

Chapitre I :

Systemes formulés

- **Emulsions normales et inverses**
- **Caractérisation des émulsions**
- **Définition des tensioactifs**
- **Structure des tensioactifs**
- **Classement des tensioactifs**
- **Nature des tensioactifs**
- **Choix des tensioactifs**
- **Propriétés aux interfaces**
- **Stabilité des tensioactifs**

Systemes formulés :

Emulsions normales et inverses :

Les systemes formulés d'emulsions peuvent être classés en deux types principaux :

Les emulsions normales et les emulsions inverses. Ces deux types d'emulsions diffèrent principalement par la nature des phases disperse et continue.

Voici une brève explication des deux types d'emulsions :

1. Emulsions Normales :

- Phase Disperse : Dans les emulsions normales, la phase disperse est la phase dispersée en petites gouttelettes dans la phase continue. En d'autres termes, l'huile est dispersée sous forme de petites gouttelettes dans une phase aqueuse (Eau), Figure 01.
- Exemple : La vinaigrette est un exemple courant d'emulsion normale, où l'huile forme des gouttelettes dispersées dans l'eau.

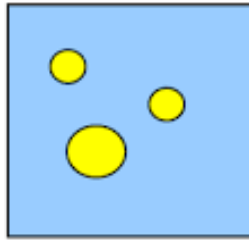


Figure 01 : *Emulsion normale Huile (gouttelettes en jaunes) dans l'Eau (récipient en bleu), notée H/E.*

2. Emulsions Inverses :

- Phase Disperse : Dans les emulsions inverses, c'est la phase aqueuse qui est dispersée en petites gouttelettes dans la phase continue huileuse. Cela signifie que l'eau est dispersée sous forme de gouttelettes dans l'huile, Figure 02.
- Exemple : Les crèmes pour la peau et certaines préparations pharmaceutiques sont des exemples d'emulsions inverses, où l'eau est encapsulée dans une phase huileuse pour former des crèmes épaisses et stables.

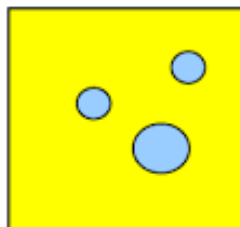


Figure 2 : *Emulsion inverse Eau (gouttelettes en bleu) dans l'Huile (récipient en jaunes) dans, notée E/H.*

La stabilité et les propriétés des émulsions dépendent de plusieurs facteurs, notamment la composition, la taille des gouttelettes, la charge électrique des particules et l'utilisation d'émulsifiants (tels que des agents tensioactifs) pour stabiliser l'émulsion.

Les émulsions sont couramment utilisées dans de nombreux domaines, tels que l'industrie alimentaire, la cosmétique, la pharmaceutique et la chimie, pour créer des produits variés allant des vinaigrettes aux crèmes hydratantes en passant par les médicaments.

La compréhension des différences entre les émulsions normales et inverses est essentielle pour formuler des produits répondant aux besoins spécifiques de chaque application, Figure 03.

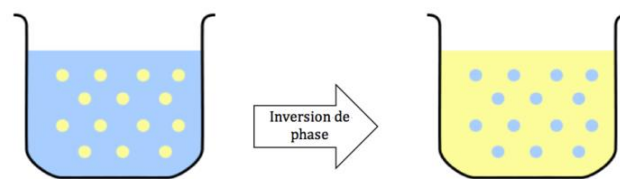


Figure 03 : *Inversement de phase dans une émulsion de H/E à E/H*

Caractérisation des émulsions :

La caractérisation des émulsions est essentielle pour comprendre leurs propriétés physiques, chimiques et rhéologiques. Les caractéristiques importantes des émulsions comprennent la taille des gouttelettes, la stabilité, la viscosité, la charge électrique des particules, la concentration en émulsifiants et d'autres propriétés spécifiques liées à leur utilisation.

Voici quelques méthodes couramment utilisées pour caractériser les émulsions :

1. Taille des Gouttelettes :

Microscopie :

L'utilisation de la microscopie optique ou électronique permet de visualiser la taille et la distribution des gouttelettes. Dans une émulsion la taille des gouttelettes présentes dans la phase dispersée peut varier. Il existe différentes méthodes pour mesurer la granulométrie d'une émulsion.

La méthode la plus simple est l'utilisation d'un microscope optique, Figure 04. Elle consiste à prendre une photographie représentative de l'ensemble des gouttelettes de l'émulsion à partir d'un microscope et d'analyser l'image obtenue à l'aide d'un logiciel spécialisé. On obtient ainsi une description numérique et géométrique de l'ensemble des gouttelettes présentes dans l'émulsion.

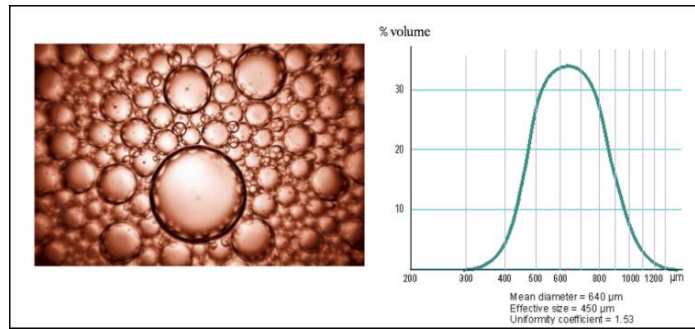


Figure 04 - *Distribution granulométrique d'une crème cosmétique analysée au microscope. (Réf : M.-L. Dupasquier, A. Nazari, F. Fontaine-Vive, X. Fernandez, J. Golebiowski, CDIEC, Université de Nice Sophia Antipolis.*

Analyse par diffraction de la lumière (DLS) :

Cette technique mesure la taille des particules en fonction de la diffusion de la lumière. Il existe également une autre technique appelée la granulométrie laser basée sur le principe de la diffraction de la lumière. Les gouttelettes présentes dans l'émulsion diffractent la lumière émise par un faisceau laser.

Cette technique est plus précise qu'une analyse au microscope. Elle permet d'observer les gouttelettes de la taille du nanomètre de microémulsions invisibles au microscope optique.

L'appareil permet de choisir les paramètres en ordonnée tels que : la surface, le volume, le nombre, etc. Les résultats sont obtenus sous la forme d'un histogramme correspondant l'ensemble de la distribution.

2. La concentration

Définition :

La concentration d'une émulsion, ou concentration de la phase dispersée, se mesure par la fraction volumique de la phase dispersée, c'est-à-dire par le nombre de gouttelettes présentes dans la phase dispersante.

Une émulsion diluée se distingue d'une émulsion concentrée par l'interaction entre les gouttelettes de la phase dispersée. En effet, les gouttelettes d'une émulsion diluée ont moins d'interaction les unes avec les autres, contrairement aux gouttelettes d'une émulsion concentrée. Le tableau 01 présente quelques exemples d'émulsions à différentes concentrations qu'il est possible de retrouver dans la vie quotidienne :

Tableau 01 : *Différents types d'émulsions à concentrations variables*

Type d'émulsion	Exemples
Emulsion diluée	Sauce barbecue (Figure 05)
Emulsion concentrée	Sauce salade (Figure 06)
Emulsion très concentrée	Mayonnaise (Figure 07)

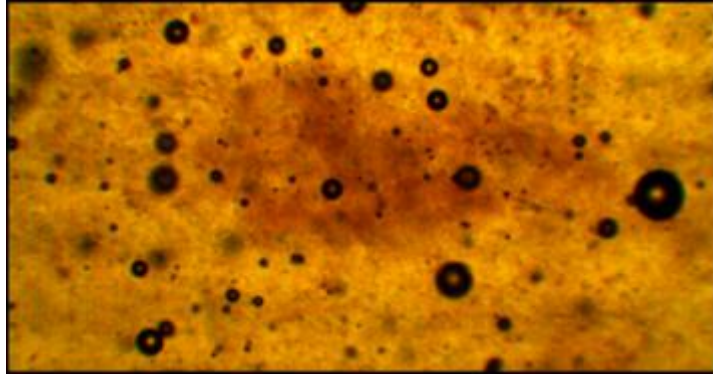


Figure 05 : *Exemple d'une sauce barbecue (émulsion diluée)*

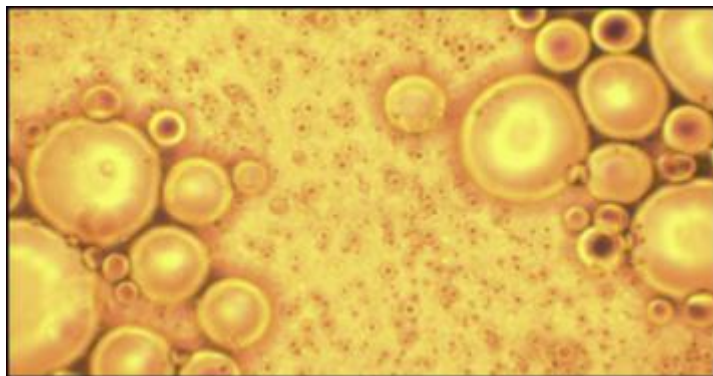


Figure 06 : *Exemple d'une salade (émulsion concentrée)*

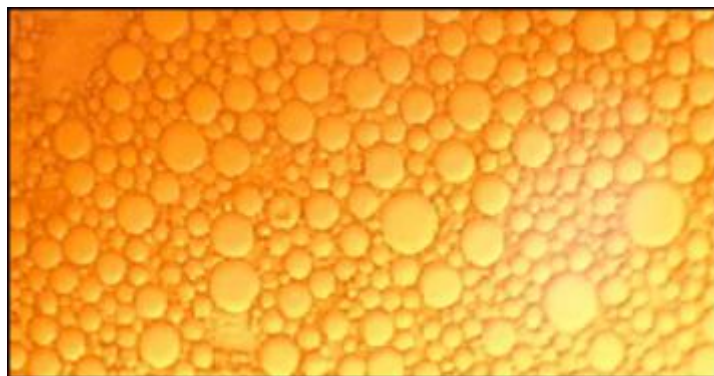


Figure 07 : *Exemple d'une mayonnaise (émulsion très concentrée)*

3. L'aspect

L'aspect d'une émulsion dépend de trois paramètres :

- La taille des gouttelettes en phase dispersée.
- La concentration de l'émulsion.

- Le rapport d'indice de réfraction entre la phase dispersée et la phase dispersante.

L'aspect des émulsions liquide-liquide dépend principalement de la taille des gouttelettes. En effet, les gouttelettes permettent une transmission plus ou moins importante de la lumière. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante et plus l'émulsion se rapproche de la couleur blanche laiteux. Au contraire, plus les gouttelettes sont fines et plus l'émulsion est transparente.

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée, différentes émulsions peuvent être distinguées : des émulsions grossières, appelées émulsions ou macro émulsions, et des émulsions fines, appelées mini-émulsions et microémulsions, Tableau 02 et Figure 08

Tableau 02 : *Types d'émulsions à aspects différents*

Taille (μm)	Désignation	Couleur
10 à 10^2	Emulsions grossières (Macro émulsion)	Blanc laiteux (Gouttes visibles)
1 à 0.1	Emulsions fines (Mini émulsion)	Blanc bleuté (Opalescent)
0.1 à 0.01	Microémulsion	Translucide

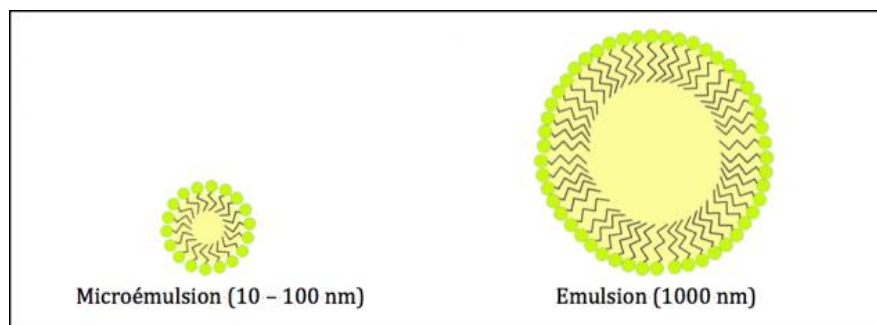


Figure 08 : *Schémas des gouttelettes d'une microémulsion et d'une émulsion*

Définition des tensioactifs :

Un tensioactif, également appelé agent de surface ou surfactant, est un composé amphiphile capable de modifier la *tension superficielle* entre deux surfaces. Les tensioactifs peuvent jouer plusieurs rôles dans une émulsion. En effet, ils peuvent jouer le rôle d'émulsifiant, de moussant, de mouillant ou encore de détergent en fonction de leur nature et de la phase, hydrophile ou lipophile, dans laquelle ils se trouvent.

Il est donc important de faire la distinction entre un émulsifiant et un tensioactif pour deux raisons :

- Les tensioactifs ne sont pas tous utilisés comme des émulsifiants.
- Il existe des émulsifiants qui ne sont pas des tensioactifs.

Les tensioactifs sont constitués d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe et se placent à l'interface des phases hydrophiles et lipophiles de l'émulsion, Figure 09 .

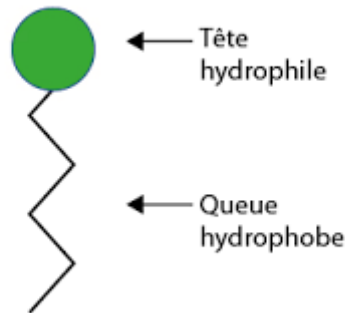


Figure 09 : Représentation schématique d'un tensioactif

Structure des tensioactifs :

La tête hydrophile forme des liaisons hydrogènes et ioniques avec la phase hydrophile tandis que la queue hydrophobe forme des liaisons de Van der Waals et des interactions hydrophobes avec la phase lipophile, (Figure 10.a) et (Figure 10.b). Le rôle d'un tensioactif dans une émulsion est décrit sur la Figure 11

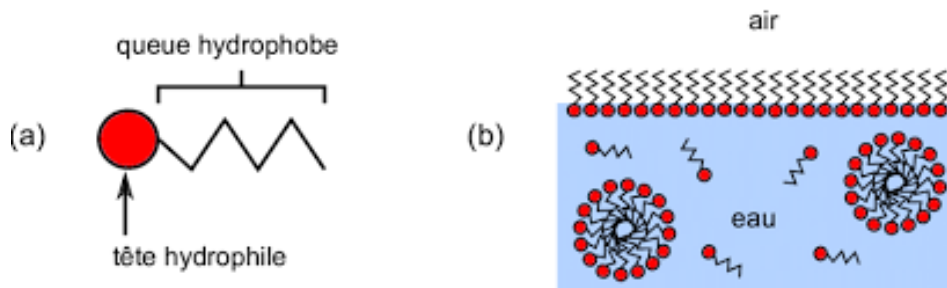


Figure 10 : Structure et comportement d'un tensioactif dans une émulsion.

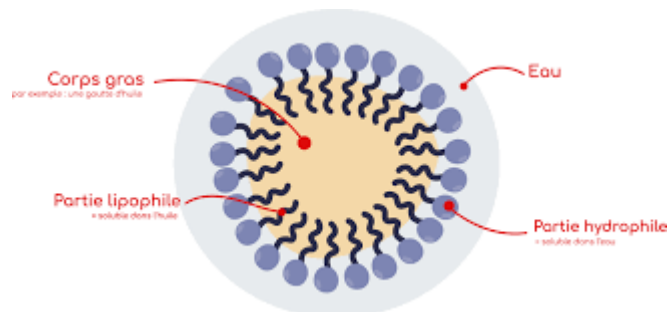


Figure 11 : Rôle d'un tensioactif dans une émulsion

Classement des tensioactifs :

Les tensioactifs peuvent être classés comme suit (Figure 11) :

- Les tensioactifs cationiques
- Les tensioactifs anioniques
- Les tensioactifs amphotères
- Les tensioactifs non-ioniques

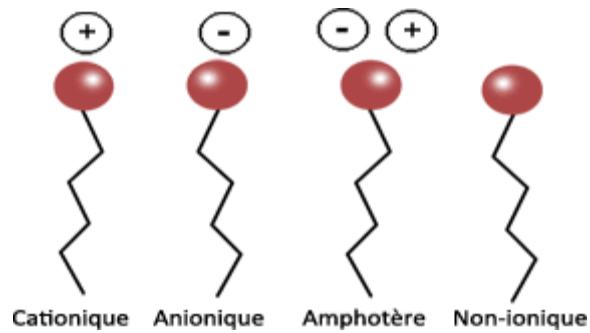


Figure 11: *Différents classes de tensioactifs.*

Les tensioactifs peuvent être représentés de 2 manières différentes. En fonction de la taille de la tête hydrophile ou celle de la queue hydrophobe, Figure 12 et 13.

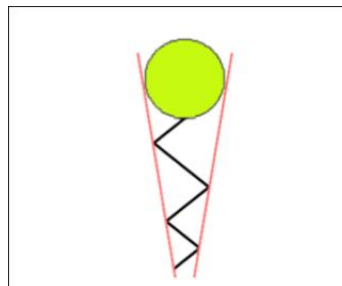


Figure 12 : *Tensioactif hydrophile*

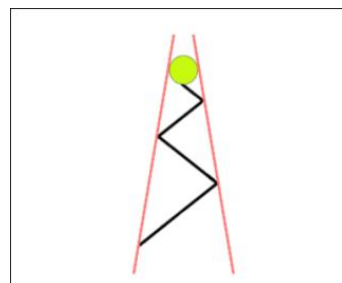


Figure 13 : *Tensioactif lipophile*

Le tensioactif impose une courbe spontanée de l'interface huile/eau. Les figures 14 et 15 représentent l'organisation des tensioactifs dans une émulsion L/H et H/L

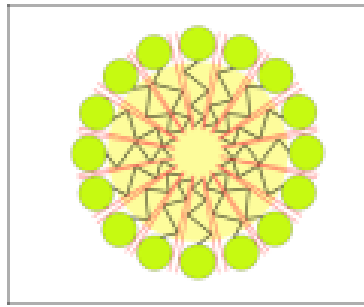


Figure 14 : *Gouttelette lipophile stabilisée par un tensioactif hydrophile*

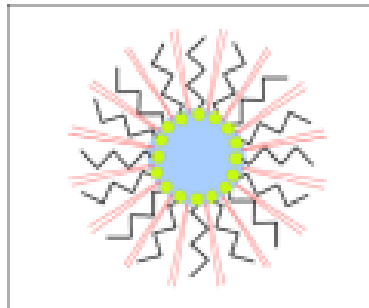


Figure 15 : *Gouttelette hydrophile stabilisée par un tensioactif lipophile*

Dans certains cas les tensioactifs s'associent pour former des structures appelées *micelles*. Le nombre de tensioactifs par micelle peut varier de quelques dizaines à une centaine et leur diamètre est compris entre quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètre.

Les tensioactifs hydrophiles forment des structures appelées micelles (Figure 16) et les tensioactifs lipophiles forment des structures appelées micelles inversées (Figure 17).

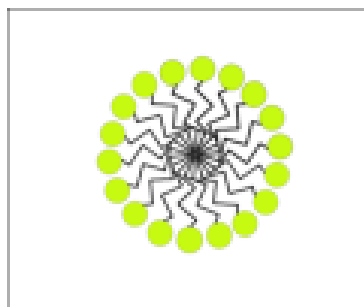


Figure 16 : *Micelle hydrophile*

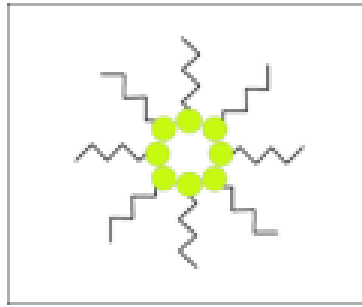


Figure 17 : *Micelle inversée (hydrophobe)*

L'organisation des tensioactifs dans une émulsion dépend de la concentration en tensioactif et de la température. La concentration à laquelle les micelles se forment spontanément est appelée concentration micellaire critique (CMC)

Les tensioactifs sont répartis en 2 catégories :

- Les tensioactifs ioniques.
- Les tensioactifs non ioniques.

• **Les tensioactifs ioniques**

On distingue trois types de tensioactifs ioniques : les tensioactifs cationiques (chargés positivement), les tensioactifs anioniques (chargés négativement) et les tensioactifs amphotères. Ces tensioactifs sont représentés respectivement par les figures 18, 19 et 20.

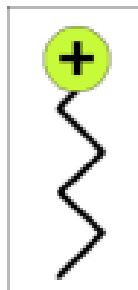


Figure 18 : *Tensioactif cationique*

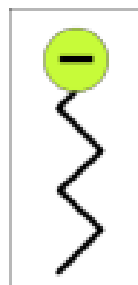


Figure 19 : *Tensioactif anionique*

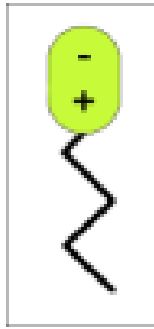


Figure 20 : *Tensioactif amphotère*

Remarque :

Les tensioactifs cationiques et anioniques sont :

- Incompatibles lorsqu'on les mélange (ils forment un complexe insoluble)
- Inactifs à un certain pH

Les tensioactifs amphotères ne sont pas utilisés comme émulsifiants mais plutôt comme détergents.

Les tensioactifs ioniques sont rarement utilisés dans les émulsions car la charge du groupement ionique dépend du pH.

• Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques (Figure 21) ne dépendent pas du pH et sont donc les plus utilisés. Ils sont classés généralement en fonction de la nature de la liaison entre la tête hydrophile et la queue hydrophobe.

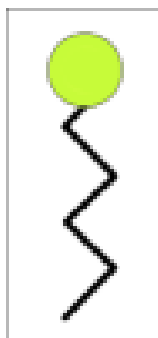


Figure 21 : *Tensioactif non ionique*

Nature des tensioactifs :

On distingue trois grands types de tensioactifs :

- les tensioactifs à liaison ester

- les tensioactifs à liaison éther
- les tensioactifs à liaison amide.

Voici quelques exemples de formule générale de tensioactifs :

- les tensioactifs cationiques : $R-COO^-$, X^+ , exemple : Stéarate de sodium
- les tensioactifs anioniques : $R-NH_3^+$, X^- , exemple : Sels d'amine
- les tensioactifs non ionique : $R-COO-R'$, exemple : Monostéarate de glycérol

Remarque : Une application détaillée de chaque exemple vous sera donner pendant le cours.

Choix des tensioactifs :

Le choisir un tensioactif pour une émulsion bien déterminée, il ya lieu de considérer son utilisation ainsi que les critères de ce choix.

Émulsions :

La préparation et la stabilisation d'émulsions nécessite une dispersions d'un liquide (eau ou huile) dans un liquide non miscible (huile ou eau), ce qui engendre une présence d'un ou de plusieurs composés tensioactifs dont le rôle est de diminuer la tension interfaciale eau / huile afin de permettre la dispersion (augmentation de l'aire de l'interface). Par conséquent, la capacité du tensioactif à diminuer la tension interfaciale entre les deux phases à émulsionner constitue un critère de choix du tensioactif.

D'autres critères de choix plus facilement accessibles peuvent être utilisés. En règle générale, le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue : l'obtention d'une émulsion de type huile dans eau (H/ E) nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement, une émulsion de type eau dans l'huile (E/ H) fera appel à un tensioactif à caractère lipophile.

Balance hydrophile lipophile : hlb

Le concept de balance hydrophile-lipophile (hlb) qui permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif est couramment utilisé. Le paramètre hlb, qui croît avec le caractère hydrophile du tensioactif, a été défini par Griffin dès les années 50. Il est facilement accessible par le calcul dans le cas des tensioactifs non ioniques : il est d'ailleurs souvent précisé par les fournisseurs.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la hlb à partir de la formule chimique du tensioactif.

Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), la hlb est donnée par l'équation :

$$hlb = (E+P)/5$$

Avec :

E : pourcentage en masse des motifs éthoxy

P : pourcentage en masse de polyol.

Exemple :

Calcul de la hlb du monolaurate de sorbitol polyéthoxylé ou tween 20 (tableau 4)

$$\mathbf{E = 69,95 \text{ et } P = 13,11 \Rightarrow hlb = 16,6}$$

Lorsque la chaîne polyéthoxylée est la seule partie hydrophile, la formule se simplifie :

$$\mathbf{hbl = E/5}$$

Exemple

Calcul de la hlb de l'alcool laurique polyéthoxylé ($n = 23$)

$$\mathbf{E = 84,47 \Rightarrow hlb = 16,9}$$

Pour les esters d'acides gras, la hlb est donnée par l'équation :

$$\mathbf{hbl = 20[1-(S/A)]}$$

avec :

S : indice de saponification de l'ester

A : indice d'acide de l'acide gras

Exemple

Calcul de la hlb du monostéarate de glycérol

$$\mathbf{S = 161 \text{ et } A = 198 \Rightarrow hlb = 3,8}$$

Une échelle de valeurs de hlb de 0 à 20 a ainsi été définie.

Critères de choix des tensioactifs :

Dans le cas d'émulsions de type eau dans l'huile, on utilise des tensioactifs de faible hlb (**hbl < 7**).

Pour des émulsions de type huile dans l'eau, on choisit des tensioactifs de plus forte hlb (**hbl ≥ 8**).

La valeur optimale de la hlb du tensioactif doit être affinée en tenant compte de la hlb de l'huile.

D'autre part, l'utilisation de mélanges de tensioactifs permet de moduler le paramètre hlb (somme pondérée des hlb des tensioactifs).

Le choix du système tensioactif doit également tenir compte des phénomènes physico-chimiques (mouvements browniens, diffusion moléculaire, attraction de Van der Waals) responsables de la déstabilisation des émulsions (floculation, coalescence). Les systèmes tensioactifs les plus couramment utilisés pour prévenir la déstabilisation sont :

Des mélanges de tensioactifs non ioniques : mélange de polysorbate et d'ester de sorbitane, mélange de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés de hlb complémentaires ;

Des tensioactifs macromoléculaires : tensioactifs polyéthoxypolypropoxy ;

Des tensioactifs ioniques seuls ou en mélange avec des tensioactifs non ioniques.

La viscosité de l'émulsion résultante constitue également un critère de choix puisque la stabilité des émulsions est en général améliorée par un accroissement de la viscosité (diminution de la vitesse de sédimentation).

Mouillage :

En raison de la complexité des phénomènes d'adsorption et de mouillage (influence des paramètres de tensions interfaciales, influence de la nature du solide, etc.), il est difficile d'établir des relations générales entre la structure d'un composé tensioactif et ses propriétés d'agent mouillant.

D'après les données de la littérature, un certain nombre de critères de choix des agents mouillants peuvent cependant être soulignés.

Règles générales :

Les tensioactifs ayant des valeurs intermédiaires de hlb ($7 \leq \text{hbl} \leq 9$) présentent, en général, les meilleures propriétés d'agents mouillants pour des solutions aqueuses sur la plupart des surfaces solides.

Propriétés aux interfaces :

Les propriétés optimales sont généralement obtenues pour des groupements hydrophobes de 12 à 14 atomes de carbone. Lorsque le groupement hydrophile est interne, la longueur de la chaîne hydrocarbonée peut être augmentée de 1 à 2 atomes de carbone. Dans le cas de tensioactifs comportant plusieurs groupements polaires, les atomes de carbone situés entre deux fonctions polaires contribuent pour moitié au pouvoir mouillant par rapport à un atome de carbone d'une chaîne linéaire.

Les tensioactifs comportant un groupement polaire interne symétriquement substitué sont plus efficaces que leurs analogues linéaires. Par exemple les alkylbenzènesulfonates ortho-substitués sont de meilleurs agents mouillants que les isomères para-substitués.

Dans le cas des tensioactifs anioniques, la présence d'un second groupement polaire (amide, ester, éthoxy) provoque en général une diminution du pouvoir mouillant.

Dans le cas des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, les propriétés mouillantes sont fonction du nombre n de motifs éthoxy. Par exemple, pour un composé comportant une chaîne hydrocarbonée de 11 atomes de carbone, les propriétés optimales sont obtenues pour des valeurs de n variant entre 6 et 8.

Pour un groupement hydrophobe donné, le composé comportant une partie polaire telle que le point de trouble soit juste supérieur à la température d'utilisation présente la plus grande efficacité. Les alcools polyéthoxylés sont en général plus performants que les esters d'acides gras.

Les propriétés d'agent mouillant d'un tensioactif sont influencées par des facteurs externes tels que la température, le pH, la présence d'électrolytes ou l'addition de composés organiques polaires. L'accroissement de température diminue en général les propriétés de la plupart des tensioactifs ioniques : pour un type de tensioactif ionique donné, la longueur de chaîne optimale croît avec la température d'utilisation.

Les électrolytes qui provoquent une diminution de la tension de surface des solutions de tensioactif améliorent le mouillage : en conséquence, pour les tensioactifs ioniques des longueurs de chaîne plus courtes peuvent être utilisées lorsque la concentration en électrolyte est importante.

Le pH influence les propriétés d'agent mouillant des tensioactifs comportant des groupements polaires faiblement acides ou basiques.

Suspensions solide-liquide :

La mise en suspension de particules solides (organiques ou minérales) dans un liquide (organique ou aqueux), procédé usuel dans de nombreux domaines (peinture, encre, agrochimie, cosmétique, pharmacie, alimentaire), nécessite le plus souvent la présence d'un ou de plusieurs agents tensioactifs. Le rôle du *système* tensioactif peut être multiple : il peut intervenir dans le procédé de préparation et /ou dans la stabilisation de la suspension en évitant la réaggrégation des particules.

Il existe deux grandes méthodes de préparation de suspensions solide-liquide : les procédés dits de condensation dans lesquels les particules sont formées à partir d'entités moléculaires (par polymérisation, cristallisation) et les procédés de dispersion ou de subdivision dans lesquels les particules sont obtenues à partir de blocs solides. Le rôle du tensioactif diffère avec la méthode de préparation.

Dans les procédés de condensation, le tensioactif intervient le plus souvent dans le contrôle de phénomènes de nucléation et de croissance des particules : c'est notamment le cas des procédés de polymérisation en émulsion et en suspension.

Dans les procédés de dispersion, le principal rôle du tensioactif est de diminuer la tension interfaciale solide-liquide afin de faciliter l'augmentation de l'aire de l'interface. Il intervient également le plus souvent comme agent mouillant.

Stabilité des tensioactifs :

Quelle que soit la méthode de préparation, le tensioactif joue le plus souvent un rôle crucial dans le stade ultime de stabilisation des suspensions en évitant la réaggrégation des particules.

Un certain nombre de critères de choix des tensioactifs pour la stabilisation de suspensions peuvent par contre être succinctement proposés.

Trois grandes méthodes de stabilisation, issues de la théorie de Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), peuvent être envisagées :

La stabilisation électrostatique qui consiste à incorporer ou à adsorber des charges en surface des particules créant ainsi des répulsions ioniques entre particules ;

La stabilisation stérique qui consiste à adsorber une *couche protectrice* en surface des particules créant ainsi une barrière stérique à l'aggrégation ;

La stabilisation électrostérique qui est une combinaison des deux précédentes.

- Des tensioactifs ioniques peuvent être utilisés pour stabiliser électrostatiquement des suspensions.
- Des tensioactifs non ioniques macromoléculaires permettent une stabilisation stérique.
- Une stabilisation électrostérique peut être obtenue avec des systèmes mixtes ou des polymères amphiphiles ioniques.

Le choix de la méthode de stabilisation et de la nature du (des) tensioactif(s) dépend à la fois de la nature de la particule (surface polaire, apolaire, chargée) et de la phase liquide continue (organique ou aqueuse).

- Dans le cas des suspensions aqueuses, les trois méthodes de stabilisation peuvent être envisagées. Par contre, seule la stabilisation stérique est effective pour les suspensions en milieu organique.
- Le tensioactif doit s'adsorber et donc présenter une bonne *affinité* pour la surface de la particule : on choisit des tensioactifs plus ou moins lipophiles en fonction de la nature apolaire ou polaire du solide.
- Le tensioactif doit être bien solvatoé par la phase liquide continue : ce critère est essentiel dans le cas de la stabilisation stérique.
- Un certain nombre de paramètres externes doivent être pris en compte : la concentration en électrolytes dans le cas des stabilisations électrostatiques (modification de la double couche électrique) et la température qui modifie la solvatoé dans le cas de stabilisations stériques par des tensioactifs non ioniques.

Références bibliographiques :

- M.NOMURA. H.TOBITA. K.SUZUKI**, « Emulsion Polymerization : kinetic and mechanistic aspects (Polymérisation en émulsion : aspects cinétiques et mécaniques) », Advance in Polymer Science : Polymer particles, 175, p. 1-128 (2005).
- K.J. LISSANT**, « Émulsification et désémulsion. Tour d'horizon historique », Colloids Surf., 29, p. 1-5 (1988).
- W.D.BANCROFT**, « The theory of emulsification I, II, III, IV » (La théorie de l'émulsification), J. Phys. Chem., 16, p. 34-54, Ibid. 345-372, Ibid. 475-512, Ibid. 739-758 (1912).
- M.BOUREL, R.S.SCHECHTER**. « Microemulsions and related systems (Microémulsions et systèmes connexes) », Surfactant Sciences Serie, DEKKER (M.) (1988).
- J.BIBETTE. F.LEAL-CALDERON**, « Surfactant-stabilized emulsions », (Émulsions stabilisées par des tensioactifs). Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1(6), p. 746-751 (1996).
- S.KOKAL. S.ARAMCO**, « Crude oil emulsions : A state-of-the-art review (Émulsions de brut pétrolier : revue de l'état de l'art) », Society of Petroleum Engineers (SPE Annual Technical Conference and Exhibition). Disponible en ligne <http://www.onepetro.org> (doc ID : 77 497-MS)
- M.RONDON. P.BOURIAT. J.LACHAISE. J.L.SALAGER**. « Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action (Rupture des émulsions eau dans brut. 1 – Phénoménologie physico-chimique de l'action des agents désémulsionnants) » - Energy and Fuels, 22(2), p. 702-707 (2008).
- M.B.SCHULZ. R.DANIEL**, « Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) as emulsifier for submicron emulsions : influence of molecular weight and substitution type on the droplet size after high-pressure homogenization (Hydroxypropylmethyl cellulose en tant qu'émulsionnant pour l'obtention d'émulsions submicroniques : influence du poids moléculaire et du type de substitution sur la taille des gouttelettes après homogénéisation haute pression) » European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 49, p. 231-236 (2000).
- M.KUKIZAKI. M.GOTO**, « Demulsification of water-in-oil emulsions by permeation through Shiratsu-porous-glass (SPG) membranes (Désémulsion de systèmes E/H par passage au travers de filtres coalesceur de type membrane SPG) », Journal of Membrane Science, 322, p. 196-203 (2008).
- M.NOMURA. H.TOBITA. K.SUZUKI**, « Emulsion Polymerization : kinetic and mechanistic aspects (Polymérisation en émulsion : aspects cinétiques et mécaniques) », Advance in Polymer Science : Polymer particles, 175, p. 1-128 (2005).

J.H.HILDEBRAND, « Is there a « hydrophobic effect » ? (L'effet hydrophobe existe-t-il ?). - Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 76(11), p. 1-194 (1979).

VAN OSS (C.J.) - Acid-base interfacial interactions in aqueous media (Interaction acide-base à l'interface dans les milieux aqueux) », Colloids Surfaces A, 78(1), p. 1-49 (1993).

C.M.HANSEN, « Hansen solubility parameters : a user's handbook, second edition (Paramètres de solubilité de Hansen : manuel de l'utilisateur, seconde édition) », CRC press. (2007).

A.W.ADAMSON, « Physical chemistry of surfaces (Physico-chimie des surfaces) » Interscience Publishers (1967).

J.BIBETTE. F.LEAL-CALDERON, « Surfactant-stabilized emulsions », (Émulsions stabilisées par des tensioactifs). Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1(6), p. 746-751 (1996).