

Formulation des microémulsions

Propriétés et exemples d'application

Véronique Rataj

Résumé Cet article présente brièvement les propriétés physico-chimiques des microémulsions en comparaison aux émulsions plus connues. Différents types de systèmes de microémulsions peuvent être obtenus en fonction de la composition et de la courbure de l'interface. Parmi les nombreuses applications potentielles, les microémulsions peuvent être utilisées en tant que milieux réactionnels comme illustré avec un exemple en catalyse d'oxydation.

Mots-clés JIREC 2015, microémulsions, tensioactif, formulation, diagramme de phase, Winsor.

Abstract **Microemulsion formulation: properties and examples of application**

This article briefly describes the physico-chemical properties of microemulsions in comparison to emulsions which are more widely used. Different types of microemulsions systems can be obtained according to the composition and the interface curvature. Among the numerous potential applications, microemulsions can be used as reaction media as illustrated with an example in catalytic oxidation.

Keywords JIREC 2015, microemulsions, surfactants, formulation, phase diagram, Winsor.

Définition, propriétés et applications des microémulsions [1-2]

Les microémulsions sont des dispersions submicroniques constituées de deux liquides non miscibles – typiquement de l'eau et de l'huile – stabilisées par un film interfacial souple de molécules de tensioactifs, le plus souvent associés à un co-tensioactif (e.g. un alcool à chaîne moyenne tel que le butanol). Les domaines formés par la phase dispersée, globulaires ou interconnectés, varient typiquement de 10 à 50 nm, conduisant à des structures de types eau-dans-huile, huile-dans-eau ou bicontinues. Ce sont des systèmes transparents ou translucides, de faible viscosité. Contrairement aux émulsions classiques (ou « macroémulsions »), qui sont stables cinétiquement, les microémulsions sont stables thermodynamiquement. Elles se forment spontanément, à l'inverse des émulsions qui nécessitent un apport d'énergie, et se caractérisent par une tension interfaciale γ_{int} entre l'huile et l'eau très basse (de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} mN/m).

Les premiers travaux sur les microémulsions ont été décrits en 1943 par Hoar et Schulman, de l'Université de Cambridge, qui rapportèrent une « *émulsion spontanée d'eau et d'huile par ajout d'un agent tensioactif puissant* » [3]. Les microémulsions sont des systèmes macroscopiquement monophasiques dans lesquels un tensioactif particulier permet la coexistence de phases huileuse et aqueuse à l'échelle moléculaire. Le terme « microémulsion » a réellement été utilisé pour la première fois par Schulman *et coll.* en 1959 [4] pour décrire un système à plusieurs phases comprenant de l'eau, de l'huile, un agent tensioactif et de l'alcool, formant une solution transparente. Elles sont parfois appelées « émulsions micellaires » ou « micelles gonflées ».

Les microémulsions ont suscité un fort intérêt en recherche vers la fin des années 1970 pour la récupération tertiaire ou assistée du pétrole [5]. Aujourd'hui, de nombreux travaux décrivent leur utilisation en synthèses organique ou biochimique, pour la préparation de particules (allant du métal à des cristallites complexes) de taille inférieure au micron, pour la polymérisation ou encore pour l'extraction

liquide-liquide [2, 6]. Le terme « microémulsion » seul fait ressortir plus de 25 000 références sur la base de données Siefinder®. À titre d'exemple, la catalyse enzymatique en microémulsions a été appliquée à de nombreuses réactions telles que la synthèse d'esters, de peptides, d'acétals de sucres, à la transestérification et aux réactions d'hydrolyse [7]. En ce qui concerne la polymérisation, citons l'exemple d'un monomère très largement utilisé, l'acrylamide, qui, ajouté à un système ternaire eau/toluène/AOT (voir ci-après), permet d'obtenir un domaine relativement large de microémulsions de type eau-dans-huile ; l'acrylamide se localise à l'interface, favorisant ainsi la formation de microémulsions. Les gouttelettes d'eau résultantes ont un diamètre de 5 à 10 nm, celui-ci augmentant au cours de la polymérisation pour atteindre en fin de réaction 25 à 50 nm selon la composition initiale du système [8].

Par ailleurs, les microémulsions font l'objet de nombreuses applications potentielles en détergence, lubrification, pharmaceutique, phytosanitaire, cosmétique, etc. Cet intérêt grandissant pour les microémulsions résulte aussi d'une meilleure compréhension de leurs propriétés physico-chimiques (stabilité du film interfacial, structures des microémulsions, etc.). Le film interfacial par exemple, constitué par les molécules de tensioactif, est caractérisé par sa tension, sa rigidité et sa courbure spontanée. Leur importance relative dépend des contraintes subies par le film qui détermine les propriétés statiques et dynamiques des microémulsions comme leur comportement de phase, leur stabilité, leur structure et leur capacité de solubilisation.

Bien qu'il y ait encore peu de produits commercialisés, les microémulsions présentent des propriétés remarquables, en particulier une tension interfaciale eau/huile $\gamma_{E/H}$ ultra-basse et un pouvoir solubilisant élevé tant envers les composés hydrophiles que lipophiles. Par rapport à une émulsion classique, une microémulsion est un meilleur vecteur pour les actifs car elle est constituée de nanogouttelettes qui permettent une meilleure pénétration de ces actifs. Elle a aussi l'avantage d'être préparée à froid, ce qui permet d'une part de diminuer la consommation

d'énergie lors de sa préparation, et d'autre part d'utiliser des actifs thermosensibles. Enfin, en comparaison aux solutions micellaires, les microémulsions peuvent solubiliser une plus grande quantité d'actifs du fait de leur plus grande stabilité en partie due à la présence d'une plus grande quantité de tensioactif, ce qui peut, en revanche, constituer un obstacle à leur utilisation pour des raisons de coût et/ou de toxicité.

Formulation des systèmes de microémulsions [9-10]

Pour un système ternaire eau/huile/tensioactif donné, l'obtention de microémulsions dépend de la nature du tensioactif (tête polaire anionique, cationique, amphotère ou non ionique) et de sa structure chimique (notamment la longueur et le nombre de chaînes alkyles constituant la partie apolaire). S'il est ionique et monocaténaire comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), des microémulsions se formeront seulement si un co-tensioactif (e.g. butanol) et/ou un électrolyte (e.g. NaCl) sont ajoutés. Avec des tensioactifs ioniques bicaténaires comme l'aérosol-OT, ou AOT (figure 1) et certains tensioactifs non ioniques, le co-tensioactif n'est pas nécessaire. Le rôle principal du tensioactif est de réduire la tension interfaciale eau/huile $\gamma_{E/H}$ – c'est-à-dire d'abaisser l'énergie nécessaire pour augmenter la surface interfaciale. En effet, dans un système biphasique eau/huile sans tensioactif, $\gamma_{E/H}$ est de l'ordre de 50 mN m⁻¹. Lors de la formation de la microémulsion, l'aire interfaciale entre l'eau et l'huile augmente considérablement, d'un facteur 10⁴ à 10⁵, conduisant à des $\gamma_{E/H}$ de l'ordre de 0,01 mN m⁻¹. Dans la plupart des cas, le tensioactif seul ne permet pas d'atteindre ces tensions interfaciales ultra-basses car la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif est atteinte avant. Ainsi, l'effet additionnel d'un co-tensioactif est un moyen de diminuer plus encore $\gamma_{E/H}$. Le co-tensioactif rend le film interfacial plus flexible, lui permettant d'adopter différentes courbures spontanées pour former des microémulsions, et il empêche la formation de cristaux liquides ou de structures gels.

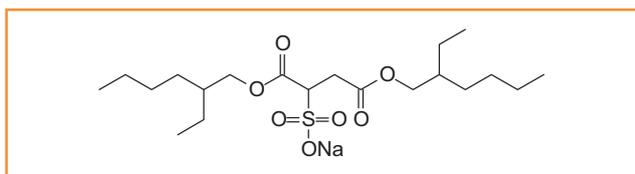


Figure 1 - Bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT).

Il existe ainsi différents types de microémulsions selon l'efficacité du système amphiphile (tensioactif + éventuellement co-tensioactif). Lorsque la quantité est suffisante pour co-solubiliser l'huile et l'eau, on parlera de microémulsion monophasique isotrope ou de système Winsor IV. En revanche, si le système n'est pas suffisamment efficace, il subsistera une phase en excès qui peut être l'eau (le système est alors de type Winsor II), l'huile (type Winsor I) ou les deux : dans ce cas, il se forme un système à trois phases appelé Winsor III. Dans le type I, le tensioactif est préférentiellement solubilisé dans l'eau et il se forme une microémulsion de type huile-dans-eau (H/E). Dans le type II, la microémulsion est de type eau-dans-huile (E/H) et coexiste avec une phase aqueuse pauvre en tensioactif. Pour les systèmes eau/huile/tensioactif/co-tensioactif, la recherche des domaines d'existence des microémulsions de type Winsor IV se fait

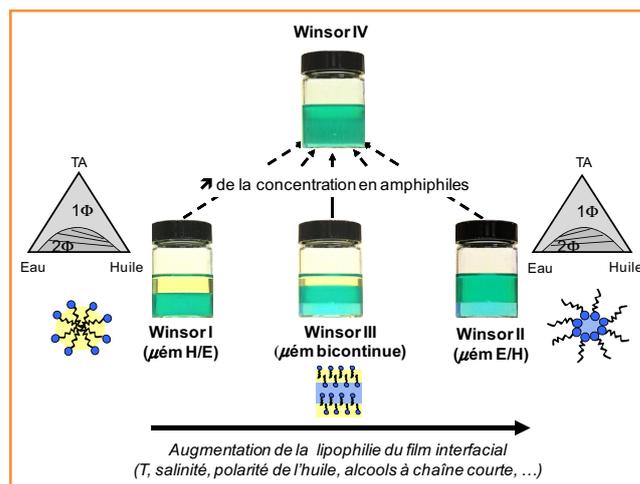


Figure 2 - Différents types de microémulsions selon l'efficacité et la nature du système amphiphile (TA = tensioactif + éventuellement co-tensioactif).

En jaune : phase huileuse ; en bleu : phase aqueuse ; en vert : phase microémulsion (μém).

généralement *via* l'élaboration de diagrammes de phases dit pseudo-ternaires, tandis que les phases de types Winsor I, II et III sont plus aisément mises en évidence par des diagrammes dits en « gamma » ou « poisson » représentant la quantité en tensioactif (% massique en général) en fonction d'une variable de formulation telle que la température ou la quantité de sel. La figure 2 illustre les différents types de microémulsions selon la courbure du film interfacial et la quantité de tensioactif.

Ces différents systèmes sont décrits par le rapport R de Winsor, introduit en 1954 [9]. Winsor montra en effet que le comportement de phases des systèmes eau/huile/tensioactif dépend du rapport entre les interactions des molécules de tensioactif localisées à l'interface (C) avec les molécules voisines d'huile et d'eau (figure 3). Les énergies d'interaction cohésive à l'interface déterminent la stabilité du film interfacial.

Selon que le rapport R est supérieur, inférieur ou égal à 1, on obtient des diagrammes de phase caractéristiques appelés diagrammes de Winsor I, II ou III respectivement. Ce rapport reste néanmoins qualitatif et pédagogique car il ne peut être ni estimé précisément par le calcul ni déterminé expérimentalement, mais il peut permettre de comprendre et

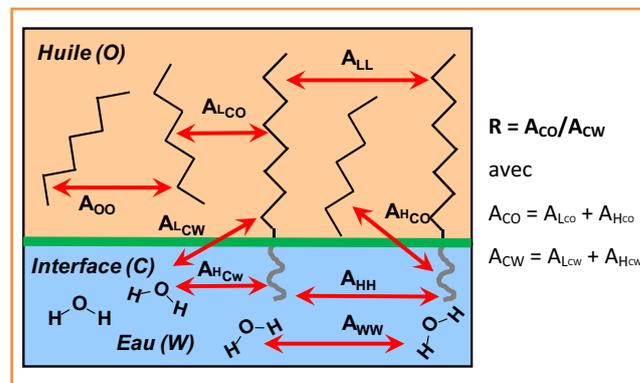


Figure 3 - Interactions entre une molécule de tensioactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines d'eau et d'huile dans les phases aqueuse et huileuse respectivement.

A symbolise les interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale ; E, H, C se réfèrent respectivement à l'eau, l'huile et le tensioactif.

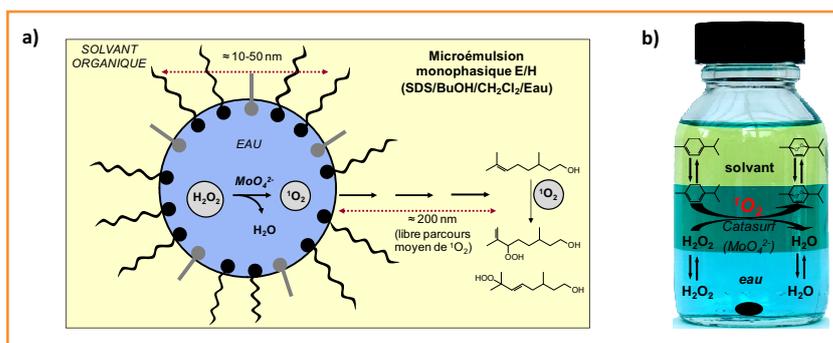


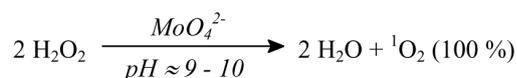
Figure 4 - a) Oxydation du β -citronellol par l'oxygène singulet (engendré par le système H_2O_2 /molybdate de sodium) en microémulsion de type Winsor IV [11a]. b) Oxydation par l'oxygène singulet (engendré par le système H_2O_2 /molybdate de diméthylodioctylammonium) de l' α -terpinène dans un système Winsor III [11b].

d'expliquer l'évolution d'un système donné par modification d'une variable de formulation (effet de l'ajout de sel pour les tensioactifs anioniques, effet de l'augmentation de la température pour les tensioactifs de type alcools gras polyéthoxylés, remplacement d'un alcane par un autre à chaîne plus longue, etc.).

Réactivité chimique en microémulsion : application à la catalyse d'oxydation [11]

Les microémulsions constituent des milieux réactionnels de choix pour la synthèse de composés organiques, notamment lorsque des réactifs hydrophiles et des substrats hydrophobes doivent réagir ensemble. À titre d'exemple, citons l'oxydation de composés soufrés modèles de l'ypérite, plus connue sous le nom de gaz moutarde, un composé cytotoxique utilisé comme arme chimique et conduisant à de graves brûlures, en milieu microémulsion dans un but de décontamination. Ainsi, l'oxydation d'un modèle très proche, le demi-moutarde sulfure de 2-chloroéthyléthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ en sulfure de 2-hydroxyéthyléthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en présence de OH^- ou en sulfoxyde de 2-chloroéthyléthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ par l'hypochlorite, s'est révélée très efficace en microémulsions H/E et E/H [12].

Les microémulsions permettent en effet de co-solubiliser des espèces antagonistes (*i.e.* polaires et apolaires) à l'échelle nanométrique tout en les compartimentant et en les concentrant, ce qui permet de limiter les réactions secondaires et d'avoir une meilleure sélectivité, d'augmenter les vitesses de réaction grâce à une augmentation considérable de la surface interfaciale eau/huile ($\times 10^5 \text{ m}^2/\text{L}$). Enfin, elles sont idéales pour les réactions impliquant des espèces à faible durée de vie comme l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), un oxydant puissant et sélectif d'une durée de vie moyenne dans l'eau de l'ordre de 3 μs . Cette espèce excitée peut être produite par voie photochimique mais également par voie chimique par dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions molybdates :



Dans ce système, la taille des gouttelettes aqueuses (de 10 à 50 nm) permet à l'oxygène singulet de diffuser librement dans la phase organique avant d'être désactivé en $^3\text{O}_2$ par les molécules d'eau, où il réagit avec le substrat organique à oxyder (figure 4a). D'un point de vue réactivité, le système

est particulièrement bien adapté. En revanche, la récupération des produits est fastidieuse étant donné le nombre de constituants. La figure 4b illustre le même type de réaction dans un système triphasique de type Winsor III. Ainsi, la phase organique en excès « extrait » le produit au fur et à mesure de sa formation, tandis que la phase aqueuse en excès sert en quelque sorte de réservoir à l'eau oxygénée et à l'eau formée, la réaction se déroulant dans la phase microémulsion médiane. Ce type de système a pu être obtenu à l'aide d'un tensioactif catalytique, appelé « Catasurf », combinant le tensioactif et le catalyseur. En effet, pour éviter la formation et la perte de $^1\text{O}_2$ dans la phase aqueuse en excès, il faut que le molybdate MoO_4^{2-} se trouve exclusivement dans la phase microémulsion ; ceci est obtenu en utilisant le molybdate de diméthylodioctylammonium au lieu du molybdate de sodium comme dans le cas du système Winsor IV (figure 4a).

Conclusion

Cet article décrit brièvement les propriétés et les applications des microémulsions. Ces systèmes nanostructurés sont complexes et leur formulation requiert une certaine compréhension des phénomènes physico-chimiques propres aux mélanges eau/huile/tensioactif. Les microémulsions possèdent néanmoins des propriétés remarquables qui suscitent toujours l'intérêt non seulement des chercheurs mais aussi des industriels.

Références

- [1] *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, C. Stubenrauch (ed.), Wiley, 2009.
- [2] a) Wormuth K., Lade O.L., Lade M., Schomäcker R., *Microemulsion*, in *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, vol. 2, K. Holmberg (ed.), Wiley, 2002.
- [3] Hoar T.P., Schulman J.H., Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle, *Nature*, 1943, 152, p. 102.
- [4] Schulman J.H., Stoeckenius W., Prince L.M., Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, *J. Phys. Chem.*, 1959, 63(10), p. 1677.
- [5] Bera A., Mandal A., Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review, *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.*, 2015, 5, p. 255.
- [6] Schwuger M.-J., Stickdorn K., Schomaecker R., Microemulsions in technical processes, *Chem. Rev.*, 1995, 95, p. 849.
- [7] Holmberg K., Organic and bioorganic reaction in microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1994, 51, p. 137.
- [8] Candau F., An introduction to polymer colloids, in *Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications*, F. Candau, R.H. Ottewill (eds), Kluwer Academic Publishers, 1990, p. 73.
- [9] Winsor P.A., *Solvent properties of amphiphilic compounds*, Butterworths Scientific Publications, 1954.
- [10] Salager J.-L., Antón R., Andérez J.M., Aubry J.-M., Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, *Techniques de l'Ingénieur*, J2157, 2001.
- [11] a) Aubry J.M., Adam W., Alsters P., Borde C., Queste S., Marko J., Nardello V., Dark singlet oxygenation of organic substrates in single-phase and multiphase microemulsions, *Tetrahedron*, 2006, 62, p. 10753 ; b) Nardello-Rataj V., Caron L., Borde C., Aubry J.M., Oxidation in three-liquid-phase microemulsion systems using "balanced catalytic surfactants", *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(45), p. 14914.
- [12] Menger F.M., Elrington A.R., Organic reactivity in microemulsion systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, p. 9621.



Véronique Rataj

est professeur à l'Université Lille 1, Équipe Colloïdes, Catalyse, Oxydation (CISCO)*.

* Université Lille 1, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), Équipe CISCO, Bât. C6, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr