surfactant to concentrate a polymer [13]. By addition of salt, redissolution can be achieved. Both the precipitation and the redissolution will be selective with respect to polymer charge density and, less pronouncedly, to molecular weight. To separate the surfactant from the biological macromolecule, it is common practise to make use of temperature changes, having a surfactant which is sparingly soluble at some lower temperature. The phase diagram work suggests an alternative, and more general, procedure in which polyelectrolyte and surfactant are separated in the novel two-phase region occurring at high salt contents.

The formation of the *concentrated phase* can be referred to the strong attractive interaction between polyelectrolyte and surfactant; this is weakened by addition of electrolyte. Interestingly, for quite a number of common systems we have investigated, the concentrated phase is an isotropic phase of very high viscosity [14]. This *stiff gel-like phase* has several interesting properties

in connection with drug delivery :

- The stiff consistency is suitable for a number of ways of administration and can, furthermore, be modulated at will by varying the surfactant and by addition of electrolyte.
- The gel is thermodynamically stable, forming spontaneously and being infinitely stable.
- The gel coexists with a very dilute solution and is, therefore, stable in the presence of even very large amounts of water.
- The gel contains both hydrophobic and hydrophilic domains and can dissolve both hydrophilic, lipophilic and amphiphilic active substances, low molecular weight compounds or macromolecules.
- The release of active substances can be made very slow and the release rate can be controlled by changing the composition of the gel.

Gel formation in a system of a nonionic polymer and an ionic surfactant

Many practically used nonionic polymers, like cellulose ethers and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, show a phase separation at elevated temperature in aqueous solution [15]. This manifests itself in a strong turbidity of a solution in a certain temperature interval and the phenomenon is usually referred to as *clouding*, and the temperature at which clouding occurs is called the cloud point. This clouding is very significant in connection with products based on these classes of compounds, the occurrence of clouding often being a serious problem. The clouding is influenced more or less strongly by different cosolutes. Particularly strong effects result from the addition of ionic surfactants, which cause a dramatic increase of the cloud point even for low concentrations. These nonionic polymers are extensively used in different formulations, such as paints, cosmetics and pharmaceuticals, and often they occur together with ionic surfactants. The resulting inhibition of clouding due to the ionic surfactants can be very significant for many applications, because it allows the use of more hydrophobic and more surface-

active polymers without phase separation. However, the approach requires very careful attention since it was discovered that even very small amounts of electrolyte (by themselves having no influence on the clouding), in the presence of ionic surfactant, causes a dramatic lowering of the cloud point [15].

Nonionic polymers are known to interact very generally with ionic surfactants. The systems of nonionic polymer and ionic surfactant were considered to be particularly relevant for the attempt to produce *novel structures and formulations with novel rheological properties* since (physical) cross-linking effects can be modulated both by an ionic surfactant and by temperature. Thus, as these polymers become less polar at a higher temperature, they will offer better nuclei for surfactant self-assembly at a higher temperature. In the semi-dilute regime there should be a possibility for the surfactant micelles of cross-linking polymer chains [16].

Our studies have concentrated on a *nonionic cellulose ether*,

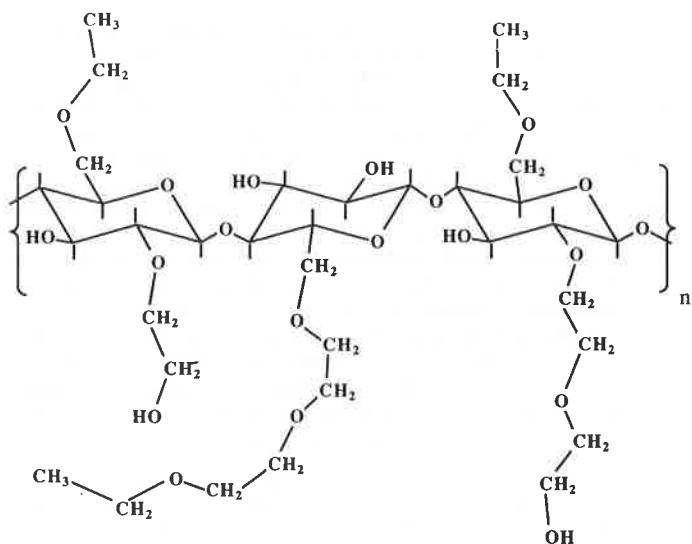


FIGURE 4. - Structure segment in ethylhydroxyethyl cellulose (EHEC).

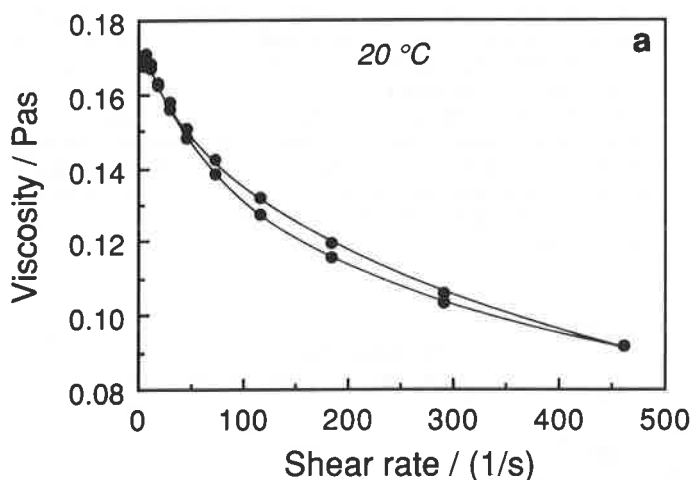


FIGURE 5. - Typical results from rheological experiments on EHEC-ionic surfactant formulations, here represented by a system consisting of 1.0 wt % EHEC and 3 mmolal SDS in water. At room temperature the system is characterized as a normal polymer solution which flows easily and with a pronounced pseudo-plasticity (a). However, a raise in temperature from 20 to 37 °C leads to gel formation and to a remarkable increase in the steady-flow viscosity (b) - it is not unusual that a 500-fold increase is observed (shear rate 0.2316 s^{-1}). Measured on a Bohlin VOR rheometer (system C14, torque element 4.27 g cm).

ethylhydroxyethyl cellulose (EHEC), manufactured by Berol Nobel AB, Stenungsund, Sweden. The degree of substitution of ethyl and hydroxyethyl groups can be varied over wide ranges, which provides a means to obtain a polymer with a desired cloud point; the formula in Fig. 4 represents a typical substitution with a cloud point of ca. 70 °C. An aqueous solution of ca. 1 % EHEC shows a moderate increase in viscosity compared to neat water; this decreases on increasing the temperature. In the presence of a small amount of surfactant (0.1-0.5 %), the viscosity is relatively low and the solutions are easily flowing at low temperature. However, on increasing the temperature a dramatic increase in viscosity is observed [16], as illustrated in Fig. 5. At low temperature, the solutions are low viscous and the rheologi-

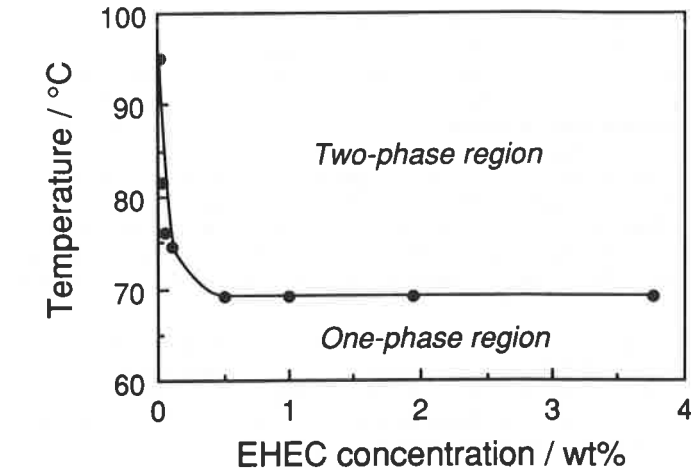


FIGURE 6. - Part of the phase diagram of an EHEC-water system. The curve dividing the one- and two-phase regions corresponds to the cloud point (CP) curve.

cal properties are dominated by viscous effects. At higher temperatures, the viscosity increases dramatically and the elastic effects become totally dominating [16]. The system can be characterized as changing with temperature from a viscous solution to a gel, via an entanglement network at intermediate temperature; the process is reversible and the gel melts on cooling. The molecular mechanism is apparently a cross-linking combined with surfactant self-assembly, this being facilitated at a higher temperature, where the polymer is more hydrophobic. The temperature for this gel formation is related to the cloud point of the polymer-water system (Fig. 6) and can be varied at will by changing the substitution.

The use of a novel, temperature-induced gel formation for drug delivery

As pharmacologically active, water-soluble substances can be rather generally dissolved in these polymer-surfactant systems, it

appeared that these systems, which are low-viscous at room temperature but spontaneously form a stiff gel at body temperature,

can offer improvements in drug administration and drug delivery. The gelling of the nonionic polymer-ionic surfactant system described above is largely independent of the presence of other species in the medium and requires very low concentrations of polymer and surfactant (98-99 % water). Furthermore, the system is compatible with different ways of administration and has a long-term stability. Other aqueous polymer systems known to gel *in situ* require either high salt concentrations (e.g. low-acetyl gellan gum [17]), low pH (e.g. poly(acrylic acid) [18]) or a high polymer content (poloxamers [19]). Such requirements may not always be possible to fulfil when using the system for delivery of drugs, for example to the eye.

The special EHEC quality showing the gel forming ability has a cloud point (CP) in the range of 30-35 °C and is referred to as EHEC of medical grade by the manufacturer. The gel forming ability *in vitro* has been demonstrated in a number of aqueous solutions (saline, diluted HCl (aq.), simulated gastric and intestinal juices, etc.), provided the temperature is sufficiently high. In Table I the behaviour of a number of polymer-surfactant systems in simulated gastric juice is described ; systems A and B are thermally gelling formulations while C-E have either no surfactant or a too high CP.

Systems A-C are based on a relatively hydrophobic EHEC sample with a CP of 34 °C, also referred to as EHEC of medical grade. This polymer is able to form a gel in gastric juice upon a temperature rise provided an ionic surfactant is present in appropriate concentrations, which in the case of SDS means 0.05-0.15 wt %. The more hydrophilic polymers in Systems D and E interact less strongly with the surfactant and no gel formation is observed. Solutions of polymer alone do not exhibit any gelling upon mixing with the warm gastric juice (cf. System C).

TABLE I. - Gel forming ability *in vitro* of polymer-surfactant systems in simulated gastric juice.

System A

1.0 wt % EHEC (CP = 34 °C ; η = 89 mPas) + 2.6 wt % glycerol + 0.12 wt % sodium dodecyl sulfate (SDS) in water : Gel formation with no appreciable change in size after 1 h. The gel has a somewhat milky appearance due to the high ionic strength of the gastric juice which leads to partial phase separation. Cooling to room temperature leads to a complete mixing and disappearance of the gel.

System B

1.0 wt % EHEC (CP = 34 °C ; η = 89 mPas) + 0.12 wt % SDS in water : Gel formation (white) ; the gel undergoes shrinking due to an unfavourable osmotic balance - after 1 h the size is reduced by ca. 50 %. At any instant, cooling to room temperature leads to a complete mixing and disappearance of the gel.

System C

1.0 wt % EHEC (CP = 34 °C ; η = 89 mPas) : Immediate dilution leading to complete mixing.

System D

1.0 wt % EHEC (CP = 63 °C ; η = 40 mPas) + 0.12 wt % SDS in water : No gel formation - instead the formulation is completely diluted.

System E

1.0 wt % methylcellulose (CP = 37 °C ; η = 40 mPas) + 0.12 wt % SDS in water : No gel formation - instead the formulation is completely diluted.

Data within brackets correspond to 1.0 wt % aqueous solutions. Procedure : 25 mL of the simulated gastric juice (prepared according to USP XXII) was transferred to a container immersed in a thermostat bath (37 °C). 5 mL of the cellulose ether solution to be examined was then gently added to the gastric juice (no stirring) and the fate of resulting system was visually followed over a certain period of time.

The EHEC-ionic surfactant combination, forming a gel in simulated gastric juice, is a drinkable liquid at room temperature. At present the concept of the EHEC-ionic surfactant mixture as a "liquid fibre" is evaluated together with N.W. Read, J. Tomlin, and N.J. Brown at the Centre for Human Nutrition, University of Sheffield. Studies in rats carried out in Sheffield have shown that EHEC-SDS dramatically retards gastric emptying and so may be expected to alter eating patterns in man and to modify the absorption characteristics of other foods. As EHEC is a polysaccharide with a cellulose backbone it will not be broken down by human digestive enzymes and therefore should act on the colon in a similar manner to "dietary fibre" [20]. *In vitro* incubations in Sheffield have confirmed that it would be expected to be an efficient laxative and may even reduce flatulence. Investigations of the effect of EHEC-SDS in normal volunteers (gastric emptying, food intake, small bowel transit, blood glucose absorption and colonic function) are in progress.

The thermoreversible gel based on EHEC and ionic surfactant may have a broad applicability as a "liquid carrier" for delivery of water-soluble drugs. The system has a viscosity that allows spraying, instilling, pouring, drinking, or spreading the dosage form into the intended biological cavity or part of the body. Upon administration the "liquid carrier" will adhere to the mucus or the biological membrane and form a high viscosity or gel layer. It has been shown that it gels in gastric juice (cf. above) and that this gel is also retained in intestinal juice. This implies that on oral administration of a drug in the carrier a gel will form in the gastrointestinal tract giving a slow release of the active substance (and the surfactant), see Fig. 7, as well as an improved bioavailability. Once the gel is formed it is very resistant to salt and mechanical rupture. The diffusion of the incorporated drug within the gel lump is not restricted (except for drugs having a charge opposite to the surfactant) - instead the border between low salt (gel) and high salt (physiological medium) serves as a diffusion barrier.

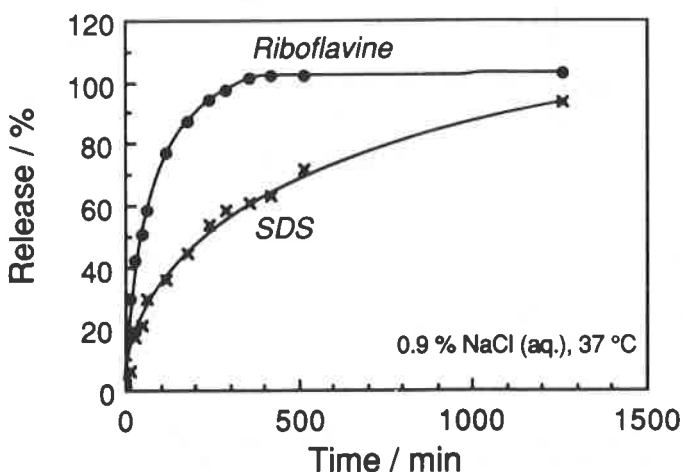


FIGURE 7. - *In vitro* diffusion test of riboflavin and SDS from a gel initially containing 1.0 wt % EHEC, 3.0 mmolal SDS and 0.004 wt % riboflavin. The test medium was 0.9 wt % NaCl in water equilibrated at 37 °C. The diffusion cell (a simple steel net basket) containing ca. 8 g gel (preheated to 37 °C) was immersed into a flask of a USP rotating paddle apparatus (Prolabo Dissolustest) with a paddle rotating speed of 100 rpm. Aliquots of medium were withdrawn at selected times and analysed with HPLC by post-column ion-pair extraction with UV detection (SDS) and fluorimetric detection (riboflavin).

In principle any water-soluble substance can be incorporated in the "liquid carrier" regardless whether it is charged or not. Macromolecules could also be administered by means of the EHEC-SDS vehicle. Here nasal delivery of insulin may serve as

an example which is presently evaluated in a joint project together with L. Rydén and P. Edman at Uppsala University. EHEC-surfactant formulations, containing therapeutic relevant concentrations of insulin, improve the absorption of insulin due to the increased contact time between mucus and the drug. This has been established by measurements of the blood glucose level in rats. Furthermore, release profiles *in vitro* confirm that insulin is efficiently sustained. The role of the surfactant is, besides taking part in the gel structure, to enhance the penetration of the drug through the mucous membrane. The main reason, however, for this system being of interest is the fact that the gel does not undergo phase separation as other thermoreversible polymer systems do. The ability of the EHEC-surfactant gel to maintain its water content after being applied may also facilitate the penetration.

References

- [1] Goddard E.D., *Colloids Surf.*, **1986**, *19*, 255 and 301.
 [2] Hayakawa K., Kwak J., In "Cationic Surfactants : Physical Chemistry", Surf. Sci. Ser., vol. 37 (Ed. : Rubingh D. and Holland P.M.), Marcel Dekker, New York, **1990**.
 [3] Cabane B., *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 1639 ; Cabane B., Duplessix R., *J. Physique*, **1982**, *43*, 1529.
 [4] Tanford C., "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons, New York, **1961** ; de Gennes P.-G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, NY, **1979**.
 [5] Lindman B., Wennerström H., *Top. Curr. Chem.*, **1980**, *87*, 1.
 [6] Jönsson B., Wennerström H., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 338.
 Tiddy G.J., T. *Physics Reports*, **1980**, *57*, 1.
 [7] Israelachvili J., "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, London, **1985**.
 [8] Engström S., *Lipid Technol.*, **1990**, *2*, 42.
 [9] Thalberg K., Lindman B., Karlström G., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 4289.
 [10] Thalberg K., Lindman B., Karlström G., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3370.
 [11] Thalberg K., Lindman B., Karlström G., *J. Phys. Chem.*, in press.
 [12] Thalberg K., Lindman B., *Langmuir*, in press.
 [13] Scott J.E., In "Methods of Biochemical Analysis", vol. 8 (Ed. : Glick D., Interscience Publishers), New York, **1960**, p. 145.
 [14] Thalberg K., Lindman B., *Langmuir*, **1991**, *7*, 277.
 [15] Karlström G., Carlsson A., Lindman B., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5005.
 [16] Carlsson A., Karlström G., Lindman B., *Colloids Surf.*, **1990**, *47*, 147.
 [17] Rozier A., Mazuel C., Grove J., Plazonnet B., *Int. J. Pharm.*, **1989**, *57*, 163.
 [18] Park H., Robinson J.R., *Pharm. Res.*, **1987**, *4*, 457.
 [19] Lenaerts V., Triqueneaux C., Quarton M., Rieg-Falson F., Couvreur P., *Int. J. Pharm.*, **1987**, *39*, 121.
 [20] Tomlin J. Scand., *J. Gastroenterol.*, **1987**, *22*, 100.

Formulation et enseignement *

Ce thème a regroupé une conférence principale, une table ronde au cours de laquelle neuf communications ont été exposées et huit communications par affiches.

Les points forts ont montré la nécessité de donner une formation de base à tous les niveaux d'enseignement supérieur. La spécialisation en formulation nécessite en effet une base solide pluridisciplinaire (description des ingrédients, physico-chimie, notamment des systèmes dispersés, réactivité chimique des composants, physique dans le génie des procédés (D. Reymond, P. Meallier). Une enquête a été conduite auprès d'une trentaine d'établissements supérieurs ; elle démontre que l'enseignement de la formulation relève plutôt des troisièmes cycles des universités (E. Nakache, G. Tersac, J.-P. Gallet).

Au niveau des instituts universitaires de technologie, l'enseignement donne une introduction à la technologie de formulation (P. Meallier et J. Thourey ; J. Fournier).

Un recueil de travaux pratiques regroupe 8 manipulations dans des domaines divers (peinture, adhésifs, pharmacie, phytosanitaire) qui ont été suggérées par différents auteurs (G. Tersac).

Le médicament est un terrain privilégié de la formulation ; la pharmacie galénique constitue un ensemble très élaboré de connaissances et d'enseignement pratique qui conduit en particulier à un DEA de génie pharmaceutique (Y. Pourcelot-Roubeau, C. Jeannin).

Des considérations analogues débouchent dans d'autres domaines sur trois DESS en formulation aux universités de Lille, Besançon et Marseille (Gallet ; Foissy).

La science de la formulation est enseignée en 3^e année d'école d'ingénieurs à l'ENSC de Lille (J.M. Aubry), à l'ESCOM (F. Brochard), ainsi qu'à l'ITECH Lyon (J.P. Gallet).

La formation permanente exige, elle aussi, le rappel de connaissances physico-chimiques de base en ouvrant le dialogue avec des praticiens industriels qui apportent leur compréhension des phénomènes liés à des systèmes complexes (F. Brochard).

La rhéologie constitue, par exemple, un outil précieux pour mettre au point les formulations dans la technologie industrielle (P. Fabre).

* *Compte rendu du thème 5 : Formulation et enseignement de Formula II, le 2^e Forum international physico-chimie de la formulation et applications qui s'est tenu à Toulouse, les 17-19 octobre 1990.*

Une concertation doit donc s'exercer entre enseignants et industriels pour définir les domaines scientifiques et technologiques nécessaires à la maîtrise de la formulation industrielle (G. Schorsch).

Ces domaines ont été décrits ; ils montrent la complexité des interactions de la formulation avec les propriétés recherchées dans les produits industriels, ce qui représente un effort considérable de réflexion et de coordination pour mettre sur pied un enseignement cohérent (J.M. Aubry) et assurer une créativité indispensable pour l'innovation technologique.

Dans les communications par affiches, on retrouve les domaines décrits dans la table ronde : enseignement de la formulation au niveau DEUG (J.P. Forestier), au niveau IUT (A. Scheider, J. Fournier), au niveau universitaire (B. Chaillot, A. Zou, Y. Pourcelot), à divers niveaux (J. Passet, M.M. Delonca, J.-P. Laget, F. Nielloud, A. Auberlet, J. Tomier, J.-Fournier).

L'interface chimie-génie chimique permet de relier des considérations socio-économiques dans la production de biens adaptés aux besoins des clients (C. Mans).

La discussion de la table ronde a fait ressortir des points importants qui concernent les possibilités de carrière pour des diplômés spécialisés :

- facilité d'adaptation des ingénieurs à un poste de responsabilité industrielle,

- nécessité de bien définir le niveau des diplômes universitaires afin d'assurer leur reconnaissance par des industriels,

- définition des domaines de formulation en fonction des besoins de l'industrie (par exemple : additifs, adjuvants, polymères solides, agro-alimentaire).

Les actions définies lors du Congrès Formula I en 1987 ont été engagées sous l'impulsion de J.P. Gallet. Les résultats acquis en 1990 sont :

- 3 enseignements spécialisés (en France) DESS,

- 3 options "Formulation" en 3^e année d'école d'ingénieurs,

- réunions régulières d'un groupe de travail dans le cadre de la SFC,

- enquête et diffusion de documents didactiques (SFC et SESDIC),

- inventaire des formations aux niveaux IUT, universitaires et écoles d'ingénieurs,

- sensibilisation du monde universitaire à la complexité scientifique et technologique de la formulation.

J.-P. Gallet, D. Reymond, G. Terzac

Notre avenir nous regarde



*La chimie fait évoluer
la condition des hommes.
Partout. Dans tout.
Tirant ses ressources de
l'air, de l'eau et de la
terre, elle doit utiliser
ces éléments sans en
perturber l'équilibre.*

*Pour une chimie
constamment novatrice,
c'est un défi permanent.
Et l'un des grands défis
du monde. Pour Atochem
c'est un engagement.*

ATO
ATOCHEM
elf aquitaine

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS



SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach, CH-4002 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 74, 1991

sFr. 515.- + postage

32.- Europe

sFr. 515.- + postage

50.- Oversea

Still available

Reprinted editions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 Out of print

Original editions

Vols 29-73 (1946-1990)

Please request our
price list

La place des méthodes chimimétriques en chimie analytique *

Max Feinberg

Les relations entre chimie analytique et chimimétrie

Chimie et chimie analytique

La chimie analytique, en tant que mode d'investigation d'une science expérimentale qui cherchait à expliquer et à maîtriser le comportement de la matière, a donné naissance à la chimie que nous connaissons aujourd'hui. C'est elle qui a permis à A.L. Lavoisier d'élaborer une nouvelle représentation de la matière en s'appuyant systématiquement sur une première méthode d'analyse qui paraît aujourd'hui désuète : la pesée. Il confirma le phénomène toujours constaté de l'augmentation du poids des métaux par calcination ; une démarche analytique le conduisit à proposer une explication du phénomène de combustion qu'il tenait pour résultant d'une combinaison avec un élément de l'air [1]. De la comparaison analytique de l'état initial et de l'état final était issue une conception économique des transits de matière qu'il résume dans la phrase suivante : "... dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération...". La chimie moderne était née et la découverte des réactions nucléaires ne changera pas grand chose puisqu'il suffira de remplacer le concept de matière par celui d'énergie.

Ainsi, la chimie analytique ne considère pas la description du phénomène comme une fin en soi ; elle en recherche l'explication. Sa méthode est hypothético-déductive, comme celle de toute science expérimentale, l'explication pouvant déboucher à son tour sur un raisonnement inductif, sur une loi. Mais dès Lavoisier, la chimie analytique a d'autres champs d'intérêt que la chimie elle-même. Aussi n'hésite-t-il pas à utiliser la même méthode de pesée pour faire le bilan de l'exploitation de ses propriétés agricoles !

De même, la recherche ne peut avancer qu'un pied dans la théorie et l'autre dans le concret. Si une recherche ne peut être considérée comme fondamentale tant que le chercheur n'a pas une démarche qui tend vers le plus général, vers la découverte de nouvelles lois, les exemples de A.L. Lavoisier et L. Pasteur montrent qu'une recherche, très appliquée à l'origine, n'exclut nécessairement ni le souci ni le succès d'une recherche fondamentale.

En chimie analytique, nous classerons comme appartenant à la recherche appliquée tout travail qui se borne à trouver une nouvelle méthode d'acquisition de l'information ou à l'améliorer. La

recherche de l'explication d'un phénomène, l'élaboration d'un modèle explicatif n'est pas fondamentale tant que le phénomène abordé n'est pas assez général pour qu'on puisse passer au niveau du principe, de la loi. Dans la majorité des cas, la chimie analytique ne suffira pas seule à découvrir une loi et il faudra disposer d'autres informations, physiques ou biologiques par exemple, pour y parvenir éventuellement. Mais on ne peut plus définir une science expérimentale à partir seulement de l'objet de son étude : la chimie a longtemps été définie comme science de la matière, jusqu'à ce que la physique, avec les méthodes qui lui sont propres, revendique le même objet.

La chimie analytique : une méthodologie

Si la chimie analytique perd de vue son utilité comme méthode d'investigation du monde matériel et des phénomènes naturels, si elle prétend être une fin en soi au lieu d'une méthodologie, c'est-à-dire une façon de mettre en œuvre les méthodes, elle est réduite à ne plus se préoccuper que du développement de ses propres méthodes et à errer dans un labyrinthe d'auto-satisfaction. Puisqu'elle n'est pas la seule détentrice des théories qu'elle utilise, ni la propriétaire exclusive d'une méthode, dès qu'elle est mise au point, des auteurs peuvent alors, à juste titre, se poser la question de son identité et de sa pérennité [2].

Cette recherche d'identité est le résultat d'une crise de croissance. La chimie analytique cesse de se définir par rapport à l'objet étudié et affirme ainsi son existence en tant que discipline, avec son caractère et ses fondements qui lui sont propres. L'information chimique n'a plus à être considérée comme une fin pour connaître la matière, mais comme un moyen dont il faut optimiser le rôle.

La spécificité de la chimie analytique peut se comprendre si on l'aborde comme une science expérimentale. Celle-ci s'organise autour de trois pôles schématisés sur la *figure 1* : l'objet étudié (un problème), sa représentation (un modèle) et l'information recherchée. Et ce qui fonde son originalité, c'est que l'information est de l'information chimique, c'est-à-dire une information sur la matière qui exige une connaissance des concepts de base de la chimie et qu'on obtient au moyen de méthodes de mesure chimiques, physiques et physico-chimiques, mises en œuvre lors de l'analyse chimique.

La nature même de cette information conduit la chimie analytique à élaborer une démarche qui lui est propre et qui s'appuie

* Conférence donnée, le 31 mai 1990, à l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, dans le cadre de la réunion de la division "Chimie analytique" de la Société Française de Chimie.

Directeur de recherche INRA, Laboratoire de chimie analytique, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 16, rue Claude-Bernard, 75231 Paris Cedex 05.

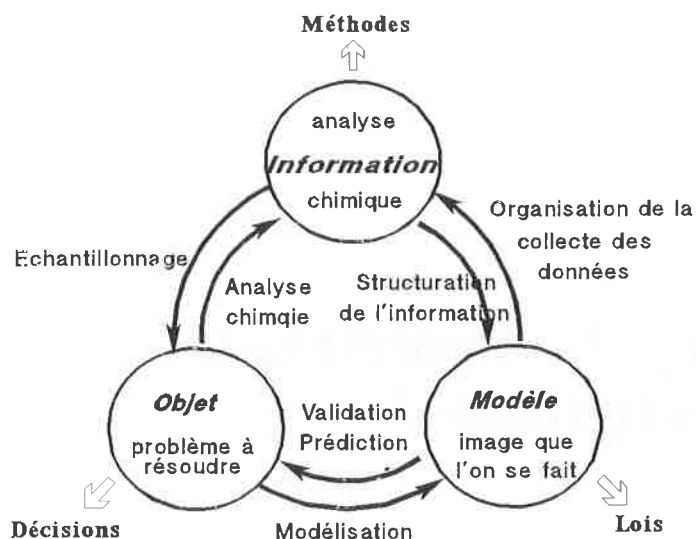


FIGURE 1. - La trinité analytique.

sur les méthodes chimiométriques : méthodes informatiques, statistiques et mathématiques adaptées aux besoins spécifiques des chimistes et dont l'emploi est largement facilité par les ordinateurs.

En un mot, la chimie analytique est donc une méthodologie qui s'appuie sur un ensemble de méthodes chimiques, physiques et physico-chimiques, dites méthodes d'analyse chimique et de méthodes informatiques, statistiques et mathématiques dites méthodes chimiométriques mais qu'on pourrait appeler par analogie mathématico-chimiques. Elle a pour objectif de résoudre des problèmes au moyen d'une information chimique. A cette fin elle doit optimiser l'organisation et améliorer les outils de collecte des données, s'interroger sur le contenu de celles-ci, sur leur validité et leur signification ; elle doit enfin maîtriser leur agencement. C'est une telle définition qui a permis de dire que, "en un sens, la chimie analytique, pour l'analyste, commence là où l'analyse chimique se termine pour le non-analyste" [3].

La figure 1 schématise le cadre de cette méthodologie. Partant d'un problème, la première étape consiste à le traduire sous la forme d'un modèle, en général mathématique. Ce modèle sert à définir la nature de l'information recherchée et organiser sa collecte sur un plan théorique. Ensuite on va concrètement appliquer ce plan de collecte à l'objet de l'étude pour y effectuer un échantillonnage qui servira à obtenir les données aux moyens d'analyses chimiques. Les résultats de ces analyses seront structurés en accord avec le modèle pré-établi afin de vérifier sa validité et ce n'est qu'à ce stade qu'une décision est possible.

En conclusion, la chimie analytique va englober l'analyse chimique et l'ensemble des méthodes d'interprétation des résultats ou de prise de décision : son but est de résoudre un problème posé. Ainsi l'évaluation ou le contrôle de la pollution d'une rivière par le plomb repose sur la mise en œuvre de la chimie analytique, par contre le dosage du plomb dans un échantillon donné relève de l'analyse chimique.

Les méthodes de la chimiométrie

Dès 1970, plusieurs équipes de recherche ont commencé à travailler au développement d'un ensemble de méthodes dont les buts, tels qu'ils apparaissent à travers la définition proposée en 1975 lors de la création de la *Chemometrics Society*, se résument ainsi :

- permettre une meilleure exploitation des données collectées par les analystes et en extraire une information la plus pertinente possible,

- augmenter la qualité des mesures chimiques en améliorant les conditions de leur collecte.

On les a appelées méthodes chimiométriques. La chimiométrie est donc une discipline encore jeune dont on peut juger de la vigueur dans la création de journaux (*Journal of Chemometrics*, *Journal of Intelligent Laboratory Systems*) ou la tenue régulière de congrès (*Chemometrics in Analytical Chemistry*). La littérature montre que les méthodes chimiométriques s'appuient sur des méthodes mathématiques, statistiques ou informatiques connues mais adaptées à la spécificité de l'information chimique [4]. En ce qui concerne les applications, on peut distinguer quatre champs d'investigation :

1. l'acquisition des signaux à la sortie des appareils de mesure, leur stockage, leur mise en forme et leur restauration,
2. la transformation de ce signal, son expression sous forme d'un résultat par étalonnage et sa validation en termes de précision,
3. l'interprétation des résultats en vue de résoudre le problème posé à l'analyste,
4. enfin, la gestion informatisée des laboratoires d'analyse.

Pour atteindre ses buts, la chimiométrie s'appuie largement sur l'outil informatique. Cependant, ce serait une erreur de penser que ses progrès ne sont liés qu'à ceux de l'informatique ou alors il faudrait aussi dire que ceux de la chromatographie liquide haute performance ne sont liés qu'à l'amélioration des joints d'étanchéité des colonnes. Historiquement, son apparition et son développement font partie intégrante de l'évolution de la chimie. Au moment opportun, la chimiométrie a su proposer des solutions nouvelles, basées sur une réflexion approfondie et une approche mathématique des problèmes qui se posaient aux chimistes et principalement aux analystes.

En fait, les développements de la chimiométrie, dans la mesure où ils affectent la conception même des instruments de mesure, prouvent que c'est une tentative pour définir la spécificité de la chimie analytique qui aura pour conséquence d'influencer l'emploi des appareils, la nature des tâches qui leur seront assignées et le mode de fonctionnement profond des laboratoires. En effet, si l'ordinateur reste un outil de recherche et de développement, un objectif permanent est d'intégrer aux appareils les nouvelles techniques chimiométriques afin de les rendre totalement *transparentes* à l'utilisateur. Par exemple, si aujourd'hui tous les instruments de laboratoire délivrent un signal bien propre, correctement lissé et filtré, c'est qu'avant d'en arriver là tous les travaux théoriques avaient été conduits sur ordinateur.

La technologie informatique a commencé à s'implanter en chimie analytique dès les années 1960, en particulier, en ce qui touche à la conception des instruments de laboratoire. Finalement tous les appareils de mesure disponibles aujourd'hui contiennent des microprocesseurs. Ils viennent essentiellement remplacer les composants électroniques câblés des appareils d'autrefois. Ils augmentent la fiabilité des instruments et y ajoutent des fonctions de filtrage du signal, de calcul statistique ou de représentation graphique. Mais si on parle aujourd'hui d'une instrumentation *intelligente*, cette intelligence proviendra des méthodes informatisées installées dans les appareils et non pas des microprocesseurs eux-mêmes.

La chimiométrie et l'analyse chimique

L'analyse chimique part d'un échantillon : elle a pour but immédiat de donner un résultat, qu'il soit quantitatif comme la concentration d'un constituant, ou qu'il soit qualitatif comme la présence ou l'absence d'un radical sur une molécule.

De nombreux ouvrages décrivent les étapes de l'analyse chimique.

Il est évident que ces méthodes viennent en appui de la démarche décrite avant.

La démarche que nous suggérons peut apparaître, selon le problème posé, comme un investissement important pour un labora-

toire. Cette composante économique conditionne aussi le choix des méthodes. En contrepartie, il faut garder présent à l'esprit qu'une récolte optimisée de l'information n'implique pas toujours le choix de la technique de dosage la plus sophistiquée, et donc la plus onéreuse. Grâce aux méthodes chimiométriques, on montre que la mise en œuvre d'un ensemble de techniques simples permet d'apporter une réponse correcte en exploitant les résultats par des méthodes statistiques. En faisant ça, on intègre à la méthode de dosage une certaine forme d'intelligence dont le coût est comparativement très faible (fig. 2).

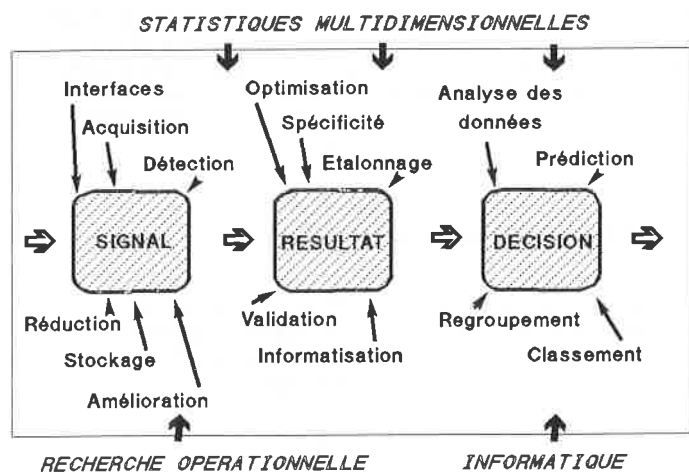


FIGURE 2. - La chimiométrie en chimie analytique.

L'optimisation des méthodes

Les écueils de la méthode "un facteur à la fois"

Une préoccupation fréquente des analystes est d'adapter une méthode existante à un laboratoire ou à un type d'échantillon. Par exemple, il faut ajuster des volumes de réactifs, un temps de réaction ou une température en vue d'atteindre des performances satisfaisantes pour le problème à traiter : il faut optimiser la méthode. En effet, il n'est malheureusement pas de rigueur que les publications fournissent des indications sur l'influence de modifications du protocole opératoire. Même les méthodes normalisées ne sont pas explicites sur ce point. Ainsi, les analystes passent-ils un temps considérable à effectuer des mises au point de méthodes.

Très tôt la chimiométrie s'est posée la question de savoir s'il n'était pas possible, en choisissant une méthodologie appropriée, d'écourter cette étape laborieuse et onéreuse, tout en obtenant des résultats satisfaisants ?

Selon une opinion répandue, la mise au point d'une méthode s'effectue en faisant varier un seul facteur à la fois et en maintenant tous les autres constants. La figure 3 présente une illustration graphique de cette stratégie appliquée à la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme en tube graphite (SAAsF). L'objectif poursuivi est de trouver les températures de décomposition et d'atomisation qui donnent une absorbance maximum.

Si on ne retient que deux facteurs : (1) la température de décomposition (TD) et (2) la température d'atomisation (TA), la méthode classiquement préconisée consiste, par exemple, à fixer TA à une valeur raisonnable, puis à faire varier régulièrement TD : on étudie un seul facteur à la fois en maintenant l'autre constant. Une première série de points permet de localiser la TD optimale comme l'indique la figure 3. Ensuite, on réalise une deuxième série d'expériences pour lesquelles TD est fixée à son

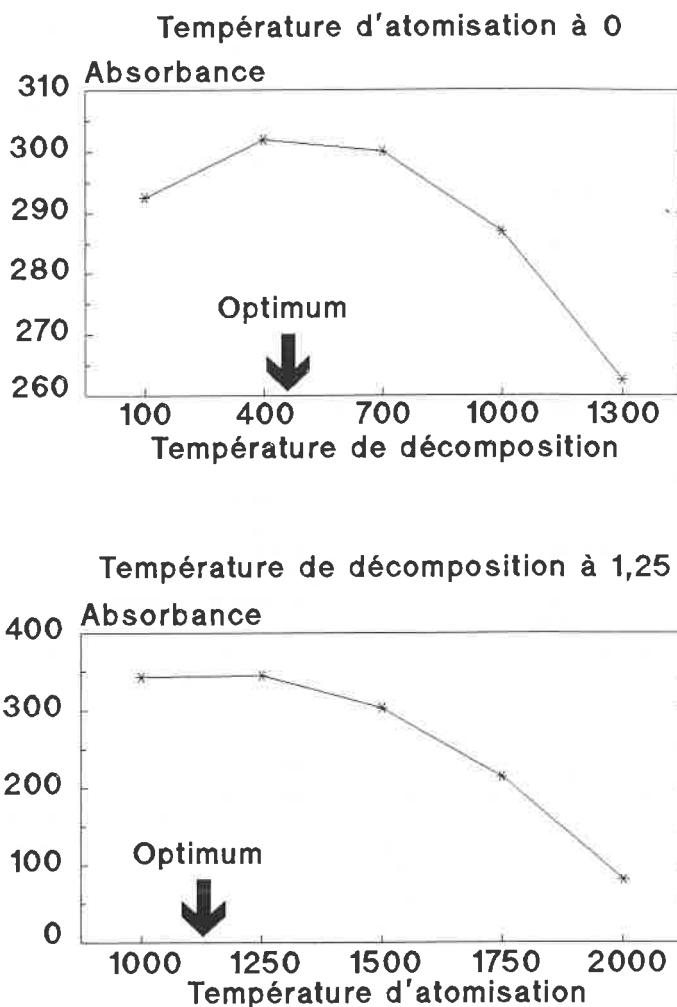


FIGURE 3. - Étude isolée des facteurs.

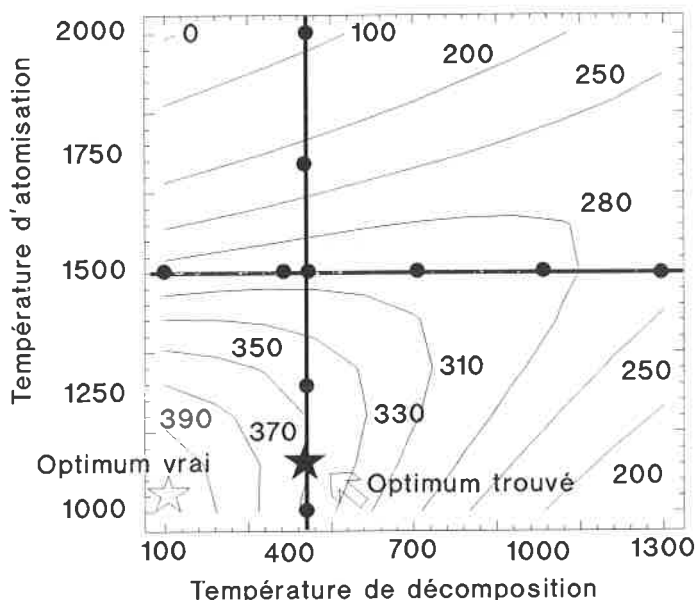


FIGURE 4. - Représentation simultanée des 2 séries de mesure.

optimum et TA varie. Or, si on reporte sur la figure 4, les deux séries de mesure tout en simulat les absorbances théoriques sous la forme de courbes d'isobande, il apparaît clairement que

l'optimum trouvé en ne faisant varier qu'un seul facteur à la fois (TD puis TA), ne correspond pas à l'optimum vrai.

Cette erreur tient au fait qu'il y a une interaction entre TA et TD dont la méthode "un seul facteur à la fois" ne tient pas compte. Dès qu'on atteint la ligne de plus faible pente de la surface de réponse on est bloqué. Cette méthode traditionnelle est néfaste car elle conduit à des conclusions d'autant plus erronées qu'il existe des interactions plus fortes entre les facteurs : or, on ne sait pas a priori s'il existe des interactions et cette méthode ne permet pas de les détecter.

Les stratégies d'optimisation

D'autres stratégies ont été proposées qui tiennent compte des interactions entre facteurs. L'une est *déterministe* et part d'équations permettant de décrire les phénomènes mis en cause pour ensuite les contrôler au mieux. Ces équations, construites à partir des lois de la physique ou de la chimie, sont résolues algébriquement de façon à mettre en évidence les solutions les plus favorables. L'autre, *empirique et expérimentale*, consiste à modéliser la méthode étudiée comme une *boîte noire* et à évaluer son comportement à l'aide d'essais planifiés (figure 5). On débouche ainsi sur la méthode des plans d'expériences [5] et la méthode du simplex [6].

Pour la plupart des chimistes, la solution déterministe apparaît comme la plus satisfaisante pour l'esprit et elle est souvent synonyme d'optimisation. Malheureusement, dans bien des cas elle reste inapplicable : il n'y a pas toujours de loi connue qui décrit le phénomène étudié. Il faut regretter que la seconde approche ne soit pas celle que l'analyste choisisse spontanément car elle apporte toujours une solution pratique à la mise au point des méthodes. Cependant, elle exige une certaine planification des essais pour éviter les erreurs d'interprétation.

La méthode à optimiser est vue de l'expérimentateur comme un système fermé (figure 5) dont on va sélectionner une sortie, appelée Y, qui sert de *critère d'optimisation*. On va supposer que les valeurs Y varient lorsqu'un certain nombre de *facteurs contrôlés* par l'expérimentateur prennent des valeurs fixes différentes : ces valeurs fixes sont appelées les *niveaux* des facteurs. La représentation des variations de Y en fonction des niveaux des facteurs forment une *surface de réponse*, spécifique du système étudié. Par convention on notera les p facteurs X_1, \dots, X_p et leurs niveaux pour n essais $x_{11}, x_{21}, \dots, x_{n-1,p}, x_{np}$.

Par exemple, pour une méthode de dosage colorimétrique, la sortie Y sera l'intensité de la réaction, mesurée en hauteur de pic, les facteurs contrôlés seront la température X_1 , la durée de la réaction X_2 et le pH X_3 . Mais on doit aussi supposer qu'il existe des *facteurs connus non contrôlés*, comme les fluctuations de la lampe du colorimètre ou de l'évaporation de la solution dans la cuve de mesure, et des *facteurs inconnus et non contrôlés* qui influencent Y. L'ensemble de ces facteurs non contrôlés for-

ment le *bruit de fond* ou l'erreur expérimentale de la méthode, notée e.

A partir de ces deux concepts de facteurs contrôlés et de bruit de fond aléatoire, on peut écrire un modèle mathématique qui les traduise au mieux :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_p) + e \quad (1)$$

La fonction f est une fonction quelconque mais, pour se référer aux techniques statistiques existantes, on va supposer que la variable e suit une loi normale. Cette hypothèse semble plausible du fait du théorème de la limite centrale : e est en effet le résultat obtenu par la sommation d'un ensemble de variables aléatoires (les facteurs non contrôlés), de lois quelconques et supposées indépendantes les unes des autres. En se rapportant aux méthodes de régression [7], on peut alors définir Y comme une *variable dépendante* ou expliquée et les facteurs contrôlés comme des *variables indépendantes* ou explicatives.

La régression linéaire multiple

En effet, la méthode de régression linéaire multiple (RLM) permet de proposer une solution algébrique et même une théorie sur l'organisation optimale des essais, appelée méthode des plans d'expériences [8]. Si le modèle (1) est un modèle linéaire, on peut écrire les n essais, sous la forme (2) :

$$y_1 = a_0x_{10} + a_1x_{11} + a_2x_{12} + \dots + a_px_{1p} + e_1$$

$$y_2 = a_0x_{20} + a_1x_{21} + a_2x_{22} + \dots + a_px_{2p} + e_2$$

⋮

$$y_n = a_0x_{n0} + a_1x_{n1} + a_2x_{n2} + \dots + a_px_{np} + e_n$$

avec $n > p$

Si on appelle y le vecteur colonne contenant les n résultats y_i , X la matrice des n.p niveaux des facteurs, a le vecteur colonne contenant les coefficients du modèle et e le vecteur colonne contenant les erreurs expérimentales, on peut écrire (2) sous la forme matricielle (3).

$$y = X a' + e \quad (3)$$

Dans la mesure où le nombre d'essais n est supérieur au nombre de variables p, il faut utiliser la méthode des moindres carrés pour calculer des estimations des coefficients a_i [9]. Si on appelle \hat{y}_i les valeurs prédites par le modèle, une fois que ses coefficients a_i seront connus, le principe de cette méthode consiste à rechercher les estimations des a_i sous la contrainte (4) :

$$\sum (y - \hat{y})^2 \text{ doit être minimum} \quad (4)$$

La solution de ce problème classique conduit aux équations (5) :

$$\text{Estimateurs des coefficients} \quad (5)$$

$$\hat{a} = [X' X]^{-1} X' y$$

$$\text{Estimateur de la variance résiduelle} \quad (5)$$

$$s^2 = \sum (y - \hat{y})^2 / (n - p)$$

Matrice des variances-covariances des coefficients

$$\text{Var}(\hat{a}) = [X' X]^{-1} s^2$$

Cette solution implique que l'on suppose les erreurs e distribuées selon des lois normales indépendantes, de moyennes 0 et de variances égales à σ^2 , estimées par la variance résiduelle s^2 . La matrice de variance-covariance des coefficients donne des indications sur la précision des estimations. A partir de là on peut définir la notion de plan d'expériences optimaux. Un plan d'expériences optimal donnera la meilleure précision possible pour les estimateurs des coefficients, c'est-à-dire des variances et covariances les plus petites possibles. On observe une telle circonstance lorsque la matrice X est orthogonale [10].

La surface de réponse et les plans d'expériences

Si on définit l'optimisation comme la recherche des valeurs des X_i qui donnent la valeur Y la plus élevée (ou la plus basse), le

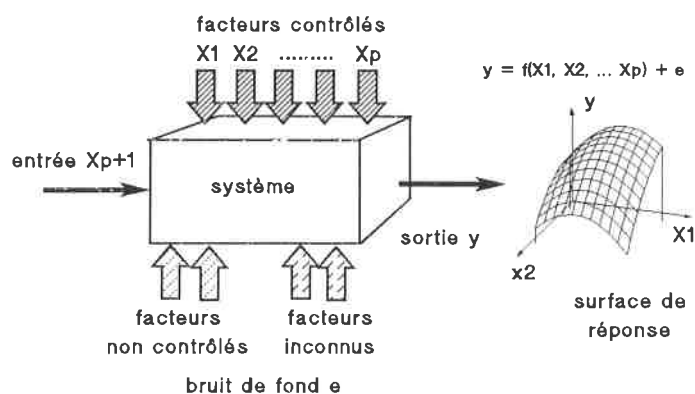


FIGURE 5. - Un système boîte noire.

modèle boîte noire permet une définition mathématique de l'optimum : c'est le ou les points où la dérivée première de la fonction f est nulle ; c'est-à-dire les maximums, les minimums et les points stationnaires. Cet optimum théorique n'est pas toujours accessible. Par exemple, un modèle peut conduire à un rendement de réaction dont l'optimum est supérieur à 100 % [11]. Il va falloir définir un optimum pratique : ce sont les valeurs des facteurs X_i donnant la meilleure valeur de Y dans le cadre d'un domaine expérimental pré-défini.

Selon cette approche, le problème de l'optimisation est déplacé vers celui de l'exploration de la surface de réponse (SR) : c'est le but de la méthodologie de la surface de réponse (MSR) [10]. Trois stratégies existent.

1. Un maillage régulier. Cette technique laborieuse consiste à faire des expériences réparties selon une maille régulière puis à repérer l'optimum par interpolation. Cette approche pose le problème du choix de la taille de la maille.
2. L'ajustement d'un modèle choisi *a priori*. La méthode des plans d'expériences correspond à ce cas et sera traitée plus complètement ci-après.
3. Une exploration itérative. La méthode du simplexe permet de localiser selon un algorithme itératif un optimum. On progresse pas-à-pas, comme un alpiniste, perdu dans le brouillard qui n'aurait qu'un altimètre et une boussole pour atteindre le sommet.

Ces deux dernières stratégies ont connu des applications très fécondes en chimie analytique. Cependant, quelle que soit la méthode choisie, un acquit fondamental est de *démontrer de façon formelle qu'une optimisation doit être conduite en faisant varier tous les facteurs à la fois* et non pas, comme il est trop souvent dit, en faisant varier un seul facteur et en maintenant tous les autres constants.

L'utilisation d'un plan d'expériences pour explorer une SR et trouver un optimum se fait en 6 étapes dont il faut scrupuleusement respecter la séquence.

1. Choix d'un critère d'optimisation.
2. Sélection des facteurs contrôlés et délimitation exacte du domaine expérimental.
3. Choix d'un modèle, de préférence linéaire.
4. Choix d'un plan d'expériences.
5. Réalisation des essais, calcul des coefficients et localisation de l'optimum pratique.
6. Exécution d'un essai complémentaire à l'optimum pour valider le modèle.

L'exemple suivant montre une mise en œuvre pratique de la méthode des plans d'expériences.

L'optimisation d'un programme d'atomisation

Sélection du critère et des facteurs

Dans l'exemple, l'objectif est de trouver les conditions optimales d'atomisation du plomb en SAAsF. Le critère d'optimisation choisi est la hauteur du pic d'absorbance à 283,3 nm, exprimée en milli-absorbances (mA) ; il correspond à la sensibilité, puisque la concentration de l'échantillon est constante.

Il est apparu que 3 facteurs pouvaient jouer un rôle sur la hauteur du pic :

- X_1 : La température de décomposition exprimée en °C (TD),
- X_2 : La rampe de décomposition (RD) qui représente le laps de temps nécessaire pour passer de la température de séchage de 100 °C à la température de décomposition ; cette durée s'exprime en secondes,
- X_3 : La température d'atomisation exprimée en °C (TA) ; la rampe d'atomisation étant constante et égale à 2 secondes.

Les limites de variation de ces facteurs, reportées au *tableau I*, définissent le domaine expérimental. Elles ont été choisies d'après une connaissance bibliographique du sujet. Ainsi, les

TABLEAU I. - Limites du domaine expérimental.

Facteur	Unité		Mini	Maxi	Centre
Décomposition	TD	X_1 °C	130	1 270	700
Rampe	RD	X_2 sec.	5	35	20
Atomisation	TA	X_3 °C	1 020	2 700	1 860

valeurs au centre du domaine sont celles conseillées par le constructeur pour le dosage du plomb à cette longueur d'onde.

Choix du modèle

Pour guider le choix d'un modèle, il est utile de posséder quelques renseignements sur l'allure de la surface de réponse. On sait, par exemple, que l'augmentation d'un facteur amène la réponse à un plateau, suivi éventuellement d'une diminution (*figure 1*). Il est alors intéressant de tenir compte de cette information et de l'introduire dans le modèle. Les modèles dits du second degré qui se présentent sous la forme générale (5) le permettent.

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + e \quad (5)$$

avec $i < j$

Le problème que soulève ce type de modèle du second degré est qu'il y a obligatoirement une dépendance linéaire entre les variables X_i et leurs carrés X_i^2 . Les plans d'expériences qui sont proposés tiennent compte de cet inconvénient et essayent d'y pallier par différents artifices.

Construction du plan d'expériences

Aussi n'existe-t-il qu'un nombre limité de plans d'expériences adaptés aux modèles du second degré [12]. Le plan central composite (PCC) apparaît comme un bon choix car le coût de chaque expérience est faible et peut être réalisée rapidement. En se référant aux valeurs conseillées dans la littérature [13], on débouche sur un PCC de 20 essais, indiqués au *tableau II* en valeurs codées. La *figure 6* est la représentation graphique de ce plan : 8 essais dits factoriels forment un cube, 6 essais en étoile sont situés sur la sphère du rayon 1,682 circonscrite à ce cube et 6 répétitions du point central sont au centre de la sphère.

Chaque facteur prend donc 5 niveaux différents indiqués au

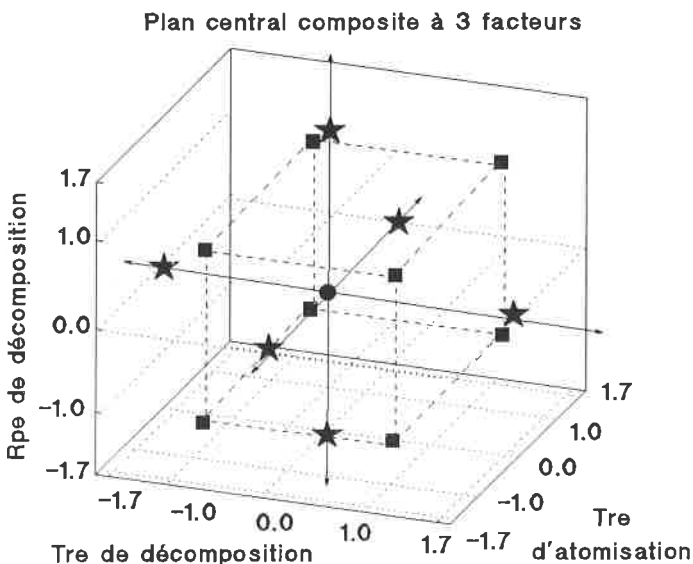


FIGURE 6. - Plan central composite à 3 facteurs.

TABLEAU II. - Plan central composite à 3 facteurs.

N°	X ₁	X ₂	X ₃
Essais factoriels			
1	- 1	- 1	- 1
2	+ 1	- 1	- 1
3	- 1	+ 1	- 1
4	+ 1	+ 1	- 1
5	- 1	- 1	+ 1
6	+ 1	- 1	+ 1
7	- 1	+ 1	+ 1
8	+ 1	+ 1	+ 1
Essais en étoile			
9	- 1,682	0	0
10	+ 1,682	0	0
11	0	- 1,682	0
12	0	+ 1,682	0
13	0	0	- 1,682
14	0	0	+ 1,682
Répétitions du point central			
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

TABLEAU III. - Niveaux des facteurs en valeurs naturelles arrondies.

Facteur	Valeurs codées				
	Z _{min} -1,682	Z ₋₁ -1	Z ₀ 0	Z ₊₁ +1	Z _{max} +1,682
X ₁	130	360	700	1 040	1 270
X ₂	5	11	20	29	35
X ₃	1 020	1 360	1 860	2 360	2 700

tableau III. Pour passer des valeurs codées aux valeurs naturelles permettant l'exécution pratique des essais on applique une règle de trois. Les symboles x_{min} , x_{max} et x_{cent} représentent respectivement les valeurs naturelles des facteurs aux niveaux minimum, maximum et au centre et Z_{min} et Z_{max} les limites codées du domaine expérimental (implicitement on choisit 0 comme valeur de Z au centre). Le tableau IV a été obtenu en remplaçant les valeurs codées du tableau II par les niveaux du tableau III : c'est la liste des essais à réaliser effectivement. Dans la dernière colonne du tableau IV apparaissent les résultats obtenus, exprimés en mA.

Résultats et calculs

Pour calculer sur ordinateur les coefficients on utilise un programme classique de régression linéaire multiple [14]. On obtient ainsi les résultats du tableau V. L'écart type résiduel est d'environ 22 mA, ce qui représente l'erreur expérimentale moyenne sur chaque essai. Le coefficient de détermination est

TABLEAU IV. - Plan central composite à 3 facteurs et résultats.

N°	X ₁ °C	X ₂ sec.	X ₃ °C	y _i mA
1	360	11	1 360	38,0
2	1 040	11	1 360	60,0
3	360	29	1 360	30,0
4	1 040	29	1 360	22,0
5	360	11	2 360	96,0
6	1 040	11	2 360	150,0
7	360	29	2 360	94,0
8	1 040	29	2 360	116,0
9	130	20	1 860	92,0
10	1 270	20	1 860	12,0
11	700	5	1 860	10,0
12	700	35	1 860	114,0
13	700	20	1 020	8,0
14	700	20	2 700	162,0
15	700	20	1 860	114,0
16	700	20	1 860	116,0
17	700	20	1 860	114,0
18	700	20	1 860	112,0
19	700	20	1 860	110,0
20	700	20	1 860	110,0

TABLEAU V. - Coefficients du modèle.

	Coefficient	Ecart type	t	Prob.
a ₀	112,78	9,134	12,346	< 0,001
a ₁	- 3,26	6,060	- 0,538	0,60
a ₂	- 4,27	6,060	- 0,706	0,49
a ₃	41,36	6,060	6,826	< 0,001
a ₁₂	- 7,75	7,918	- 0,978	0,35
a ₁₃	7,75	7,918	0,978	0,35
a ₂₃	1,25	7,918	0,157	0,87
a ₁₁	- 22,22	5,899	- 3,767	< 0,001
a ₂₂	- 2,78	5,899	- 0,471	0,64
a ₃₃	- 10,55	5,899	- 1,789	0,10

égal à 0,867 ; le modèle explique 86,7 % de la variance totale. Ces résultats sont satisfaisants, étant donné les hypothèses très limitatives faites au départ.

A partir de l'écart type de chaque coefficient on peut vérifier si celui-ci est statistiquement différent de 0. Pour réaliser ce test, on utilise le critère t de Student. Dans cette étude on a décidé qu'un coefficient était significatif si la probabilité associée était inférieure ou égale à 10 %. On retient donc les coefficients a₀, a₃, a₁₁ et a₃₃ et on conclut que la rampe de décomposition n'a aucune influence sur le phénomène étudié. Au contraire, les températures d'atomisation et de décomposition ont un rôle au premier et/ou au second degré ; enfin, on n'observe aucune interaction significative entre les facteurs.

Définition de l'optimum et prise de décision

Le modèle finalement conservé est le suivant (6).

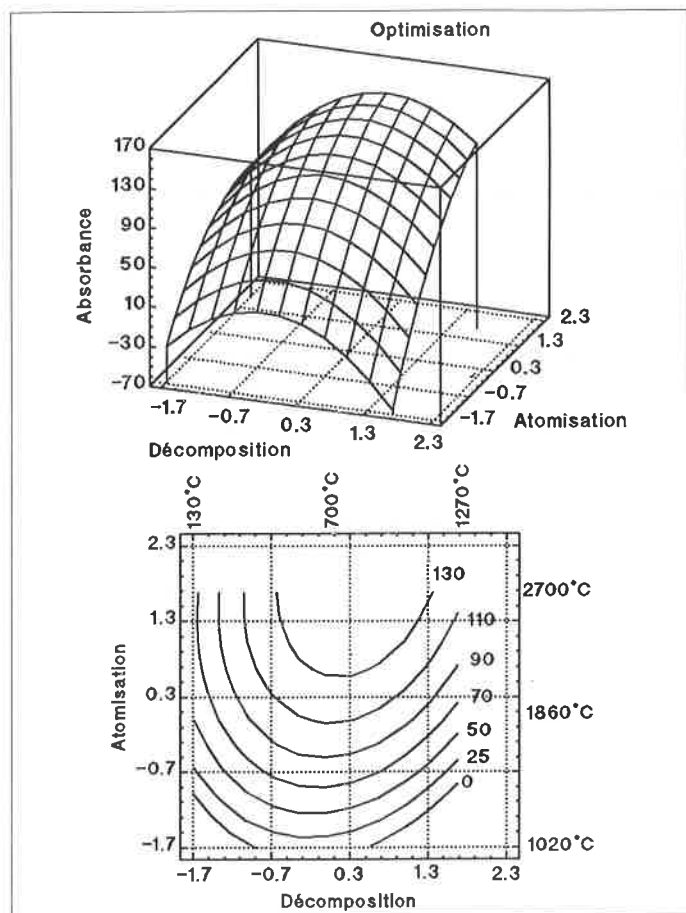


FIGURE 7. - Surface de réponse.

$$\hat{Y} = a_0 + a_3x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{33}x_3^2 \quad (6)$$

$$\hat{Y} = 112,78 + 41,36.TA - 22,22.TD^2 - 10,55.TA^2$$

L'optimum mathématique a pour coordonnées TA = 2 943 °C (+ 1,96 en valeur codée) et TD = 700 °C (0). L'absorbance prédite est alors de 155,4 mA. Techniquement, ces réglages opératoires sont impossibles à atteindre, la température TA maximum étant limitée à 2 700 °C par le constructeur et de toutes façons il ne faut, en aucun cas, extrapoler en dehors du domaine expérimental. La représentation graphique du modèle (6) confirme que l'optimum mathématique se situe bien en dehors du domaine expérimental (figure 7). On va donc conserver comme optimum pratique TA = 2 700 °C et TD = 700 °C.

A travers cet exemple, on a vu comment l'optimisation au moyen des plans d'expérience a permis de sélectionner les facteurs dont le rôle est prépondérant pour focaliser l'attention sur eux. Ceci sera très important dans le cas d'un transfert ou d'une standardisation de la méthode entre plusieurs laboratoires ; on sait, par avance, quel facteur risque d'avoir un rôle important sur la reproductibilité.

Les modèles multidimensionnels de contrôle de la qualité

L'approche monodimensionnelle classique

Un autre exemple, destiné à montrer l'apport des méthodes chimiométriques en chimie analytique, est emprunté à l'industrie agro-alimentaire. Il présente la mise en œuvre d'une stratégie de

contrôle de la qualité, basée sur l'analyse chimique des produits et sous-produits de sucrerie [15]. En effet, le sucre blanc de betterave est un produit industriel de haute pureté qui doit légalement contenir au moins 99,76 % de saccharose. Une concentration de 20 mg/kg d'impuretés correspond à 1 point de cendres et baisse d'autant la valeur marchande. Ces impuretés sont présentes dans ce qu'on appelle le "non-sucre" et consistent en diverses espèces minérales et organiques qui, lorsqu'elles sont partiellement éliminées, gênent la cristallisation du saccharose.

Traditionnellement, la qualité des produits intermédiaires et finals de sucrerie s'évalue en déterminant leurs teneurs en matière sèche par réfractométrie, exprimée en °Brix, et en saccharose par polarimétrie [16]. Comme il est délicat de manipuler deux mesures séparément, on calcule leur rapport (en %) qui s'appelle la pureté. Or, la seule mesure de la pureté, ne suffit plus aujourd'hui pour mettre en place un programme efficace d'assurance qualité. C'est pourquoi, une étude analytique plus approfondie a été nécessaire pour développer un modèle permettant de mettre en pratique ce programme d'assurance qualité. Cette étude s'est faite en deux étapes :

1. déterminer les teneurs "moyennes" de plusieurs espèces chimiques indésirables dans les produits finals et intermédiaires de sucrerie, et établir un "atlas" qui serve de référentiel de composition,
2. à partir de cet atlas, bâtir des modèles descriptifs et prédictifs qui permettent de structurer un plan de contrôle de la qualité et améliorer le suivi du procédé de fabrication.

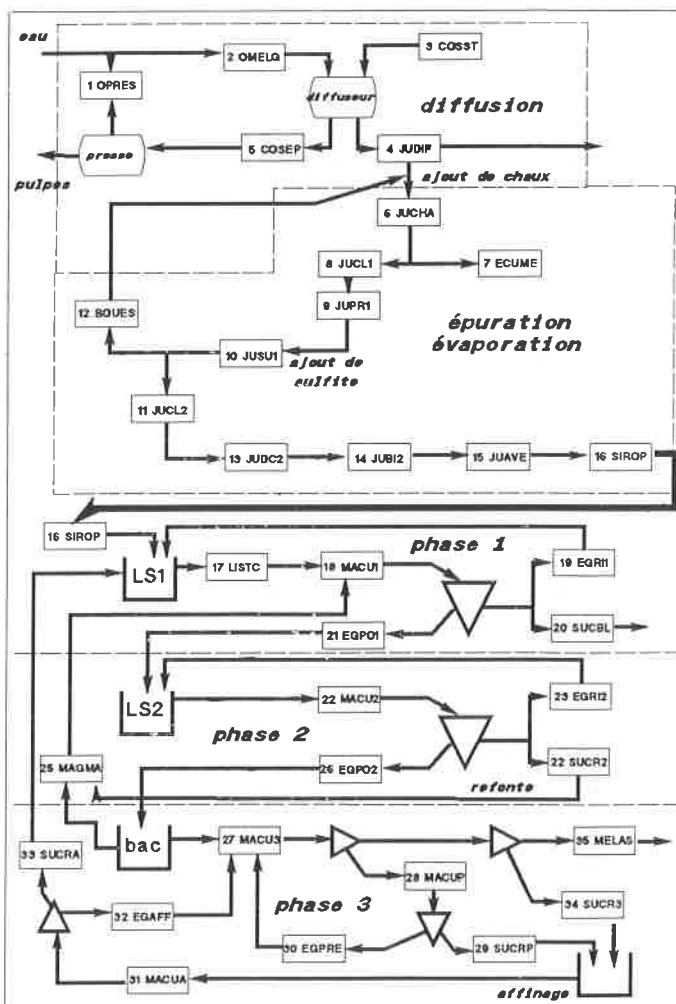


FIGURE 8. - Schéma simplifié de la fabrication du sucre de betterave.

La collecte des données

La figure 8 présente un schéma succinct du procédé de fabrication du sucre, décomposé en 6 étapes, et le tableau VI liste les produits et leurs codes selon une numérotation qui suit leur ordre d'apparition [17].

En partant de différents résultats obtenus dans la littérature, on

TABLEAU VI. - Liste et codes des produits prélevés.

N°	Code	Nom du produit
1	OPRES	diffusion eaux de presse
2	OMELG	eaux mélangées
3	COSST	cossettes
4	JUDIF	jus de diffusion
5	COSEP	cossettes épuisées
6	JUCHA	épuration jus chaulé
7	ECUME	écumes
8	JUCL1	jus clair de première carbonatation
9	JUPR1	jus clair 1 pré-évaporé
10	JUSU1	jus clair 1 sulfité
11	JUCL2	jus clair deuxième carbonatation
12	BOUES	boues
13	JUDC2	évaporation jus clair 2 décalcifié
14	JUBI2	jus clair 2 bisulfité
15	JUAVE	jus avant évaporation
16	SIROP	sirop
17	LISTC	crystallisation 1 liqueur standard concentrée
18	MACU1	masse cuite de premier jet
19	EGRI1	égout riche de premier jet
20	SUCBL	sucre blanc
21	EGPO1	égout pauvre de premier jet
20	MACU2	crystallisation 2 masse cuite de deuxième jet
23	EGRI2	égout riche de deuxième jet
24	SUCR2	sucre de deuxième jet
25	MAGMA	magma
26	EGPO2	égout pauvre de deuxième jet
27	MACU3	crystallisation 3 masse cuite de troisième jet
28	MACUP	masse cuite de pré-turbinage
29	SUCRP	sucre de pré-turbinage
30	EGPRE	égout de pré-turbinage
31	MACUA	masse cuite affinée
32	EGAFF	égout d'affinage
33	SUCRA	sucre affiné
34	SUCR3	sucre de troisième jet
35	MELAS	mélasse

TABLEAU VII. - Liste et codes des constituants analysés.

Code	Nom	Méthode
cations minéraux		
POT	Potassium	photométrie de flamme
SOD	Sodium	
CAL	Calcium	
anions minéraux		
PHO	Phosphate	chromatographie par exclusion d'ions
CHL	Chlorure	
NIT	Nitrate	
SUL	Sulfate	
anions organiques		
CIT	Citrate	chromatographie par échange d'ions
OXA	Oxalate	
MAL	Malate	
LAC	Lactate	
FOR	Formiate	
ACE	Acétate	
FUM	Fumarate	
PCA	Pyrrolidone-carboxylate	

a retenu 15 espèces chimiques qui pouvaient servir de marqueurs de la qualité et qui ont été regroupées en trois sous-ensembles d'après les méthodes analytiques qu'il était nécessaire de développer pour les déterminer, à savoir les cations, les anions minéraux et les anions organiques (tableau VII). Un important travail préalable de mise au point et validation des méthodes analytiques a été entrepris [18]. En effet, si le dosage des cations est effectué depuis longtemps en sucrerie par photométrie de flamme, celui des anions par chromatographie est relativement récent et le protocole non normalisé.

Enfin, la détermination photométrique du potassium (POT) et du sodium (SOD), s'effectue avec une flamme air-butane et celle du calcium (CAL) avec une flamme air-acétylène. Le phosphate (PHO), le nitrate (NIT), le sulfate (SUL) et le chlorure (CHL) sont déterminés par chromatographie ionique sur une silice greffée NH_4^+ , par échange d'anions, suivie d'une détection en spectrophotométrie par diminution d'absorbance [19, 20]. Une autre technique de chromatographie ionique, par exclusion d'ions, est employée pour les anions minéraux accompagnée d'une détection par mesure d'absorbance.

Sur 2 ans, 718 échantillons ont été prélevés sur lesquels ont été réalisées près de 10 000 déterminations. Ces données brutes ont été organisées en une banque de données qui a servi à construire l'atlas de composition des produits de sucrerie.

Devant les problèmes soulevés par l'interprétation de telles volumes de données, une première préoccupation est de mettre en évidence les mesures corrélées et proportionnelles afin d'éliminer la redondance et évaluer plus précisément les évolutions concomitantes. L'analyse en composantes principales (ACP) permet parfaitement d'atteindre ce but [21]. Une des caractéristiques essentielles de cette méthode est de déboucher sur une description approfondie des données et ceci en dehors de toute hypothèse sur la nature de leur dispersion.

L'analyse en composantes principales

L'ACP peut avant tout être considérée comme une méthode descriptive. C'est avant tout l'interprétation géométrique de cette

méthode qui permet de comprendre son principe. L'ACP revient à projeter les individus dans un nouvel espace, soit à un changement de coordonnées, que l'on fait précéder par une transformation des données qui supprime les effets d'échelle dus aux diverses amplitudes des variables. Cette opération est comparable au codage des niveaux des facteurs des plans d'expériences. Si on appelle x_{ij} les valeurs brutes initiales, leurs transformées z_{ij} , dites *centrées réduites*, s'obtiennent selon la formule (7) où m_j et s_j sont respectivement la moyenne et l'écart type de la variable j .

$$z_{ij} = (x_{ij} - m_j)/s_j \quad (7)$$

L'ACP cherche un nouveau système d'axes qui assure la dispersion la plus étendue possible des points. C'est-à-dire que les variances des points, calculées avec leurs nouvelles coordonnées, seront maximum. Ces nouvelles coordonnées f_{ij} s'obtiennent par des combinaisons linéaires des anciennes coordonnées z_{ij} . En notation matricielle, le vecteur f_i représente la *composante principale* i et sa variance, qui doit être maximum, est donnée par (8).

$$\begin{aligned} f_i \cdot f_i &= c_i' Z' Z c_i \\ V &= Z' Z \\ f_i \cdot f_i &= c_i' V c_i \end{aligned} \quad (8)$$

Dans cette formule, c_i est le vecteur propre associé à la valeur propre λ_i , Z la matrice des données centrées réduites et V la matrice des variances-covariances de X . Pour obtenir un seul ensemble de solutions, on pose que $c_i' c_i = 1$, ceci afin que les vecteurs propres soient de norme égale à 1 [22].

Les vecteurs propres représentent les coefficients des combinaisons linéaires des variables initiales et s'interprètent comme leur *poids* ou *inertie* dans la composante principale : on va ainsi évaluer l'importance de chaque variance. Par ailleurs, la valeur propre associée à chaque composante va être interprétée comme une fraction de la variance totale : elle permet de connaître l'importance relative de la composante principale.

Définition d'un plan d'échantillonnage minimum de contrôle

A partir de l'atlas de composition, on a construit une base de données des teneurs moyennes contenant 525 valeurs (soit 35 produits \times 15 champs analytes). Le calcul des composantes principales montre que près de 99 % de la variance totale est expliquée par les 3 premières composantes seulement. La figure 9,

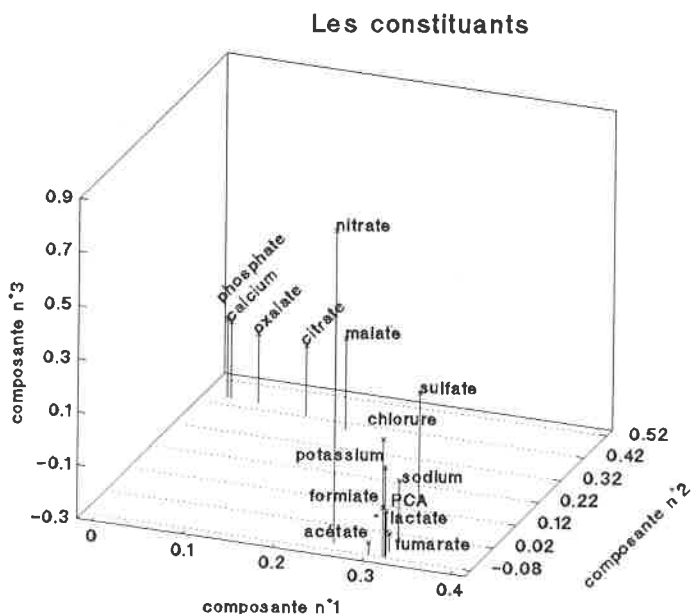


FIGURE 9. - Projections des variables sur les 3 premières composantes.

qui présente les projections des variables (constituants) dans l'espace des 3 premières composantes, révèle qu'il existe trois groupes bien individualisés.

1. Le groupe 1, forme un angle faible avec la composante 1 et rassemble le potassium (POT), le sodium (SOD), le lactate (LAC), le formiate (FOR), l'acétate (FOR), le fumarate (FUM) et le pyrrolidone-carboxylate (PCA).

2. Le groupe 2 associe le phosphate (PHO), le calcium (CAL), le citrate (CIT), l'oxalate (OXA) et le malate (MAL). Ce qui est intéressant, c'est que les directions indiquées de ces groupes, par rapport au centre du repère, sont perpendiculaires ; cette disposition s'interprète comme une absence de corrélation entre les 2 groupes de variables.

3. Quant au sulfate, nitrate et, à moindre titre, chlorure leurs positions à mi-distance des 2 groupes montrent leur rôle particulier, représentatif de la composante 3.

On peut interpréter la première composante (donc le premier groupe de constituants) comme représentative de la pureté. Pour la deuxième composante, on remarque que les ions présents sont ceux qui sont éliminés à l'étape d'épuration. En effet, le poids du phosphate, évaluée par ses coordonnées, est très fort tandis que celui du sulfate est moyen et celui du potassium quasiment nul. Le troisième groupe traduit le rôle particulier du sulfate et du nitrate. En fait, cet unique traitement statistique permet déjà de retrouver la plupart des tendances dégagées par des études individuelles de bilan massique des constituants [18].

La figure 10 représente les projections des produits, et non plus des constituants, sur les axes 1, 2 et 3. Il est tout à fait remarquable qu'à part les écumes (ECUME), la mélasse (MELAS) et l'égout pauvre de deuxième jet (EGPO2), tous les produits soient parfaitement alignés sur une droite située dans le plan 1,3.

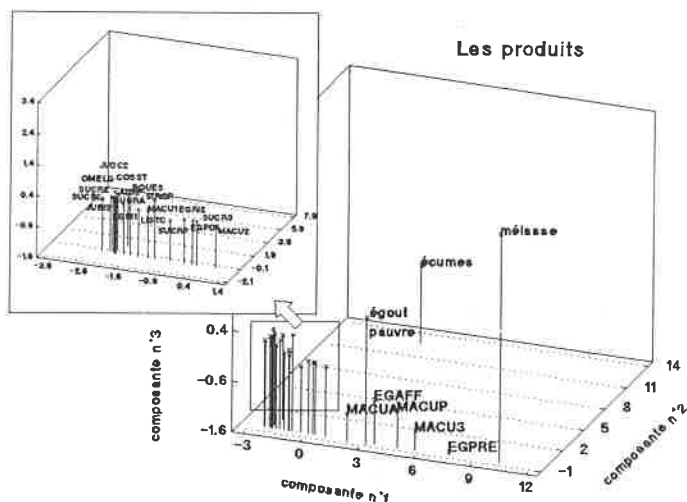


FIGURE 10. - Projections des individus sur les 3 premières composantes.

Comme conséquence de cet alignement exceptionnel, on peut d'abord proposer d'utiliser ce modèle en composantes principales pour établir un classement relatif des produits. En effet, on peut calculer la droite qui passe par ces points et les ranger sur en fonction de leurs distances à un produit de référence, comme le sucre blanc par exemple (figure 11).

On peut ainsi clairement voir que les concentrations de EGPRE sont dans un rapport de 1 à 10 avec celles de SUCBL. L'intérêt de ces résultats est de permettre l'établissement d'un plan de pré-

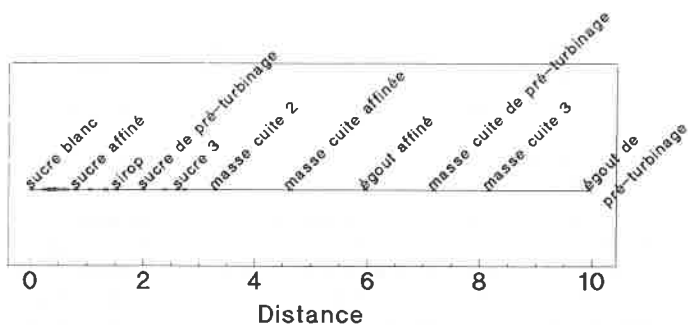


FIGURE 11. - Classement des produits relativement au sucre blanc.

lèvement raisonné. Ainsi on peut, dès à présent, dire qu'il est nécessaire de prélever les 3 produits qui ont des compositions atypiques, à savoir les écumes (ECUME), la mélasse (MELAS) et l'égout pauvre de deuxième jet (EGPO2). Puis doivent apparaître le sucre blanc (SUCBL) et les produits les plus dispersés sur la droite. Pour le reste du programme de contrôle, tout dépend du coût envisagé, mais on a à sa disposition des éléments objectifs pour établir un choix.

Réduction du programme analytique

Une autre possibilité qui est offerte par les méthodes statistiques à variables multiples est d'établir des modèles qui permettent de prévoir les valeurs de certaines variables en fonction des autres et ainsi réaliser des économies sur le plan analytique en réduisant le nombre de mesures. On pourrait employer une technique de régression linéaire multiple mais, dans ce contexte, la co-linéarité des variables biaise le modèle. C'est pourquoi on lui a préféré une méthode de régression sur composantes principales (RCP) [23].

Le choix s'est porté sur la prédiction des cations, à savoir SUL, PHO, CHL et NIT, car ils demandent un changement de colonne chromatographique qui représente un handicap au cas où un autocontrôle, au niveau de l'usine, serait mis en place. En outre, ce choix est prudent car la plupart de ces analytes sont représentatifs du troisième groupe de variables qui n'expliquent qu'une faible part de la variance totale.

Dans ce but, on a refait une ACP en ne conservant que 11 constituants. Cette réduction de l'information ne diminue pas significativement la qualité de la représentation des produits ou des constituants. En partant des coefficients c_{ij} des variables pour les 11 nouvelles composantes principales obtenues par ACP, il est possible de construire des modèles de RCP. Par exemple, pour le sulfate on obtient la fonction de prédiction (9) dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0,95.

$$\text{SUL} = -3,930 + 0,126 \text{ POT} + 0,774 \text{ SOD} + 0,546 \text{ CAL} + 0,157 \text{ CIT} + 0,179 \text{ OXA} + 0,072 \text{ MAL} - 0,149 \text{ LAC} - 0,336 \text{ FOR} + 0,328 \text{ ACE} - 10,800 \text{ FUM} + 0,075 \text{ PCA} \quad (9)$$

La qualité de prédiction de ce modèle est tout à fait remarquable et pour la vérifier on calcule les intervalles de confiance des valeurs prédites pour chaque produit (figure 12). Ainsi on s'aperçoit qu'il est déjà possible de mettre en place des cartes de contrôle très efficaces à l'aide de ces résultats. En outre, si l'on compare les valeurs calculées aux valeurs observées, par exemple, dans le cas de la masse cuite de premier jet, l'atlas de composition donne une teneur moyenne en sulfate de 1 160 mg/L avec une variation allant de 936 à 1 391, alors que le calcul donne une moyenne de 1 145 mg/L et intervalle de confiance, au niveau de 95 %, allant de 1 130 à 1 160.

Finalement, partant d'une étude lourde comportant plus de 10 000 données, on a mis en évidence une redondance de l'information grâce à l'ACP. On a pu ainsi définir un plan d'échantillonnage réduit à moins de dix produits, au lieu de 35, sur lesquels on détermine 11 constituants au lieu de 15, ce qui évite la mise

intervalles de confiance à 95%

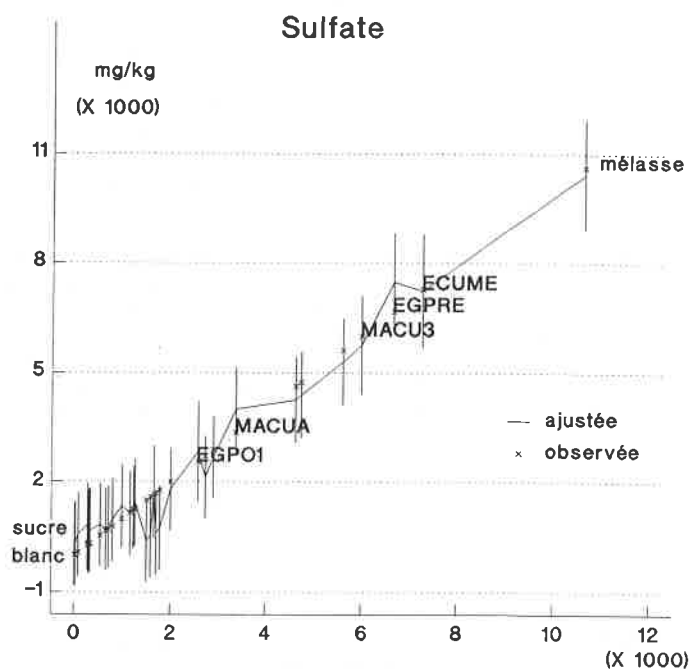


FIGURE 12. - Intervalles de confiance des valeurs prédites du sulfate.

en œuvre d'une méthode. Ce contrôle de qualité mis en place, il suffira de faire chaque année quelques mesures, en début de campagne, pour actualiser les paramètres du modèle mathématique qui permet de prédire le reste des données.

Par rapport à des méthodes monodimensionnelles classiques, comme un bilan massique, l'ACP apporte une vision globale qui facilite les prises de décision. L'autre intérêt de l'ACP est de permettre la construction de modèles prédictifs, soutenant un suivi du procédé et une stratégie de contrôle de la qualité.

Conclusion

Que le but soit d'optimiser une méthode ou de définir un plan de contrôle, on a pu montrer qu'il existe des méthodes plus efficaces, plus rapides et par conséquent moins onéreuses, pour répondre à quelques questions quotidiennes des analystes. Ainsi, pour l'optimisation on a vu qu'étudier un facteur à la fois en maintenant tous les autres constants conduit à des erreurs d'interprétation, alors que les plans d'expériences, en faisant varier tous les facteurs à la fois, évitent cet écueil. En ce qui concerne l'interprétation des données, l'intérêt des méthodes multidimensionnelles est clair : ce sont les seules techniques disponibles pour élaborer des modèles mathématiques qui permettent d'appréhender des mécanismes complexes. En outre, elles démontrent un principe souvent affirmé en chimométrie : il est souvent plus rentable de combiner, à l'aide d'un modèle des mesures simples, plutôt que de mettre en œuvre une technique analytique onéreuse et apparemment plus spécifique.

Nous sommes dans une société d'information, la chimie analytique est riche en informations, il est logique qu'elle puise une part active de son développement dans les nouveaux concepts issus des méthodes de gestion de l'information. Ainsi, on peut penser que les développements à court terme de l'analyse chimique reposent sur un emploi plus général des méthodes de calcul numérique informatisées. A l'heure actuelle il n'existe pas

encore de logiciel polyvalent réellement adapté au besoin du laboratoire, parce que ce besoin ne s'est pas clairement exprimé. Cette demande ne trouvera une réponse que si les analystes savent préciser ce qu'ils veulent et se former aux méthodes automatisées nécessaires à leur pratique : ceci est l'objectif de la chimométrie.

Références

- [1] Lavoisier A.L., *C.R. Acad. Sciences*, 1775.
- [2] Findeis A.F., Wilson M.K., Meinke W.W., *Anal. Chem.*, 1970, 42, 26A-38A.
- [3] Kateman G., Pijpers F.W., *Quality Control In Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1981.
- [4] Massart D.L., et al., *Chemometrics : a textbook*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [5] Hunter J.S., *Experimental Designs : Fractionals*, in *Chemometrics* (Kowalski B., Ed.), Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1984.
- [6] Deming S.N., *Experimental Designs : Response Surfaces*, in *Chemometrics* (Kowalski B., Ed.), Reidel Pub. Co, Dordrecht, 1984.
- [7] Draper N.R., Smith H., *Applied Regression Analysis*, Wiley, New York, 1966.
- [8] Deming S.N., Morgan S.L., *Experimental Design : A Chemometrical Approach*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [9] Lest-squares and observations.
- [10] Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S., *Statistics for experimenters*, Wiley, New York, 1978.
- [11] Cheynier V., Feinberg M, Ducauze C., *Appl. Env. Microbiol.*, 1983, 45, 634-639.
- [12] Afnor Norme X 060-080. *Plans d'expériences : vocabulaire et indications générales*, Afnor, Paris, 1989.
- [13] Draper R.N., *Technometrics*, 1982, 24, 127.
- [14] SAS, *User's Guide : Statistics, version 5*, SAS Institute Inc., Cary N.C., 1985.
- [15] Foissac S., *Thèse de doctorat*, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 1990.
- [16] IRIS, *Méthodes d'Analyses : tome 1*, Syndicat National des Fabricants de Sucre de France, Paris, 1984.
- [17] Mc Ginnis R., *Beet Sugar Technology*, Beet Sugar Development Corporation, USA, 1982.
- [18] Foissac S., Feinberg M., *Science des Aliments* (soumis pour publication).
- [19] Diop A., Jardy A., Caude M., Rosset R., *Analisis*, 1986, 14, 67.
- [20] Jardy A., Rosset R., *Analisis*, 1979, 7, 259.
- [21] Feinberg M., *Anal. Chim. Acta.*, 1986, 191, 75.
- [22] Lefebvre J., *Introduction aux analyses statistiques multidimensionnelles*, Masson et Cie, Paris, 1980.
- [23] Martens H., Naes T., *Multivariate Calibration*, Wiley, New York, 1989.

Chimie et environnement atmosphérique : les grands problèmes

J.C. Déchaux

Le but de cet article est de sensibiliser les chimistes "classiques", ceux de laboratoire et de production, sur les conséquences insidieuses de leurs activités et de faire le point sur les grandes questions que l'avènement de l'ère industrielle pose quant à l'évolution à court terme du système terrestre où nous vivons : effet de serre, "smog" photochimique, destruction de la "couche" d'ozone stratosphérique, pollution par le SO₂ et "pluies acides", poussières et aérosols. Les technologies humaines rejettent en effet dans l'environnement, et en particulier dans l'atmosphère, de grandes quantités de substances variées ; on a, depuis peu, pris conscience de leur caractère parfois dangereux. Sans verser dans le catastrophisme, nous montrons que la situation est digne d'attention et que les scientifiques, en général, et les chimistes, en particulier, se doivent d'avoir une connaissance du problème afin de le contrôler, et qu'une telle tâche ne peut être laissée à d'autres.

Situation du problème

Revenez 20 ans en arrière et demandez à un chimiste d'alors, représentatif de l'espèce, quelles sont les réactions chimiques se produisant sur notre terre : ce chimiste vous en aurait sans doute parlé comme d'un système figé et peu réactif avec d'un côté de l'oxygène et de l'azote, de l'autre de l'eau, le tout recouvrant la surface d'une boule de silicates. Ceci n'est effectivement pas le meilleur exemple d'un mélange réactif conduisant à une cinétique rapide.

Cependant en réalité nous vivons dans un réacteur géant, la terre, système à évolution lente, et il importe de savoir si les activités humaines, surtout depuis l'avènement de l'ère industrielle, ont un impact notable sur ce système, qui a mis fort longtemps pour arriver à l'équilibre. Il importe surtout de quantifier cet impact afin de déterminer si nous allons vers des conséquences dommageables. Le but fixé est important, et sans verser dans un romantisme débridé c'est, peut-être, le problème de la survie qui est posé.

Nous nous limiterons ici à l'aspect purement scientifique de la question. Nous pouvons discerner tout de suite que ces préoccupations seront obligatoirement pluridisciplinaires en raison de la structure du système étudié, qui est représenté très schématiquement sur la *figure 1* : ces 4 sphères ont des évolutions qui leur sont propres, mais ont entre elles des échanges d'importance variable, échanges qui concernent matière et énergie et mettent en jeu des phénomènes chimiques, physiques et biologiques. L'équilibre résulte d'un ensemble complexe de phénomènes qui peuvent être décrits à partir de la notion de cycle : des constituants "sources" ont été et sont encore émis à la surface par des processus physiques et biologiques, ils diffusent ensuite dans l'atmosphère où ils sont soumis à l'influence du rayonnement solaire

qui initie des réactions photochimiques modifiant la composition initiale. Le cycle est alors fermé par des espèces "puits" qui disparaissent par réaction chimique homogène, par destruction sur les surfaces ou par captation par les pluies.

La science qui s'intéresse au problème est une science jeune par elle-même mais fait appel aux sciences fondamentales établies depuis des décennies. Dans la suite de cet article, c'est surtout l'aspect physico-chimique du problème que nous examinerons. Cependant, il est tout à fait indispensable de posséder d'autres notions et, en particulier pour commencer, il faut connaître la structure physique du réacteur atmosphérique et donc avoir des notions succinctes de physique atmosphérique et de météorologie. C'est l'absence de connaissances dans ce domaine qui a, par

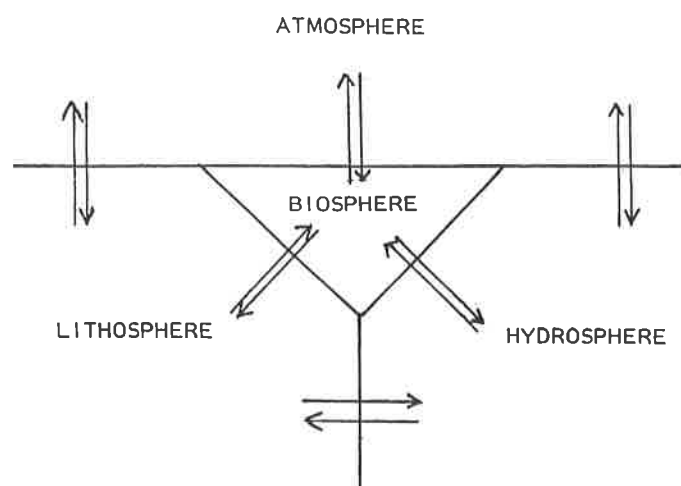


FIGURE 1. - Représentation schématique du "système terre".

exemple, conduit à "l'erreur historique des chimistes", à savoir la fabrication de millions de tonnes de chlorofluorocarbones. Les chimistes en question, à savoir des sociétés telles que Du Pont, ICI et Atochem, en ont maintenant bien pris conscience et vont cesser de fabriquer ces produits en leur cherchant des produits de substitution.

Structure de l'atmosphère et météorologie

On définit la structure de l'atmosphère au moyen de paramètres physiques fondamentaux tels que température, humidité et pression ; ceci montre que l'atmosphère terrestre n'est pas homogène de ce point de vue.

Structure thermique verticale de l'atmosphère

Les 4 grandes régions de l'atmosphère sont représentées sur la figure 2 : du sol jusqu'à 12 km environ, c'est la troposphère où, en général, la température décroît quand l'altitude augmente ; cette région est chauffée par en-dessous, par absorption du rayonnement visible et infrarouge réémis par le sol à partir du rayonnement solaire incident. Cette région convectivement instable est le siège des phénomènes météorologiques. A plus haute altitude, la température augmente à nouveau et passe par un maximum vers 50 km, c'est la stratosphère, dont l'échauffement est dû à l'absorption des ultraviolets solaires par l'ozone qui s'y trouve, dans la région 200 à 300 nm (bandes de Hartley). Cette zone est très stable dans le sens vertical, d'où son nom. On trouve, plus haut, la mésosphère et la thermosphère. On voit sur la même figure que l'atmosphère contient naturellement de l'ozone avec un maximum de concentration vers 20-25 km : la "couche" d'ozone.

Si la température est variable à la surface de la terre, c'est essentiellement par l'intervention de deux facteurs : le facteur astro-

nomique, dû au fait que l'axe des pôles n'est pas toujours incliné de la même façon vers le soleil, et la somme des facteurs physique et géographique, eau et sol réagissant différemment à cause de leurs chaleurs massiques différentes ; la couleur d'une substance influe sur la quantité de rayonnement qu'elle absorbe (albedo). L'orientation et la pente de la surface interviennent aussi. Les processus de refroidissement et de réchauffement atmosphérique sont essentiellement des processus radiatifs, des processus thermodynamiques (par exemple condensation-évaporation), et des processus advectifs (déplacement horizontal d'une masse d'air). L'humidité est un facteur indissociable de la température.

Le vent est un paramètre très important, car c'est lui qui assure le transport des masses d'air et donc la dispersion des polluants. Une notion fort utile à connaître pour éviter des erreurs grossières d'interprétation est la notion d'équilibre géostrophique : chacun sait que, sur une carte, on peut tracer des lignes isobariques ; on aurait tendance à croire que, si un vent s'établit, il va souffler perpendiculairement à ces isobares à cause du gradient de pression, et bien sûr de la pression la plus forte vers la plus faible. En fait le vent tend à souffler parallèlement aux isobares en raison de l'existence de la force de Coriolis, due au spin terrestre ; dans l'hémisphère nord, cette force agit pour faire dévier vers la droite tout corps en mouvement. On doit composer la force du gradient de pression et la force de Coriolis, et en pratique la masse d'air est déviée jusqu'à ce que la force de Coriolis devienne égale et opposée à la force du gradient de pression, la force résultante étant alors nulle. Par exemple, autour d'une haute pression, la rotation se fait dans le sens des aiguilles d'une montre : circulation anticyclonique. En réalité, cet équilibre géostrophique n'est valable qu'à des altitudes où le sol ne perturbe pas l'écoulement de l'air ; en-dessous, une force de friction diminue la vitesse du vent et le vent souffle au travers des isobares. Le vent varie avec l'altitude jusqu'à ce que l'équilibre géostrophique soit réalisé, ceci à une altitude de l'ordre de 1 000 m selon la topographie. Si on le projette sur un plan, ce changement de vitesse et de direction forme une spirale appelée spirale d'Ekman (figure 3).

En dehors de ces effets à grande échelle, le transport des masses d'air est soumis à toute une série d'effets locaux : turbulences thermiques, turbulences mécaniques, effets de relief et d'obstacles, brise de terre et brise de mer. Ce dernier effet est à connaître pour des régions en bord de mer, telles que la zone industrielle de Fos-Berre : le jour, la température du sol augmente plus vite que celle de l'eau donc la masse d'air qui se trouve au-dessus du continent devient plus chaude que celle se trouvant au-dessus de la mer, elle amorce donc un mouvement vers le haut (figure 4). L'ascension se fait en bloc et la chute de pression consécutive engendre un appel d'air en provenance du large, et la circulation a tendance à se boucler. La brise de terre se fait par l'inversion du mécanisme pendant la nuit.

Un dernier point fondamental est à connaître : c'est ce qu'on nomme la théorie de la parcelle adiabatique, qui vise à décrire les différentes catégories de stabilité de l'atmosphère, c'est-à-dire à comprendre sur la base d'une explication physique simple pourquoi dans certaines conditions les polluants sont rapidement dispersés et pourquoi ils ne le sont pas dans d'autres. On admet, dans cette théorie, que l'atmosphère est un système thermodynamique où à moyenne échelle aucun échange avec le milieu ambiant ne se fait à une vitesse suffisante pour homogénéiser les températures. On admet donc que tout déplacement vertical suit un processus adiabatique, c'est-à-dire qu'on assimile une masse d'air en déplacement à un ballon libre, et alors, si cette parcelle d'air monte, elle respecte en ce qui la concerne une décroissance de température nommée gradient adiabatique sec (la pression est de plus en plus basse au fur et à mesure de la montée, donc il y a dilatation et baisse de température) ; ce taux de refroidissement théorique, gradient adiabatique sec, est de l'ordre de 1 °C pour 100 m. Cependant la décroissance réelle de la température de l'atmosphère dans le sens vertical n'est pas en général égale à celle du gradient adiabatique sec, elle lui est supérieure, inférieure, ou égale, alors que la parcelle d'air est une entité physique qui obéit à la décroissance adiabatique sèche. Dans le cas où il y a indifférence atmosphérique, c'est parce que les conditions théoriques d'adiabaticisme sont respectées, c'est-à-dire que la

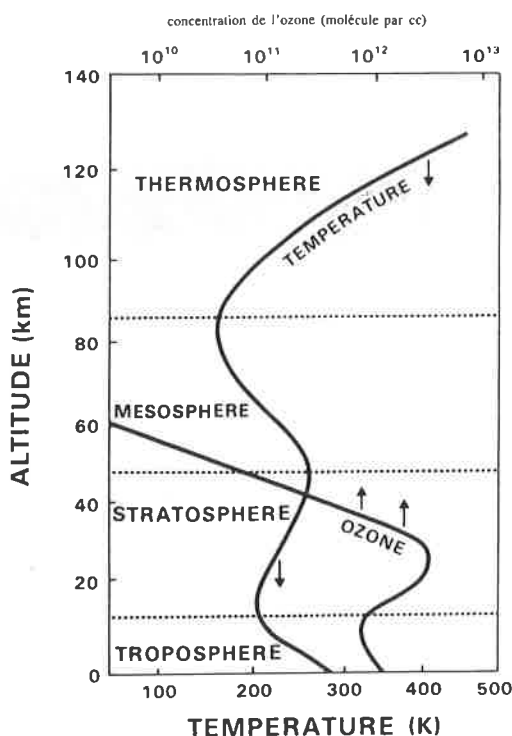


FIGURE 2. - Les grandes régions de l'atmosphère.

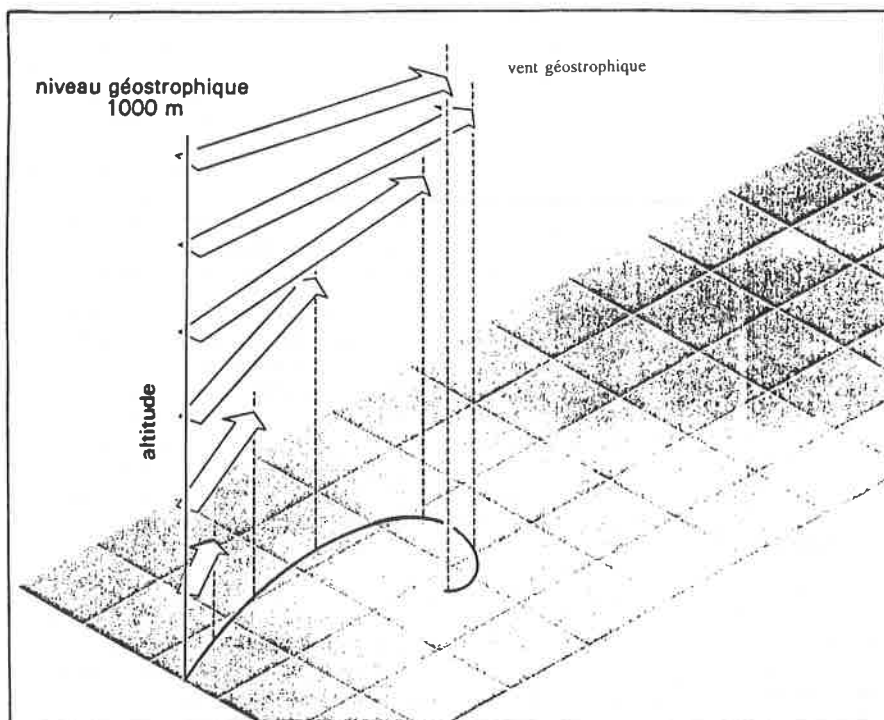


FIGURE 3. - Variation de la vitesse et de la direction du vent avec l'altitude : la spirale d'Ekman.

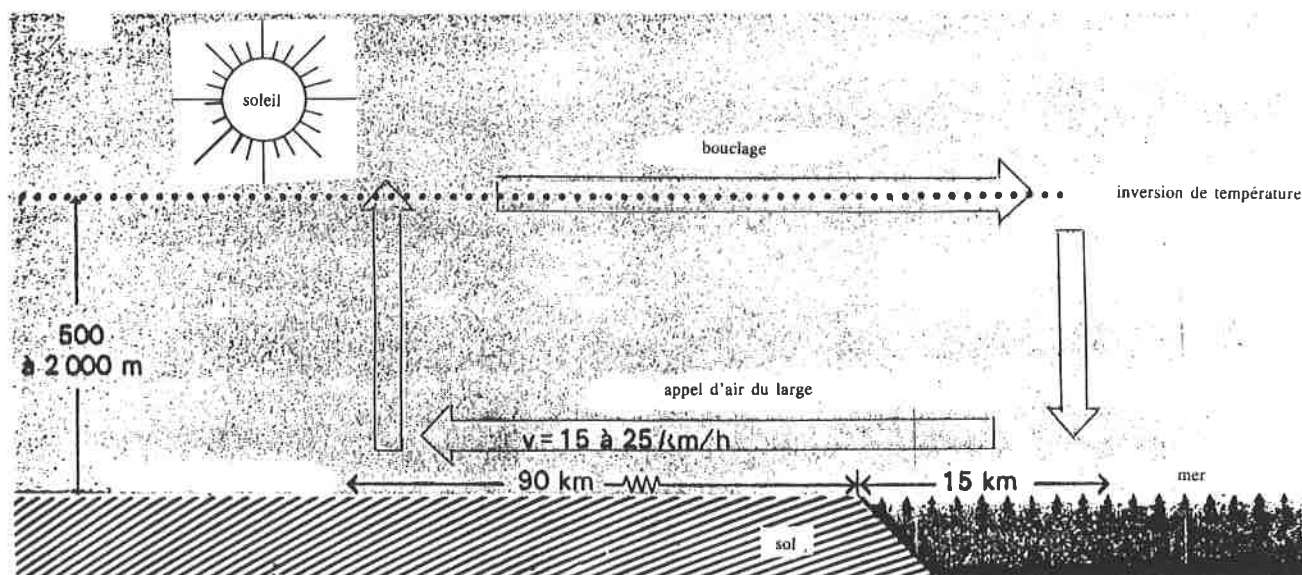


FIGURE 4. - Phénomène de brise de mer.

décroissance réelle de l'atmosphère ambiante entourant la parcelle d'air est celle du gradient adiabatique sec. Donc quelle que soit la position de la parcelle dans l'air ambiant, elle sera à la même température que l'atmosphère, donc elle aura la même densité, et n'aura par conséquent aucune tendance à continuer son chemin. Le niveau final occupé par la parcelle sera donc déterminé par les seules conditions initiales de déplacement. En revanche, s'il y a stabilité atmosphérique, la décroissance réelle de la température est plus faible que le gradient adiabatique sec. Si la particule est soumise à une montée, elle sera plus froide que l'air ambiant, donc plus dense, et aura tendance à redescendre ; si inversement elle a reçu une impulsion vers le bas, elle sera plus chaude que l'air ambiant et aura tendance à remonter. Donc la parcelle s'oppose à tout mouvement et a constamment tendance à rejoindre son état initial. Une des principales causes de stabilité est l'inversion de température de surface ; dans la journée, par temps clair, la répartition verticale des températures est proche

de l'adiabaticisme sec à cause du fort échauffement du sol par le soleil. Après le coucher du soleil, le sol se refroidit vite et refroidit les basses couches d'air à son contact. Cette tendance ne se propage, lentement, qu'à des altitudes modérées, pour lesquelles on constate qu'alors la température augmente quand l'altitude augmente. L'air chaud étant en haut, il n'y a pas de mouvement de convection et les conditions sont très stables, les polluants ne sont pas dispersés. Les accidents graves causés par la pollution coïncident avec des périodes de stabilité prolongée, généralement en période anticyclonique. Ces conditions physiques régissent, en particulier, la dispersion des effluents des cheminées industrielles, les panaches correspondants adoptant d'ailleurs des formes caractéristiques des conditions de stabilité de l'atmosphère. Tout ceci a été décrit par Pasquill.

Une autre notion liée à celle-ci est la notion de couche de mélange : les mouvements convectifs assurant le brassage de l'air se

produisent à l'intérieur d'une couche en contact avec le sol et dont l'épaisseur augmente au cours de la journée, pouvant atteindre des valeurs maximales de l'ordre de 2 000 m en milieu d'après-midi. Il s'agit là d'un paramètre très important qu'on détermine de façon routinière par des radars soniques (sodars) ou des ballons sondes munis de capteurs.

Enfin, il est très important de savoir que l'atmosphère est bombardée en permanence par des photons solaires qui jouent un rôle physique déterminant et initient des réactions photochimiques. L'allure du flux solaire en fonction de la longueur d'onde, en dehors de l'atmosphère et au niveau de la mer est représenté sur la *figure 5*. La *figure 6* montre comment un élément de volume de l'atmosphère est soumis au rayonnement.

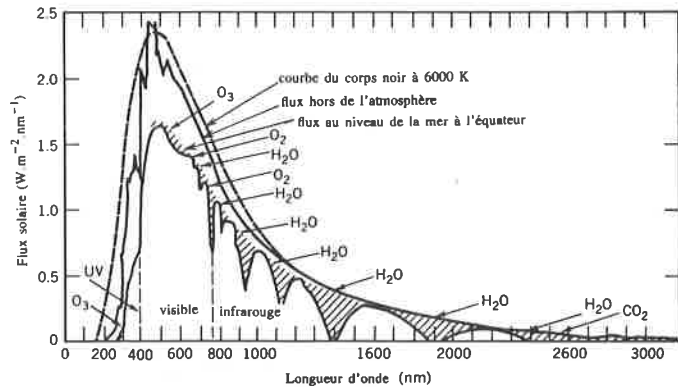


FIGURE 5. - Flux solaire au niveau du sol et hors de l'atmosphère.

Modifications de l'environnement attribuées à la pollution atmosphérique

Toute démarche scientifique s'appuie sur des relations de cause à effet. Y a-t-il des effets ? et, de plus, pour discerner si les causes incriminées sont sérieuses il nous faut des références, c'est-à-dire qu'il nous faudrait savoir ce qui se passait avant l'ère industrielle. Malgré l'absence de mesures à ces époques on a des informations grâce aux techniques de la glaciologie. En effet, les calottes polaires sont des archives fidèles de notre environne-

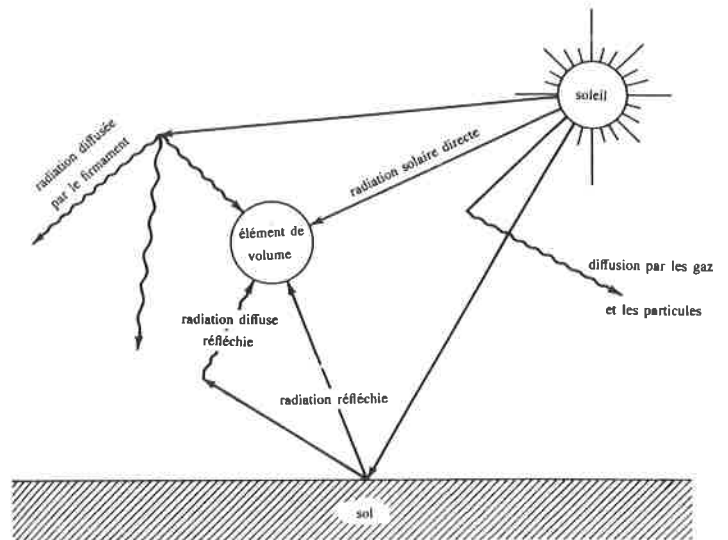


FIGURE 6. - Origine des diverses radiations agissant sur un élément de volume de l'atmosphère.

ment, elles contiennent des bulles d'air emprisonnées depuis des dizaines de milliers d'années et il suffit en principe d'y faire des carottages suivis d'analyses pour évaluer l'évolution à long terme de la pollution de fond, c'est-à-dire l'évolution des concentrations moyennes dans l'atmosphère. Un exemple de carottage correspondant à une période assez récente, 1800-1830, est représenté sur la *figure 7* qui donne les variations de l'acidité et des teneurs en ions sulfate et nitrate. On voit que les glaces ont bien enregistré des éruptions volcaniques connues, qui se sont produites à des milliers de kilomètres de là. Pour les gaz, l'évolution de 1600 à nos jours met en évidence des augmentations de CH₄, CO₂ et N₂O, et lors de cette période CO₂ est passé de 280 à 330 ppm (facteur de conversion : 1 microgramme par m³ = 1 ppm × 40,9 × masse molaire), CH₄ de 0,8 à 1,6 ppm (*figure 8*) ; ces augmentations coïncident avec le démarrage de l'ère industrielle.

Sur la *figure 9* est reportée l'évolution du méthane atmosphérique sur une échelle de temps beaucoup plus longue déduite par un procédé analogue, sur un laps de temps de 10 000 ans finissant en 1980. Sur une échelle de temps plus courte les augmentations mesurées à des endroits très éloignés des sources sont très nettes

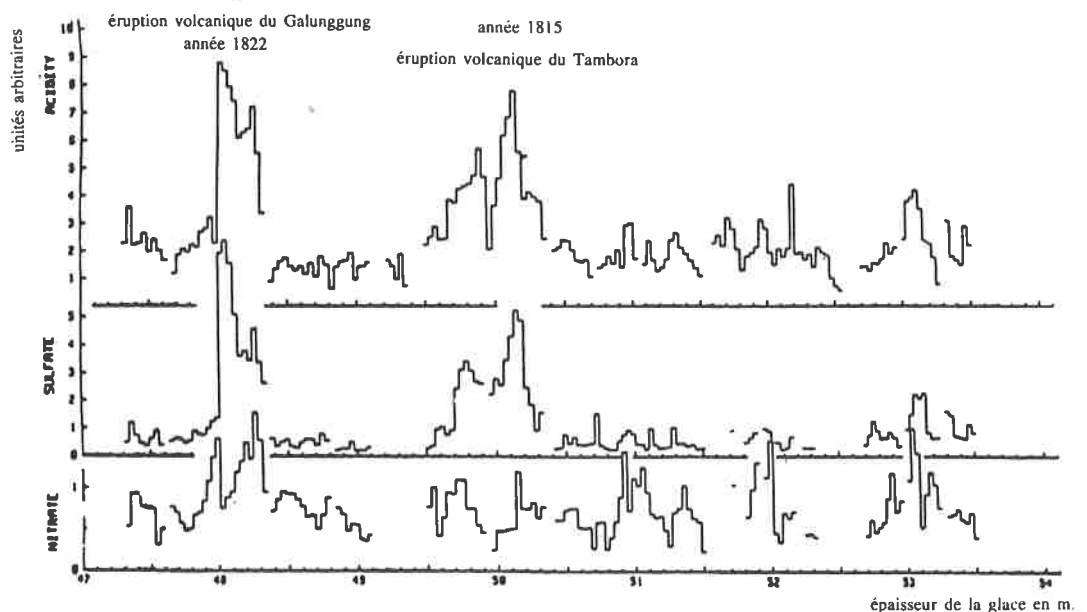


FIGURE 7. - Informations concernant l'acidité, la teneur en sulfates et en nitrates, pour la période 1800-1830, à la suite de l'analyse de carottes de glace du pôle Sud.

épaisseur de la glace en m.

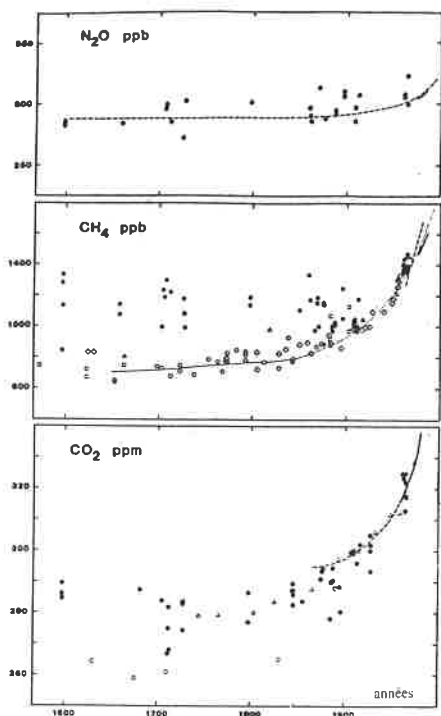


FIGURE 8. - Evolution de la pollution de fond de la planète, de 1600 à nos jours, déduite de mesures glaciologiques.

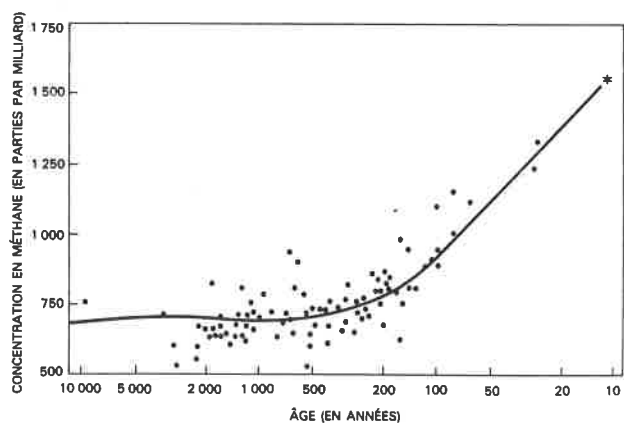


FIGURE 9. - Evolution de la concentration moyenne du méthane atmosphérique sur une période de 10 000 ans finissant en 1980, obtenue par les méthodes de la glaciologie.

pour CO_2 , pour CH_4 et pour N_2O (figure 10). On est évidemment tenté de croire que ces accroissements sont en relation avec le démarrage des activités industrielles au siècle dernier mais d'autres facteurs corrélés interviennent probablement, tels que les développements démographique et agricole.

Un autre aspect de la question est celui du dépérissement des forêts. C'est en Europe du Nord qu'on a commencé à constater des dégâts en 1970, en particulier en Bavière et en Forêt Noire. En France, en 1983, les forestiers ont identifié un nombre important de peuplements résineux fortement défoliés dans le massif vosgien. Malheureusement un contexte dominé par le débat très passionnel qui agita la République Fédérale Allemande à ce sujet ne facilitait pas un examen objectif de la situation. Les polémiques sont cependant moins vives en France que dans d'autres pays, alors que la plupart des pays européens et l'Amérique du Nord ont lancé sur ce thème des programmes de recherche qui ont parfois une énorme ampleur. En fait, la diversité des appréciations sur la gravité des dommages n'est pas l'aspect le moins

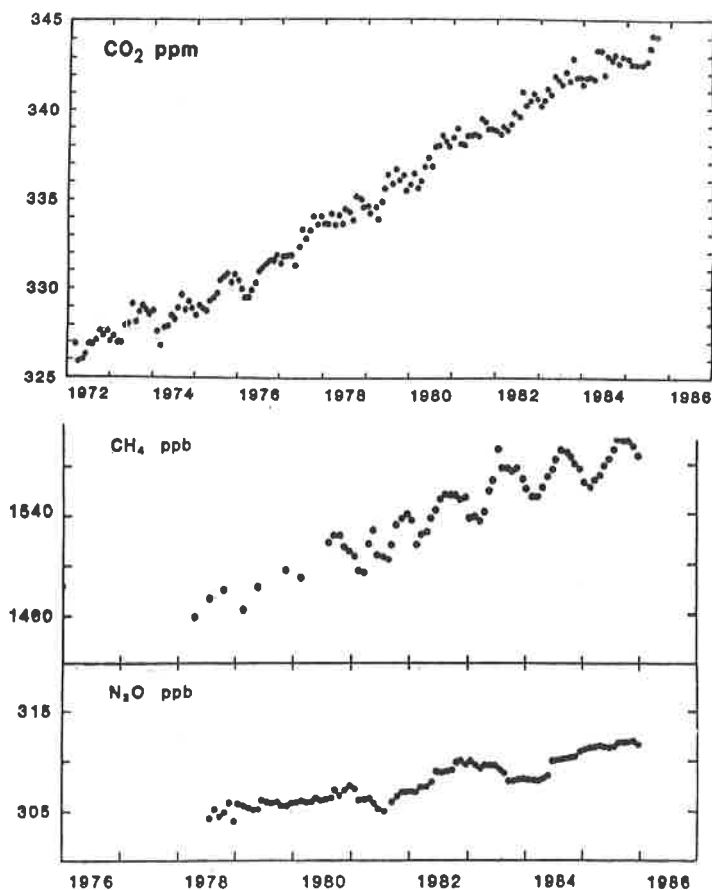


FIGURE 10. - Evolution récente de la teneur moyenne de l'atmosphère en CO_2 , CH_4 et N_2O (mesures en zones très éloignées de toute source d'origine humaine).

surprenant de ce dossier car il est très difficile d'établir un système d'appréciation unique de l'état sanitaire d'un peuplement forestier qui soit pertinent et fiable. Pour prendre un exemple concret, la proportion de sapins "atteints" dans les Vosges en 1985 était de 24 % ou de 59 % selon le seuil de défoliation adopté comme critère (10 % ou 25 % de perte des aiguilles). L'impact médiatique n'est évidemment pas le même. De toute façon, la défoliation est un phénomène normal au cours du vieillissement. La composante émotionnelle du problème est donc un obstacle majeur à l'examen objectif du problème. Malgré ces difficultés, la tentative d'évaluation se poursuit ; les dommages les plus graves sont localisés dans les monts Métallifères à la frontière RDA-Tchécoslovaquie, où les arbres sont soumis depuis des décennies à une pollution soufrée importante due à l'utilisation de lignite très riche en soufre dans les centrales thermiques, et là on peut dire que plusieurs centaines de milliers d'hectares détruits l'ont été par la pollution atmosphérique. Pour conclure, les experts français pensent que, à l'heure actuelle, l'origine des dépérissements n'est pas claire ; de toute manière on incrimine plutôt une multiplicité de causes, incluant la sécheresse des années 70, une mauvaise structuration des peuplements, et l'action de polluants atmosphériques, essentiellement l'ozone au niveau du feuillage et les produits acides à ce même niveau et au niveau du sol dont le pH diminue.

En dehors de cet aspect, l'effet de la pollution atmosphérique sur les matériaux est bien établi. L'état d'un certain nombre de monuments historiques tels que le Parthénon ou la cathédrale de Strasbourg sont là pour en témoigner. Quant aux effets sur la santé humaine, il semble que le problème soit également difficile à régler. On peut dire que la pollution olfactive est d'évidence une des nuisances les plus mal tolérées par les populations qui en subissent les désagréments, et elle est souvent à l'origine de res-

sentiments se développant vis-à-vis du monde industriel. Les effets toxicologiques de nombreux produits rejetés dans l'environnement sont bien connus, mais il est délicat d'établir des relations de cause à effet entre les produits présents à l'état de traces et une éventuelle détérioration de la santé humaine. Les éléments permettant de cerner ce problème sont les suivants : des accidents bien connus ayant provoqué des décès et des maladies graves ; l'expérimentation sur des animaux de laboratoire ; l'observation sur les sujets exposés au moyen d'enquêtes épidémiologiques qui serait la méthode idéale si on pouvait l'appliquer de façon systématique ; l'observation sur des cellules humaines en culture, par exemple des macrophages alvéolaires, cellules mobiles présentes dans les poumons et qu'on prélève par lavage bronchique. Un exemple de résultats est représenté sur la figure 11 et montre nettement que l'exposition à l'ozone, à un niveau de concentration qu'on rencontre presque quotidiennement dans les villes les plus polluées du monde, telles que Mexico, a un effet très net sur les fonctions pulmonaires.

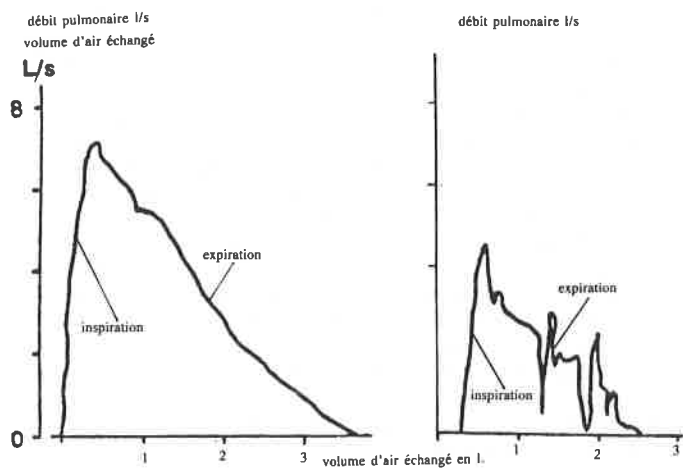


FIGURE 11. - Tracés des courbes débit-volume provenant d'un adulte en bonne santé exécutant des expirations forcées en même temps qu'un exercice physique intense avant et après une exposition d'une heure à une atmosphère contenant $640 \mu\text{g}$ d'ozone par m^3 . On constate une réduction du volume pulmonaire et l'expiration forcée entraîne une toux.

Sources de pollution et métrologie des polluants

Les émissions de "polluants" peuvent avoir des origines "naturelles" ou bien résulter directement des technologies humaines. Reste à savoir le rapport de force existant entre les deux origines. Des estimations semblent indiquer, pour le soufre, que les sources d'origine humaine représentaient, en 1976, 40 % des émissions totales, les sources naturelles venant des volcans, des aérosols marins, du soufre biologique ; pour les oxydes d'azote, on a également des quantités comparables venant des deux origines, les émissions d'origine humaine représentant aux USA 23.10^6 tonnes de NO_2 et les émissions naturelles de 65 à 126.10^6 selon les auteurs. En général, au niveau de la planète les deux origines sont comparables ce qui signifie que les activités humaines atteignent un niveau de rejets qui est voisin du niveau naturel. Sur la figure 12 sont représentés les inventaires d'émissions estimés au niveau français, on remarque que les transports rejettent presque 50 % de la quantité totale d'oxydes d'azote NO_x , et un peu moins en ce qui concerne les hydrocarbures ; les transports ont un rôle mineur en ce qui concerne le SO_2 . On remarquera aussi que, bien que les quantités rejetées par les sources naturelles et humaines soient voisines, leur répartition spatiale est très différente.

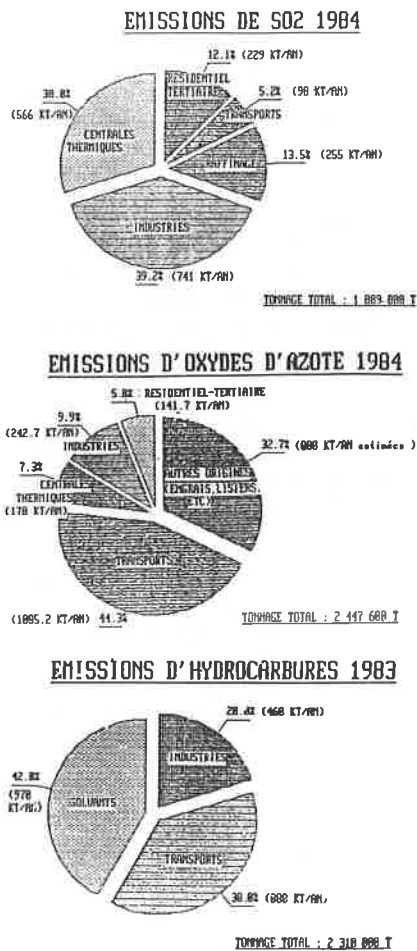


FIGURE 12. - Inventaires d'émission de SO_2 , oxydes d'azote et hydrocarbures en France en 1983 et 1984.

Au niveau européen, la France est un émetteur modeste de SO_2 car une part importante de l'électricité produite est d'origine nucléaire. La répartition par pays en 1982, estimée par l'institut suédois Beijer, montre que les pays de l'Est sont de gros "producteurs" de SO_2 (2,5 millions de tonnes par an en France, 4 millions en RDA et 25,5 millions en URSS), Grande-Bretagne et RFA en produisent un peu moins.

La métrologie des polluants atmosphériques est un domaine où la science de l'instrumentation a encore beaucoup à faire. Il y a toujours un pas important à franchir entre la mise au point au laboratoire et l'application sur le terrain en raison des problèmes d'interférences dus aux mélanges réels qui sont toujours très complexes. Les méthodes fiables doivent donc satisfaire à des exigences précises qui sont : une sensibilité élevée, une spécificité digne de confiance et qui est souvent difficile à satisfaire, un temps de réponse rapide et, enfin, une mise en œuvre facile qui signifie que les méthodes presse-bouton sont les bienvenues et qu'en général les méthodes obligeant à "faire de la chimie" sont très mal accueillies. Enfin, le problème du prélèvement et de l'échantillonnage est très important car l'échantillon doit être représentatif de la réalité.

Il existe actuellement sur le marché des appareils répondant en principe, selon les constructeurs, à ces exigences pour les polluants les plus courants tels que SO_2 , NO_x , ozone, CO, utilisant des techniques telles que photométrie de flamme, fluorescence, chimiluminescence, spectroscopie UV ou IR. Néanmoins, on a parfois des surprises très désagréables en testant la spécificité des appareils. Par exemple, les analyseurs d'oxydes d'azote à chimiluminescence universellement utilisés se sont révélés donner une réponse quantitative à des produits tels que les acides nitreux et

nitrique, le nitrate d'ammonium, les peroxydes nitrés, alors qu'ils sont en général présentés comme sélectifs pour doser NO et NO₂. Les méthodes physiques semblent les plus sûres a priori, cependant il existe encore un grand nombre de polluants importants pour lesquelles ces méthodes ne sont pas assez développées. Par exemple, le radical OH qui joue un rôle clé dans la chimie atmosphérique attend d'être dosé avec fiabilité et facilité. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie à diode laser accordable encore plus sensible mais à gamme spectrale plus réduite, et la spectroscopie d'absorption optique différentielle paraissent très prometteuses, mais leur potentiel n'est pas encore bien exploré. Par ailleurs, des méthodes chimiques dites de référence, telle que la méthode de Griess-Saltzman censée doser le peroxyde d'azote semblent douteuses dans certaines conditions. Enfin, si on veut procéder au dosage de produits tels que HNO₃, HNO₂, H₂O₂, peroxydes nitrés, dont on se préoccupe au niveau de la recherche et pas encore au niveau des mesures de routine, beaucoup de travail reste à faire. L'analyse des hydrocarbures présents dans l'atmosphère est un point très important, d'une part en fonction de leur toxicité propre, d'autre part et surtout à cause de leur participation à la formation d'ozone indésirable dans la troposphère. Il existe sur le marché des analyseurs d'hydrocarbures "non méthaniques" utilisant le principe de la détection par chromatographie à ionisation de flamme ; mais cette notion d'hydrocarbures non méthaniques est sérieusement dépassée et la mise au point définitive de systèmes permettant l'analyse des hydrocarbures espèce par espèce (à partir de mélanges complexes de plusieurs centaines de composés) s'avère de plus en plus utile.

Par ailleurs, la télédétection, utilisant des méthodes optiques, semble un domaine très prometteur, par exemple pour atteindre les profils verticaux des espèces intéressantes. L'utilisation du système LIDAR est en développement ; il en existe un exemplaire en fonctionnement, en France, à l'observatoire de Haute-Provence.

L'analyse des polluants particuliers (aérosols de liquides et de gaz) comporte trois aspects : l'analyse pondérale donnant la masse de substance en suspension par unité de masse d'air, l'analyse granulométrique pour déterminer la taille des particules, et enfin l'analyse chimique. La présence des aérosols dans l'atmosphère peut résulter directement d'une émission, elle peut provenir de réactions secondaires en particulier dans le cas du "smog" photochimique qui produit des aérosols organiques dont la nature est mal connue et aussi dans l'oxydation de SO₂ aboutissant à des aérosols de H₂SO₄.

La conclusion de ce rapide examen des techniques analytiques est la suivante : un gros travail reste à faire pour obtenir des données vraiment fiables, et pour cela les méthodes physiques et physico-chimiques sont apparemment les meilleures.

L'effet de serre

Les anglo-saxons nomment "green-house effect" l'impact sur le climat de l'augmentation des constituants traces tels que CO₂, CH₄, N₂O qui apparaît sur les figures 8 et 10.

Il faut, cependant, ne pas perdre de vue que l'eau est en fait, et de très loin, le constituant de l'atmosphère dont l'influence est la plus grande sur l'effet de serre mais on appréhende mal son évolution prévisible dans les prochaines décennies, d'où l'accent mis sur les autres gaz "actifs". Il faut noter que les CFC ont également un potentiel d'échauffement énorme, mais leur teneur ne devrait pas croître à l'avenir, en conformité avec l'application du protocole de Montréal.

Par suite de l'absorption du rayonnement solaire, le sol voit sa température augmenter et, comme tout corps dont la température est supérieure à 0 K, il émet des infrarouges que l'atmosphère absorbe en partie et se réchauffe à son tour. L'absorption du rayonnement IR secondaire se fait par les constituants traces

qui ont des bandes d'absorption intense dans le domaine 5 à 20 microns alors que O₂ et N₂ n'absorbent pas dans cette gamme.

L'augmentation de leurs concentrations entraîne une amplification de cet effet et donc une augmentation de la température de surface conduisant à la modification des équilibres climatiques. Le cas du CO₂ a été le plus étudié ; il est en partie capté par les océans mais il semble que si on continue à brûler le carbone fossile au rythme d'une augmentation de 3 à 4 % par an, on devrait atteindre une teneur moyenne de 400 ppm en l'an 2000, il faudrait 1 500 ans aux océans pour absorber cet excédent. Vers 2030 on aurait un doublement global de l'ensemble des gaz à effet de serre.

Ce sont surtout les zones polaires à eaux profondes et froides qui piègent le gaz carbonique à l'opposé des zones tropicales qui sont plutôt des sources. Globalement, environ 200 milliards de tonnes de carbone par an sont échangées entre les océans, la biosphère continentale et l'atmosphère, soit le tiers du contenu de l'atmosphère en gaz carbonique. A ce cycle naturel s'ajoute l'injection de 10 milliards de tonnes de carbone provenant des activités humaines. De nombreuses études ont été faites pour tenter d'évaluer les conséquences climatiques à l'aide de modèles unidimensionnels de type radiatif-convectif ne représentant que la structure verticale d'une colonne, ou de modèles de circulation générale à 3 dimensions tenant compte de la dynamique atmosphérique à grande échelle. Ces divers modèles semblent maintenant s'accorder pour prévoir dans le cas d'un doublement du CO₂ un réchauffement de 2 à 4 °C en moyenne des températures de surface (avec une incertitude probable d'un facteur 2), et de plus ce réchauffement ne serait pas réparti de façon homogène à la surface du globe, mais serait plus accentué dans les zones polaires. Pour les autres constituants traces le problème est plus difficile que pour CO₂ car leur équilibre résulte d'interactions physico-chimiques plus complexes ; on admet, cependant, que leur effet cumulatif sur la température de surface serait du même ordre de grandeur que celui de CO₂. Ceci tient en partie au fait qu'ils absorbent les infrarouges à des longueurs d'onde où CO₂ et H₂O, responsables de l'effet de serre naturel, sont transparents.

De plus, il faut noter que les effets seraient au moins aussi importants sur la stratosphère dont l'état résulte d'un équilibre radiatif entre l'absorption des UV solaires par l'oxygène et l'ozone, et l'émission des IR faisant intervenir CO₂ et O₃. Une augmentation de CO₂ pourrait provoquer un refroidissement de 10 °C de la stratosphère.

En tous cas, les conséquences du réchauffement seraient multiples : élévation du niveau des mers due à la dilatation thermique et à la fonte des calottes polaires, avec inondations, érosion, modification des écosystèmes végétaux et animaux, perturbation des cultures et des ressources en eau douce, modification du moment d'inertie de la planète.

Il s'agit donc là d'un problème sérieux, mais il faut reconnaître que, sans être de la science-fiction, la recherche dans ce domaine n'en est encore qu'à un stade préliminaire et qu'elle souffre d'un certain nombre d'incertitudes. On espère que les conclusions sont trop pessimistes et que, dans le cas inverse, l'espèce humaine et les autres sauront s'adapter.

C'est la demande énergétique croissante qui semble donc à incriminer et qui produit du CO₂ par l'intermédiaire des processus de combustion. On pourrait penser à nucléariser encore plus la production d'énergie, mais ce n'est pas là un remède possible car on a pu calculer que sa substitution au charbon dans les seuls pays développés imposerait la construction d'une centrale nucléaire tous les 6 jours pendant 30 ans !

La destruction de la "couche" d'ozone

Comme on l'a vu sur la figure 1, un maximum de concentration

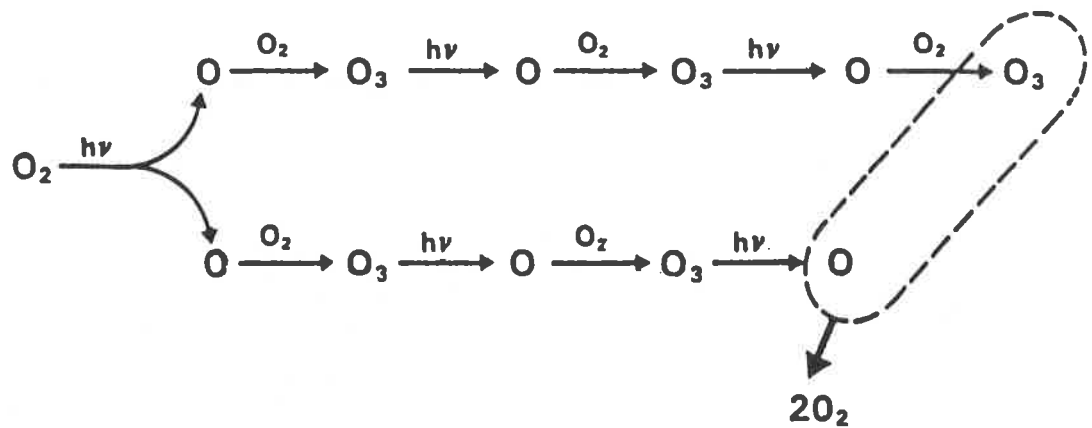


FIGURE 13. - Schéma représentant le mécanisme de formation de l'ozone dans la stratosphère par action du spectre solaire ultraviolet de courte longueur d'onde sur les molécules d'oxygène.

en ozone existe vers 20-25 km. L'ozone se forme grâce à l'action sur l'oxygène des radiations de longueur d'onde inférieure à 240 nm, selon la chaîne représentée sur la figure 13. L'équilibre qui s'installe est illustré de façon schématique et très approximative par l'analogie du seau percé de la figure 14 : une production continue d'ozone par l'action du soleil, et une destruction également continue d'ozone par des cycles catalytiques qui font intervenir des constituants oxygénés O_x , azotés NO_x , hydrogénés HO_x et chlorés ClO_x . L'origine de ces produits est représentée sur la figure 15 : au sol il existe des sources naturelles de produits tels que CH_4 , H_2O , N_2O , qui n'ont qu'une réactivité négligeable dans la couche où nous vivons. Rien ne les empêche donc de diffuser petit à petit en altitude, et après des temps de transfert qui sont de plusieurs dizaines d'années, ils arrivent dans la stratosphère où, par photolyse due aux UV durs existant à ce niveau, ils donnent les espèces O_x , HO_x et NO_x , ceci de façon tout à fait naturelle. En revanche, la production de Fréons par l'homme a pratiquement créé le trou d'ozone de la figure 17, ces produits étant aussi photolysés à ce niveau, ce qu'on a longtemps ignoré jusqu'à ce que Rowland et Molina, en 1974, en fassent l'hypothèse dans la revue *Nature*.

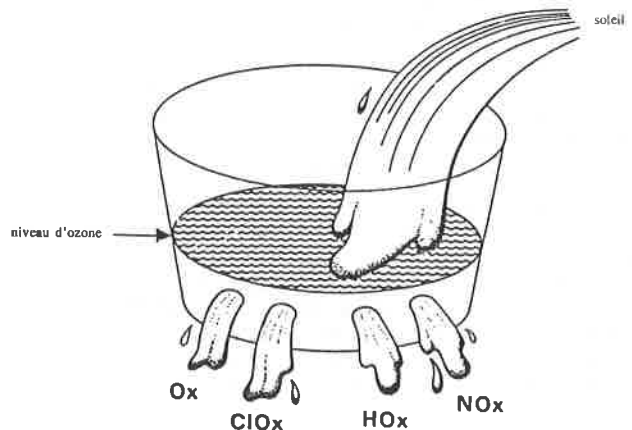
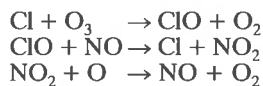
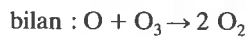
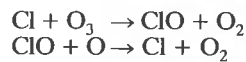


FIGURE 14. - Analogie du "seau percé" illustrant l'équilibre entre la formation et la destruction de l'ozone dans la stratosphère.

Les espèces ClO_x réagissent avec l'ozone selon des cycles catalytiques tels que :



en donnant des espèces "réservoirs" qui peuvent redescendre vers les basses couches et sont lessivées par les pluies.

Les travaux effectués in-situ dans l'Antarctique par des équipes internationales ont confirmé et précisé sérieusement ce point de vue. En particulier, des mesures faites par avion ont montré la destruction de l'ozone en présence de ClO au-dessus de l'Antarctique en 1987.

Ce sont donc surtout les Fréons qu'on incrimine comme étant les principaux responsables des dégâts, mais on peut aussi y ajouter N_2O , dont les concentrations atmosphériques augmentent, et ces trois produits sont surtout la conséquence des technologies humaines.

C'est bien là, semble-t-il, un exemple frappant d'une erreur fondamentale due à la méconnaissance de l'éventail complet des propriétés des produits fabriqués, et précisément ici de leur devenir dans l'atmosphère. En effet, si l'industrie chimique a

fabriqué des millions de tonnes de CFC c'est en raison de leurs propriétés physiques intéressantes (propulseurs de bombes aérosols, fluides réfrigérants, agents de fabrication des plastiques expansés), de leur absence de toxicité et de leur inertie chimique, ou plutôt ce qu'on croyait qu'elle était. On sait maintenant que, pour les divers produits rejetés dans l'atmosphère, il est néces-

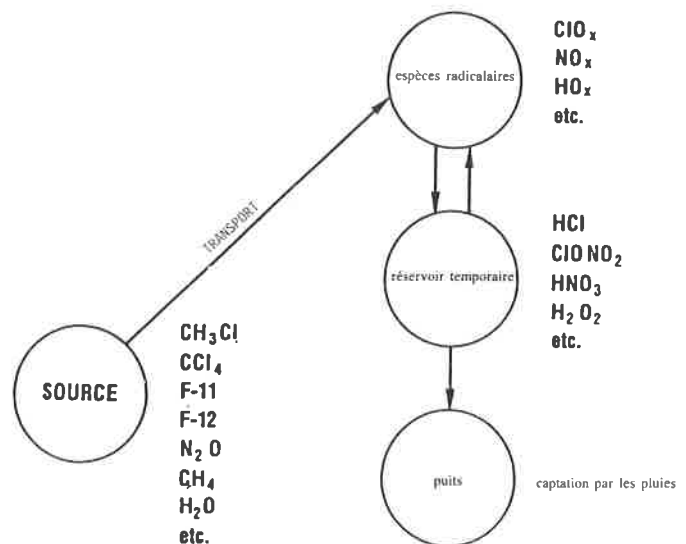


FIGURE 15. - Schéma indiquant les transformations subies par les constituants sources provenant de la surface et qui affectent la stratosphère après des temps de transport très longs.

Le trou d'ozone existait vraisemblablement dès 1958

La très grande variabilité des phénomènes atmosphériques fait qu'il est difficile de déceler une tendance à long terme, a fortiori si on se contente d'étudier les mesures des dix dernières années. La France, dont les chercheurs furent les pionniers en ce qui concerne l'étude de l'ozone atmosphérique, possède un gisement de données important dans ce domaine. Les chercheurs de l'Institut de Chimie de Jülich (Allemagne) se sont d'ailleurs servis du *Bulletin hebdomadaire statistique municipal de la Ville de Paris* qui publiait, au siècle dernier, les remarquables observations journalières du Parc Montsouris. Cette équipe a pu ainsi confirmer et expliquer l'augmentation considérable de l'ozone troposphérique – c'est-à-dire dans les couches atmosphériques de 0 à 12 kilomètres en Europe durant les mois d'été.

Le "trou d'ozone" antarctique révélé en janvier 1985 par Farman, Gardiner et Shanklin retentit comme un coup de tonnerre dans les recherches sur l'ozone qui étaient alors dominées par les études sur l'augmentation de l'ozone troposphérique qui participe à l'effet de serre.

Cette révélation mettait en défaut les modèles prédictifs de l'ozone stratosphérique. Pourtant des épaisseurs très faibles d'ozone avaient déjà été mesurées aux hautes latitudes. M^{me} Losiowa, de l'Institut de Géophysique Polonais, avait obtenu un résultat étonnant, de l'ordre du millimètre seulement dans l'hémisphère Nord. Arlette Vassy (CNRS) avait, pour l'*Année géophysique internationale*, publié des valeurs inhabituelles de cette épaisseur, les mesures ayant été faites

à la station Dumont d'Urville en Terre Adélie.

Deux chercheurs CNRS, Pierre Rigaud et Bernard Leroy (Laboratoire de physique solaire, unité associée CNRS - Observatoire de Paris, Meudon) savaient qu'une partie de ces dernières mesures avait eu pour support des plaques photographiques. Les archives Vassy ayant été conservées à la station scientifique du Val Joyeux à Villepreux (Yvelines), une fouille méthodique amena la découverte de ces précieuses plaques. Ils ont pu y voir sur les spectres stellaires photographiés les bandes d'absorption caractéristiques de l'ozone.

Etant resté en rapport avec l'expérimentateur de l'époque, M. Jeulin, qui avait conservé ses cahiers d'expérience, les chercheurs ont pu redépouiller ces plaques spectrographiques et ainsi confirmer la présence d'un déficit important de l'épaisseur de l'ozone au-dessus de Dumont d'Urville au moins de septembre et au début du mois d'octobre 1958. Ces résultats ont été publiés dans *Annales Geophysicae* (novembre 1990). On espère que cet exemple suscitera la recherche et l'examen approfondi de mesures passées.

Il est, en effet, très important de savoir si le "trou d'ozone" est un phénomène naturel à amplitude variable – en 1988, il n'y a pas eu de "trou d'ozone" – ou le signe précurseur d'une tendance à long terme de destruction de l'ozone stratosphérique par suite de la pollution industrielle.

Contact chercheur : Pierre Rigaud, Laboratoire de physique et chimie de l'environnement, Meudon

saire de connaître leur ODP (ozone depletion potential), et aussi, bien sûr, leur GWP (greenhouse warning potential).

L'apparition du "trou" d'ozone au-dessus du pôle sud correspond à une diminution de plus de 50 % de la quantité d'ozone entre 1979 et 1987, pendant les mois de septembre et d'octobre de ces années, ce qui est représenté sur la figure 16.

La figure 17 représente le résultat des observations satellitaires effectuées par TOMS, le 6 octobre 1989, lors de son maximum d'extension géographique. Il faut préciser que ce phénomène est saisonnier et localisé au pôle sud pour le moment. L'explication actuellement mise en avant repose sur des conditions météorologiques particulières et sur la présence de nuages stratosphériques

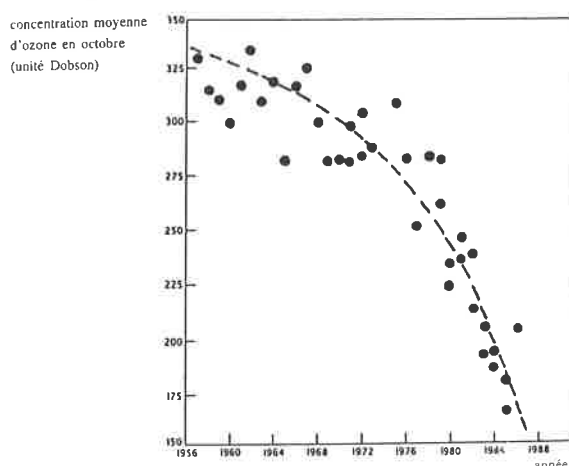


FIGURE 16. - Evolution de la quantité intégrée d'ozone au-dessus du continent Antarctique pendant le mois d'octobre entre 1956 et 1988.

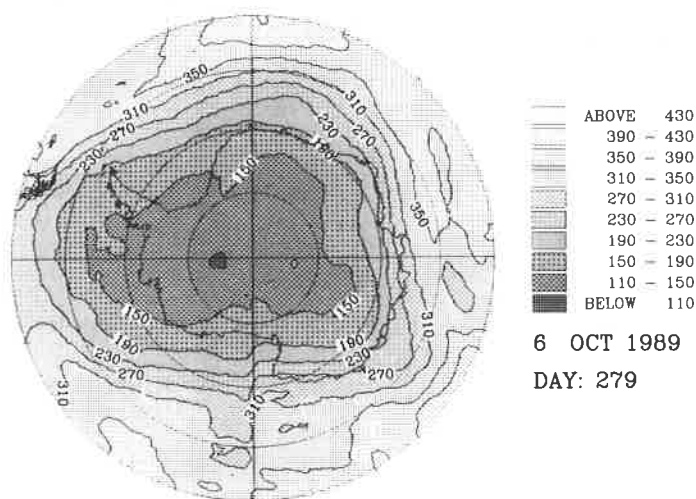


FIGURE 17. - Carte du trou d'ozone Antarctique observé par TOMS, le 6 octobre 1989, lors de son maximum d'extension géographique. La valeur minimale de la colonne d'ozone au voisinage du pôle Sud est de 110 unités Dobson (données TOMS transmises par le World Data Center et traitées par le Service d'Aéronomie du CNRS).

induisant des réactions hétérogènes spécifiques à basse température. Ceci conduit à multiplier par 500 la concentration des espèces chlorées actives pendant la période critique et à diviser par 10 celle des espèces azotées. A l'heure actuelle, certes, seuls les manchots et les éléphants de mer se plaignent, mais on peut toujours craindre un élargissement du "trou", ou plus précisément son extension aux autres latitudes ; récemment on a mis en évidence l'apparition de perturbations du même type en Arctique,

à un degré restant moindre pour le moment.

Enfin, on n'oubliera pas que le système présente une grande inertie temporelle, c'est-à-dire qu'une molécule de CFC, présente aujourd'hui même dans la stratosphère, a mis 20 ou 30 ans pour y arriver, et donc les conséquences heureuses d'un arrêt de la fabrication de ces produits ne seront sensibles qu'après ce laps de temps. Dans l'intervalle, on ne peut rien faire sinon envisager des molécules de remplacement. L'idée de base est donc d'utiliser des molécules qui seront détruites dans la troposphère, donc ayant des hydrogènes mobiles, et qui ne monteront donc pas dans la stratosphère. Cependant de telles molécules participent alors probablement à la formation des oxydants photochimiques dont nous allons maintenant parler.

La formation des "oxydants chimiques"

On désigne sous ce nom un certain nombre de produits dont le plus connu est l'ozone, produits qui se forment dans les basses couches où nous vivons (troposphère), par un mécanisme qui repose essentiellement sur la réaction entre des hydrocarbures et des oxydes d'azote, initiée photochimiquement par les UV solaires. C'est aux Etats-Unis, et plus précisément dans la région de Los Angeles, qu'on a mis en évidence vers les années 50 un phénomène que les américains ont nommé "smog" photochimique, caractérisé par de fortes concentrations en ozone, avec forte réduction de la visibilité. Ces niveaux de pollution ne sont pas permanents, ils dépendent de nombreux facteurs, et il peut s'agir "d'épisodes" parfois très sévères, mais la maladie peut aussi être chronique. Pour illustrer la façon dont se présente un épisode de pollution photochimique on peut prendre celui qui, en septembre 1982, a affecté toute l'Europe occidentale. Sur la figure 18 est présentée la variation de la concentration trihoraire à la station automatique de Roubaix. On remarque une variation périodique de l'ozone, liée au cycle solaire, et ayant atteint des niveaux très élevés les 15, 16 et 17. A l'échelle de la journée, on observe des variations typiques de NO_x, hydrocarbures et ozone et la concentration maximale de ce composé se situe en début d'après-midi.

Parmi les grandes métropoles urbaines, c'est la ville de Mexico qui souffre actuellement le plus de ce type de pollution. Ville géante, ayant presque 20 millions d'habitants, et s'étendant sur une surface de 40 km de côté, elle donne lieu à des accidents sérieux et fréquents liés aux oxydants photochimiques. Surnommée par ses habitants "el caldero del diablo", c'est une cuvette entourée de hautes montagnes sur trois côtés, comme on le remarque sur l'image informatique de la figure 19. A cette topographie défavorable viennent s'ajouter une altitude élevée (2 300 m) entraînant un flux photolytique solaire intense, des conditions météorologiques et climatiques s'opposant à la dispersion des polluants, une température assez forte ; de plus, le parc automobile compte près de 3 millions de véhicules dont l'âge moyen est de 7 ans et dont l'état entraîne des rejets importants de NO₂ et hydrocarbures. Enfin, de nombreuses industries

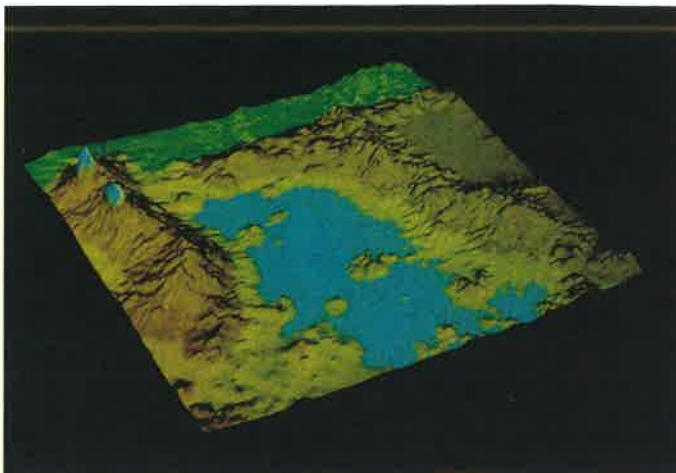
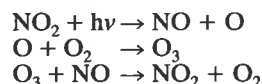


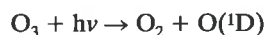
FIGURE 19. - Image informatique montrant la cuvette qu'est la vallée de Mexico ; la partie en bleu représente la zone urbanisée ; la partie haute du document est orientée vers le sud.

jusqu'ici peu soucieuses des questions d'environnement sont enclavées parfois en pleine ville. Tout ceci a conduit à atteindre un seuil de criticité qui inquiète sérieusement les autorités et la population.

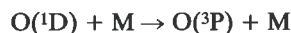
On connaît bien maintenant les conditions de déclenchement de tels épisodes où la météorologie joue un rôle important : apport abondant de NO_x et hydrocarbures, flux solaire intense, température élevée, vents faibles, hauteur de mélange réduite. Les études, réalisées au laboratoire dans des chambres de simulation (voir un schéma de principe figure 20) qui recréent les conditions du terrain, ont permis de connaître les grandes lignes de la chimie sous-jacente dont le moteur sont des réactions photolytiques telle que la photolyse de NO₂ qui donne NO et des atomes d'oxygène ; ces atomes d'oxygène réagissent avec O₂ pour donner de l'ozone. Ce dernier réagit avec NO pour redonner du NO₂ et de l'oxygène :



En plus, l'ozone absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 315 nm, donnant des atomes d'oxygène électronique excités :



lesquels, en réagissant avec l'oxygène ou l'azote (notés M), vont repasser à l'état fondamental :



A ce stade le bilan réactionnel est nul. Mais les atomes (O^{1D}) réagissent avec H₂O vapeur en donnant des radicaux hydroxyles OH :

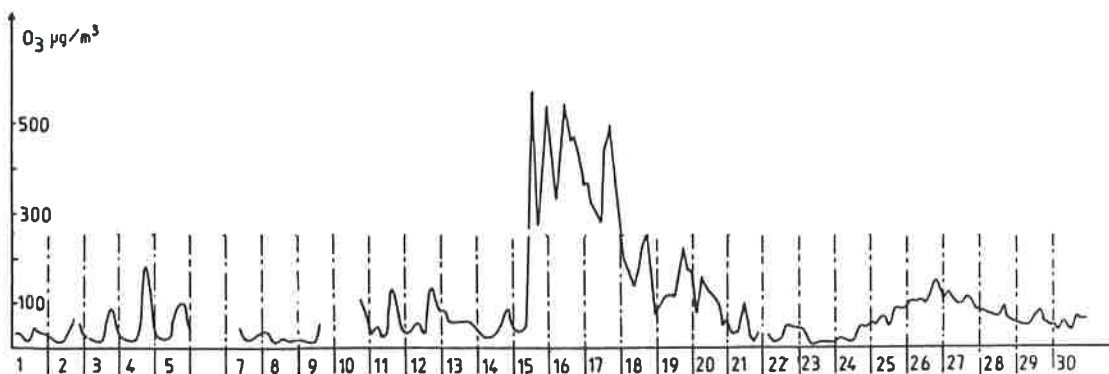


FIGURE 18. - Variation de la concentration trihoraire en ozone mesurée à la station automatique de Roubaix en septembre 1982.

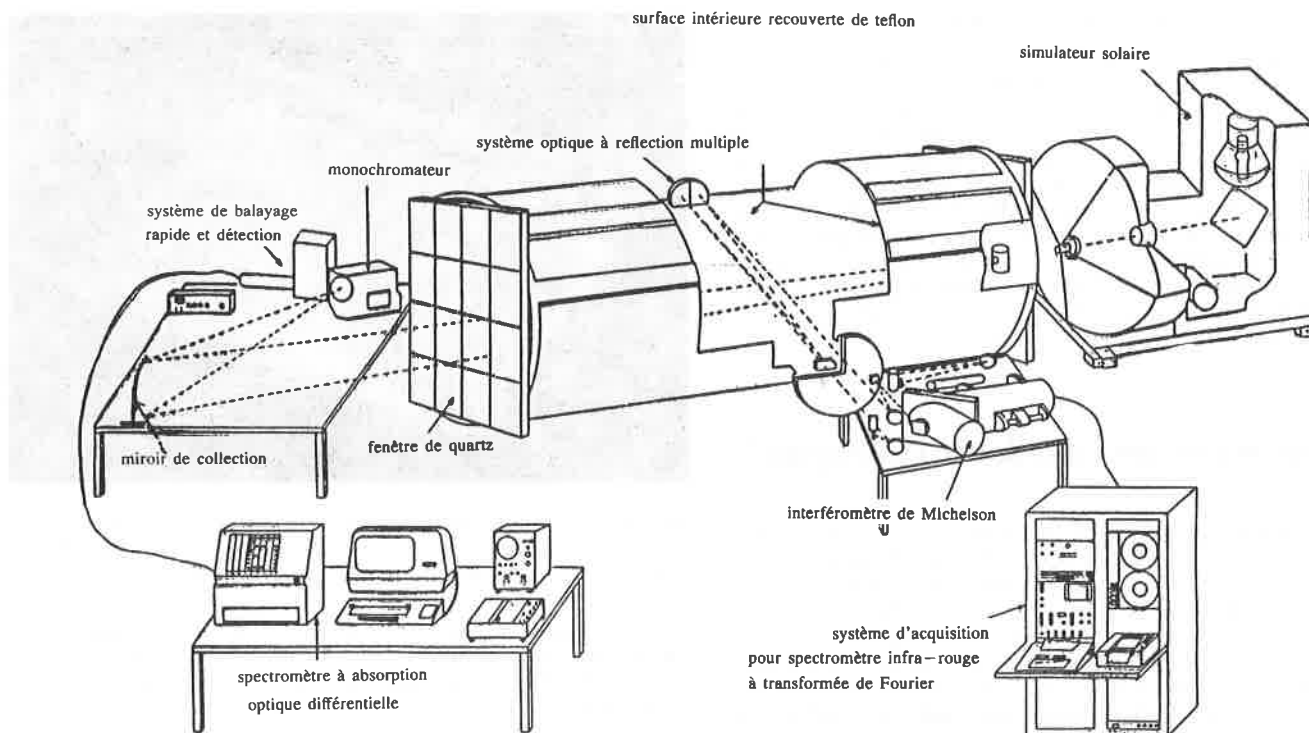
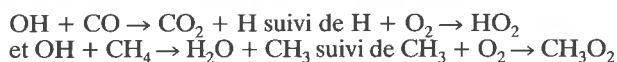


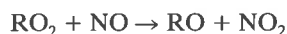
FIGURE 20. - Schéma d'une chambre de simulation atmosphérique.

qui ont un rôle clé en chimie atmosphérique. Il existe naturellement du méthane et du monoxyde de carbone dans l'atmosphère et OH réagit avec ces deux corps :



Les radicaux HO₂ redonnent ensuite OH et le radical CH₃O₂ conduit au formaldéhyde qui sera une deuxième source majeure de radicaux OH par dissociation photochimique.

Dans des atmosphères urbaines ou industrielles, la concentration en hydrocarbures divers est élevée (en dehors de CH₄ qui est toujours majoritaire) et les radicaux OH les attaquent de façon variable selon leur réactivité donnant en particulier des radicaux de type RO₂ dont une réaction importante est :



ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de transformation de NO en NO₂ et, par conséquent, la concentration de l'ozone va augmenter. L'ensemble du processus est représenté de façon très simplifiée sur la figure 21 pour les alcanes. On notera que d'autres polluants secondaires se forment dans ces conditions en dehors de l'ozone : le PAN de formule RCO₃NO₂, H₂O₂, HNO₃, HNO₂, ainsi que des aérosols de sulfate en présence de SO₂. Le

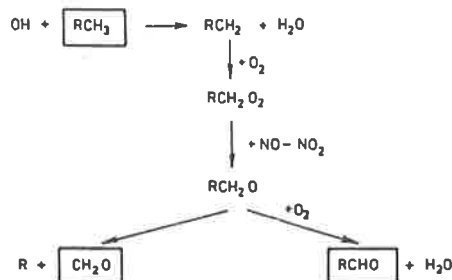


FIGURE 21. - Représentation simplifiée des processus chimiques intervenant dans la formation du smog photochimique.

processus chimique réel est infiniment plus complexe que celui de la figure 21 qui ne fait intervenir qu'un seul hydrocarbure RCH₃ alors qu'un échantillon réel d'atmosphère révèle habituellement la présence de plusieurs centaines de composés hydrocarbonés différents. On conçoit, dans l'état actuel des connaissances mécanistiques et cinétiques, qu'il soit pour le moment impossible d'écrire le schéma de dégradation réel de tous ces composés et donc il va falloir procéder à des simplifications pour écrire un schéma réactionnel qui ne soit pas gigantesque et donc inutilisable en pratique. Cependant, des modes de simplification non équivalents ont été proposés par divers auteurs, ce qui aboutit à des mécanismes chimiques dont les prédictions, lorsqu'on procède à des simulations numériques, divergent notablement, ce qui pose évidemment un sérieux problème dont on se préoccupe beaucoup. A l'heure actuelle, on n'en est plus à faire de simples observations qualitatives sur le terrain, mais des techniques de simulation numérique utilisant des modèles sont en usage comme outil interprétatif. Les modèles utilisés sont censés prendre en compte tous les paramètres importants qui régissent le transport et la réactivité dans l'atmosphère (figure 22). Ces modèles sont de 2 types ; d'une part, les modèles lagrangiens qui rendent compte de l'évolution spatio-temporelle d'une masse d'air douée d'une identité physique et dont un exemple approximatif est celui d'un ballon neutre qu'on lâcherait d'une zone émettrice ; ce système constitue un réacteur chimique qui, lors de son déplacement au gré des vents, est soumis à un flux solaire, est dilué, reçoit un apport de polluants, subit des réactions chimiques homogènes et hétérogènes à température et humidité variable ; d'autre part, les modèles eulériens qui sont en général plus compliqués sur le plan physique et qui consistent à utiliser un système de coordonnées fixes ou grille, placé sur la zone considérée. Dans chaque élément de volume on calcule la concentration d'un corps quelconque en admettant des transferts avec les boîtes voisines et en appliquant une équation de conservation de la matière ainsi que l'équation des moments de Navier-Stokes et une équation de conservation de l'énergie. Les modèles eulériens nécessitent en général une puissance de calcul supérieure mais c'est souvent la partie chimique du modèle qui est la plus consommatrice de temps de calcul.

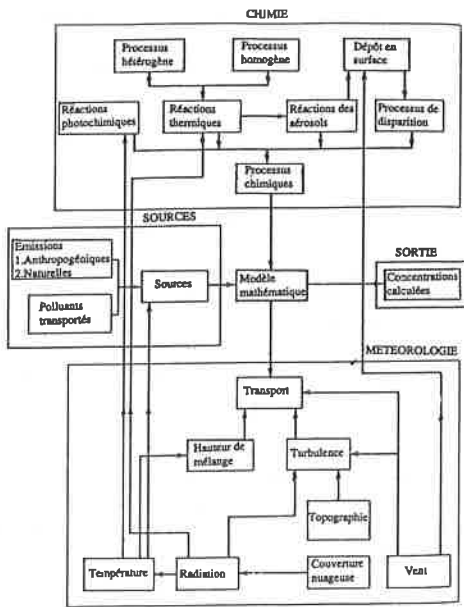


FIGURE 22. - Structure théorique générale d'un modèle réactivité-transport.

Comme nous venons de le dire, le problème du mécanisme chimique est délicat ; il faut utiliser des mécanismes simplifiés, mais les divers modes de simplification proposés ne sont pas tous équivalents et donnent des mécanismes de structures différentes. On dénombre de ce point de vue trois classes de mécanismes qui sont :

- les mécanismes comportant des espèces de remplacement ("surrogate species mechanisms") dans lesquels un nombre très

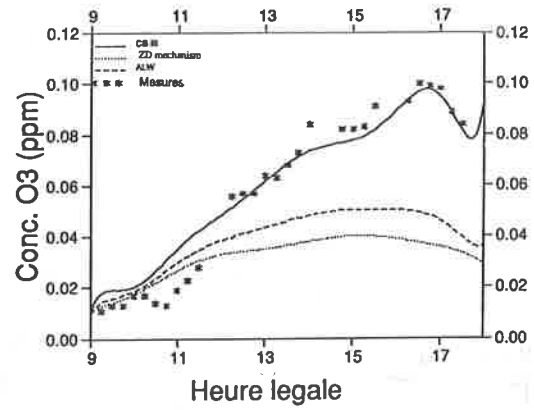


FIGURE 23. - Comparaison de la variation de concentration de l'ozone dans l'atmosphère mesurée sur le terrain et calculée au moyen d'un modèle lagrangien utilisant 3 mécanismes chimiques différents (toutes les autres données d'entrée étant identiques).

limité d'hydrocarbures est censé les représenter tous. Exemple : butane et propylène plus formaldéhyde et acétaldéhyde dans le mécanisme de Dodge ;

- les mécanismes condensés en familles moléculaires ("lumped molecule mechanisms") dans lesquels des espèces types sont censées représenter la chimie de chaque classe, par exemple le mécanisme d'Atkinson, Lloyd et Wings ;

- les mécanismes condensés en familles structurales ("lumped structure mechanisms") pour lesquels une molécule donnée peut être répartie dans plusieurs familles selon les types de liaison carbone-carbone qui s'y trouvent ; l'exemple est le mécanisme du "carbon-bond" ; ainsi, si on considère 3 ppmC de propylène, 1/3 des carbones soit 1 ppmC sera placé dans la famille dite PAR, et 2/3 des carbones (double liaison C = C) seront placés dans la famille dite OLE.

Un exemple des différences de prédiction dues à l'utilisation de mécanismes chimiques différents est représenté sur la figure 23. Cette figure donne en fonction du temps : d'une part, la variation de la concentration en ozone, mesurée sur le terrain en temps réel en fonction de l'heure de la journée lors d'une campagne de mesure effectuée en Alsace ; d'autre part, les concentrations calculées sur ordinateur par simulation numérique d'un modèle lagrangien, et ce en utilisant trois mécanismes chimiques différents appartenant chacun à une des trois classes mentionnées. Le calcul est fait avec des mécanismes différents, mais tou-

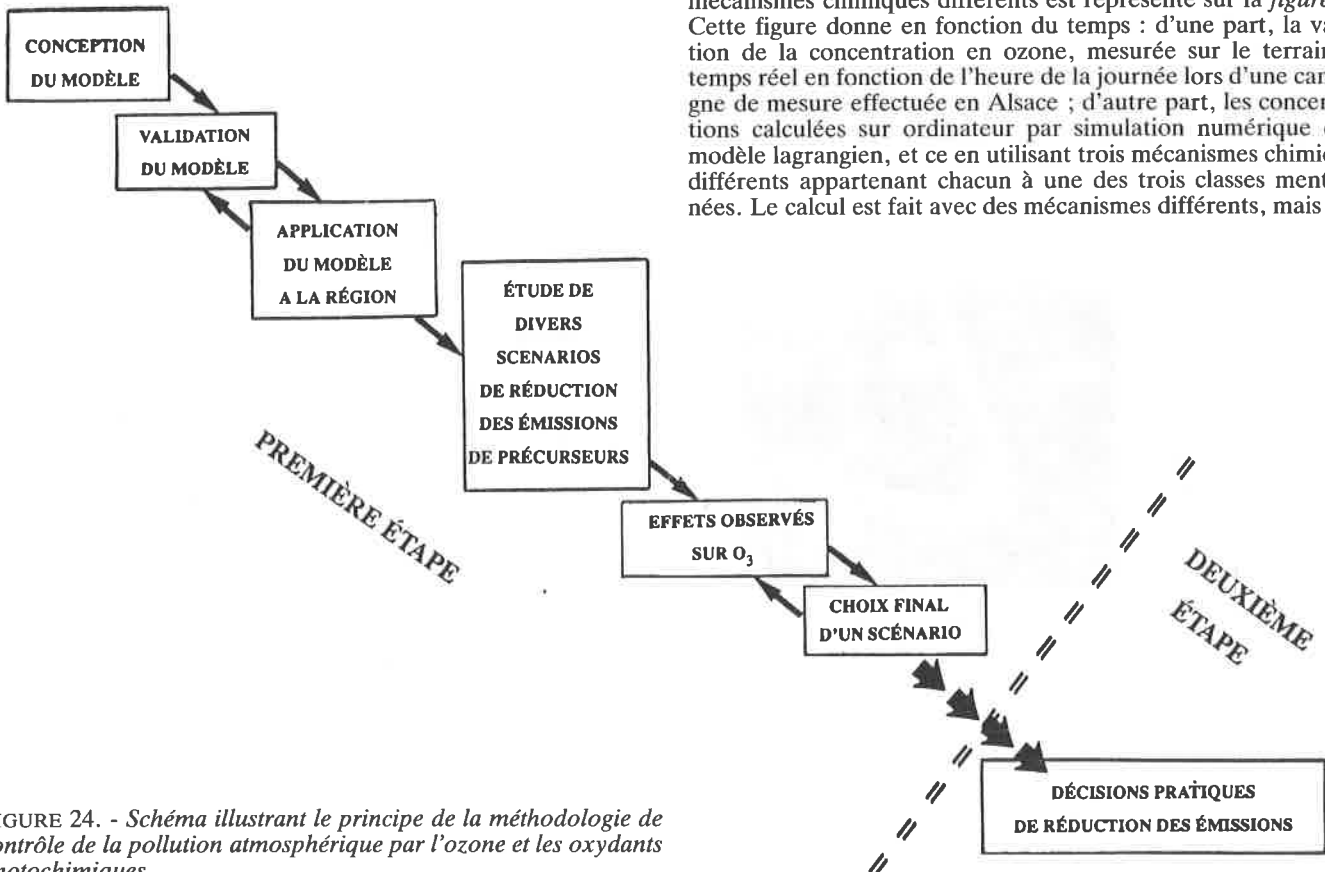


FIGURE 24. - Schéma illustrant le principe de la méthodologie de contrôle de la pollution atmosphérique par l'ozone et les oxydants photochimiques.

tes les données d'entrée du modèle sont strictement identiques. On constate qu'un des trois mécanismes, noté CB III, donne des résultats simulés proches de la réalité alors que les deux autres sont sous-prédictifs. Parmi les causes de divergence entre les mécanismes figure un choix parfois différent de certaines constantes de vitesse, dû au fait qu'il subsiste à l'heure actuelle des incertitudes quant à certaines valeurs numériques qu'il faut leur attribuer. C'est par la mise au point de méthodes de sensibilité qu'on arrive à cerner les réactions pour lesquelles il est indispensable de connaître avec plus de précision les valeurs numériques en question et ceci permet de définir un critère d'urgence pour les équipes se livrant à ce genre de déterminations.

N'oublions pas que le but ultime des recherches dans ce domaine est de définir une stratégie de contrôle de la pollution. L'homme étant impuissant contre la météorologie, il est clair que le seul moyen de contrôle est une maîtrise des rejets. En effet il s'agit là de phénomènes non linéaires, c'est-à-dire qu'il n'y a pas proportionnalité entre les quantités émises des précurseurs de l'ozone (hydrocarbures et oxydes d'azote) et les quantités d'ozone formées. Ce serait évidemment beaucoup plus simple si les produits émis étaient inertes. Le moyen le plus objectif de définir une stratégie de contrôle est donc d'utiliser un modèle prenant en compte tous les paramètres déterminants. L'ensemble de l'opération est illustrée sur la figure 24 et comporte deux grandes parties. La première partie doit comporter les étapes suivantes :

- la conception du modèle, qui fera appel à des notions de physique de l'atmosphère et de météorologie et à un ou plusieurs mécanismes chimiques pour lesquels des vastes connaissances mécanistiques et cinétiques sont indispensables (et qu'on obtient par des études fondamentales au laboratoire, par exemple dans des chambres de simulation), travail qui demande des mois sinon des années ;
- la validation du modèle, qui consiste à montrer qu'il est capable de reproduire avec succès par simulation numérique les résultats expérimentaux du terrain, ce qui se fera en général dans le cadre de campagnes de mesure spécialement conçues dans ce but, et qui imposent de disposer de méthodes d'analyse chimique fiables et de méthodes de détermination des paramètres physiques et météorologiques ; il faudra, en plus, disposer d'un inventaire d'émissions, c'est-à-dire savoir quels sont la nature et la quantité des divers polluants qui sont injectées dans la masse d'air qu'on veut modéliser ; l'expérience montre que ce n'est pas là un paramètre facile à obtenir, surtout s'il s'agit d'émissions d'origine industrielle qu'une certaine confidentialité tend à protéger ;
- si la phase de validation est franchie, on va ensuite utiliser le modèle sous forme d'un modèle scénarios, c'est-à-dire qu'il va

permettre de calculer les effets relatifs à la formation des oxydants photochimiques auxquels on peut s'attendre en restreignant les émissions des précurseurs de l'ozone, hydrocarbures et oxydes d'azote. Cette opération se fait en traçant par simulation numérique des diagrammes isopleths, tel que celui représenté sur la figure 25. Ce diagramme donne, en fonction des concentrations matinales en précurseurs portées sur les axes, la concentration maximale calculée en ozone qu'on obtiendra l'après-midi. Les concentrations matinales étant celles observées avant démarrage de l'activité photochimique, elles sont sensiblement proportionnelles aux émissions, et le diagramme permettra donc d'étudier les effets de diverses stratégies envisageables, qui devront bien sûr rester vraisemblables. Ceci permettra donc de faire un choix final (ou plusieurs) quant aux restrictions sur les émissions à envisager pour abaisser la teneur en ozone formée dans des proportions à choisir. La première grande partie du travail est alors terminée ; on voit qu'elle consiste, en quelque sorte, à faire un diagnostic ; pour le comprendre, on peut assimiler la zone urbaine ou industrielle considérée à un malade pour lequel un médecin aura identifié le mal et choisi le remède nécessaire. La deuxième grande partie de l'opération est plus pratique, c'est-à-dire qu'elle va consister à choisir sous quelle forme le remède est à administrer au malade : potion, pommade ou piqûre, c'est-à-dire en réalité quelles sont les mesures techniques à prendre : faut-il restreindre l'utilisation des solvants, modifier la composition des essences en y introduisant du méthanol, munir les véhicules d'un pot catalytique ou bien pourvoir les foyers industriels de certaines installations d'épuration, ceci étant fait en respectant les dosages définis dans la première partie de l'opération.

On notera qu'il peut se révéler très dangereux de prendre des décisions de réduction des émissions de polluants primaires (deuxième partie de la démarche) sans avoir préalablement procédé à une étude de diagnostic (première partie de la démarche). Il a été en effet montré par diverses équipes américaines, françaises, anglaises, allemandes et japonaises qu'on pouvait alors aboutir à une aggravation de la pollution par l'ozone si on prenait des mesures restrictives sans discernement. Un empirisme, même très technique, est donc à rejeter formellement car on ne peut se permettre d'imposer aux industriels et aux constructeurs automobiles des mesures contraignantes et coûteuses pour découvrir quelque temps plus tard que le but fixé n'est pas du tout atteint, ou bien même qu'on a aggravé la situation.

On sait maintenant que la formation des oxydants photochimiques est étroitement connectée avec le problème des pluies acides dont nous allons parler maintenant car diverses espèces formées lors du smog photochimiques ont le pouvoir d'oxyder SO_2 en acide sulfurique.

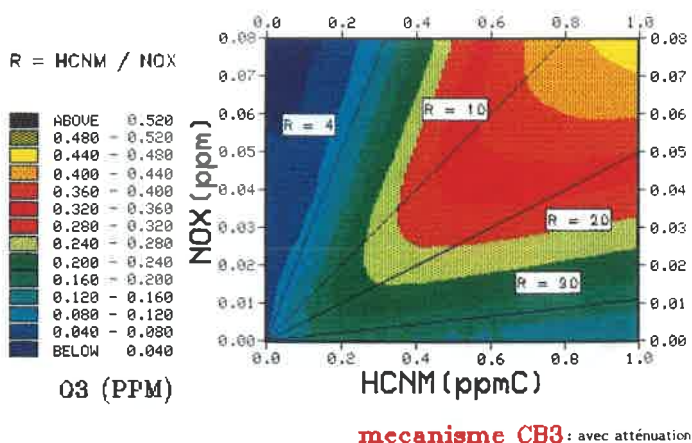


FIGURE 25. - Diagramme isopleth tracé par simulation numérique sur ordinateur indiquant, pour un jour donné, la concentration maximale en ozone qu'on obtiendra en fonction des concentrations matinales en précurseurs portées sur les axes. Ce type de diagramme est la base indispensable à l'élaboration de stratégies de contrôle de la pollution atmosphérique par l'ozone.

Les pluies "acides"

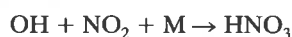
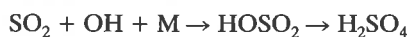
Notons tout d'abord qu'un calcul simple indique que le pH d'une pluie "pure" est normalement acide, en raison d'un équilibre rapide avec le CO_2 atmosphérique qui amène ce pH à la valeur de 5,66. Or, on a pu constater que dans certaines régions le pH des eaux de pluies était anormalement bas, pouvant aller jusqu'à 4, 3, ou même moins. Certains brouillards se sont révélés très acides, on a mesuré un pH de 1,69 en Californie en 1983.

Les pluies sont très variables sur le plan de la quantité mais aussi sur le plan de la composition chimique. D'un cas à l'autre la composition des ions peut varier dans un rapport pouvant atteindre 50 ou 100. Cette variabilité peut être encore plus grande entre le tout début de la précipitation (effet de lessivage de l'atmosphère) et le gros de la pluie qui ne fera descendre au sol que les éléments captés pendant la formation des gouttes. Par ailleurs, en France, les pluies océaniques et les pluies orageuses ont des spectres de pH et de conductivité nettement différents. De plus, les pluies orageuses sont plus acides que les pluies océaniques ; l'importance de la précipitation influe beaucoup sur le pH, la conducti-

vité et la composition chimique, c'est-à-dire qu'en général les petites pluies sont les plus polluées. Enfin, on retiendra qu'il n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire de prélever un échantillon représentatif de pluie, à cause des sédimentations qui se produisent en période sèche, et on utilise donc de préférence des pluviomètres restant automatiquement fermés lorsqu'il ne pleut pas.

L'acidité des pluies provient essentiellement de l'oxydation de SO_2 et de NO_2 dans la troposphère pour former des acides sulfurique et nitrique qui sont ensuite déposés à la surface de la terre, soit par l'intermédiaire de la pluie et des brouillards (dépôt humide), soit en milieu sec (dépôt sec). Ces oxydations et dépôt peuvent se produire à des distances courtes des sources émettant les polluants primaires, mais aussi se produire à des distances de l'ordre du millier de kilomètre.

L'oxydation de SO_2 et NO_2 en phase gazeuse est initiée par réaction avec les radicaux OH :

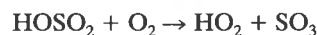


Dans le cas de SO_2 , l'oxydation en phase aqueuse, présente dans l'atmosphère sous forme d'aérosols de particules, de nuages et de brouillard, est aussi importante. Donc SO_2 présent en phase gazeuse se dissout dans ces gouttelettes et peut y être oxydé par des espèces telles que H_2O_2 , l'ozone, l'oxygène, et par des radicaux tels que OH. L'oxydation sur des surfaces solides présentes en suspension dans l'air ou présentes dans les gouttes peut aussi exister.

Un grand nombre de réactions sont proposées pour expliquer la conversion de SO_2 gazeux en aérosols d'acide sulfurique et en sulfates, et celle de NO_x en acide nitrique et en nitrates. De plus, d'autres facteurs interviennent, tels que la météorologie et l'importance relative des émissions naturelles par rapport aux émissions technologiques. Depuis quelques années on pense que les effets attribués par le passé à l'acidité des pluies doivent l'être également à d'autres espèces telles que l'ozone. La combustion de fuels contenant du soufre donne des émissions de SO_2 qui sont proportionnelles à la teneur en soufre du fuel. On sait que les vitesses de conversion de SO_2 en acide sulfurique dans l'atmosphère sont plus fortes en été qu'en hiver, et plus fortes pendant la journée que pendant la nuit ce qui suggère l'importance de la photochimie et sans doute de la température. Ceci n'implique pas que le processus d'oxydation lui-même soit photochimique, mais plutôt qu'il demande la présence d'oxydants tels que H_2O_2 qui sont formés par des processus photochimiques. Cette idée est renforcée par des observations montrant que la vitesse d'oxydation de SO_2 dans un panache industriel augmente quand le panache est mélangé avec une atmosphère ambiante contenant des oxydants photochimiques. Des vitesses d'oxydation de SO_2 atteignant des valeurs de 30 % à l'heure ont été mises en évidence. Cependant, il y a aussi des cas indiquant qu'une conversion significative de SO_2 en sulfates se produit pendant la nuit, surtout en présence de la phase liquide de nuages, et on sait maintenant que la présence d'une phase liquide est un facteur important pour la vitesse globale de conversion de SO_2 ; on a effectivement observé une brusque poussée dans la teneur en sulfates quand un panache de centrale thermique passe dans une couche nuageuse, et ceci vaut également pour les nitrates.

La photochimie de SO_2 lui-même n'est pas déterminante car, bien qu'il absorbe significativement dans la troposphère, les états singulet et triplet sont essentiellement désactivés physiquement et donc la photo-oxydation directe de SO_2 en aérosol de H_2SO_4 est négligeable. Comme on l'a vu c'est sa réaction avec OH, donnant HOSO_2 , espèce identifiée, qui importe. Il y a donc un couplage entre deux processus atmosphériques majeurs, à savoir d'une part la formation des oxydants photochimiques et, d'autre part, les pluies acides, alors que pendant assez longtemps on les a considérés à tort comme indépendants. L'évolution de l'espèce

HOSO_2 comporte encore des zones d'ombre, des réactions avec O_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2O et des radicaux tels que HO_2 et RO_2 sont envisagées ; on obtiendrait l'espèce HOSO_2O ainsi que HOSO_2ONO et $\text{HOSO}_2\text{ONO}_2$, qu'on n'a cependant pas identifiées ; un autre chemin serait donc :



SO_3 donnant ensuite de l'acide sulfurique. Des incertitudes mécanistiques subsistent dans le détail desquelles nous n'entreons pas. Par ailleurs, une autre voie ferait intervenir le radical de Criegee ou bien les atomes O(^3P).

Tout l'aspect des réactions se produisant dans les gouttes a beaucoup d'importance mais beaucoup de données sont encore spéculatives ; l'importance des ions métalliques est connue.

On notera enfin que, une fois formés, les acides sulfurique et nitrique ont un comportement bien différent. HNO_3 est plus volatil et existe à des concentrations significatives en phase gazeuse, alors que H_2SO_4 a une tension de vapeur extrêmement faible ($< 10^{-7}$ atm) et existe sous forme particulaire. Ces deux espèces peuvent réagir avec des bases comme NH_3 pour former des sels selon une réaction qui n'est réversible que pour l'acide nitrique. Si les propriétés physiques et chimiques des deux espèces sont très différentes, leurs chimies sont cependant connectées via le radical OH et les autres oxydants convertissant NO_x et SO_2 en acides ; ceci conduit à admettre que les oxydants photochimiques peuvent non seulement exercer un contrôle sur les processus homogènes conduisant à la formation des acides, mais aussi sur les processus se produisant en phase liquide et sur les surfaces.

Enfin, pour terminer, on notera que les atmosphères "naturelles" et "propres" peuvent conduire à des pH de pluies nettement inférieurs à 5,65 car il y a des émissions naturelles significatives de composés soufrés et azotés ; par exemple H_2S et CH_3SCH_3 proviennent de processus biologiques, et SO_2 provient des volcans. De plus, des acides organiques comme les acides acétique et formique peuvent intervenir. Le pH seul n'est donc pas un indicateur absolu de la formation d'acides comme conséquences des technologies humaines.

Les matières en suspension

On s'accorde à les définir comme balayant une gamme de diamètres variant de 0,002 à 100 microns. En dessous, c'est plutôt un agrégat de molécules (clusters) et, au-dessus, elles ne restent pas en suspension.

Les particules peuvent être émises directement dans l'atmosphère (particules primaires) ou formées par des réactions chimiques qui y ont lieu (particules secondaires). Par exemple, dans une région où on brûle beaucoup de bois on a des particules primaires en quantité alors que, dans un épisode de smog photochimique, plus de la moitié des particules provient de réactions dans l'atmosphère. Les propriétés intéressantes des particules sont leur nombre, leurs concentration, taille, composition chimique, caractéristiques aérodynamiques et optiques. Quand on leur attribue un diamètre ceci n'implique pas une sphéricité car c'est ce qu'on appelle un diamètre équivalent, fondé sur les propriétés physiques intéressantes.

Chaque fois qu'on effectue un prélèvement le problème se pose de savoir si l'échantillon prélevé est bien représentatif de la masse d'air à étudier. En effet, lors de l'échantillonnage, il peut y avoir agglomération ou bien désagrégation des particules. De plus, les conditions cinétiques de prélèvement sont importantes ; en effet, si la vitesse d'aspiration dans la sonde de prélèvement est supérieure à la vitesse à laquelle se déplacent les particules, c'est-à-dire en gros à la vitesse du vent, l'échantillon sera artifi-

ciellement enrichi en petites particules. Ceci est dû au fait que les petites particules, de faible énergie cinétique, suivent les filets gazeux, alors que les grosses particules y sont moins sensibles. Le spectre granulométrique est donc déformé. Inversement, une vitesse de pompage trop faible conduit à un enrichissement en grosses particules. Ces exigences conduisent à la réalisation de systèmes de prélèvement complexes.

La science des aérosols fait appel à des domaines scientifiques fort variés, en particulier les spécialistes de l'état solide sont indispensables. Des méthodes telles que la fluorescence X, la spectroscopie d'absorption atomique, la spectroscopie d'émission X induite, toutes les techniques de spectroscopie d'émission, l'activation neutronique, la spectrométrie de masse, la spectrométrie ESCA, la chromatographie ionique, sont indispensables pour résoudre les problèmes extrêmement variés qu'on peut rencontrer et dont l'examen sort du cadre de cet article.

Conclusion

C'est essentiellement pour sérier les problèmes que nous les avons présentés comme étant relativement indépendants les uns des autres. En réalité, il faut retenir que tous sont étroitement connectés, et l'appréciation des évolutions futures de notre environnement atmosphériques ne peut se faire qu'en considérant un ensemble, faute de quoi des erreurs grossières sont à craindre. Certes la connaissance s'accompagne toujours d'une spécificité parfois pointue, mais ceci est bien la preuve que ce domaine est par excellence le champ d'application de collaborations interdisciplinaires, et par exemple des chimistes de nature aussi variée que des cinétiens, des spécialistes de l'état solide, des spectroscopistes, des spécialistes des réactions minérales en solution ou des chimistes théoriciens peuvent avec profit y laisser libre cours à leurs compétences.

L'examen de la situation que nous avons tenté de réaliser de la

manière la plus objective possible indique que les préoccupations scientifiques en matière d'environnement sont une nécessité, en dehors de toute notion de "mode", car le niveau des activités humaines est devenu tel qu'il interfère avec l'évolution naturelle du système terre selon une intensité jamais atteinte et qui augmentera encore, sans aucun doute, dans un avenir proche. C'est certes avec un état d'esprit quelque peu différent de celui des chimistes de laboratoire qu'il convient parfois d'aborder les questions qui se posent, et c'est bien normal car le réacteur qui préoccupe les chimistes de l'environnement est extra-muros : c'est celui où nous vivons. Tout le monde est concerné par la préservation de notre environnement ; et les scientifiques le sont au premier chef.

Bibliographie (non exhaustive)

Les lecteurs désireux d'en savoir plus pourront consulter les ouvrages suivants, qui ne sont qu'un échantillon très limité :

- Revue *Pollution Atmosphérique*, Janvier-mars 1987, n° 117.
- R. Leduc et R. Gervais, *Connaître la météorologie*, Presses de l'Université du Québec, 1986.
- B.J. Finlayson-Pitts et J.N. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and experimental techniques*, John Wiley, 1986.
- P. Mathy, *Air pollution and ecosystems*, D. Reidel Publishing Company, 1988.
- P. Jones et T. Wigley, *La terre se réchauffe*, *Pour la Science*, oct. 1990, n° 156, p. 38.
- A. Raval et V. Ramanathan, *Observational determination of the green house effect*, *Nature*, 1989, 342, 758.
- E. Zanzottera, *Absorption Lidar techniques in the determination of trace pollutants and physical parameters of the atmosphere*, *Crit. Rev. Anal., Chem.*, 1990, 21, 279.
- G. Megie, *L'équilibre rompu*, Editions du CNRS, 1987.
- International panel on climate change report, mai 1990, Bracknell meteorological Office, U.K.

A Novel Approach to the Calculations Concerning the Titration Curves of Weak Monoprotic Acids or Bases

Mario Emilio

Cardinali ¹

Claudio Giomini ^{2*}

Giancarlo Marrosu ²

Introduction

Here we present a mathematical method to calculate the pH values along the titration curve of a weak monoprotic acid (WMA) with a strong monoprotic base (SMB), or vice-versa. The ionization constant and initial concentration of the weak electrolyte, as well as the concentration of the titrant, are supposed to be known.

To the same purpose, the traditional method, usually employed in general chemistry courses (and textbooks) at not-advanced levels, makes use of four different formulae, each of them relying upon a different simplifying assumption, and relating to a different point, or segment, of the curve. This fragmentized approach may induce the student to consider these various formulae as pertaining to loosely interrelated subjects, instead of regarding at them as describing different aspects of a system that is basically the same.

On the contrary, our method employs an approach that is quite unitary, and turns out to be more accurate and, in our opinion, more firmly sound than the traditional method, yet remaining as intuitive as the latter.

Here are the guidelines along which our method proceeds. First, we derive the exact equation, describing a titration curve of the type under examination in its whole extension. This result is accomplished through straightforward stoichiometric arguments, already employed for similar cases [1,2], with no reference to such "sophisticated" concepts as mass or charge balance. Then, from this exact equation, which turns out to be cubic in the variable $[H^+]$, two quadratic equations are generated on the basis of reasonable simplifying assumptions. The first will de-

scribe the curve segment from the initial point to just before the neutrality point, the second, from just beyond this point to the equivalence point and farther.

It will be shown that the curve obtained in this way is coincident, at any practical purpose, with the exact one, for any titration that may be actually carried out as an analytical operation.

The method will be illustrated with reference to a titration of a WMA, denoted as HX, with NaOH as SMB. The symmetrical case of a WMB being titrated with a SMA will be left to the reader, after giving him some simple rules about the way to operate. Therefore, henceforth, the term "titration curve" will be employed to mean a titration curve of a WMA with a SMB. Throughout the whole treatment, it will be assumed that the effects of the internal ionic strength of a solution on its pH value are negligible.

Theory

By dissolving in water HX and NaOH, a solution is obtained where the five species HX, X^- , Na^+ , H_3O^+ , and OH^- are contemporarily present at their equilibrium concentrations (henceforth, briefly, concentrations) $[HX]$, $[X^-]$, etc. The symbol $[H^+]$ will be used instead of $[H_3O^+]$, for conciseness' sake.

The above species have originated from, or disappeared through :

i) the partial ionization of HX :



¹ Chemistry Department, University of Perugia, via Elce di Sotto, 8, 06100 Perugia (Italy).

² ICMMPM Department, Chemistry Section, "La Sapienza" University, via del Castro Laurenziano, 7, 00161 Rome (Italy).

* Author to whom any correspondence should be addressed.

ii) the complete dissociative dissolution of NaOH to give Na⁺ and OH⁻ ions

iii) the partial reassociation of H₃O⁺ and OH⁻ ions to produce water :



Let us now designate as c_a and c_b the analytical concentrations of the acid HX and the base NaOH, respectively, and as Δ' [] and Δ'' [] the concentration variations that a given species undergoes as a result of reactions R' and R'', respectively. The following equalities will apply :

$$[\text{HX}] = c_a - \Delta'[\text{HX}] \quad (1)$$

$$[\text{X}^-] = c_b + \Delta'[\text{X}^-] = \Delta'[\text{X}^-] \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] = K_w^{1/2} + \Delta'[\text{H}^+] - \Delta''[\text{H}^+] \quad (3)$$

$$[\text{OH}^-] = c_b + K_w^{1/2} - \Delta''[\text{OH}^-] \quad (4)$$

where K_w is the auto-ionization constant of water. Obviously, $[\text{Na}^+] = c_b$.

From simple stoichiometric considerations about R' and R'', it comes out that :

$$\Delta'[\text{HX}] = \Delta'[\text{X}^-] = \Delta'[\text{H}^+] \quad (5)$$

and

$$\Delta''[\text{H}^+] = \Delta''[\text{OH}^-] \quad (6)$$

Through (5), equalities (1) and (2) can be rewritten as :

$$[\text{HX}] = c_a - \Delta'[\text{H}^+] \quad (7)$$

and

$$[\text{X}^-] = \Delta'[\text{H}^+] \quad (8)$$

while, through (6), equalities (3) and (4), explicitated with respect to $\Delta''[\text{H}^+]$ and $\Delta''[\text{OH}^-]$, respectively, can yield :

$$\Delta'[\text{H}^+] = c_b + \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\} \quad (9)$$

Upon insertion of (9) into (7) and (8), it follows that :

$$[\text{HX}] = (c_a - c_b) - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\} \quad (10)$$

and

$$[\text{X}^-] = c_b + \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\} \quad (11)$$

which are the exact expressions of the concentrations of HX and X⁻ as functions of [H⁺] and [OH⁻] (cf. *).

$$\text{Since } [\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] \quad (12)$$

equalities (10) and (11) can be turned into :

$$[\text{HX}] = (c_a - c_b) - \{[\text{H}^+] - (K_w/[\text{H}^+])\} \quad (13)$$

and

$$[\text{X}^-] = c_b + \{[\text{H}^+] - (K_w/[\text{H}^+])\} \quad (14)$$

respectively. Upon insertion of (13) and (14) into the equilibrium law of reaction R', *i.e.* :

$$K_a = [\text{H}^+][\text{X}^-]/[\text{HX}] \quad \text{or} \quad [\text{H}^+] = K_a[\text{HX}]/[\text{X}^-] \quad (15)$$

one obtains :

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{(c_a - c_b) - \{[\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]\}}{c_b + \{[\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]\}} \quad (16)$$

which is the third-degree equation in the unknown [H⁺] to be used for an exact calculation of the H₃O⁺ ion concentration in an aqueous solution containing both a WMA and a SMB.

When a titration is actually being performed, a solution of NaOH, at analytical concentration c_b^0 , is gradually added to a volume V_a^0 of the solution of HX, whose analytical concentration let us now suppose to be known, and equal to c_a^0 . Let V_b be the volume of titrant which has been added from the beginning of the titration up to a given point. The analytical concentrations of the acid and the base in the resulting solution will depend on V_b according to the expressions :

$$c_a = c_a^0 \cdot V_a^0 / (V_a^0 + V_b) \quad \text{and} \quad c_b = c_b^0 \cdot V_b / (V_a^0 + V_b) \quad (17)$$

which are strictly exact only if the volumes of the solutions being mixed are strictly additive.

Correspondingly, upon insertion of (17) into (16), an expression relating [H⁺] to V_b will be obtained, whence a traditional titration curve, *i.e.*, a "pH vs. V_b (or $c_b^0 \cdot V_b$)" curve, can be drawn.

However, in this paper, as "titration curve" we will mean a "pH vs. r " curve, where :

$$r = V_b/V_a^0 \quad (18)$$

which, when inserted into (17), yields :

$$c_a = c_a^0 / (1 + r) \quad \text{and} \quad c_b = c_b^0 \cdot r / (1 + r) \quad (19)$$

The ratio r is dimensionless ; so, unlike V_b or $c_b^0 \cdot V_b$, it does not depend on the units employed, and its value, r_e , at the equivalence point is not affected by the "size" of the sample being titrated. Indeed,

$$r_e = c_a^0 / c_b^0 \quad (20)$$

while :

$$(V_b)_e = c_a^0 \cdot V_a^0 / c_b^0 \quad \text{and} \quad (c_b^0 \cdot V_b)_e = c_a^0 \cdot V_a^0 \quad (21)$$

By inserting the values of c_a and c_b , as defined according to (19), into eq (16), an expression is obtained which is cubic with respect to [H⁺], but linear with respect to r , and can be rearranged in the form

$$r = \frac{K_w K_a + (K_w + K_a c_a^0) [\text{H}^+] - K_a [\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + (K_a + c_b^0) [\text{H}^+]^2 - (K_w - K_a c_b^0) [\text{H}^+] - K_w K_a} \quad (22)$$

* The sum of eqs (10) and (11) yields $[\text{HX}] + [\text{X}^-] = c_a$ that represents the mass balance of the solute HX. In addition, since $c_b = [\text{Na}^+]$, eq (11) can be rearranged as $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{X}^-]$ which expresses the electrical neutrality (or charge balance) of the solution phase.

whence the exact pH values along a titration curve will be obtained by numerical inversion [3].

As obvious, a titration curve begins at acidic pH values, and ends at alkaline ones, passing through a neutrality point where $[H^+] = K_w^{1/2}$. Upon insertion of this value into eq (22), the corresponding r_n value of r at the neutrality point will be found to be :

$$r_n = (c_a^0/c_b^0) \cdot [K_a/(K_a + K_w^{1/2})] \quad (23)$$

$$= K_a/(K_a + K_w^{1/2}) \quad (\text{if } c_a^0 = c_b^0) \quad (24)$$

Since $[H^+]$ is a decreasing function of r , along the titration curve it will be $[H^+] > [OH^-]$ for $r < r_n$, and $[H^+] < [OH^-]$ for $r > r_n$, and as the abscissa of a point of the curve will move farther and farther away from the neutrality point, the absolute value of the difference between the concentrations of these two ions will become larger and larger.

On the basis of this simple observation, a reasonable approximated form, valid for $0 \leq r < r_n$ (the "acidic portion" of the curve), of the exact eq (16), can be obtained by rewriting it as :

$$[H^+]^2 + c_b[H^+] - K_w \cong K_a \left\{ (c_a - c_b) - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} \right\} \quad (r < r_n) \quad (25)$$

which turns out to be quadratic in the unknown $[H^+]$ once the term $K_w/[H^+]$ *i.e.*, $[OH^-]$, has been neglected with respect to $[H^+]$.

As regards the "basic portion" of the curve, let us first rewrite eq (16) in terms of $[OH^-]$:

$$[OH^-] = K_b^* \frac{c_b - [OH^-] + K_w/[OH^-]}{(c_a - c_b) - K_w/[OH^-] + [OH^-]} \quad (26)$$

where :

$$K_b^* = K_w/K_a \quad (27)$$

is the ionization constant of X^- , the conjugated base of HX , usually designated as the hydrolysis constant of X^- . Eq (26) can be rearranged as :

$$[OH^-]^2 + (c_a - c_b)[OH^-] - K_w \cong K_b^* (c_b - [OH^-] + \frac{K_w}{[OH^-]}) \quad (r > r_n) \quad (28)$$

where $K_w/[OH^-]$ has been neglected with respect to $[OH^-]$; this approximated equation, valid for $r > r_n$, is perfectly similar to eq (25), and is quadratic in $[OH^-]$.

Therefore, a titration curve may be approximately described :

i) for its acidic portion ($r < r_n$), by the formula :

$$[H^+] \cong -\frac{K_a + c_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_a + c_b}{2}\right)^2 + K_a(c_a - c_b) + K_w + \frac{K_a K_w}{[H^+]}} \quad (29)$$

which immediately comes out of (25), and :

ii) for its basic portion ($r > r_n$), through the formula (generated by eq (28)) :

$$[OH^-] \cong -\frac{K_b^* + c_a - c_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b^* + c_a - c_b}{2}\right)^2 + K_b^*c_b + K_w + \frac{K_b^* K_w}{[OH^-]}} \quad (30)$$

by calculating the corresponding $[H^+] = K_w/[OH^-]$ values.

Of course, in formulae (29) and (30), the terms c_a and c_b are given by eqs (19) for each value of r .

Since the barred terms in (29) and (30) are positive, the approximate values of the radicands are lower than the exact ones ; so, while formula (29) produces $[H^+]$ values approximate by defect, formula (30), through $[OH^-]$ values by defect, yields $[H^+]$ values approximate by excess.

It is to be remarked that, when $c_b = 0$ and K_w is much lower than the other addends under the square root of formula (29), it reduces to the familiar expression

$$[H^+] \cong -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a c_a} \quad (31)$$

which gives $[H^+]$ for a solution where a WMA is the only solute ; similarly, when $c_b = c_a$ (*i.e.*, at the equivalence point), and if K_w can be neglected with respect to the other terms of radicand of formula (30), it reduces to the well-known formula to calculate $[OH^-]$ in a solution containing the salt NaX as the only solute, at an analytical concentration $c_s = c_a = c_b$:

$$[OH^-] \cong -\frac{K_b^*}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b^*}{2}\right)^2 + K_b^* c_s} \quad (32)$$

All the relations and formulae derived in this section for a titration of a WMA with a SMB can be extended to the symmetric case of a WMB being titrated with a SMA, just by interchanging :

- i) $[H^+]$ with $[OH^-]$;
- ii) K_a with K_b , and K_b^* with K_a^* ;
- iii) c_a with c_b , and c_a^0 with c_b^0 ;
- iv) V_a with V_b , and V_b with V_a .

Test of the performance of the method

When a titration is being actually performed, the pH indicator employed to detect the equivalence point has to be chosen such that its pK is as close as possible to the expected pH at the equivalence point. In addition, to obtain a sufficiently accurate value (say, within 1 % ca.) of the analytical concentration of the WMA being titrated, its ionization constant and analytical concentration have to be such that [4] $K_a c_a^0 > 10^{-8}$, when c_a^0 is given as $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On the other hand, in practise, titrations are better performed if both the acid and the base have analytical concentrations around $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Keeping these requirements into account, and considering that the order of magnitude of the ionization constants of most WMA's ranges between 10^{-1} and 10^{-12} , we tested the performance of our method under the following conditions : $c_a^0 = c_b^0 = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and $K_a = 10^{-1}, 10^{-2}, \dots, 10^{-7}$. In other words, we calculated the $[H^+]$ values along various titration curves by means of (29) plus (30), and compared them with the exact ones, obtained from (22) by employing numerical inversion together with the "interval bisection" method, which allows to calculate $[H^+]$ (and pH) values in correspondence with pre-selected, evenly spaced, round values of r .

Under the above-specified conditions, the approximate values of pH coincide with the exact ones at least up to the fourth decimal digit, *i.e.*, beyond the limit of practical significance, along the almost complete extension of the curve. Only in a very tiny interval of r in the proximity of the neutrality point some minor discrepancies, affecting the fourth decimal digit, can be sometimes observed. This result was not unexpected, since, around the neutrality point, the barred terms in (29) and (30) are no more negligible with respect to the other addends under the square roots.

Upon decreasing c_a and/or c_b , these discrepancies become larger, but the interval of r values where they can be detected remains quite narrow **.

Final remarks

In our opinion, the approach here proposed is unitary, simple, and intuitive ; so, it could be a valid tool in teaching acid-base equilibria in aqueous solutions and their quantitative aspects, to

** However, should a pH value be calculated very exactly in the immediate vicinity of the neutrality point, the following two-step method may be used. If $r \cong r_n$, then $[H^+] \cong [OH^-]$; so, the barred term in (29) will result larger, about equal, or smaller than the barred term in (30), according to which one of the three conditions $K_a \cong K_b^*$ will be valid. Correspondingly, formula (29) will turn out to be more inaccurate, about as accurate, or more accurate than (30).

A first-approximation $[H^+]$ (or $[OH^-]$) value will be calculated by means of the more accurate formula, chosen on the basis of the above criterion, and disregarding the condition $r \geq r_n$.

This value will then be reinserted into the right-hand member of the same formula, where the barred term now has no more to be treated as negligible with respect to the other addends.

The second-approximation $[H^+]$ (or $[OH^-]$) value obtained by this route yields a pH value always coincident with the exact one, at least within the first three decimal digits, i.e., at any practical purpose.

be employed, at least, in parallel with the compartmentalized, sometimes grossly approximate, approach of the traditional method.

In particular, it should help the student to grasp the concept that a titration curve is described, along its whole extension, by only one general equation, and that to build it piecewise is just an artifice to work with equations easier to handle. In comparison with the four, apparently not interconnected, formulae of the traditional method (the initial point, the buffering region, the equivalence point, the excess of titrant), the two quadratic formulae here proposed in place of the exact cubic equation, immediately show their common origin. As for the accuracy of the results they yield, it is quite good along the whole extension of the curve, with the exception, in some cases, of a very narrow interval of r around the neutrality point. In comparison, the results of the traditional method may be rather poor along not negligible portions of the curve.

References

- [1] Felty W.L., *J. Chem. Educ.*, **1978**, *55*, 576-577.
- [2] Cardinali M.E., Carelli I., *Educ. Chem.*, **1983**, *60*, 88-89.
- [3] Willis C.J., *J. Chem. Educ.*, **1981**, *58*, 659-663.
- [4] Laitinen H.A., *Chemical Analysis*, Mc Graw - Hill, New York, **1960**.

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

CEMACO - FORMATION CONTINUE
8, rue de l'École Normale
34053 MONTPELLIER Cedex 1

École d'été : CHIMIE ET CÉRAMIQUE - Séminaire EUROGEL
14 au 18 octobre 1991 - CAP D'AGDE - FRANCE

ÉCOLE D'ÉTÉ - CHIMIE ET CÉRAMIQUES

- Dépôt en phase vapeur
- Caractérisations des couches minces
- Dépôt chimique par voie sol-gel

SÉMINAIRE EUROGEL

- Optique non-linéaire
- Matériaux laser
- Guides d'onde

Pour plus d'information, contacter :
Madame Claude GODFROY.
Tél. : 67 41 07 14 - Fax : 67 14 43 53.

INFORMATIONS GÉNÉRALES

La chimie belge en 1990

Le chiffre d'affaires de la chimie belge a atteint, en 1990, 938 milliards de francs belges (924 GFB en 1989). La conjoncture internationale ayant été moins favorable, cette situation a pesé sur la rentabilité et les résultats de l'industrie chimique belge sont moins bons qu'en 1989. Depuis 5 ans, les investissements ont connu un réel accroissement et sont passés au niveau record de 95 GFB en 1990.

Les industries de la protection des plantes en 90

Les 25 et 26 avril derniers se sont tenus à Cannes le 7^e Congrès national de l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP) ainsi que l'Assemblée générale de ce syndicat professionnel. Au programme de ces journées : des conférences sur la « peur » des résidus, le rôle du Codex Alimentarius, l'alimentation et les nouvelles technologies, le devenir des produits phytosanitaires en agro-alimentaire, et un débat sur les produits phytosanitaires et l'alimentation qui a été très animé.

Le chiffre d'affaires hors taxes des ventes réalisées par les industriels de la protection des

plantes s'est établi à 15,7 milliards de francs en 1990, en progression de 7,5 % par rapport à 1989. Les ventes métropole ont atteint 12,8 milliards de francs et l'export près de 3 milliards de francs.

L'essentiel de la croissance s'est réalisé sur l'effet de « qualité produit » par l'introduction et le développement, sur le marché phytosanitaire, de spécialités nouvelles.

Une évolution qui traduit nettement le rôle primordial joué par l'innovation et la recherche dans l'industrie phytosanitaire qui commercialise des produits de plus en plus respectueux de l'environnement.

Le coût de recherche et de mise au point d'une molécule avoisine désormais 600 millions de francs. La recherche a été une nouvelle fois féconde, puisque 16 matières actives ont été autorisées à la vente en 1990 (4 insecticides / acaricides ; 7 herbicides ; 1 fongicide ; 1 régulateur de croissance et 3 produits divers).

La consommation des produits de protection des plantes a connu en 1990 une augmentation évaluée à 6 % en volume, les perspectives pour 1991 étant moins optimistes. Avec une évaluation de la hausse moyenne des prix à la production évaluée à 2,7 %, 1990 marque un retournement de la tendance observée depuis 3 ans, les industriels n'ayant pas encore repercuté l'augmentation du prix des matières premières.

Atochem 1990 : bonne tenue des résultats

L'année 1990 a été extrêmement intéressante pour la chimie d'Atochem à la suite du rapprochement avec Orkem, de la fusion avec Norsolor (en France) et de l'intégration de la société Pennwalt (aux États-Unis) avec, pour conséquences :

- la place prise par la chimie dans le groupe Elf-Aquitaine : 35 % du chiffre d'affaires,
- une réorientation des activités dont les composants sont la chimie de spécialités et la chimie de base (pour cette dernière essentiellement en Europe).

Pour 1990, le chiffre d'affaires a atteint 52,4 GF (36,6 GF en 1989), dont 25,7 GF en chimie de spécialités et 26,7 GF en chimie de base. Ce bond en avant est dû à l'acquisition de Pennwalt et de la venue d'Orkem.

Pour Atochem, une caractéristique de cette année a été l'élargissement des spécialités et l'implantation dans le monde, avec des positions mondiales pour des produits leaders : les peroxydes organiques, le Kynar et le Forafilon (deux PVDF) ; la thochimie et les polymères fonctionnels.

Jacques Puéchal, le président-directeur général d'Atochem, prévoit, pour 1991, une année difficile pour la chimie, mais qui sera contrastée avec, après un mauvais début, une fin d'exercice qui devrait être meilleur.

CONSERVATOIRE
NATIONAL
DES ARTS
ET MÉTIERS

FORMATION
CONTINUE

STAGES DE CHIMIE 91/92

- Initiation à la chimie en vue des applications.
A partir du 17 octobre 1991, le jeudi.
- Physico-chimie appliquée - Thermodynamique et cinétique chimiques.
A partir du 15 octobre 1991, le mardi.
- Travaux pratiques de méthodes physico-chimiques d'analyse.
A partir du 5 novembre 1991, le mardi.

- Mécanismes réactionnels en chimie organique.
A partir du 7 octobre 1991, le lundi.
- Automatisation des opérations élémentaires à l'échelle du laboratoire.
- Capteurs, actionneurs et notions d'automatisme.
Du 1er au 5 juin 1992.
- Mise en œuvre des automates programmables et des régulateurs.
Du 30 septembre au 4 octobre 1991.

Une documentation est disponible.

CNAM-FC - 292, rue Saint-Martin - 75141 Paris Cedex 03 - Tél. : (1) 40.27.23.76.



CNRSFormation

au service de l'Entreprise

**RMN haute résolution
homo et hétéronucléaire :
méthodes
multi-impulsionnelle et 2D**
du 23 au 27 septembre 1991
STRASBOURG
sous la direction
de J.P. KINTZINGER
droits d'inscription : 6000 F

**Analyse quantitative
de gaz par
spectrométrie de masse**
du 30 septembre
au 4 octobre 1991
LYON-VILLEURBANNE
sous la direction
de D. BIANCHI
droits d'inscription : 6000 F

**Initiation aux méthodes
de spectroscopie laser :
applications aux
matériaux biologiques
et à la détection de traces**
du 14 au 18 octobre 1991
ORSAY
sous la direction
de M. GAILLARD
droits d'inscription : 6000 F

**Spectrométrie
d'absorption atomique
dans les flammes et les
fours : initiation**
du 14 au 18 octobre 1991
BONDY
sous la direction
de M. PINTA
droits d'inscription : 5000 F

Renseignements,
programmes et inscriptions

CNRSFormation

1 place Aristide Briand
92195 MEUDON Cédex
Téléphone : (1) 45 07 58 80
Télécopie : (1) 45 07 59 00

La division « Fibres et polymères » d'Akzo

1990 a été une année difficile pour l'industrie des fibres chimiques européenne (demande et taux d'utilisation en baisse, et importations records avec 1,6 Mt pour le textile et l'habillement).

Cependant, la division « Fibres et polymères » d'Akzo a clos l'année avec des résultats relativement stables. Le chiffre d'affaires consolidé de la division a atteint près de 12,7 GF, soit 7 % de moins que l'année précédente. Le taux de rentabilité peut être qualifié d'acceptable à très bon, mais 1/3 des activités se trouve encore en phase de développement. Notons, en particulier, la mise en service de la filature de polyester la plus moderne d'Europe (Diolen) sur le site d'Oberbruch, l'activité satisfaisante sur les produits textiles en viscose, les ventes de fils continus plats de polyester faibles, une régression des fils tapis, une position de leader pour les fils de viscose et de polyester pour applications techniques, une augmentation considérable du volume des ventes pour la fibre aramide Twaron et, pour les produits polymères, de bons résultats. Citons, également, la construction en cours d'une deuxième ligne de production de 1 100 t/an pour le Tenax, ce qui permettra à Akzo d'être le premier producteur européen pour les fibres hautes performances.

L'Oréal, de bons résultats en 90

Le président de l'Oréal, M. Owen-Jones, a qualifié de particulièrement encourageants les résultats obtenus par le groupe en 1990, une année marquée par un ralentissement conjoncturel et par la concurrence internationale. L'Oréal a augmenté une fois de plus sa part de marché. L'année a été caractérisée par une internationalisation croissante et une bonne productivité.

En 1990, le chiffre d'affaires a été de 30,36 milliards de francs (en progression de 12,5 % en données comparables). 44,2 % ont été réalisés en francs français et 40 % en monnaies du SME (hors FF) avec, dans le monde, 126 centres industriels pour les cosmétiques et 26 pour la pharmacie (en France, respectivement 23 et 14).

Pour l'année 1991, l'année est difficile à prévoir, une année « atypique », suite à toute une série d'effets induits par la guerre du Golfe mais, fin avril, le CA devrait présenter une croissance de 8 % à taux comparable. Le président prévoit une bonne croissance et il est tout à fait optimiste à plus long terme avec des perspectives de développement riches et variées, et aussi grâce aux capacités d'innovation du groupe.

Les fibres et polymères de Rhône-Poulenc

Avec 17,5 % du chiffre d'affaires de Rhône-Poulenc, le secteur Fibres et polymères cons-

titue un des cinq grands secteurs d'activité du groupe. Il s'articule autour de quatre métiers (intermédiaires et polymères pour fibres plastiques techniques, fibres, films, plastiques techniques) et de trois grandes chaînes industrielles (polyamide, polyester et acétate).

Rhône-Poulenc est le 3^e producteur mondial de fibres chimiques, de polyamide 6.6 et de filter tow (cable acétate pour filtre à cigarettes), le premier producteur européen de fils synthétiques.

1990 a été pour les fibres et polymères de RP une année de conjoncture contrastée, avec un chiffre d'affaires stable, hors l'Amérique du sud (principalement le Brésil), qui s'est élevé à 14,1 GF.

Pour 91 et 92, Rhône-Poulenc a déterminé ses principales orientations : continuer à innover, progresser en productivité (le groupe a un potentiel de productivité considérable), poursuivre la démarche qualité, accentuer le service client et recentrer son portefeuille d'activités.

Tioxide : priorité à l'environnement

Le groupe Tioxide annonce une série de décisions importantes qui confortent sa position parmi les principaux producteurs mondiaux d'oxyde de titane et de premier européen.

Ces décisions concernent :

- 900 millions de francs d'investissement pour améliorer encore la performance vis-à-vis de l'environnement des usines de Calais (recyclage de l'acide) et de Grimsby G.-B. (technique de neutralisation).
- La mise en service avec succès de sa première usine (30 000 t/an) utilisant un nouveau procédé au chlore (ICON) à Greatham (G.-B.) et des études de faisabilité pour de nouvelles usines au chlore en Amérique du Nord et en Australie.

Pour satisfaire à la directive européenne apparue en juin 89, Tioxide devait réduire de 75 % les sulfates rejetés par tonne d'oxyde de titane produite à Calais. Le choix de la neutralisation des effluents acides à partir de craie et de chaux n'a pas été retenu compte tenu des quantités énormes de gypse qui auraient été générées (500 000 t/an) et dont aucune utilisation valorisante satisfaisante n'a pu être retenue dans la région.

Le procédé retenu, dit « recyclage d'acide » peut se résumer comme suit :

- concentration de l'effluent par évaporation de l'eau,
- séparation de l'acide concentré formé et des sulfates métalliques,
- grillage des sulfates pour obtenir d'un côté un gaz, l'anhydride sulfureux qui sera, après épuration et refroidissement, reconverti en acide sulfurique, et de l'autre, des oxydes métalliques sous forme de cendres (Fe : 33 %, Mg : 14 %, Al : 5 %, Ti : 5 %).
- recyclage de l'acide dans le procédé de fabrication du TiO₂.

Le procédé de fabrication « au sulfate » de l'oxyde de titane utilise de l'acide sulfurique

pour extraire d'un minerai, l'oxyde de titane. Ce procédé génère comme sous-produit un mélange d'acide sulfurique et de sulfates (principalement de fer). Utilisant, en général des minerais moins riches en titane, les quantités de sulfate de fer peuvent être importantes. Avec certains procédés, il est possible de récupérer ce sulfate pour valorisation (produits phytosanitaires pour l'agriculture, produits pour traitement des eaux).

Le procédé « au chlore » utilise du chlore pour extraire l'oxyde de titane de minerais, en général plus riches en oxyde de titane que ceux utilisés dans le procédé au sulfate. Il génère donc moins de sous-produits ferreux, le chlore lui, est recyclé après que l'oxyde de titane ait été formé.

Le groupe Tioxide vient de se restructurer en trois grandes organisations : Tioxide Europe, Tioxide Amérique du Nord et Tioxi de Asie-Pacifique. Tioxide France s'est implanté à Calais en 1967 et a démarré sa production avec une capacité de 30 000 t/an. Aujourd'hui sa capacité y est de 100 000 t/an.

Fabrication de pâte à papier sans chlore

En coopération avec l'Institut de Recherches Papières de Finlande et le Centre d'Études Techniques de Finlande, une unité pilote pour la production de pâte chimique sans soufre et sans chlore est en voie de construction par Kemira Oy à Oulu en Finlande. L'Institut de Recherches, soutenu par le Centre d'Études Techniques, a mis au point, entre 1985 et 1989, un procédé de fabrication de pâte à papier basé sur l'utilisation d'eau oxygénée, et d'acide formique. Ce procédé fonctionne sans utilisation de produits à base de soufre ou de chlore et donc, par conséquent, respectueux de l'environnement.

L'Institut de Recherches a aussi expérimenté avec succès l'utilisation d'acide formique et d'eau oxygénée, pour remplacer les produits chimiques à base de chlore pour le blanchiment de la pâte chimique. Kemira, qui a mis au point ses propres procédés pour la fabrication d'acide formique ainsi que d'eau oxygénée, possède à la fois la connaissance théorique et l'expérience pratique de l'utilisation de ces deux produits. La société a également étudié la récupération et le recyclage de l'acide formique à l'échelle du laboratoire et en a déjà démontré la faisabilité technique.

La première tranche du nouveau projet, qui doit être achevée à l'automne 1991, comprendra une unité de cuisson et de blanchiment, qui produira environ 100 kg de pâte par lot.

La cristallisation sans solvant

Sulzer-Chemtech a développé une technique qui permet d'épurer par cristallisation à fusion, c'est-à-dire sans solvant, des substances organiques. Dans le procédé par cristallisation à fusion, le matériau impur est fondu, puis la matière en fusion est refroidie jusqu'à une

solidification partielle. Ce sont les composants purs qui sont cristallisés en premier selon le diagramme de phases. La partie centrale du procédé est le cristallisateur à film tombant, constitué par un système de tubes verticaux. Le film tombant permet d'obtenir une couche limite plus mince et, en conséquence, une diffusion plus rapide des impuretés.

Une unité d'acroléine pour la Degussa aux USA

La filiale américaine de la Degussa construit, dans son usine de Mobile (Atlanta), une installation de production d'acroléine d'une capacité de 24 000 t/an. La mise en service est prévue pour la fin de 1992.

Le procédé utilisé sera celui de l'oxydation catalytique du propène, un procédé écologique grâce au recyclage. La production est destinée à la fabrication de méthionine.

Neste démarre la production de polymères conducteurs

Neste Chemicals a commencé de produire des polymères conducteurs dans son unité pilote de Porvoo, Finlande. Parmi les polymères produits, on trouve des dérivés de polythiophènes et des polyanilines.

En 1990, Neste a créé une « joint venture » avec deux scientifiques, les professeurs Alan Heeger et Paul Smith de l'université de Californie, à Santa Barbara. Sous le nom d'Uniax Corporation, cette société est consacrée à la recherche sur les fibres et les films de polymères conducteurs.

Bicentenaire de Lavoisier

Pour commémorer la mort de Lavoisier survenue le 8 mai 1794, le Comité Lavoisier de l'Académie des Sciences, organise à cette occasion, du 3 au 6 mai 1994, diverses manifestations.

Elles comprendront, à Paris, un Colloque européen qui se tiendra à la Maison de la Chimie, puis une visite au laboratoire de Lavoisier présenté au Musée des Techniques.

La journée du 6 mai se déroulera dans la région de Blois où Lavoisier possédait une grande propriété et sera consacrée à ses activités agronomiques et politiques.

Pour tous renseignements s'adresser à : Monsieur Alain Horeau (président du Comité ou Madame Michèle Goupil, secrétaire du Comité), Bicentenaire Lavoisier, Académie des Sciences, 23, quai Conti, 75006 Paris.

Substituts de CFC

Dans le cadre de l'action de reconversion industrielle, sans précédent, menée par les producteurs et utilisateurs de chlorofluorocarbones (CFC) pour développer produits et technologies de substitution avant l'échéance de 1997, Atochem va démarrer, début 1992, une unité de HFA 141-b et 142-b de 40 000 tonnes/an de capacité, puis, mi-92, une unité de HFA 134-a de 9 000 tonnes/an de capacité sur son site de Pierre Bénite près de Lyon. Elles représentent un investissement proche du milliard de francs. Un programme d'arrêt des ateliers de fabrication des CFC réglementés est parallèlement mis en place en recherchant, avec d'autres sociétés européennes, des rationalisations permettant de maintenir l'économie des productions déclinantes pour le consommateur.

30^e anniversaire du Surlyn

Le 15 mai dernier, Du Pont de Nemours a célébré, en présence de son inventeur le D^r Rees, le 30^e anniversaire du Surlyn, un ionomère découvert en 1961 lors de la recherche de nouvelles méthodes de réticulation sans utilisation de peroxyde pour améliorer les propriétés du propylène.

L'expérience mise au point, fondée sur un polymère d'éthylène comportant des groupes acides, visait à provoquer une réaction en deux étapes dont la première devait convertir les groupes acides en sels de sodium. A la surprise du D^r Rees, le copolymère d'éthylène s'est transformé en une matière transparente et résistante, qualité qui était recherchée.

Les applications de ce nouveau matériau, un très bon film d'emballage, très résistant aux perforations et aux huiles, qui est alimentaire, sont multiples principalement dans l'alimentation, l'industrie des parfums, la fabrication des balles de golf. Le marché est très prometteur et les perspectives sont encore importantes depuis la méfiance portée aux produits chlorés.

Devenir ingénieur par la formation permanente

L'Institut des Technologies Chimiques de Lyon (ITC) organise, dans le cadre de la formation continue, des enseignements menant au diplôme d'ingénieur nouvelle filière (formation Decomps) en exploitation des procédés et en instrumentation.

Le recrutement se fera en juillet et septembre par tests et discussion avec un jury d'admission.

Les enseignements débiteront en janvier 1992 (alternance de cours à l'Institut et des périodes en entreprise) et seront dispensés pendant 2 années à des candidats parrainés par une entreprise et ayant un niveau bac +2 et 5 ans d'expérience industrielle.

ITC, section INF, 6, rue Jean-Macé, 69190 Saint-Fons. Tél. : 78.70.00.40 (télécopie : 78.67.28.45).

Progress in Heterocyclic Chemistry (vol. II)

ed. H. Suschitzky et F.V. Scriven

Pergamon Press

Le deuxième volume de cette série consacrée à la littérature de chimie hétérocyclique de l'année 1989 se compose de sept chapitres, rédigés par les meilleurs spécialistes des différents domaines. Le premier chapitre est à considérer comme un article de revue sur l'oxydation de cycles à 5 membres apparentés aux thiazoles, isothiazoles et thiadiazoles. Les six chapitres suivants s'enchaînent selon la taille de l'hétérocycle (de 3 à 8 maillons) et sont subdivisés selon la nature du ou des hétéroatomes présent dans le cycle. Le chapitre 7 traite également des macrocycles en relation avec la chimie supramoléculaire. Les deux chapitres consacrés aux hétérocycles à 5 ou 6 maillons (chapitres 4 et 5) constituent les trois quarts du livre. Les références sont présentées dans le texte sous la forme déjà éprouvée dans le « Comprehensive Heterocyclic Chemistry » et, de plus, un index par sujet complète le livre.

La lecture du livre est assez agréable malgré certaines inégalités dans la qualité graphique et typographique. Toutefois un certain nombre de remarques critiques peuvent être formulées : nombre de produits sont cités dans le texte sans le support du dessin ce qui, pour un non-spécialiste du domaine, est souvent un handicap ; l'absence de précisions sur les réactifs lors d'une transformation chimique ou simplement l'absence de numérotation de certains produits cités dans le texte est préjudiciable à une bonne lecture et ampute le livre d'un support visuel souvent très utile dans une compilation.

Mais, malgré ces défauts, ce livre, en tant que source de références doit avoir sa place dans la bibliothèque des laboratoires concernés par la chimie hétérocyclique.

A. Mann

An Introduction to Peptide Chemistry

P.D. Bailey

J. Wiley and Sons, Salle and Sauerländer, 1990

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de second cycle et aux enseignants de premier et de second cycle. Ses qualités principales sont sa grande concision et sa clarté. Toutes les structures chimiques et les mécanismes réactionnels sont donnés, ainsi que de nombreuses figures illustrant les techniques décrites.

Les premiers chapitres fournissent les connaissances de base sur les structures des acides aminés, et sur la purification et l'isolement de peptides. Le corps de l'ouvrage est constitué ensuite par la présentation des techniques de

séquençage et de synthèse d'acides aminés et de peptides (en phase solide, succinctement, et en phase liquide).

Plusieurs éléments permettent d'assimiler les notions présentées : le chapitre 7 nous conte l'histoire de la découverte de la structure du LHRH (qui a valu le prix Nobel à R. Guillemin et à A. Schally) ; tout au long de l'ouvrage, les techniques présentées sont utilisées sur un peptide fictif de quelques acides aminés (le « pentin »), ce qui permet de découvrir leurs conditions d'application et leurs limites ; chaque chapitre est assorti de quelques exercices originaux.

Si l'annexe relative au séquençage de peptides par les techniques génétiques complète justement les méthodes chimiques présentées dans le corps de l'ouvrage, on peut regretter que les aspects relatifs à la structure spatiale des peptides soient rejetés en annexe, et que la présentation des méthodes soit à la fois trop succincte et confuse. De même on trouvera très peu d'exemples de structures et d'activités biologiques de peptides. On peut regretter enfin que la bibliographie fasse trop référence à d'autres livres, et trop peu à des revues récentes de la littérature primaire, qui sont souvent plus facilement accessibles.

Il s'agit néanmoins d'un très bon ouvrage pédagogique sur la chimie des peptides, dont la qualité fondamentale est d'être réellement à la portée des étudiants, notamment grâce à des rappels très succints encadrés dans le texte.

A. Milon

Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Age

Édition du CNRS, 1990

Sous ce titre viennent de paraître les actes d'un colloque international du CNRS (Département des Sciences de l'Homme et de la Société, département de Chimie), qui s'est tenu à Orléans les 5-7 décembre 1988. Organisé conjointement par l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes du CNRS, le Centre de Recherche sur la Conservation des Documents graphiques du CNRS, l'Équipe CNRS « Étude des pigments, histoire et archéologie », ce colloque, l'un des premiers de cette ampleur, a réuni d'éminents spécialistes internationaux de disciplines fort différentes : archéologues, historiens de l'art, physico-chimistes. Le but d'une telle rencontre était de développer une collaboration efficace dans le domaine de la prospection, de l'étude, de la conservation, de la valorisation du patrimoine culturel, non seulement en répondant aux questions de plus en plus difficiles posées par les archéologues et les historiens de l'art, mais aussi en incitant les chercheurs : physiciens et chimistes à s'engager dans de nouvelles voies, et à affiner leurs techniques, en vue de résoudre certains problèmes posés par leurs collègues des sciences de l'Homme.

C'est dire tout l'intérêt de ce colloque exceptionnel pour un vaste public scientifique, mais aussi pour des amateurs éclairés, auxquels on doit chaudement recommander la lecture de cet ouvrage.

Les différentes communications ont été présentées au cours de quatre sessions :

La *session A* intitulée : « Pour une typologie de la couleur : l'information couleur pour l'archéologue, pour l'historien d'art, pour le physicien ou le chimiste ».

La *session B* avait pour objet « de mesurer, caractériser, désigner, mémoriser les couleurs ».

La *session C* avait pour thème : « Matériaux et traditions techniques : des données pour l'historien de l'Art, l'histoire des techniques, l'histoire économique et sociale ».

La *session D* proposait : « la mise en œuvre d'une recherche pluridisciplinaire, l'échange des informations et l'exploitation des résultats obtenus ».

Au cours de ces quatre sessions, dans la très grande majorité des communications, ont été mises en évidence les performances exceptionnelles des techniques modernes de micro-analyse certaines, non destructives et ponctuelles, d'autres mettant en œuvre des microprélèvements (quelques μg ...) ont permis de réaliser des progrès considérables dans la connaissance des œuvres d'art colorées (enluminures, peintures murales) ou des techniques de teinture, en résolvant des problèmes insolubles jusqu'à ces dernières décennies. Ainsi, des réponses à des questions fondamentales ont pu être apportées comme : la connaissance précise de la composition de certains pigments ou colorants, le mécanisme de la dégradation des pigments et des supports en vue d'élaborer des traitements adéquats de conservation, l'origine géographique des pigments employés, en relation avec la présence de traces caractéristiques d'impuretés, la technologie d'application (stratigraphie des couches), la datation des œuvres peintes, l'identification des écoles et des auteurs, les changements d'ordre économique (remplacement d'un colorant par un autre à une époque ou dans un pays déterminés) ou d'ordre sociologique (influence des « modes » sur la décoration)...

Si on ajoute que cet ouvrage de 375 pages, très bien édité, comporte : 129 illustrations en noir et blanc (photos, graphiques, tableaux), 49 reproductions en couleur, un index de mots clés permettant d'orienter le lecteur sur un thème spécifique, en vue par exemple d'études comparées, une liste des auteurs avec leur appartenance aux différents organismes de recherche ainsi qu'un grand nombre de références bibliographiques intéressantes (l'archéologie, l'histoire de l'art, les techniques d'analyse... ; on conçoit que le lecteur disposera d'un ensemble de données, de résultats, dont la plupart sont d'un grand intérêt scientifique et culturel.

J. Meybeck

Vient de paraître

An Engineer's View of Human Error,
2^e édition, par Trevor Kletz.
Institution of Chemical Engineers, 1991.

Chemistry of Atmospheres, par Richard P. Wayne.
Relié, 456 p.
Oxford University Press, 1991.

Chemometrics : Experimental Design,
par Ed Norman.
Relié, 293 p.
John Wiley, 1991.

Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité, par G. et M.-C. Sado.
Broché, 280 p.
Afnor, 1991.

Cation Binding by Macrocycles, sous la direction de Y. Inoue, G.W. Gokel.
Marcel Dekker, 1991.

Cationic Surfactants. Physical Chemistry (Surfactant science series, vol. 37), sous la direction de D. N. Rubingh, P. M. Holland.
Relié, 535 p.
Marcel Dekker, 1991.

My 132 Semesters of Chemistry Studies. Studium chymiae nec cum morte finitur, par Vladimir Prelog.
Relié, 144 p.
American Chemical Society, 1991.

High-Tech Fibrous Materials. Composite, Biomedical Materials, Protective Clothing, and Geotextiles (ACS Symposium series n° 457), sous la direction de T.L. Vigo, A.F. Turbak.
Relié, 398 p.
American Chemical Society, 1991.

Pesticide Transformation Products. Fate and Significance in the Environment (Symposium series n° 459), sous la direction de L. Somasundaram, J.R. Coats.
Relié, 308 p.
American Chemical Society, 1991.

PETITES ANNONCES

Protex, Oscar de l'exportation 1988, fabrique et commercialise, en France comme à l'étranger (70 % du CA), des spécialités chimiques pour différentes industries : textile, papier, électronique, cosmétique, chimie, parachimie, traitement de l'eau...

Afin de poursuivre son expansion nationale et internationale, la société recrute pour son CED (Centre d'Etudes et de Découverte) situé en **TOURAIN**, quatre

INGENIEURS spécialité chimie

pour

- synthèse organique • analyse • laboratoire d'applications
- documentation technique.

Ingénieur de formation, vous avez de préférence une première expérience dans l'une de ces fonctions. Vous maîtrisez la langue anglaise et/ou allemande. Vous faites preuve de créativité et d'innovation, mais aussi de rigueur et de ténacité.

Des responsabilités sont à prendre pour les candidats à fort potentiel et très motivés.

Merci d'adresser lettre manuscrite, CV, photo et prétentions sous réf. IC/031 à PROTEX - Mme MILLET - 6 rue Barbès - BP 177 - 92305 LEVALLOIS PERRET.



Université Catholique de Louvain Département de Chimie



Le Département de Chimie de l'Université Catholique de Louvain recherche des candidats à un poste académique à temps plein dans le domaine de la **Chimie organique de synthèse**. La fonction comporte une participation à l'enseignement de la chimie organique et la direction de recherches en synthèse organique (catalyse asymétrique, synthèses multistades) ou, de préférence, en chimie organométallique.

Le Département recherche des candidats créatifs susceptibles d'ouvrir de nouveaux domaines en synthèse organique. Le Département est constitué de 40 académiques et scientifiques permanents et est très bien équipé (RMN 500 MHz, 3 RMN 200 MHz, spectrométrie de masse, diffractomètre, RX, etc.).

Le niveau de recrutement dépendra de la qualification et de l'expérience de la personne retenue.

Les candidats sont invités à envoyer un curriculum vitae et un projet de recherche au Professeur Pierre Macq, Recteur de l'Université Catholique de Louvain, Halles Universitaires, place de l'Université à B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique. Ces documents et trois lettres de recommandation sont à envoyer à l'U.C.L. avant le **30 octobre 1991**.

Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus auprès du :

Professeur L. Ghosez, U.C.L., Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, place Louis-Pasteur 1, B - 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique).

Tél. : (32) 10-47.27.40 ou 41. Fax : (32) 10-47.41.68.

Rejoindre ALCATEL ALSTHOM RECHERCHE aujourd'hui c'est disposer de conditions optimales pour concrétiser ses ambitions de recherches dans les domaines industriels de pointe.

Avec 450 personnes et un CA de 300 MF, le centre de recherche commun du groupe international ALCATEL ALSTHOM est en plein développement. En effet, son rôle consiste à préparer l'avenir à long terme du groupe et particulièrement à travers ses domaines clés et celui de ses filiales :

les télécommunications, l'énergie, les transports.

De plus, en tant que leader mondial sur ces grands secteurs d'avenir, le groupe ALCATEL ALSTHOM à travers son centre de recherche commun, ALCATEL ALSTHOM RECHERCHE, doit constamment explorer des nouvelles voies d'investigation et mettre en oeuvre les solutions qui conforteront cette avance technologique. Dans cette optique nous recherchons aujourd'hui un(e)

Responsable recherche électrochimie

A la tête d'une équipe composée de 15 ingénieurs et techniciens de haut niveau, vous participerez à la préparation et à la conduite des programmes de recherche répondant aux besoins des sociétés du groupe, dans votre domaine, selon la stratégie technique définie par votre unité de recherche.

En liaison avec votre direction, vous préparerez l'avenir technologique de votre spécialité. Vous collaborerez pour cela avec le CNRS et d'autres laboratoires, et prendrez part aux programmes européens de recherche.

Vous aurez par ailleurs un rôle de gestion technique, de préparation et de contrôle des rapports et

propositions, de suivi des projets et d'analyse des résultats.

De formation Ingénieur en Chimie ou Electrochimie, vous êtes diplômé d'une grande école d'ingénieurs ou d'une université (3ème cycle). Vous avez une expérience significative de responsable de projets en électrochimie, acquise dans des centres de recherche privés ou au CNRS. Vous avez une bonne pratique de l'anglais.

Pour réussir dans cette fonction vous avez de réelles qualités de management et de communication. Vos performances pourront vous permettre d'évoluer par la suite au sein du groupe où de nombreuses opportunités sont offertes.

**ALCATEL
ALSTHOM**

RECHERCHE

Merci d'adresser votre candidature à
PREMIER CONTACT, sous réf. 18916,
38, rue de Villiers, 92532 LEVALLOIS-PERRET
Cedex ou taper 3615 PCONTACT.

CONTEXTE



Université
Catholique
de Louvain

Département de Chimie

Le Département de Chimie de l'Université de Louvain recherche des candidats à un poste académique à temps plein en chimie macromoléculaire. La fonction comporte une participation à l'enseignement de la chimie des polymères et de la chimie générale, et la direction de recherches en synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux polymères.

Le Département recherche des candidats créatifs susceptibles d'ouvrir de nouveaux domaines et ouverts à la collaboration.

Le Département est constitué de 40 académiques et scientifiques permanents et possède une excellente infrastructure en équipements lourds (RMN 500 et 200 MHz, spectromètre de masse, diffractomètre RX). L'U.C.L. possède également une unité de recherche très active et bien équipée en physique et ingénierie des macromolécules.

Le niveau de recrutement dépendra de la qualification et de l'expérience du candidat.

Les candidats sont invités à envoyer un curriculum vitae, un projet de recherche détaillé et trois lettres de recommandation au Professeur Pierre Macq, Recteur de l'Université de Louvain, Halles Universitaires, place de l'Université à B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

Les candidatures doivent parvenir à l'U.C.L. avant le 30 octobre 1991.

Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus auprès du :

Professeur I. de Aguirre, Laboratoire de Cinétique Chimique, U.C.L., place Louis-Pasteur 1, B - 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique).
Tél. : (32) 10-47.29.41, (32) 10-47.27.05 (secrétariat).
Fax : (32) 10-47.28.36.

ou

Professeur L. Ghosez, Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, U.C.L., place Louis Pasteur 1, B - 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique).
Tél. : (32) 10-47.27.40 ou 41. Fax : (32) 10-47.41.68.

Table des annonceurs

ATOCHM	Couv. 2, 189
CNAM	221
CNRS FORMATION	222
HELVETICA CHIMICA ACTA	190
SCITEC	Couv. 3
ISMP	Couv. 1

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

Préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac

La préparation du gaz de synthèse de l'ammoniac doit répondre à trois impératifs :

- être économique, en particulier sur le plan de la consommation énergétique,
- purifier suffisamment le gaz pour ne pas empoisonner le catalyseur de synthèse,
- permettre d'avoir le rapport optimal azote/hydrogène.

Les matières premières possibles sont : le charbon, le naphta, le fuel, les gaz de cokerie, le gaz d'électrolyse et le gaz naturel. Aujourd'hui, toutes les nouvelles installations en Europe de l'Ouest se font à partir de méthane ou de gaz naturel pour des raisons d'économie, ce qu'illustre le tableau suivant.

	Gaz nat.	Naphta	Fuel	Charbon
Investissement relatif	1,0	1,18	1,5	2,0
Consom. d'énergie relative	1,0	1,05	1,11	1,45

Tableau donnant l'investissement et la consommation en fonction de la matière première utilisée pour un atelier de 1 000 tonnes/jour.

Aussi la part du gaz naturel ne cesse de croître pour dépasser 80 % en 1990 pour une capacité totale de fabrication d'ammoniac de 110 millions de tonnes. Nous nous contenterons d'approfondir la purification à partir du gaz naturel qui est la seule matière première aujourd'hui utilisée en France (figure). Toutes les opérations successives de catalyse se passent en série à des pressions de l'ordre de 32-28 bar.

Désulfuration

On élimine catalytiquement les mercaptans en H₂S selon un procédé analogue à l'HDS des gasolés (voir fiche n° 3). Les catalyseurs utilisés sont des solides à base de molybdène associé au cobalt, au nickel ou au cuivre. Le sulfure d'hydrogène est ensuite absorbé sur ZnO dans deux réacteurs en série :



Le choix et la durée de vie des catalyseurs dépendent de la teneur en soufre et de l'encombrement des matériels.

Reformage primaire (préparation de l'hydrogène)



La réaction est endothermique ($\Delta H = + 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La formation d'hydrogène et de CO est favorisée par une température élevée, un rapport vapeur/gaz élevé et une pression basse. En même temps, on a la réaction équilibrée : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta H = - 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La réaction se fait dans des tubes (200 à 400 par four) de 10-12 m de longueur et de diamètre intérieur compris entre 90 et 140 mm.

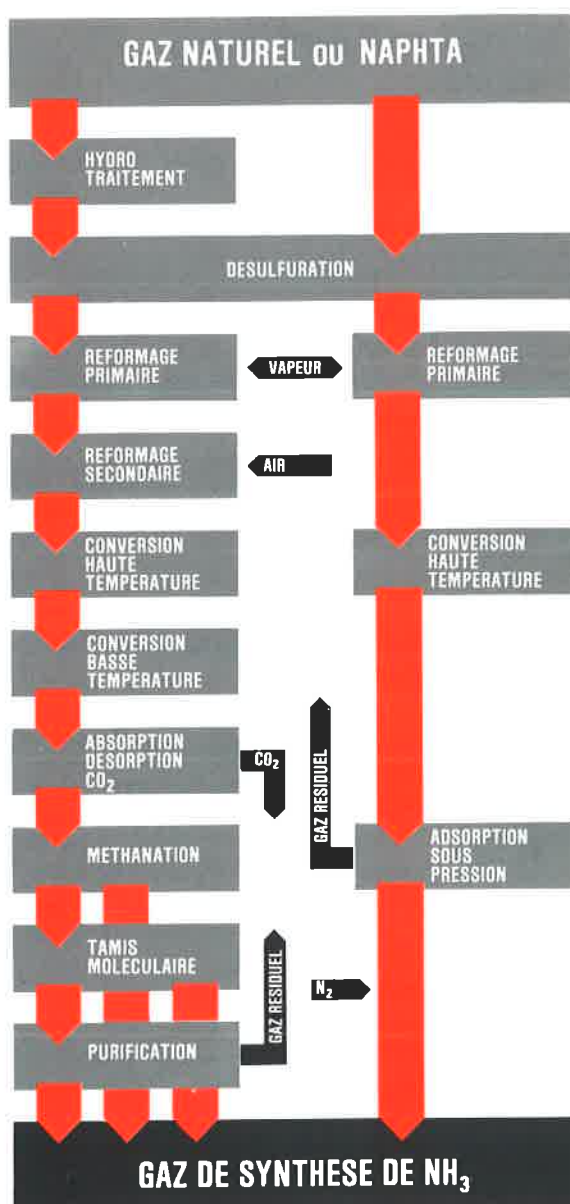


Figure - Schémas de principe de la préparation du gaz pour la synthèse de l'ammoniac à partir du gaz naturel ou du naphta. La préparation nécessite des ateliers plus ou moins complexes (voie de gauche ou voie de droite) en fonction des procédés et des matières premières utilisées.

Les fours récents comprennent des tubes peu épais (10-12 mm) en maunite 36 X. Les catalyseurs étaient traditionnellement des anneaux Raschig en alumine imprégnés par du nickel à environ 10 à 12 %. Depuis une dizaine d'années, les fabricants de catalyseurs proposent des formes originales (roues dentées, barillet de revolver, anneaux percés de plusieurs trous, anneaux à croisillons, etc.) destinées à améliorer les transferts de chaleur et à minimiser la perte de charge, ainsi que des promoteurs nouveaux (La). La seconde évolution concerne le rapport vapeur/gaz qu'on maintenait au-dessus de 3,5 au début des années 80 et qu'on diminue vers 2,8 à 2,5 pour économiser l'énergie. L'inconvénient majeur est le risque de formation de dépôts carbonés qui peut réduire considérablement la durée de vie du catalyseur (4 à 8 ans pour un rapport vapeur/gaz > 2,8). L'effort actuel de recherche porte sur l'amélioration de la résistance au cokage sous faible pression de vapeur d'eau.

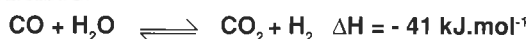
Reformage secondaire (combustion du CH₄ résiduel et introduction d'azote)

Selon les procédés, le taux de méthane en sortie de réformage primaire est variable, mais généralement il est de l'ordre de 7,5 % pour une température voisine de 830 °C. On rajoute de l'air en quantité telle que l'azote contenu donnera en synthèse le bon rapport H₂/N₂. L'oxygène brûle une partie du gaz introduit et la température avoisine alors 1 100 à 1 200 °C. Le catalyseur, aluminat de calcium ou nickel (12 à 20 %) déposé sur alumine en anneaux Raschig de gros diamètre (10 à 16 mm), doit, ainsi que tout le four, être exempt de silice pour éviter le dépôt ultérieur nuisible aux transferts de chaleur (durée de vie : 5 à 10 ans).

Dans les procédés les plus récents, économes en énergie, on augmente la « part » de reformage secondaire (exothermique) puis on élimine, avant la synthèse, l'excédent d'azote pour revenir à la stoechiométrie.

Conversion du monoxyde de carbone

Après refroidissement des gaz à la sortie du reformage secondaire, la concentration de CO oscille autour de 10-15 % selon les procédés. On transforme ce monoxyde de carbone en dioxyde de carbone :



La réaction est généralement effectuée en deux étapes, à température de plus en plus basse.

a) Conversion haute température (COHT)

La conversion haute température se fait à environ 320-370 °C sur un catalyseur massique pastillé de type Fe₂O₃-Cr₂O₃ coprécipité. La diminution du rapport H₂O/hydrocarbure qui favorise l'apparition de méthanol et d'amines (mono-, di-, et triméthylamine) a conduit à des développements

récents tendant à réduire la formation de ces sous-produits gênants pour l'environnement lors de l'élimination ultérieure de CO₂. En outre, on tend à réduire la teneur résiduelle en soufre des catalyseurs commerciaux pour minimiser l'empoisonnement initial des catalyseurs de COBT. Les catalyseurs sont placés dans des réacteurs à plusieurs étages. Leur durée de vie est de 4 à 6 ans.

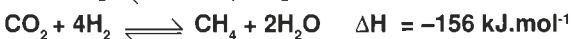
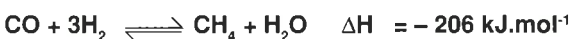
b) Conversion basse température (COBT)

La transformation des 2 à 3 % de CO résiduel en CO₂ se fait à 205-240 °C sur des catalyseurs massiques CuO/ZnO/Al₂O₃ avec comme promoteur les alcalins, à des concentrations variables comprises entre 20 et 40 % en poids pour chacun des oxydes. Ils permettent d'amener la concentration résiduelle en CO à une teneur inférieure à 0,2 %. Les catalyseurs sont très actifs mais sensibles au soufre et au chlore et sont souvent précédés d'un réacteur de garde by-passable contenant le plus souvent le même catalyseur susceptible d'être remplacé en marche. Dans la chaîne ammoniac, c'est ce catalyseur qui représente la plus grosse dépense en catalyseur rapportée à la tonne d'ammoniac fabriquée (durée de vie : 1 à 5 ans).

Absorption/désorption de CO₂ et méthanation

Avant la boucle de synthèse, il faut éliminer totalement tous les composés oxygénés, poisons du catalyseur de synthèse, en particulier CO, CO₂, O₂ et H₂O, puis il peut être économique d'éliminer les composés inertes, en particulier le méthane et l'argon. La majeure partie du CO₂ est éliminée par absorption/désorption dans des solutions aqueuses de carbonate de potassium additionné d'activateurs divers (procédés Benfield, Giammarco-Vetrococke, Catacard, Carbosolvan, Carsol...). Dans d'autres cas, on utilise des éthanolamines.

En général, malgré la consommation d'hydrogène, les oxydes de carbone sont transformés en méthane sur un catalyseur supporté contenant environ 20 à 40 % de nickel à des températures de 250 à 350 °C, mais pouvant à des concentrations plus fortes en CO₂ dépasser 500 °C. Les réactions de méthanation sont :



Le catalyseur de méthanation est très stable et robuste (durée de vie : 10 à 20 ans).

Purification finale

Après la méthanation, le gaz contient encore au maximum 5 à 10 ppm de CO-CO₂. Dans de nombreuses installations on se contente de faire ensuite passer le gaz dans la boucle de synthèse dans une zone où, par lavage à l'ammoniac, on élimine l'eau résiduelle. Dans d'autres cas, on purifie le gaz de synthèse sur tamis moléculaire (PSA), par séparation cryogénique (procédé Braun), ou par lavage à l'azote liquide.

Pour en savoir plus :

(1) SRI International, Process Economics Program, Ammoniac Report.

(2) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ammonia, vol. A2.



1st International Symposium on Automation, Robotics and Artificial Intelligence applied to Analytical Chemistry

Congress Center, Montreux, Switzerland

February 26-28, 1992

Scientific committee

J. van der GREEF,	TNO and University of Leiden, NL	(Chairman)
G. W. KRAMER,	NIST, Gaithersburg MD, USA	
D. L. MASSART,	Vrije Universiteit Brussel, B	
R. D. Mc DOWALL,	Wellcome Research Lab., Beckenham, UK	
C. MORDINI,	Rhône-Poulenc, Courbevoie / Paris, F	

Secretariat

SCITEC SA, Av. de Provence 20, CH-1000 Lausanne 20, Switzerland
Dr. A. Donzel

Phone : + 41-21-24 15 33
Fax : + 41-21-24 15 49

Topics

This first International Symposium will deal with all areas of Laboratory Automation, Robotics and Artificial Intelligence used mainly in new developments in Instrumentation and Applications to (micro)biological, pharmaceutical, biotechnological and environmental samples. Emphasis will be placed on QA/QC procedures.

Topics on areas such as Expert Systems and Experimental Design will be introduced by plenary and keynote lecturers followed by research presentations and posters.

An Instrument Exhibition will take place in a room adjacent to the conference room. Applications will be displayed by the Instrument Manufacturers and users.

Scientists interested in giving a research lecture or a poster presentation are requested to send an abstract of no more than 200 words to the Chairman no later than September 15, 1991 :

Prof. J. van der Greef, TNO, P.O. Box 360, 3700 AJ Zeist, The Netherlands
Phone : + 31 3404 44144, Fax : + 31 3404 57224

Preliminary Registration to be sent to :

SCITEC SA
Av. de Provence 20
CH-1000 Lausanne 20
Switzerland

Phone : + 41-21-24 15 33
Fax : + 41-21-24 15 49

Name and title :

Organization :

Address :

Phone : **Fax :**

- Please send me the second circular (October 1991)
- I plan to attend this 1st Symposium on Automation, Robotics and Artificial Intelligence applied to Analytical Chemistry
- I wish to present a research lecture / poster with the title :

.....

EUROCOAT 91

NICE DU 17 AU 20 SEPTEMBRE 1991



XIX^{ème} CONGRÈS/EXPOSITION INTERNATIONALE



PEINTURES, VERNIS, ENCRE D'IMPRIMERIE, ADHÉSIFS,
MISE EN COULEUR ET PROTECTION DES MATIÈRES PLASTIQUES
XIXTH INTERNATIONAL CONGRESS/EXHIBITION
PAINTS - VARNISHES - PRINTING INKS - ADHESIVES
TINTING AND PROTECTION OF PLASTICS

Exposition : ORGANISATION IDEXPO - 21, av. de la Div. Leclerc, F 94230 CACHAN - Tél. (1) 46 65 18 34 - Télex 205 170 F. IDEXPO - Téléfax (1) 46 63 26 00