

FACTORS INFLUENCING THE SOLUBILIZATION CAPACITY OF WATER/OIL MICROEMULSIONS

FACTEURS INFLUENÇANT LA CAPACITÉ DE SOLUBILISATION DES MICROÉMULSIONS EAU/HUILE

Sandu Peretz^{1*}, Cristina Stoian², Gheorghe Zgherea²

¹ *Institut de Chimie Physique « I. Murgulescu », Département des Colloïdes, 202 Bd. Independenței, 060021 Bucarest, Roumanie*

² *Université “Dunărea de Jos” de Galați, Chaire de Chimie, 111 Rue Domnească, 800201 Galați, Roumanie*

* Corresponding author: peretz@icf.ro

Received: May 31, 2011
Accepted: April 30, 2012

Abstract: The solubilization capacity of water / oil / AOT (sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) microemulsions was studied as a function of a fourth component added in the system. Addition of cosurfactant modifies the water solubility and the properties of the system. The influence of some alcohols with linear and branched hydrocarbon chains and a cationic hydrosoluble dye, methylene blue (MB), on the solubilization of water in water/oil microemulsions was studied. The value of the molar ratio of water to surfactant, R , increases in the alcohols presence as the volume of solubilized water was increased. The increasing of R leads also to a significant increase of the radius of water-core of the droplets in microemulsion. A separation of water in w/o microemulsion appears when concentration of alcohol is 9×10^{-4} M and the volume of water increases, becoming 1.2 to 2.5 times higher if the concentration of alcohol rises to 1.2×10^{-3} M. Addition of MB into microemulsion leads to the doubling of the volume of separated water. The partition of MB between microemulsion and water phases shows that the dye migrates preferentially in the microemulsion phase in the presence of alcohols.

Keywords: AOT, methylene blue, micro emulsion, solubilization

INTRODUCTION

Dans les dernières années, la capacité de solubilisation de microémulsions a été l'un des sujets les plus étudiés par la chimie des colloïdes. Une microémulsion est un système formé par l'eau, l'huile et un amphiphile qui forment une seule solution liquide optiquement isotrope et thermodynamiquement stable [1]. Le tensioactif utilisé pour l'obtention des systèmes de microémulsion E/H a été bis (2-éthylhexyle) sulfosuccinate de sodium (AOT): sa structure spéciale avec deux chaînes alkyles et sa souplesse concernant la rotation interne la rendent apte à former des microémulsions E/H stables [2]. Les microémulsions ont de nombreuses applications: dans la fabrication des lubrifiants, la formation des particules, dans l'extraction des protéines et de réactions catalysées par l'enzyme et dans la formulation des médicaments enfermés. Grâce à leurs applications, les microémulsions sont très étudiées afin d'améliorer leurs caractéristiques [3, 4].

Si de petites quantités d'eau sont présentes ($R < 15$), on appelle des micelles inverses les agrégats formés dans la solution; quand se forment des dispersions en présence de plus grandes quantités d'eau ($R > 15$), ces systèmes contiennent premièrement des gouttelettes et aléatoirement des structures bicontinues [5] et on les appelle des microémulsions.

Une propriété importante d'une microémulsion est sa capacité de solubilisation de l'eau ou de l'huile comme microgouttelettes dispersées dans la phase continue. La solubilisation de l'eau dans la microémulsion est influencée par la structure chimique de l'huile et le type du co-tensioactif utilisé [6, 7]. La courbure spontanée de la goutte d'eau provient de la configuration de l'empaquetage énergétiquement favorable des molécules du tensioactifs à l'interface eau / huile et dépend essentiellement de la géométrie de la molécule du tensioactif [5].

L'effet de l'interaction entre les gouttelettes peut être négligé par rapport à l'effet de courbure, et donc on pourrait s'attendre que la solubilisation soit limitée par le rayon de courbure spontanée [8]. La solubilisation peut être améliorée dans ce cas, en diminuant la courbure spontanée du film interfacial et en faisant de la couche interfacial plus « fluide ». On le peut réaliser en utilisant un co-tensioactif avec une chaîne plus courte; cela détermine l'augmentation de la quantité de co-tensioactif, en diminuant la salinité. Une autre méthode de réalisation consiste dans le remplacement de la composante continue avec de plus grandes molécules [9].

Le but de cet article est d'étudier l'influence de différents alcools avec des chaînes hydrocarbonées linéaires et ramifiés et un colorant cationique sur la quantité d'eau solubilisée dans les microémulsions huile/eau. La partition de colorant cationique entre les phases de microémulsion et d'eau a été étudiée par rapport à la concentration des alcools présents dans le système.

MATERIAUX ET METHODES

Matériaux

Bis (2-éthylhexyle) sulfosuccinate de sodium (AOT) 98% ont été fournis par Sigma-Aldrich. Bleu de méthylène (MB) et d'isooctane (purum 99%) sont des réactifs Merck. Les alcools: 1-heptanol (1-Hep), 2-éthyl hexanol (2-EtHex), 1-octanol (1-Oct),

2-octanol (2-Oct), 1-nonanol (1-Non) sont des réactifs Fluka avec une pureté de 99%. Tous les réactifs ont été utilisés tels que reçus. L'eau utilisée dans les expériences a été bidistillée.

Préparation des échantillons

La composition initiale de microémulsion a été: AOT 1,75 g dans 10 mL d'isooctane et 4,2 mL d'eau bidistillée. On a ajouté l'eau dans une solution binaire AOT- isooctane de concentration connue pour obtenir la composition désirée des microémulsions; on a ajouté de différentes quantités d'alcool à ces solutions ternaire pour obtenir les épreuves. On a réalisé le titrage par l'addition d'eau jusqu'à la « point final » [10]. Au point final les systèmes ont été d'abord troubles, mais, après attendre 20-30 minutes, se forment deux phases claires. La précision du titrage a été ± 0.1 mL. On a préparé les échantillons directement dans des tubes à essai gradués, en verre, à 30 mL chacune, et conservés pendant 30 jours à 25°C pour atteindre l'équilibre.

On a ajouté dans le système le colorant cationique hydrosoluble bleu de méthylène pour étudier sa répartition entre les phases de microémulsion et d'eau. On a déterminé la concentration de bleu de méthylène dans l'eau et la phase de microémulsion en utilisant la spectroscopie UV-Vis. On a suivi l'évolution du système et le comportement des phases par observation visuelle macroscopique et par microscopie de capture avec vidéocapteur (VEM) avec une caméra vidéo de Logitech. On a effectué toutes les mesures à 25°C.

RESULTATS ET DISCUSSION

On a montré par des études systématiques que la capacité de solubilisation de l'eau est géométriquement liée au rayon de gouttelettes de microémulsion E/H , qui est thermodynamiquement lié à la stabilité de la microémulsion [11].

Le rayon hydrodynamique du noyau d'eau, et donc la taille de la micelle inverse, se caractérise principalement par le rapport molaire eau/tensioactif, $R = [H_2O]/[T]$. On a calculé le rayon hydrodynamique du noyau d'eau des gouttelettes avec la relation suivante [12], il étant directement proportionnel au rapport molaire entre l'eau et le tensioactif:

$$r_w = 0.16 R + 1.2 \text{ (nm)} \quad (1)$$

La solubilisation de l'eau est limitée par le rayon de courbure naturelle ; l'addition des alcools à longue chaîne, comme le 1-octanol ou 1-nonanol, diminue la capacité de solubilisation. La valeur calculée du rayon du noyau de l'eau (r_w) fait apparaître une augmentation directe en ce qui concerne le volume d'eau solubilisée pour l'ensemble d'alcools utilisés (voir la Figure 1).

De cette manière, on a solubilisé d'importants volumes d'eau à une concentration spécifique de tensioactif, ayant un effet direct sur le rayon des gouttelettes d'eau. Si les gouttelettes se développent, on peut minimiser l'énergie de courbure en expulsant l'excès d'eau dans une phase distincte, parce que toutes les gouttelettes sont limitées à une taille optimale à savoir, par exemple « le rayon de la courbure spontanée de gouttelettes » [11].

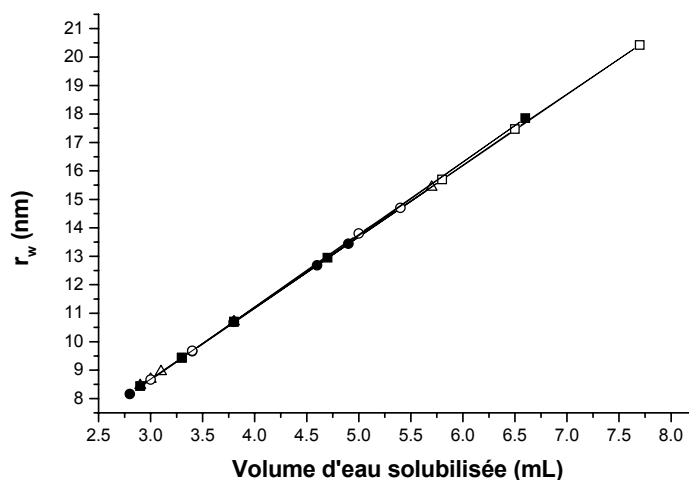


Figure 1. Variation du rayon de noyau de l'eau en fonction du volume d'eau solubilisée: 1-Hep(Δ), 1-Oct (\bullet), 2-Oct (\square), 2-EtHex(\circ), 1-Non(\blacksquare)

La Figure 2 montre le tracé du titrage de la microémulsion avec de l'eau en présence de différents alcools. L'addition de 2-octanol ou 1-nonanol à la microémulsion favorise la solubilisation d'un volume important d'eau (6.9 mL) en comparaison avec le volume d'eau dans le système d'origine (4.2 mL), tandis que, dans le cas des autres alcools, de petites quantités d'eau ont été solubilisés. Le volume d'eau solubilisé atteint un maximum autour de la concentration d'alcool de 6×10^{-4} M ; après cette valeur, il diminue en dessous de la valeur initiale pour le 1-octanol, le 2-octanol et le 1-nonanol. Dans le cas de l'addition de 1-heptanol ou 2-éthyl-hexanol, on a atteint le maximum d'eau solubilisée autour de la concentration de 3×10^{-4} M d'alcool. On présume que la solubilisation maximale de l'eau est le résultat du compromis entre les effets de la courbure et de l'attraction entre les gouttelettes.

La composition de la microémulsion se change en présence du co-tensioactif. La valeur du rapport molaire entre l'eau et le tensioactif, $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{T}]$, augmente d'une valeur minimale (43,75) pour 1-octanol jusqu'à une valeur maximale (120,20) dans le cas de 2-octanol si le volume d'eau solubilisé augmente. L'augmentation de R détermine un agrandissement significatif du rayon de noyau de l'eau des gouttelettes de microémulsion (r_w), passant de 8,2 nm à 20,5 nm, comme on peut le voir sur la Figure 1.

La valeur de rapport R augmente au fur et à la mesure que le volume d'eau solubilisé agrandit. Le rapport atteint un maximum pour une faible concentration d'alcools (3 et 6×10^{-4} M).

On a constaté que pour les concentrations d'alcool de 3×10^{-4} M et 6×10^{-4} M, la séparation de l'eau dans le système ne se produit pas. La séparation de l'eau apparaît dans le système à partir d'une concentration d'alcool de 9×10^{-4} M ; le volume d'eau augmente de plus de 1,2 à 2,5 fois avec de différents co-tensioactifs si la concentration agrandit à partir de 9×10^{-4} M à 1.2×10^{-3} M ; voir les histogrammes calculées de la Figure 3 a - e.

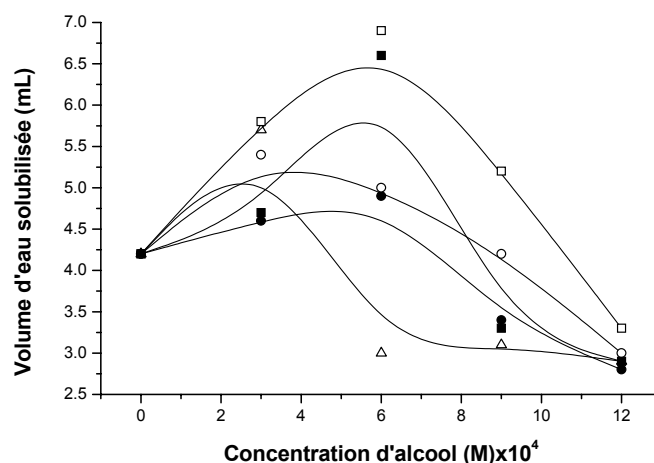


Figure 2. Influence de la concentration d'alcool sur le volume d'eau solubilisé
1-Hep (Δ), 1-Oct (\bullet), 2-Oct(\square), 2-EtHex(\circ), 1-Non(\blacksquare)

Pour étudier l'influence d'un colorant cationique hydrosoluble, on a ajouté bleu de méthylène dans l'eau du système quaternaire eau / huile / bis (2-éthylhexyle) sulfosuccinate de sodium / alcool. Il est connu que MB forme une association dans des solutions aqueuses, même à très faible concentration (10^{-6} M), principalement par la formation de dimères par un montage en parallèle des principaux axes moléculaires dans une structure de type "sandwich" dans laquelle les groupes positifs aminé sont dans des directions diamétralement opposées [13]. On a ajouté une quantité spécifique de MB dans le système pour établir sa distribution entre les deux phases. On a identifié cette distribution grâce à UV-Vis technique.

Après les bandes caractéristiques de bleu de méthylène dans les spectres UV-Vis, on a déterminé ses concentrations dans les phases de microémulsion et, respectivement, d'eau. Les résultats montrent que seule une très petite quantité de bleu de méthylène (1×10^{-8} M) ajoutée système d'origine (nommément 5.6×10^{-5} M) a passé dans la phase aqueuse (l'eau séparée), tandis que la différence de la MB reste dans la phase de microémulsion. L'addition de bleu de méthylène produit une diminution importante de la valeur du rapport R comparativement avec les microémulsions contenant seulement des alcools.

Les courbes de la Figure 4 montrent que R continue à diminuer avec l'augmentation de la concentration d'alcool dans la présence de bleu de méthylène, sans avoir un maximum. Le bleu de méthylène peut agir dans le système de microémulsion comme un électrolyte, puisque, comme on le sait, les microémulsions Winsor type II représentent le cas général de formation des microémulsions E/H quand les électrolytes se trouvent dans le système [14]. Dans le cas du 1-octanol, le volume d'eau séparé croît de 0,4 mL à 1,1 mL en comparaison avec les épreuves contenant 2-octanol (à la même concentration de 9×10^{-4} M) – où la séparation de l'eau apparaît uniquement dans la présence du colorant.

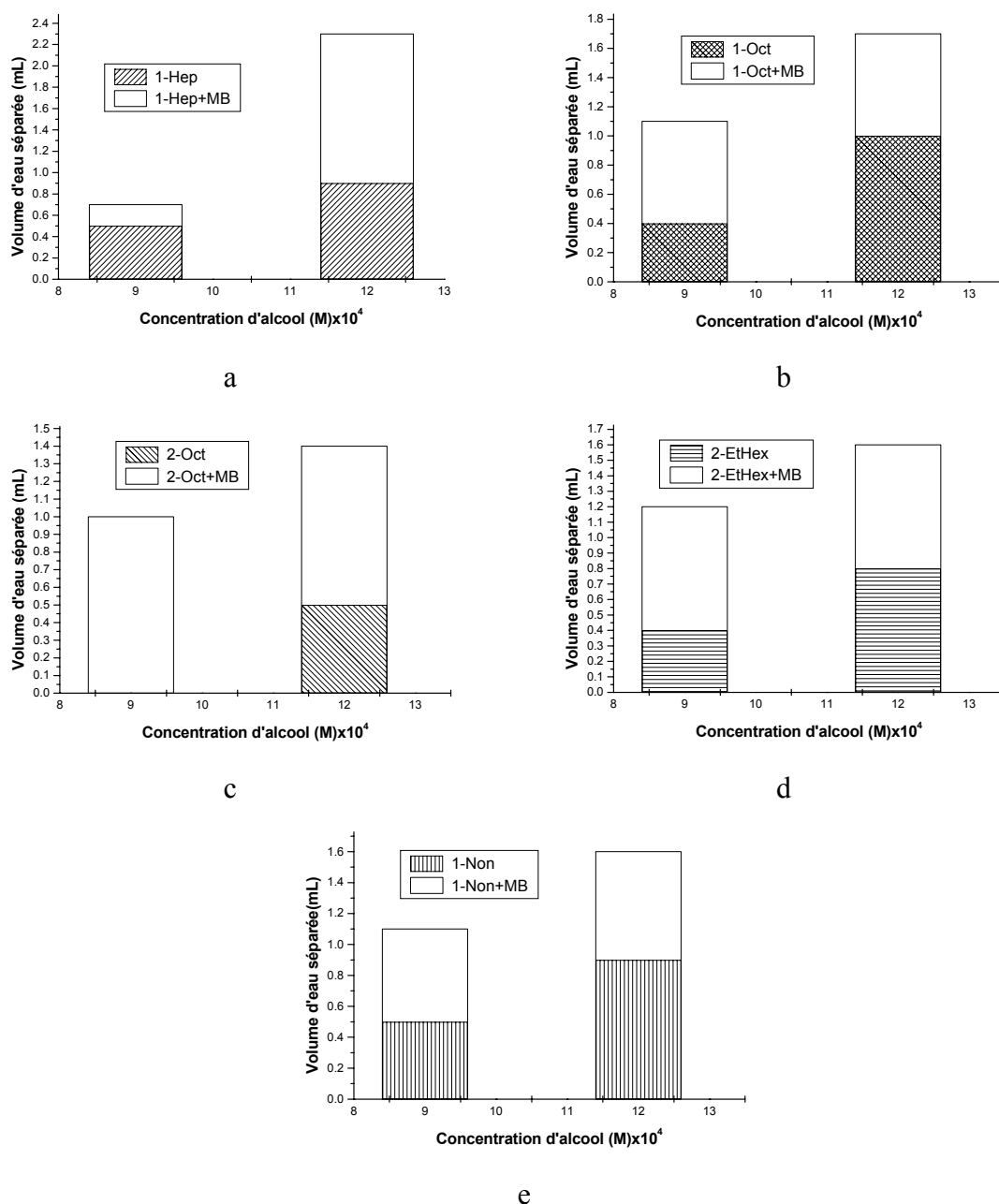


Figure 3. Influence de la nature et de la concentration des alcools sur le volume de l'eau séparé : a) 1-Hep, b) 1-Oct, c) 2-Oct, d) 2-EtHex, e) 1-Non

Parce que le volume total de la microémulsion reste inchangé, on conclue que le bleu de méthylène est "tirant" d'eau du système, dont une partie d'eau solubilisé va séparer.

Au point de départ, quand on a ajouté l'eau solubilisé dans MB, la phase supérieure vire vite au bleu, tandis que la phase inférieure reste incolore, ce qui signifie que seulement une quantité négligeable d'eau est présente dans la phase inférieure. Les images capturées par la technique de VEM certifient l'effet des alcools (voir dans la figure 5 pour le 2-éthyl hexanol) et du bleu de méthylène sur le processus de séparation de phase. On peut observer que l'addition du bleu de méthylène en microémulsion conduit au doublage du volume d'eau séparée.

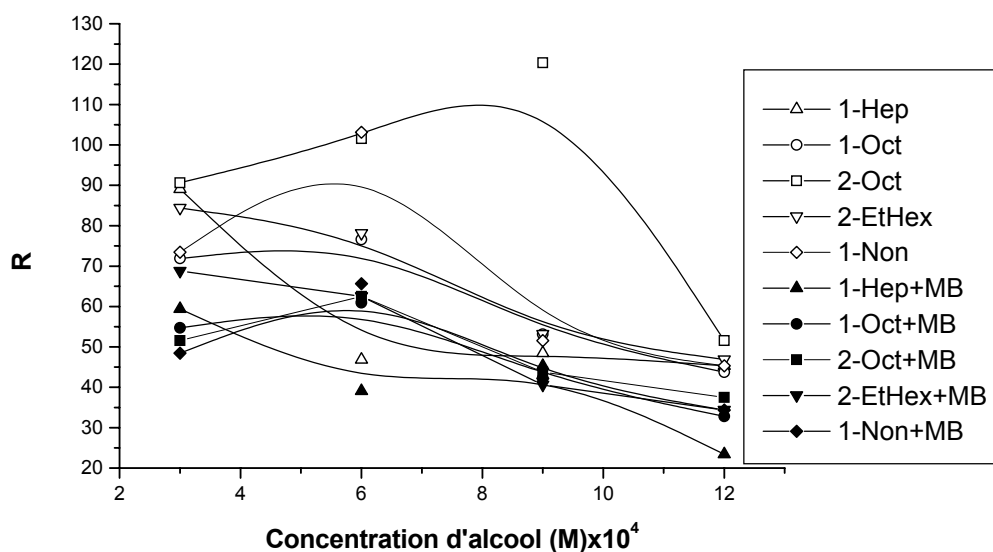


Figure 4. Influence de l'alcool (symboles vides) et MB (symboles noirs) sur le rapport R dans les microémulsions



Figure 5. Images du capture vidéo VEM: effet de la 2-EtHex + MB (a) et 2-EtHex (b), sur le comportement de phase de la microémulsion quand on a ajouté de l'excès d'eau

On pourrait expliquer le comportement de la microémulsion E/H obtenue en présence d'alcool et de bleu de méthylène par l'existence dans les solutions aqueuses initiales des associations des molécules de colorant, principalement dimères. Ces dimères ont le maximum d'absorption différente de celle des monomères et des solubilités différentes dans les micelles inverses d'AOT dans l'isooctane [15].

On peut étudier la distribution de bleu de méthylène entre l'eau et la phase de microémulsion par le calcul du coefficient de partition de MB dans les deux phases. Le coefficient de partition du colorant dans la phase de microémulsion (c_{μ}) est défini comme [16]:

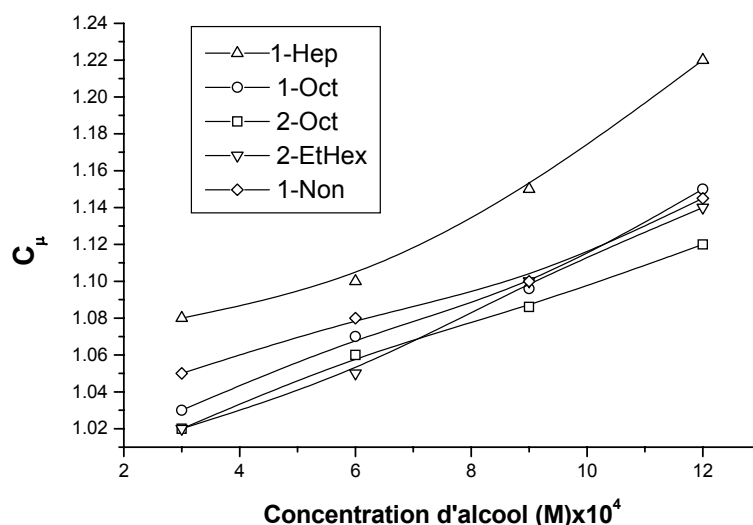


Figure 6. Variation du coefficient de partition (c_{μ}) en fonction de la concentration d'alcool dans la phase de microémulsion

$$c_{\mu} = \frac{[MB]_{\mu a}}{[MB]_{\mu na}} \quad (2)$$

où: $[MB]_{\mu a}$ – la concentration du colorant dans la phase de microémulsion à laquelle on a ajouté de l'alcool;
 $[MB]_{\mu na}$ – la concentration du colorant dans la phase de microémulsion sans alcool.

Le coefficient de partition du colorant dans la phase d'eau (c_E) est défini comme:

$$c_E = \frac{[MB]_{Ea}}{[MB]_{Ena}} \quad (3)$$

où: $[MB]_{Ea}$ est la concentration du colorant dans l'eau séparé quand l'alcool est ajouté dans le système;
 $[MB]_{Ena}$ – concentration du colorant dans un volume d'eau identique à celui de la microémulsion sans alcool.

La valeur du coefficient de partition de bleu de méthylène dans la phase de microémulsion (c_{μ} - voir la Figure 6) croît avec l'augmentation de la concentration d'alcool ajouté ; il atteint la plus grande valeur pour le 1-heptanol, à cause d'un effet synergique du co-tensioactif et du colorant. La présence d'alcool (qui est orienté dans la monocouche aqueuse avec la chaîne hydrocarbonate vers la phase huileuse et le groupe polaire vers la phase aqueuse, à l'intérieur de gouttelettes de microémulsion) contribue à la séparation des groupes ionisables d'AOT et à l'augmentation du degré de dissociation, favorisant ainsi la fixation des ions $(MB)_2^{2+}$.

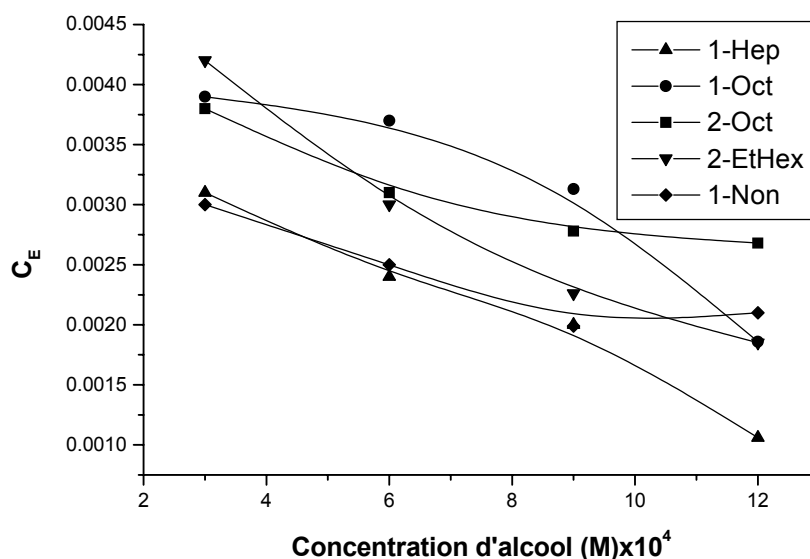


Figure 7. Variation du coefficient de partition (C_E) en fonction de la concentration d'alcool dans la phase aqueuse

Au contraire, le coefficient de partition de bleu de méthylène dans la phase aqueuse (c_E - voir la Figure 7) diminue avec l'augmentation de la concentration d'alcool pour tous les co-tensioactifs utilisés. Les valeurs calculées du coefficient de partition dans l'eau, c_E , sont sensiblement plus petites que le coefficient de partition en microémulsion, c_{μ} , donc les concentrations de bleu de méthylène dans la phase aqueuse sont moins élevées.

CONCLUSIONS

Les études faites sur le système eau / huile / bis (2-éthylhexyle) sulfosuccinate de sodium démontrent une augmentation du volume d'eau solubilisé dans la présence de différents types et concentrations d'alcools. La structure de l'alcool, en particulier la position du groupe OH, influence sur la quantité d'eau solubilisée ; le plus grand rayon des gouttelettes d'eau s'obtient pour le 2-octanol. L'alcool ramifié de 2-éthyl-hexanol ne présente pas un comportement spécifique.

Une séparation de l'eau dans la microémulsion AOT / eau / huile apparaît si la concentration d'alcool est plus grande ou égale à 9×10^{-4} M ; le volume d'eau augmente, devenant de 1,2 à 2,5 fois plus élevé si la concentration de l'alcool augmente à partir de 9×10^{-4} M à $1,2 \times 10^{-3}$ M.

La présence du colorant cationique bleu de méthylène génère des changements dans la composition de la microémulsion et provoque une diminution importante du rapport molaire, R , entre l'eau et l'agent tensioactif. La séparation de l'eau dans une phase distincte devient plus évidente.

Le processus de partition de bleu de méthylène entre la phase de microémulsion et la phase d'eau montre que le colorant migre préférentiellement dans la phase de microémulsion en présence d'alcools.

REFERENCES

1. Danielsson I., Lindman B.: *Colloids Surf. A*, **1981**, **3**, 391- 392;
2. Huibers P.D.T., Shah D.O.: *Langmuir*, **1997**, **13**, 5762-5765;
3. Giunchedi P., Gavini E., Moretti M.D.L., Pirisino G.: *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, **2000**, **1**, 253- 261;
4. Garza C., Delgado J., Castillo R.: *J. Phys.: Condensed Matter*, **2002**, **14**, 4805-4814;
5. Perez-Casas S., Castillo R., Coastas M.: *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 7043-7054;
6. Binks B.P., Cho W-G., Fletcher P.D.I., Petresev D.N.: *Langmuir*, **2000**, **16**, 1025-1034;
7. Lang J., Lalem N., Zana R.: *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**, 9533-9541;
8. Chaieb S., Rica S.: *Phys. Rev. E*, **1998**, **58**, 7733-7737;
9. Aveyard R., Binks B.P., Fletcher P.D.I.: “*The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*”, Bloor D.M., Wyn-Jones E. eds., Kluwer, Netherlands, **1990**, 557-580;
10. Naudi I., Bari M., Joshi H.: *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, **2003**, **1**, 1-9;
11. Huibers P.D.T., Shah D.O.: *Langmuir*, **1997**, **13**, 5762-1096;
12. Adachi M., Harada M., Shioi A., Sato Y.: *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**, 7925 – 7931;
13. Mukerjee P., Ghosh A.K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, **4**, 6403-6407;
14. Fletcher . P.D.I.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1987**, **83**, 1493-1499;
15. Olteanu M., Rădulescu C., Peretz S.: *Rev. Roum. Chim.*, **1995**, **40**, 1151-1157;
16. Fletcher P.D.I., Grice D.D., Haswell S.J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, **3**, 1067-1072.