

---

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Département Génie Chimique

Mémoire de Master

Thème :

**Caractérisation physico-chimique de  
tensioactifs non ioniques**

**Proposé et dirigé par :**

M<sup>r</sup> T. AHMED ZAID, Professeur (ENP)

M<sup>me</sup> S. HADDOUM, MAA (ENP)

**Présenté par :**

M<sup>lle</sup> Fahima OUTMOUNE

Soutenu le 15 juin 2015 devant le jury composé de:

**Présidente :** M<sup>me</sup> F. KIES

MCB (ENP)

**Examineurs:** M<sup>me</sup> A. MEFTI

MCA (ENP)

M<sup>r</sup> A.SELATNIA

Professeur (ENP)

**Rapporteurs:** M<sup>r</sup> T. AHMED ZAID

Professeur (ENP)

M<sup>me</sup> S. HADDOUM

MAA (ENP)

**Juin 2015**

---

---

## Remerciements

Dans notre imaginaire, l'écriture de cette page était loin de représenter autant de chose : la joie immense d'avoir mené ce projet à bien mais aussi la tristesse qui se cache toujours derrière le mot **Fin**.

« **Rien n'aurait été possible seule** ». Par cette simple phrase, cette page prend ici tout son sens et la peur d'oublier quelqu'un qui aurait pu, ne serait ce que par un mot, changer le cours des choses, devient réelle. A tous ceux là, **MERCI**.

Je tiens à exprimer, en premier lieu, tous mes plus vifs remerciements au Professeur **T.AHMED ZAID**, pour avoir accepté de diriger ce projet, pour toutes les heures qu'il nous a consacrées pour bien mener ce travail mais aussi et surtout pour ses qualités humaines, sa modestie, sa passion du métier qu'il sait rendre contagieuse et la confiance qu'il a bien voulu nous accorder tout au long de ce projet.

Je remercie également madame **S. HADDOUM** pour l'intérêt constant qu'elle nous a accordé, pour sa confiance, sa disponibilité permanente. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité, son soutien et ses compétences scientifiques.

Je tiens également à remercier vivement les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce mémoire. Merci à Mademoiselle **F.KIES** d'avoir accepté de présider le jury. Merci également à madame **A. MEFTI** et Monsieur **A. SELATNIA** qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je remercie aussi tous mes enseignants pour la formation qu'ils nous ont prodiguée, ainsi que mes camarades et toute mes amies de l'ENP avec qui j'ai partagé de bons moments.

Enfin, les mots les plus forts étant les plus simples, j'adresse ici toute mon affection à ma mère, à mon père, mon frère et mes sœurs. Malgré mon éloignement ces dernières et longues années, leur confiance, leur tendresse, leur amour n'ont cessé de me porter et de me guider, c'est une occasion pour moi pour leur réaffirmer ici combien je les aime.

---

---

## *Dédicace*

*C'est avec une réelle fierté et des mots sincères que je dédie  
cet humble travail :*

*A nos martyrs*

*Massinissa Amouche, Mouloud Abbas, Saïd Takhlícht,  
Abdellah HAJERSI, Kamel HAMDI, Amir BOUAMARA,  
Nazim KADIR, Youcef AGOUNE*

*Décédés à la fleur de l'âge, le 25 mai 2012, lors de l'explosion  
survenue au resto universitaire de Tlemcen, ils faisaient la  
fierté de leurs parents et celle de leur pays.*

*Ça fait trois ans maintenant qu'on les a perdu ... Se sont des  
amis ...des frères... avec qui nous avons partagé tant de  
choses ...un rêve ...une vie d'étudiant,*

*Mais c'est la volonté du Tout puissant.*

*Vous nous manquez ...on ne vous oubliera jamais ... Vous  
serez toujours présents dans nos cœurs.*

*Que dieu les accueille dans son vaste paradis*

*Rebbí yerhemkoum إِنَّا لِلّٰهِ وَإِنَّا إِلَيْهِ رَاجِعُونَ*

---

---

## ملخص

تشكل الخصائص الرئيسية للمؤثرات السطحية الغير الايونية موضوع هذه الدراسة. لذا, قمنا بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية -الكيميائية كالتركيز المسيلي الحرج والقدرة على التبليل (قياس زوايا الاتصال) لثلاث مؤثرات سطحية متواجدة على مستوى المخبر: غلوكوبون CS UP 600, غلوكوبون HH/EC 650-الكيل بوليكلوكسيد- توين 20. (مونولريات د سوربيتان بوليونيكسيلي).

الكلمات المفتاحية: المؤثرات السطحية الغير الايونية, التركيز المسيلي الحرج, القدرة على التبليل, زوايا الاتصال, غلوكوبون CSUP 600, غلوكوبون HH/EC650, توين 20

## Résumé :

Les principales propriétés des tensioactifs non ioniques font l'objet de la présente étude. Pour cette raison, nous avons étudiés quelques caractéristiques physico-chimiques telles que la concentration micellaire critique et le pouvoir mouillant (mesure d'angles de contact) de trois tensioactifs non ioniques disponibles au niveau de notre laboratoire : le Glucocon 600 CS UP, le Glucocon 650 EC/HH -deux tensioactifs à base d'alkylpolyglucoside- et le Tween 20 (monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné).

Mots clé : tensioactifs non ioniques, concentration micellaire critique, pouvoir mouillant, angles de contact, Glucocon 600 CS UP, Glucocon 650 EC/HH, Tween 20.

## Abstract

The main properties of nonionic surfactants are the aim of this study. To achieve this goal, we investigated a few physicochemical properties such as the critical micelle concentration and the wettability (contact angles measurements) of three nonionic surfactants available in our laboratory, namely Glucocon 600 CS UP and Glucocon 650 EC / HH - two alkylpolyglucoside based surfactants- and Tween 20 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate).

Keywords: nonionic surfactants, critical micelle concentration, wettability, contact angles, Glucocon 600 CS UP, Glucocon 650 EC / HH, Tween 20.

---

---

## Sommaire

|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction générale</b> .....   | 1  |
| <b>Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs</b> .....                                       | 3  |
| I-1 Définition des tensioactifs.....   | 4  |
| I-2- Classification des tensioactifs.....  | 4  |
| <b>Chapitre II : Structure et propriétés physico-chimiques des tensioactifs non ioniques</b> ... | 7  |
| II-1-Structure des tensioactifs non ioniques .....   | 8  |
| II-2 Propriétés physico-chimiques des tensioactifs non ioniques.....                             | 8  |
| II-2-1-Adsorption aux interfaces.....  | 8  |
| II-2-2-Concentration micellaire critique (CMC).....  | 10 |
| II-2-3-Solubilité des tensioactifs non ioniques .....  | 13 |
| II-2-4-Point de trouble .....  | 14 |
| II-2-5- HLB (Hydrophilie-Lipophilie-Balance).....  | 15 |
| II-3- Propriétés spécifiques des tensioactifs .....  | 17 |
| II-3-1- Pouvoir moussant .....   | 17 |
| II-3-2- Pouvoir émulsionnant.....  | 18 |
| II-3-3- Pouvoir mouillant.....   | 20 |
| II-3-4- Pouvoir détergent .....  | 22 |
| II-4-Relation entre structure et performance .....   | 22 |
| II-5- Systèmes mixtes des tensioactifs.....  | 23 |
| II-6- Principaux tensioactifs non ioniques.....  | 24 |
| II-7 - Durabilité et biotensioactifs .....   | 32 |
| <b>Chapitre III :Partie expérimentale</b> .....  | 34 |
| III-1- Produits chimiques.....   | 35 |
| III-2 Mesure de la concentration micellaire critique par turbidité.....                          | 35 |
| III-3-Pouvoir mouillant.....   | 39 |
| <b>Conclusion générale</b> .....   | 43 |
| <b>Références</b> .....  | 44 |
| <b>Annexes</b> .....   | 47 |

---

---

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure I. 1 Représentation schématique d'une molécule amphiphile .....  | 4  |
| Figure I. 2 Exemple de tensioactif anionique.....   | 5  |
| Figure I. 3 Exemple de tensioactifs cationiques.....  | 5  |
| Figure I. 4 Exemple de tensioactifs zwitterioniques .....   | 5  |
| Figure I. 5 Exemple de tensioactif non ionique.....   | 6  |
|   |    |
| Figure II. 1.Comportement des tensioactifs à l'interface air/eau .....  | 9  |
| Figure II. 2.Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique (CMC) ....                          | 11 |
| Figure II. 3 Structure d'une mousse .....   | 18 |
| Figure II. 4.Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions .....                           | 21 |
| Figure II. 5.Exemple de copolymère à blocs préparé par polyoxypropylène glycol<br>(difonctionnel).....                  | 27 |
| Figure II. 6.Exemple de copolymère à blocs préparé par polyéthylène glycol.....   | 27 |
| Figure II. 7.Condensation d'oxyde d'éthylène sur un acide carboxylique.....   | 28 |
| Figure II. 8.Réaction du glycérol et des acides gras.....   | 29 |
|   |    |
| Figure III. 1.Variation de la turbidité en fonction de la concentration des tensioactifs<br>«Glucopon 600 CS UP » ..... | 36 |
| Figure III. 2.Variation de la turbidité en fonction de la concentration des tensioactifs<br>«Glucopon 650 EC/HH » ..... | 37 |
| Figure III. 3.Variation de la turbidité en fonction de la concentration des tensioactifs « Tween<br>® 20 ».....         | 37 |
| Figure III. 4. Forces appliquées sur une goutte posée sur un support solide .....                                       | 39 |
| Figure III. 5. Méthode de mesure l'angle de contact .....   | 40 |

---

---

## Liste de tableaux

|   |    |
|---|----|
| Tableau II. 1.CMC de différentes classes de tensioactifs .....  | 11 |
| Tableau II. 2.Variation de la CMC de tensioactifs non ioniques en fonction des paramètres physico-chimiques .....                   | 12 |
| Tableau II. 3. Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leur HLB.....                                       | 15 |
| Tableau II. 4. Valeurs d’HLB pour certains tensioactifs non ioniques typiques .....   | 16 |
| Tableau II. 5. Nombres HLB qui caractérise les groupements fonctionnels des molécules tensioactives, d'après Davies et Rideal ..... | 17 |
| Tableau II. 6.Variation du pouvoir moussant des alcools gras éthoxylés en fonction de la longueur de chaîne OE .....                | 19 |
| Tableau II. 7. Produits commerciaux Span <sup>TM</sup> et leurs homologues .....  | 30 |
| Tableau II. 8.Valeurs de HLB des différents esters de sorbitan (Tween ®) .....  | 30 |
| Tableau II. 9. Produits commerciaux polyglucoside d'alkyle(APG) et leurs homologues .....   | 32 |
| <br>  |    |
| Tableau III. 1. Concentrations micellaires critiques théoriques et expérimentales.....  | 38 |
| Tableau III. 2.Angles de contact aux différentes surfaces .....   | 40 |

---

---

## Abréviations

|                              |                                     |
|------------------------------|-------------------------------------|
| <b>pH :</b>                  | potentiel Hydrogène                 |
| <b>OE :</b>                  | Oxyde d'éthylène                    |
| <b>OP :</b>                  | Oxyde de propylène                  |
| <b>OH :</b>                  | oxyde d'hydrogène                   |
| <b>S/L :</b>                 | solide/liquide                      |
| <b>CMC :</b>                 | concentration micellaire critique   |
| <b>HLB :</b>                 | Hydrophilie-lipophilie-Balance      |
| <b>RMN :</b>                 | Résonance Magnétique Nucléaire      |
| <b>CPG :</b>                 | Chromatographie en Phase Gazeuse    |
| <b>H / E :</b>               | Huile/ Eau                          |
| <b>E / H :</b>               | Eau/Huile                           |
| <b>POE :</b>                 | Polyoxyéthylène                     |
| <b><math>\gamma</math> :</b> | tension superficielle               |
| <b>C :</b>                   | Concentration de tensioactifs (g/l) |
| <b><math>\theta</math> :</b> | angle de contact                    |

---



---

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de SURFace ACTive AgeNTS) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales.

Parmi les différentes classes d'agents de surface, les tensioactifs non ioniques (NI) se situent désormais à la première place par importance <sup>[1]</sup>, aussi bien en volume qu'en valeur. Leur consommation continue de croître en raison de leurs propriétés physico-chimiques diversifiées, des effets que l'on veut obtenir et de l'évolution qui intervient dans les technologies de formulation.

Les tensioactifs non ioniques ont commencé à acquérir une importance industrielle depuis la découverte, au début des années 1930, des **dérivés éthoxylés** produits par l'addition de l'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant des hydrogènes actifs <sup>[1]</sup>. Ces agents de surface sont de bons détergents, agents mouillants et émulsifiants. Certains ont d'excellentes propriétés moussantes et un très bas niveau de toxicité. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans tous les domaines industriels, de la détergence domestique au textile, dans les préparations pharmaceutiques et dans l'agriculture, pour n'en citer que quelques-uns.

Leurs « bonnes propriétés » toxicologiques, leur position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur, leur facilité d'approvisionnement, leur bon rapport coût/efficacité, la large variété des produits disponibles, leur compatibilité avec les autres tensioactifs et l'étendue de leurs propriétés physico-chimiques sont à l'origine de leur emploi toujours croissant.

Si ces dernières années ont vu l'apparition sur le marché de nouveaux produits tels que les alkylpolyglucosides, les glucamides et les esters d'acides gras éthoxylés, les développements récents ont plutôt été orientés vers l'amélioration de la sécurité (avec des conséquences sur le nombre d'unités et sur les technologies de production), et de la durabilité, aussi bien sur le plan de la protection de l'environnement pour les générations futures que sur celui de l'approvisionnement en matières premières de base.

Les principales propriétés des tensioactifs non ioniques et leurs méthodes d'obtention font l'objet de la présente étude. Pour cela, nous avons étudiés quelques caractéristiques physico-

## Introduction générale

---

chimiques de trois tensioactifs non ioniques disponibles au niveau de notre laboratoire, à savoir :

- Le GlucoPON® 600 CS UP qui est un alkyl polyglucoside en  $C_{12} - C_{14}$  ;
- Le GlucoPON® 650 EC/HH qui est un alkyl polyglucoside en  $C_8 - C_{14}$  ;
- Le Tween® 20 qui est un monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné (Polysorbate), de formule  $C_{58}H_{114}O_{26}$ .

Le présent travail consiste en une revue bibliographique des tensioactifs non ioniques. Dans la partie expérimentale, nous évaluerons la concentration micellaire critique (CMC) des trois tensioactifs mentionnés plus haut par des mesures de turbidité et le pouvoir mouillant par des mesures d'angles de contact.

Pour obtenir une dispersion durable de gaz dans un liquide, il faut utiliser un tensioactif qui s'adsorbe aux interfaces gaz/liquide, donne un caractère élastique à ces surfaces et protège ainsi le film d'eau entre deux bulles de la rupture.

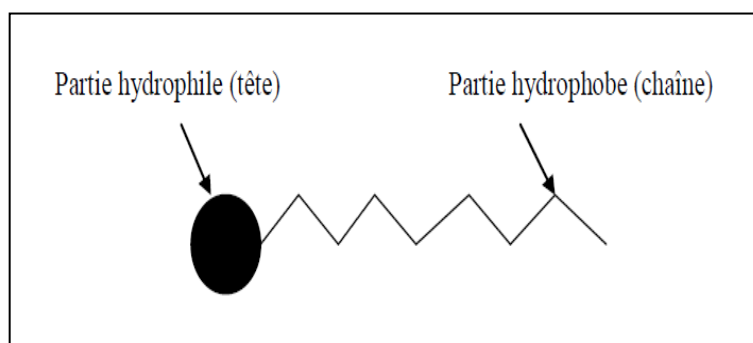
**Chapitre I : Généralités sur les  
tensioactifs**

## I-1 Définition des tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties de polarités distinctes (Figure I.1):

- Une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau ;
- Une queue apolaire hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir ;

La tête hydrophile est généralement constituée d'un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau-air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de l'interface.



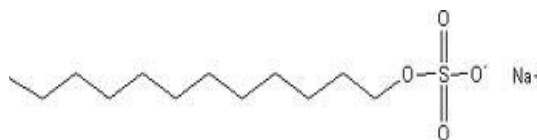
**Figure I. 1** Représentation schématique d'une molécule amphiphile

## I-2- Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes familles: les tensioactifs anioniques dont la tête polaire est chargée négativement, les cationiques chargés positivement, les amphotères possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non-ioniques non ionisables.

### I-2-1-Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion et un cation, qui est en général un métal alcalin (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Dans cette catégorie, nous trouvons des détergents synthétiques comme les alkylbenzènesulfonates, les savons tels que les sels de sodium d'acides gras, des agents moussants comme le laurylsulfate, des humectants du type sulfosuccinate, des dispersants du type lignosulfonate, etc.

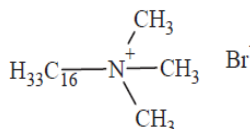


DodécylSulfate de Sodium (SDS)

**Figure I. 2** Exemple de tensioactif anionique

### I-2-2-Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion, généralement du type halogénure (Cl, Br, SO<sub>4</sub>H, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>,...etc). La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats, biologiques ou inertes, possédant une charge négative.

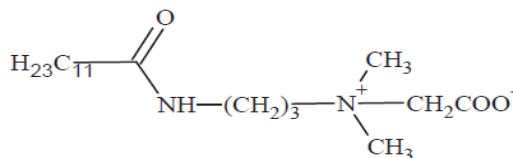


Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

**Figure I. 3.**Exemple de tensioactif cationique

### I-2-3-Tensioactifs zwitterioniques

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les bétaïnes ou les phospholipides. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois et présentent souvent un minimum d'activité superficielle.

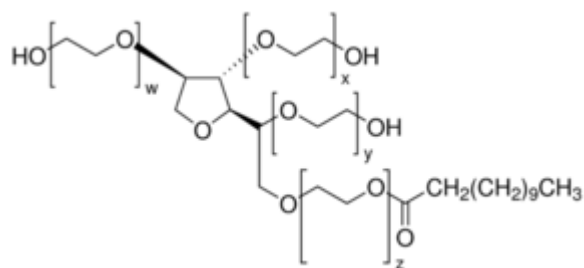


Lauryl aminopropyl bétaïne

**Figure I. 4** Exemple de tensioactif zwitterionique

### I-2-4- Tensioactifs non ioniques

D'autres catégories d'amphiphiles ont récemment pris beaucoup d'importance dans les applications domestiques et industrielles : ce sont les différentes familles de tensioactifs non ioniques. Le plus souvent, la partie hydrophobe de la molécule est encore une chaîne hydrocarbonée,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ , et la partie hydrophile est une chaîne oxyéthylénée,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ .



Tween 20

**Figure I. 5** Exemple de tensioactif non ionique

Les groupes hydrophiles peuvent également être des sucres (alkylpolyglucosides), ou des dérivés du glycérol. Ces tensioactifs sont plus coûteux que les tensioactifs oxyéthylénés, mais ils sont néanmoins recherchés pour leur bonne biodégradabilité et leur efficacité supérieure dans la formation d'émulsions et des mousses.

**Chapitre II : Structure et propriétés  
physico-chimiques des tensioactifs  
non ioniques**

## II-1-Structure des tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques possèdent des groupements polaires non ionisables en solution aqueuse quelque soit le pH : leur charge est donc a priori nulle.

N'étant pas ionisables, ces agents de surface présentent une stabilité chimique supérieure, dans l'ensemble par rapport à celle des tensioactifs ioniques. En milieu aqueux, ce sont les forces de nature stérique qui contrôlent les effets d'interface. La stabilité thermodynamique des gouttes dispersées (le maintien de l'individualité des gouttes de la phase dispersée pour une température et une pression donnée) est favorisée et augmente avec l'épaisseur de la couche de protection donc avec le nombre d'unités OE dans la molécule<sup>[1]</sup>.

Une deuxième conséquence de l'absence de charges électriques est que, par rapport au tensioactif chargé (notamment les anioniques), nous avons un film interfacial plus compact et un rayon de courbure plus grand des gouttelettes de la phase dispersée, sauf si on monte à des niveaux d'éthoxylation élevés. Les gouttes ont, donc, une taille plus grande que si nous utilisons des tensioactifs ioniques.<sup>[1]</sup>

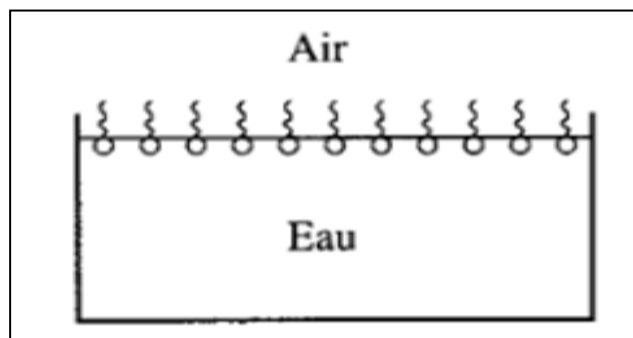
Cependant, les tensioactifs non ioniques ont la particularité de posséder une tête constituée de longue chaîne polaire capable de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ce qui assure leur solubilité. Cette dernière croît avec le nombre d'OH ou de molécules d'oxyde d'éthylène (OE) fixées<sup>[2]</sup>. Ils sont constitués aussi par une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée à laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle, amine ou une chaîne polymérique en particulier une chaîne polyoxyéthylénée ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )<sub>n</sub>.

## II-2 Propriétés physico-chimiques des tensioactifs non ioniques

### II-2-1-Adsorption aux interfaces

L'une des propriétés essentielles d'un tensioactif est l'adsorption aux interfaces (gaz- liquide, liquide-liquide ou liquide solide). L'adsorption de ces agents à l'interface (eau/air) abaisse la tension superficielle de l'eau. Schématiquement, les molécules des agents de surface ont leur groupement polaire tourné vers la phase eau à l'interface (eau/air), comme le montre la Figure II.1 :





**Figure II. 1.** Comportement des tensioactifs à l'interface air/eau

L'adsorption peut être influencée par :

- 1- les types de solvant, les systèmes aqueux ou non aqueux, qui peuvent contenir des additifs tels que des électrolytes, les alcools à chaîne courte, etc.
- 2- les propriétés de surface des adsorbants solides où les solides se différencient en fonction de la surface, la porosité, la polarité et la composition chimique spécifique.
- 3- la variation de la structure de tensioactif par rapport au type et la taille du groupe hydrophile ou hydrophobe, respectivement.

L'adsorption peut être influencée aussi par les paramètres du système tels que la température et le pH. Cependant, il existe de nombreux mécanismes d'adsorption qui influencent l'enrichissement des agents tensioactifs à l'interface S / L. Rosen a classé les mécanismes d'adsorption de tensioactifs ioniques et non ioniques comme suit <sup>[3]</sup>:

- 1- L'échange d'ions: Ce mécanisme consiste à remplacer le contre ions adsorbés sur le substrat par des ions de la solution d'agents tensioactifs chargés de manière similaire.
- 2- Ion d'appariement: c'est l'adsorption des ions tensioactifs sur des sites de charge opposée inoccupés par des contre ions.
- 3- Liaison hydrogène: l'adsorption à lieu par formation d'une liaison hydrogène entre le substrat et l'adsorbat.
- 4- Adsorption par polarisation des électrons  $\pi$ : l'adsorption sur des surfaces solides est le résultat de forces d'interactions attractives entre des noyaux aromatiques riches en électrons de l'adsorbat et des sites positifs situés sur le substrat.

5- Adsorption par des forces de Van Der Waals: l'adsorption par ce mécanisme augmente généralement avec l'augmentation de la masse moléculaire de l'adsorbat. Ce mécanisme peut agir comme un mécanisme supplémentaire à tous les autres types de mécanismes d'adsorption.

6- Adsorption par alternance de la partie hydrophobe: ce mécanisme a lieu lorsque les forces d'attraction de l'agent tensioactif deviennent suffisamment grandes pour leur permettre de s'adsorber sur le solide.

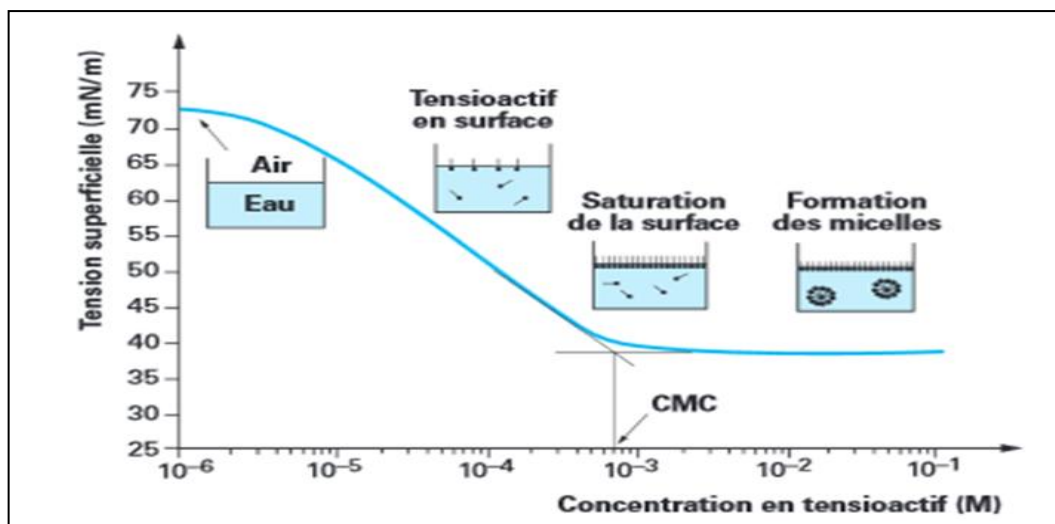
Compte tenu de l'absence de sites chargés, les tensioactifs non ioniques s'adsorbent sur une surface solide par la formation des liaisons hydrogènes (de surface solide hydrophile) ou collage hydrophobe (surface solide hydrophobe) <sup>[4]</sup>.

En général, les tensioactifs non ioniques ont une tension superficielle inférieure à celle des agents tensioactifs ioniques pour la même longueur de chaîne alkyle. La raison de ceci est l'interaction de répulsion de tensioactifs ioniques au sein de la couche d'adsorption chargée ce qui conduit à une couverture de surface plus faible que pour les agents tensioactifs non-ioniques <sup>[4]</sup>. En revanche; pour une chaîne hydrophobe donnée, des mesures ont montrés que l'abaissement de la tension superficielle croît avec le degré d'éthoxylation, elle passe par un maximum, puis décroît. D'autre part, pour un degré d'éthoxylation donné, l'augmentation de la chaîne carbonée produit le même effet <sup>[5]</sup>.

L'adsorption des non ioniques augmente aussi avec la température. Elle devient très importante aux alentours du point de trouble <sup>[5]</sup>.

### **II-2-2-Concentration micellaire critique (CMC)**

A faible concentration dans l'eau, les molécules tensioactives sont à l'état monomère qui tend à s'adsorber préférentiellement à l'interface (par exemple eau-air). Lorsque la concentration de ces agents de surface augmente dans le milieu, ces molécules finissent par saturer l'interface. Au-delà de la concentration à laquelle l'interface est saturée, ces molécules forment des agrégats moléculaires appelés micelles. Cette concentration est définie comme la concentration micellaire critique ou CMC. (Figure II.2)



**Figure II. 2.** Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique (CMC)<sup>[6]</sup>

La concentration micellaire critique CMC est la concentration pour laquelle les molécules de tensioactif commencent à s'agréger en formant des micelles. C'est à partir de ce moment-là que le tensioactif peut exprimer toutes ses potentialités.

D'une façon générale, les tensioactifs non ioniques ont des valeurs de CMC plus basses que les tensioactifs ioniques de longueur de chaîne hydrophobe comparable (Tableau II.1). D'autre part, le nombre de micelles des non ioniques (nombre d'agrégation) est plus important que celui des anioniques<sup>[5]</sup>. Typiquement, les CMC des tensioactifs non ioniques sont de l'ordre de 10<sup>-5</sup> M alors que celles des tensioactifs ioniques sont de l'ordre de 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> M (Tableau II.1).

**Tableau II. 1.** CMC de différentes classes de tensioactifs<sup>[7]</sup>

| Catégorie   | Formule chimique   | Température (°C) | CMC (mol/L)            |
|-------------|--|------------------|------------------------|
| Anionique   | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>                                | 40               | 8.6 x 10 <sup>-3</sup> |
|             | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>  | 60               | 1.2 x 10 <sup>-3</sup> |
| Cationique  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup> | 25               | 2.0 x 10 <sup>-2</sup> |
| Amphotère   | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> | 27               | 1.3 x 10 <sup>-3</sup> |
| Non ionique | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> H            | 25               | 4.0 x 10 <sup>-5</sup> |
|             | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H            | 25               | 5.0 x 10 <sup>-5</sup> |

La CMC des tensioactifs non ioniques varient aussi fortement en fonction de leurs paramètres physico-chimiques (Tableau II.2) tels que :

- la longueur de la chaîne alkyle ;

- la structure de la chaîne alkyle ;
- la longueur de la chaîne hydrophile ;
- la température.

**Tableau II. 2.** Variation de la CMC des tensioactifs non ioniques en fonction des paramètres physico-chimiques <sup>[7]</sup>

| Chaîne alkyle   | Température (°C) | CMC (µmol/L) | Chaîne alkyle   | Température (°C) | CMC (µmol/L) |
|---|------------------|--------------|---|------------------|--------------|
| Variation avec la longueur de la chaîne alkyle (OE=6) |                  |              | Variation avec la longueur de la chaîne alkyle (OE=8)     |                  |              |
| C <sub>4</sub>  | 20               | 800 000      | C <sub>11</sub>   | 25               | 300          |
|   | 30               | 760 000      | C <sub>12</sub>   | 25               | 109          |
| C <sub>6</sub>  | 20               | 74 000       | C <sub>13</sub>   | 25               | 27           |
|   | 30               | 65 000       | C <sub>15</sub>   | 25               | 3.5          |
| C <sub>8</sub>  | 20               | 11300        | Variation avec la structure de la chaîne alkyle (OE=6)    |                  |              |
|   | 30               | 8900         | n – Octanol   | 25               | 9900         |
| C <sub>10</sub>                                       | 20               | 920 à 960    | 2-Propylpentanol  | 20               | 23000        |
| C <sub>12</sub>                                       | 20               | 74 à 100     | n-Décanol   | 25               | 900          |
| C <sub>14</sub>                                       | 25               | 10.4         | 2-Butylhexanol  | 25               | 2800         |
| C <sub>16</sub>                                       | 25               | 1.0 à 1.7    | Variation avec la structure de la chaîne d'alkyle (OE=10) |                  |              |
|   |                  |              | n-Tridécanol  | 25               | 117          |
|   |                  |              | 7-Tridécanol  | 25               | 141          |

De ces valeurs, on peut déduire que la CMC :

- diminue beaucoup lorsque la longueur de la chaîne hydrophobe augmente ;
- augmente avec le nombre d'oxyde d'éthylène, mais l'effet est moins important qu'avec celui de la longueur de la chaîne hydrophobe.
- diminue lorsque la température augmente.

Il y a lieu de noter aussi que le nombre et la taille de micelles augmentent avec la température, surtout aux alentours du point de trouble <sup>[5]</sup>.

En revanche, pour les non ioniques, l'addition d'électrolytes produit l'effet de sel, donc diminue la CMC. Il faut noter cependant que l'effet des électrolytes sur la formation de micelles n'est réel que pour des non ioniques ayant un nombre d'oxydes d'éthylène inférieur à 15<sup>[5]</sup>.

Des valeurs de la CMC pour différents tensioactifs non ioniques sont données en Annexe 1 (tableau 1).

### **II-2-3-Solubilité des tensioactifs non ioniques**

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La solubilité de ces agents de surface dépend de sa structure (partie hydrophile et hydrophobe) en d'autre terme de la valeur HLB, de sa concentration, de nombre et de la taille des micelles et de la température.

#### a- La Structure

Les tensioactifs non ioniques à faible teneur en motifs d'oxyde d'éthylène (nombre d'OE<5)<sup>[8]</sup> par rapport à la chaîne hydrophobe sont insolubles dans l'eau à une température supérieure à la température de fusion du tensioactif. Cependant, la solubilité dans l'eau croît avec le nombre de molécules d'oxyde d'hydrogène (OH) ou de molécules d'oxyde d'éthylène (OE) fixées<sup>[3]</sup>.

Des tensioactifs non ioniques à plus longue chaîne hydrophile forment, à température ambiante, des micelles qui peuvent solubiliser des substances insolubles dans l'eau et, par conséquent, être utilisés comme détergents et émulsifiants. En revanche, le branchement de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif non ionique se traduit généralement par une diminution de la puissance de solubilisation du système par rapport à celui de la matière analogue à chaîne droite.

#### b- La concentration

A des concentrations proches de la CMC des tensioactifs, il est généralement constaté que le pouvoir de solubilisation d'un système augmente avec l'ajout d'électrolyte, à la suite du plus grand nombre de micelles disponibles dans le système. Cependant, à des concentrations d'agents tensioactifs bien au-dessus de la CMC, la relation entre la concentration de l'électrolyte, la CMC, et la solubilisation semble disparaître.

Les tensioactifs non ioniques sont plus solubles dans les solvants polaires et non polaires que les tensioactifs ioniques, ce qui permet une mise en œuvre plus simple dans plusieurs applications industrielles<sup>[1]</sup>.

### c- Les micelles <sup>[5]</sup>

La solubilisation dépend du nombre et de la taille des micelles. Plus il y a des micelles dans la solution, plus la solubilisation devient importante. D'autre part, nous supposons que les micelles de grande dimension ont une capacité plus grande pour dissoudre les matières organiques. Il est à noter aussi que le point de trouble des non ioniques peut être considéré comme une manifestation de la formation de micelles « super grandes ». Ceci pourrait expliquer pourquoi la solubilisation (qui est l'un des mécanismes de la détergence) est très importante aux alentours du point de trouble pour les non ioniques.

### d- La température

La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. Ce phénomène s'appelle la solubilité inverse <sup>[9]</sup> et la température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif polyéthoxylé démixte est appelée point de trouble.<sup>[1]</sup>

## **II-2-4-Point de trouble**

Certains tensioactifs non ioniques solubles à température ambiante peuvent laisser apparaître une phase insoluble à une température, spécifique pour chacun d'eux, et qu'on appelle point de trouble <sup>[1]</sup>. Cette température définit la limite thermique au dessus de laquelle il est observé une chute brutale de la solubilité d'un agent de surface dans l'eau. Le trouble est dû à une démixtion avec une phase aqueuse dont la concentration en tensioactifs est faible (phase insoluble) et une phase riche en tensioactifs <sup>[7]</sup>.

D'une façon générale, le point de trouble croît avec le nombre de motifs éthoxy. Les tensioactifs non ioniques dont le nombre de motifs de la chaîne éthoxylée est faible sont insolubles dans l'eau à température ambiante (dans ce cas, le point de trouble est déterminé dans des solutions aqueuses de dibutylglycol). Par contre, les tensioactifs non « oxyde d'éthylène » restent solubles jusqu'au point d'ébullition. Le point de trouble est alors déterminé dans des solutions aqueuses de NaCl. <sup>[1]</sup>

Le point de trouble est également affecté par la présence d'électrolyte dans la solution aqueuse. La plupart des électrolytes abaissent le point de trouble d'une solution de tensioactif non ionique. Cependant, les non ioniques ont tendance à avoir une activité de surface maximale à proximité de ce point. La température de trouble de la plupart des composés non

ioniques augmente nettement par l'addition de petites quantités d'agents tensioactifs anioniques <sup>[3]</sup>.

Quelques exemples de point de trouble pour différentes catégories de dérivés éthoxylés (à chaîne alkyle, copolymères blocs, polyéthoxylés et polypropoxylés à chaîne alkyle). sont donnés en annexe 1 (tableaux 2, 3 et 4).

### II-2-5- HLB (Hydrophilie-Lipophilie-Balance)

La balance hydrophile - lipophile (H.L.B) est une caractéristique liée à la structure des agents de surface. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949 pour définir le caractère lipophile ou hydrophile d'un agent de surface et donc d'en déduire des propriétés fonctionnelles (en particulier le pouvoir émulsifiant).

L'échelle de HLB s'étend de 0 à 20 (Tableau II.3). À l'extrémité supérieure de l'échelle se trouve les tensioactifs hydrophiles, qui possèdent une excellente solubilité dans l'eau et généralement agissent comme des bons agents solubilisants, des détergents, des stabilisants et des émulsions H / E. À l'extrémité inférieure sont des tensioactifs à faible solubilité dans l'eau, qui agissent comme agents de solubilisation de l'eau dans les huiles et des bons stabilisateurs d'émulsion E/ H.

**Tableau II. 3.** Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leur HLB<sup>[10]</sup>

| Valeurs de HLB | Propriétés fonctionnelles    |
|----------------|------------------------------|
| 1.5 – 3        | Anti –mousses                |
| 3-6            | Emulsionnants eau dans huile |
| 7-9            | Agents de mouillage          |
| 8-18           | Emulsionnants huile dans eau |
| 13-15          | Détergents                   |
| 15-18          | Solubilisants                |

L'efficacité d'un agent tensioactif donné dans la stabilisation d'un système d'émulsion en particulier dépendra alors de l'équilibre entre les HLB de l'agent tensioactif et la phase huileuse en cause.

La mesure du HLB peut se faire de deux manières.

- La méthode expérimentale pour les émulsionnants est principalement basée sur les tests d'émulsification <sup>[7]</sup> avec des huiles choisies dont la HLB est connue.
- D'autres méthodes expérimentales comme la RMN et la CPG peuvent être utilisées <sup>[10]</sup>.

L'autre manière de calculer la HLB est mathématique. Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), la HLB est donnée par l'équation <sup>[13]</sup> :

$$HLB = \frac{\text{pourcentage en masse des motifs éthoxy} + \text{pourcentage en masse de polyol}}{5}$$

Lorsque la chaîne polyéthoxylée est la seule partie hydrophile, la formule se simplifie <sup>[13]</sup> :

$$HLB = \frac{\text{pourcentage en masse des motifs éthoxy}}{5}$$

Pour un ester d'acide gras, la HLB est donnée par l'équation :

$$HLB = \left(1 - \frac{\text{indice de saponification de l'ester}}{\text{indice de l'acide gras}}\right) \times 20$$

Ces relations ne sont pas adaptées aux autres tensioactifs car elles ne prennent pas en compte la variété des structures, des groupes fonctionnels et le caractère potentiellement ionique des composés.

Les valeurs d'HLB pour certains tensioactifs non ioniques typiques sont données dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II. 4.** Les valeurs d'HLB pour certains tensioactifs non ioniques typiques <sup>[8]</sup>

| Tensioactifs *                             | Valeurs de HLB |
|--|----------------|
| <b>Trioléate de sorbitane</b>              | 1.8            |
| <b>Tristéarate de sorbitan</b>             | 2.1            |
| <b>Monostéarate de propylèneglycol</b>     | 3.4            |
| <b>Monostéarate de Glycérol</b>            | 3.8            |
| <b>Monooléate de sorbitane</b>             | 4.3            |
| <b>Monostéarate de sorbitane</b>           | 4.7            |
| <b>Polyoxyéthylène (2) cétyl éther</b>     | 5.3            |
| <b>Monolaurate de diéthylène glycol</b>    | 6.1            |
| <b>Monolaurate de sorbitane</b>            | 8.6            |
| <b>Polyoxyéthylène (10) cétyl éther</b>    | 12.9           |
| <b>Polyoxyéthylène (20) cétyl éther</b>    | 15.7           |
| <b>Polyoxyéthylène (6) tridécyl éther</b>  | 11.4           |
| <b>Polyoxyéthylène (12) tridécyl éther</b> | 14.5           |
| <b>Polyoxyéthylène (15) tridécyl éther</b> | 15.4           |

\*Les numéros entre parenthèse indiquent le nombre moyen des unités d'oxyde d'éthylène (OE) dans la chaîne hydrophile.



Davies et Rideal <sup>[11]</sup> en 1957, ont proposé la relation ci-dessous dans laquelle chaque groupement fonctionnel (hydrophile ou lipophile) à une valeur à incrémenter aux autres. Les incréments des parties hydrophiles ( $I_{\text{hydrophiles}}$ ) sont positifs et ceux des parties lipophiles ( $I_{\text{lipophiles}}$ ) sont négatifs (Tableau II.5).

$$\text{HLB} = 7 + \sum (\text{nombre caractérisant les groupements hydrophiles}) + \sum (\text{nombre caractérisant les groupements hydrophobes})$$

**Tableau II. 5.** Nombres HLB qui caractérise les groupements fonctionnels des molécules tensioactives, d'après Davies et Rideal <sup>[8]</sup>

| La partie hydrophile     |               | La partie hydrophobe                                  |               |
|--------------------------|---------------|---|---------------|
| Groupement               | Valeur de HLB | Groupement  | Valeur de HLB |
| -SO <sub>4</sub> Na      | 38.7          | -CH-  | -0.475        |
| -COOK                    | 21.1          | -CH <sub>2</sub> -                                    | -0.475        |
| -COONa                   | 19.1          | -CH <sub>3</sub>                                      | -0.475        |
| -N (amine tertiaire)     | 9.4           | =CH-  | -0.475        |
| Ester (liaison sorbitol) | 6.8           | -CF <sub>2</sub> -                                    | -0.87         |
| Ester (libre)            | 2.4           | -CF <sub>3</sub>                                      | -0.87         |
| -COOH                    | 2.1           | Divers  |               |
| -OH (free)               | 1.9           | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-                 | 0.33          |
| -O-                      | 1.3           | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)- | -0.15         |
| -OH (liaison sorbitol)   | 0.5           |   |               |

## II-3- Propriétés spécifiques des tensioactifs

### II-3-1- Pouvoir moussant

La mousse est une dispersion d'un gaz, l'air, dans un liquide, l'eau (Figure II.3). Les phénomènes responsables de la formation d'une mousse dépendent, bien sûr, des molécules tensioactives présentes dans le milieu qui assurent la stabilité des films durant les premiers instants de la vie de la mousse et permettent aux bulles de s'accumuler. Mais la mousse dépend aussi des conditions physiques dans lesquelles les gaz sont dispersés dans le liquide c'est-à-dire des phénomènes physicochimiques qui contribuent à faciliter cette mise en dispersion <sup>[12]</sup>.



**Figure II. 3** Structure d'une mousse

La quantité de mousse obtenue est dépendante de la concentration en tensioactif, jusqu'à la CMC. C'est pourquoi, il est préférable d'évaluer le pouvoir moussant à des concentrations supérieures, mais proches de la CMC. Cependant, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente. La présence de ramifications sur la partie hydrophobe du tensioactif augmente la quantité de mousse obtenue mais diminue sa stabilité. De manière générale, les agents de surface linéaires ont des meilleures propriétés moussantes que les composés ramifiés.

Pour les tensioactifs non ioniques, le pouvoir moussant est inférieur à celui des tensioactifs anioniques ou amphotères. Ils peuvent même freiner la mousse de ces derniers lorsqu'ils sont mélangés avec eux mais les mousses sont plus stables et résistantes au rinçage. On peut rencontrer des formulations qui, en solution aqueuse, donnent peu de mousse en première application, mais dont la mousse ressort au moment du rinçage<sup>[1]</sup>.

Dans chacune des séries homologues de non ioniques éthoxylés, le volume et la stabilité de la mousse atteignent un maximum pour une certaine longueur de la chaîne OE (Tableau II.6). Les alcools primaires éthoxylés sont légèrement moins moussants que les alcools secondaires et que les alkylphénols.

### **II-3-2- Pouvoir émulsionnant**

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous forme de gouttelettes plus ou moins stables. Nous distinguons donc une phase dispersée (qui constitue les gouttelettes) et une phase continue (dans laquelle les gouttelettes diffusent).

**Tableau II. 6.** Variation du pouvoir moussant des alcools gras éthoxylés en fonction de la longueur de chaîne OE <sup>[1]</sup>

| Chaîne alkyle   | Nombre x d'unités OE | Volume de mousse initial (mL) | Stabilité de la mousse t <sub>1/2</sub> (min) |
|---|----------------------|-------------------------------|---|
| <b>n-Dodécanol</b><br>CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -(O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>   | 4                    | 50                            | 7   |
|   | 7                    | 190                           | 11  |
|   | 14                   | 160                           | 6   |
| <b>n-Octadécanol</b><br>CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -(O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> | 5                    | 0                             | 0   |
|   | 14                   | 180                           | 14  |
|   | 100                  | 110                           | 5   |

**OE** : oxyde d'éthylène (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)

**t<sub>1/2</sub>** : temps de demi-vie

L'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion mais celle-ci doit être stabilisée par l'action des agents tensioactifs. Ces agents diminuent la tension superficielle entre les deux liquides ce qui facilite la formation de petites gouttelettes.

Dans quelques systèmes dont la tension interfaciale est extrêmement faible, l'émulsification se produira spontanément sans agitation extérieure <sup>[13]</sup>.

Le système HLB est utilisé pour définir le type d'émulsion et par suite le tensioactif approprié tel que :

-dans le cas d'émulsion de type eau dans l'huile, nous utilisons des tensioactifs de faible HLB (HLB < 7)

-pour des émulsions de type huile dans l'eau, nous choisissons des tensioactifs de plus forte HLB (HLB ≥ 8).

Cependant, la stabilité des émulsions résultantes est évaluée en mesurant la quantité de crémage qui a eu lieu au cours du temps.

Le système HLB ne donne aucune indication ni sur la stabilité de l'émulsion, ni sur les structures optimales du tensioactif non ionique à employer et il peut être utilisé avec une certaine fiabilité seulement dans des séries homologues de tensioactifs éthoxylés. Il est dépourvu d'utilité pour les émulsions avec des systèmes mixtes ioniques/non ioniques, avec

des phases « huile » complexes et pour les dispersions. Il a néanmoins encore une certaine popularité surtout auprès des formulateurs de produits cosmétiques.<sup>[1]</sup>

Plus récemment, les chercheurs ont essayé d'améliorer la stratégie de sélection des tensioactifs non ioniques en ayant recours aux principes de la température d'inversion de phase (PIT) ou de la méthode de la solubilisation maximale.

**Méthode sur la base de la PIT** : si l'on suppose que la qualité d'une émulsion est fonction de la taille des gouttes de la phase dispersée (plus les gouttes sont petites et meilleure est l'émulsion), Shinoda et Arai ont proposés une méthode de sélection pour les tensioactifs non ioniques sur la base de la PIT. À la PIT, les propriétés hydrophiles et lipophiles sont en équilibre pour la phase huile et eau dans le système spécifique, la tension interfaciale et la taille des gouttes sont minimales. En pratique, on prépare une émulsion avec le même pourcentage en masse d'huile et d'eau et avec une quantité déterminée d'émulsifiant. Les meilleurs émulsifiants pour obtenir une émulsion H/E stable doivent avoir une PIT de 20 à 60 °C plus élevée que la température de stockage de l'émulsion. Réciproquement, la PIT doit être de 10 à 40 °C plus basse que la température de stockage lorsque l'on souhaite obtenir une émulsion E/H stable.<sup>[1]</sup>

**Méthode de la solubilisation maximale** : elle est fondée sur l'observation empirique qu'un tensioactif (ou un mélange de tensioactifs) qui donne la plus faible taille des gouttelettes pour une combinaison spécifique huile/eau est celui qui permet de solubiliser la plus grande quantité d'une phase dans l'autre avant qu'une inversion de phase se produise.<sup>[1]</sup>

### II-3-3- Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est la capacité d'un liquide à s'étaler sur un solide ou la capacité d'un solide à absorber un liquide. Cet étalement est assuré par la présence des agents mouillants qui sont dans la plupart des cas des tensioactifs. Leur rôle principal est de diminuer la tension superficielle du liquide, permettant ainsi un étalement du liquide plus important. Le mouillage est lié au module d'Young-Dupré par l'équation ci-dessous. Dans cette équation, l'angle de contact  $\theta$  est exprimé en fonction des tensions de surface aux interfaces qui se dessinent entre l'air (V), le solide (S) et le liquide (L).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

$\theta$  : L'angle de contact (raccordement) à la frontière solide-liquide-air

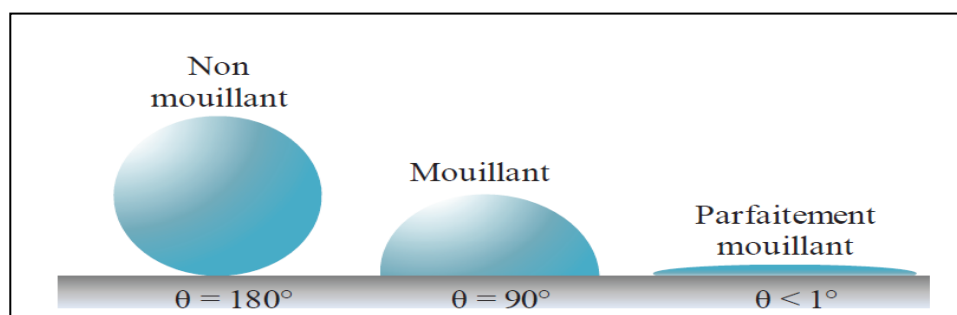
$\gamma_{SV}$ : Tension interfaciale Solide/ Air

$\gamma_{SL}$ : Tension interfaciale Solide/ Liquide

$\gamma_{LV}$ : Tension interfaciale Liquide/Air

Le mouillage dépend de l'angle de contact (ou de raccordement) à la frontière solide-liquide-air. Plus il est faible, plus le liquide (solution) mouille la surface. Cet angle de contact,  $\theta$  permet de définir un type de mouillage (Figure II.4).

- $\theta=180^\circ$ , le solide adhère simplement au liquide (mouillage nul),
- $\theta \leq 90^\circ$ , le solide est immergé par le liquide,
- $\theta < 1^\circ$ , il y a submersion (mouillage presque parfait).



**Figure II. 4.** Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions

En raison de la complexité de phénomène de mouillage, il est difficile d'établir des relations générales entre la structure d'un composé tensioactif et ses propriétés mouillantes. En général, les tensioactifs ayant des valeurs de HLB intermédiaires, c'est-à-dire comprises entre 7 et 9, présentent les meilleures propriétés mouillantes pour des solutions aqueuses sur la plupart des surfaces solides. Les propriétés optimales sont le plus souvent obtenues pour des tensioactifs ayant des groupements hydrophobes de 12 à 14 atomes de carbone. Dans le cas de tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés, les propriétés mouillantes sont dépendantes du nombre de motifs éthoxyle. Ainsi, pour un tensioactif comportant une chaîne hydrocarbonée de 11 atomes de carbone, les propriétés mouillantes optimales sont obtenues pour un nombre de motifs éthoxyle compris entre 6 et 8.<sup>[14]</sup>

Globalement, les propriétés mouillantes d'un tensioactif sont influencées par des facteurs externes comme la température, le pH, la présence d'électrolytes ou encore l'addition de composés organiques polaires.<sup>[14]</sup>

### II-3-4- Pouvoir détergent

La détergence, est un processus complexe qui implique plusieurs mécanismes basés sur des phénomènes de mouillabilité, d'adsorption aux interfaces liquide/solide, d'émulsification, de solubilisation et de dispersion dans le liquide lessiviel.

Le pouvoir détergent d'un agent de surface ne peut être défini en valeur absolue car il dépend de nombreux facteurs tels que la nature du support solide et de salissure, nature de la salissure, température, pH...etc.

Les agents de surface ayant souvent une HLB comprise entre 13 et 15 sont des bons agents détergents. En revanche, le pouvoir détergent des tensioactifs non ioniques est considéré optimal lorsque la température est juste en dessous du point de trouble<sup>[15]</sup>. La valeur de ce paramètre peut être modifiée par la présence dans la solution nettoyante d'électrolytes ou d'autres agents tensioactifs, notamment les anioniques.

Les non-ioniques (ex. esters de glycol ou de glycérol), faiblement toxiques, sont employés dans les industries cosmétique et alimentaire comme détergents.

### II-4-Relation entre structure et performance

La quasi-totalité des produits tensioactifs présente une longueur de chaîne hydrophobe comprise entre  $C_8$ - $C_{10}$  et  $C_{18}$  et les tensioactifs non ioniques ne font pas exception.

Dans les esters, la structure de la partie hydrophile est déterminée par la nature du polyol (1 unité de sorbitol ou saccharose, 1 à 3 unités de glycérol, 1 à 3 unités de glucose, 1 à 3 unités de pentaérythritol). Les esters de polyéthylèneglycol (PEG) peuvent atteindre une longueur de chaîne OE de 150 à 200 unités pour certaines applications spécifiques (épaississants associatifs).<sup>[1]</sup>

Dans les alcools éthoxylés, le nombre d'unités OE peut atteindre aussi 150 à 200 mais, en général, les longueurs de chaînes plus fréquentes sont<sup>[1]</sup> :

- **pour les émulsions E/H** : 4 à 6 OE par chaîne alkyle en  $C_{16}$ - $C_{18}$  ;
- **pour les détergents** : 6 à 10 OE par chaîne alkyle en  $C_{12}$ - $C_{14}$ . Les chaînes en  $C_{16}$  à  $C_{18}$  demandent plus d'oxyde d'éthylène pour atteindre la solubilité optimale avec pour résultat d'augmenter la masse moléculaire d'environ 30 % par rapport à celle d'une chaîne en  $C_{12}$ - $C_{14}$ . Or, en détergence, on n'a pas intérêt à monter à des masses moléculaires élevées, car cela réduit le nombre de molécules par unité en masse et, donc, le pouvoir détergent ;

- **pour les émulsions H/E** : 10 à 20 OE par chaîne alkyle en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> donnent une interaction optimale avec la plus grande partie des phases huiles. À ces teneurs en OE, les tensioactifs non ioniques sont proches du point de trouble aux températures d'émulsification employées. La solubilité est réduite avec, pour résultat, une meilleure adsorption interfaciale, une diminution maximale de l'énergie libre du système et une meilleure qualité des émulsions ;
- **pour les stabilisateurs d'émulsion (H/E)** : 20 à 50 OE par chaîne alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> ou nonylphénol. Cette longueur de chaîne OE permet l'obtention d'une couche de protection importante, donc une bonne stabilité thermodynamique sans trop augmenter la solubilité et la désorption ;
- **pour les dispersants et stabilisants des dispersions** : 50 à 100 OE par hydrogène actif dans la molécule d'initiateur (éthylène-diamine propoxylée, alcool gras ou nonylphénol tels quels ou modifiés par l'addition de OP). Les propriétés de dispersion et de stabilisation augmentent de façon asymptotique lorsque le nombre d'unités OE croît.

## II-5- Systèmes mixtes des tensioactifs

Les produits et les formulations qui utilisent une seule classe de tensioactifs sont relativement peu nombreux, étant donné qu'il est très rare qu'un seul agent de surface réunisse toutes les propriétés et produise tous les effets demandés dans des conditions d'application qui souvent sont très différentes.

Les tensioactifs non ioniques sont compatibles avec les anioniques et avec les cationiques, séparément. Cette compatibilité doit être interprétée comme une stabilité dans les formulations, mais pas forcément comme une absence d'interaction <sup>[1]</sup>. En effet, les tensioactifs non ioniques peuvent modifier les propriétés d'autres tensioactifs et vice versa, notamment en termes d'adsorption, de solubilisation, de pouvoir moussant et de détergence.

Lorsque les tensioactifs ioniques et non ioniques sont mélangés, les propriétés des deux agents tensioactifs sont maintenues :

- Dans le mélange de tensioactifs cationiques et non ioniques, on n'observe pas en général l'effet synergique.
- Cependant, dans le mélange d'agents tensioactifs anioniques avec d'autres tensioactifs non ioniques tels que les alcools éthoxylés, un effet synergique est observé.

Les non ioniques moussent moins que les anioniques. Ils peuvent même freiner la mousse de ces derniers lorsqu'ils sont mélangés avec eux <sup>[15]</sup>. Plusieurs détergents industriels sont constitués principalement d'un mélange de tensioactifs non ioniques et ioniques. En effet, ce type de systèmes mixtes permet d'obtenir souvent une baisse de la CMC, ainsi que d'autres propriétés favorables telles que le contrôle du pH, de la viscosité.

## II-6- Principaux tensioactifs non ioniques

L'appellation de tensioactif non ionique est généralement associée aux **dérivés éthoxylés des alcools gras** en raison de leur importance industrielle et c'est pour cette famille que la plus grande partie des paramètres physico-chimiques sont connus. Cependant, on ne doit pas oublier d'autres agents de surface tels que **les dérivés éthoxylés des acides gras, des amines grasses, des esters d'alcools polyvalentes** et **les esters** eux-mêmes, **les amides, les alkylpolyglucosides** et **les polymères bloc** et random de l'oxyde d'éthylène et de propylène.

### II-6-1- Alcools et alkylphénols éthoxylés

#### a- Alkylphénols éthoxylés

Principalement les nonyl, dodécyl et octyl phénols (parfois, dinonylphénol), dérivés de disobutylène, le propylène trimère, le tétramère ou le propylène. Ils sont préparés par réaction d'oxyde d'éthylène sur le phénol d'alkyle approprié. Les agents tensioactifs tels les plus courants sont ceux à base de phénol nonyle <sup>[15]</sup>.

- **Propriétés** <sup>[16]</sup> : Si l'on met moins de 5 groupes oxyde d'éthylène, on obtient des agents anti-moussants et des détergents ou dispersants liposolubles.

Si l'on met entre 12 et 20 groupes oxyde d'éthylène, nous obtenons des agents mouillants et émulsifiants. Au delà de 20 groupes, nous obtenons des détergents à haute température et haute salinité.

- **Avantages.** Ces produits sont soluble à la fois dans les milieux aqueux et non aqueux, et possèdent des bonnes propriétés d'émulsification et de dispersion, etc.
- **Inconvénients.** Ces produits sont évidemment ramifiés et donc peu biodégradables et de toxicité potentielle (le sous-produit de la dégradation est le nonylphénol, qui a une toxicité considérable).
- **Utilisations** <sup>[16]</sup> Les produits commerciaux courants sont les octyl, nonyl et dodécyl-phénol éthoxylés avec 4 à 40 groupes oxyde d'éthylène. Dans les détergents, on préfère les octyl et nonyl-phénols avec 8-12 groupes oxyde d'éthylène. La plus grande proportion des alkylphénols éthoxylés va dans les détergents liquides d'usage



domestique et industriel. Ils sont particulièrement appréciés dans les formulations pour milieux à fort contenu électrolytique : acides pour nettoyage des métaux, détergents pour l'industrie laitière, émulsions agricoles, polymérisation du styrène, etc.

### **b- Alcools linéaires éthoxylés**

Les éthoxylates d'alcool (EA), comme les sulfates d'alcool et éthoxysulfates d'alcool, peuvent être fabriqués soit à partir des alcools oléochimiques ou pétrochimiques. Par conséquent, la linéarité de la partie hydrophobe peut varier de très linéaire lorsque l'alcool est dérivé de sources oléochimiques et certaines sources pétrochimiques, à hautement ramifiés à partir d'autres sources pétrochimiques <sup>[17]</sup>. La réaction de polycondensation d'oxyde d'éthylène sur l'alcool anhydre se fait en présence d'un catalyseur alcalin (NaOH, KOH, sodium métal), en absence d'air et avec beaucoup de précautions <sup>[16]</sup>.

Plusieurs noms génériques sont donnés à cette classe de tensioactifs, tels que des alcools gras éthoxylés, alkyles de polyoxyéthylène glycol, monoalkyl poly (oxyde d'éthylène) des éthers de glycol, etc. <sup>[15]</sup>

- **Propriétés :** Nous utilisons des alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> avec en moyenne 6-10 groupes oxyde d'éthylène pour les détergents, plus de 10 pour les dispersants de savons de calcium, les humectants et les émulsifiants <sup>[16]</sup>. En ce qui concerne le pouvoir moussant, il passe par un maximum avec un nombre d'oxyde d'éthylène (OE) différent suivant l'alcool; avec le dodécanol OE = 10, avec octadécanol OE = 30 <sup>[16]</sup>.

La solubilité des éthoxylates d'alcool dépend à la fois de la longueur de la chaîne alkyle et le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène dans la molécule. Les molécules ayant une longueur de chaîne alkyle moyenne de 12 atomes de carbone et contenant plus de 5 unités OE sont généralement solubles dans l'eau à température ambiante <sup>[15]</sup>.

La tension superficielle de solutions d'éthoxylate d'alcool diminue avec une diminution dans les unités de la chaîne OE <sup>[15]</sup>.

- **Avantages :**
- La structure AE peut être optimisée pour sa performance puisque la moyenne hydrophobe, hydrophile, et la distribution des éthoxymers peuvent varier.
- AE biodégrade plus facilement que les éthoxylates d'alkylphénol.
- Ils ont aussi une excellente compatibilité avec les enzymes dans les formulations de blanchisserie.

- Ils sont plus solubles dans l'eau et possèdent un meilleur pouvoir mouillant que les éthoxylates d'acide gras correspondants.
- **Utilisations** <sup>[17]</sup> Les AEs sont d'excellents détergents pour l'élimination de salissure grasse et sont souvent utilisés dans les produits de lessive, en particulier les liquides. Ils sont aussi d'excellents émulsifiants et des agents de suspension dans de nombreuses applications industrielles, où ils sont en concurrence avec les éthoxylats d'alkylphénol.

### c- Les éthoxylats de Thiols

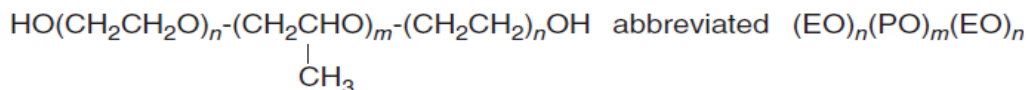
On peut éthoxyle un thiol de la même façon que l'on éthoxyle un alcool ou un phénol.

- **Propriétés :** Ce sont d'excellents détergents et possèdent un bon pouvoir mouillant. Ils sont aussi instables avec les agents oxydants tels que le chlore, les hypochlorites et les acides forts. Cela peut être un avantage lors de l'inactivation de l'agent tensioactif après utilisation.<sup>[17]</sup>  
Le ter-dodécyl mercaptan avec 8-10 groupes oxyde d'éthylène possède une bonne solubilité à la fois dans l'eau et dans des solvants organiques. Il est, également, un excellent détergent industriel.
- **Avantages.** Certaines études prouvent que les ammoniums quaternaires sont plus efficaces comme désinfectants lorsqu'ils sont formulés avec des mercaptans POE plutôt qu'avec d'autres agents non ioniques POE.
- **Inconvénients.** Ils ont une odeur désagréable qui est difficile à masquer.
- **Utilisation :** Nous les utilisons dans le lavage de la laine brute (nettoyage et dégraissage), nettoyage des métaux, shampooings, les émulsions agricoles d'insecticides... etc.

### II-6-2- tensioactifs non ioniques de type copolymère bloc

Une classe intéressante de tensioactives non ioniques mise au point suite à l'évolution des techniques de polymérisation en bloc est celle des copolymères d'oxyde de polyalkylène.

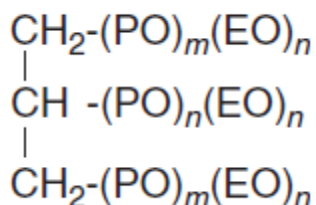
Ces agents tensioactifs sont vendus sous différents noms commerciaux, à savoir Pluronic (Wyandotte), Synperonic PE (ICI), les poloxamères, etc. Deux types peuvent être distingués: ceux qui sont préparés par réaction de polyoxypropylène glycol (difonctionnel) avec OE ou mixte OE / OP, donnant des copolymères à blocs (Figure II.5).<sup>[15]</sup>



**Figure II. 5.**Exemple de copolymère à blocs préparé par polyoxypropylène glycol (difonctionnel)

Différentes molécules sont disponibles, où n et m sont variés de manière systématique.

Le deuxième type de copolymères OE / OP sont préparés par réaction de polyéthylène glycol (difonctionnel) avec OP ou mixte OE / OP. Ceux-ci auront la structure  $(\text{OP})_n(\text{OE})_m(\text{OP})_n$ . Les produits trifonctionnels (Figure II.6) sont également disponibles, où la matière de départ est le glycérol.<sup>[15]</sup>



**Figure II. 6.** Exemple de copolymère à blocs préparé par polyéthylène glycol (difonctionnel)

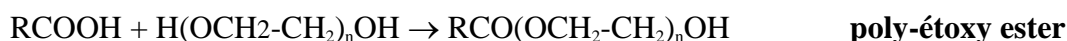
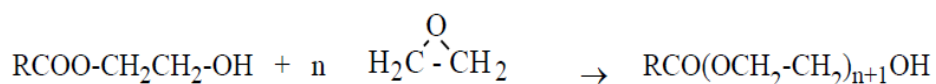
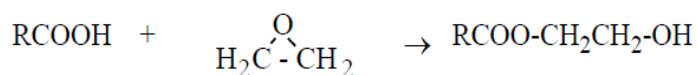
- **Propriétés :** Les produits à faible teneur en OE produisent très peu de mousse. Cependant, ceux de poids moléculaires élevés avec une faible teneur en OE sont des agents mouillants. Les produits à haute teneur en OE sont des agents dispersants, mouillants, peu moussants et ont des propriétés lubrifiantes.
- **Avantages.** Les groupements hydrophobe -  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m$  et hydrophile  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  peuvent être modifiés selon les propriétés spécifiques de produits désirés.
- **Inconvénients.** Ils sont moins biodégradables que le groupe POE
- **Utilisations.** Les copolymères OE/OP à base d'alcools gras sont des détergents peu moussants qui conviennent à la formulation de détergents industriels et de produits de rinçage pour lave-vaisselle. En revanche, les autres dérivés non ioniques d'OE et de OP (amines et amides alcoylés) sont employés dans des applications spécifiques dont les plus importantes sont les activateurs de formulation en agrochimie, la dispersion de pigments, l'émulsification du bitume.

### II-6-3- Esters d'acides gras

L'estérification d'un acide gras par un groupe hydrophile contenant un hydroxyle (polyéthylène glycol, polyalcools naturels) produit une classe très importante de tensioactifs non ioniques, non seulement par son pourcentage (20 %), mais aussi par le fait que ces agents de surface ne sont pas toxiques et peuvent être utilisés en pharmacie, et dans les produits cosmétiques et alimentaires.

#### a- Acides gras éthoxylés (polyéthoxy-esters)

La condensation d'oxyde d'éthylène sur un acide carboxylique (Figure II.7) se produit de la même façon que pour les alkyl-phénols. Nous obtenons des poly-éthoxy esters identiques à ceux que l'on produirait par estérification de l'acide par un polyéthylène-glycol.<sup>[16]</sup>



**Figure II. 7.** Condensation d'oxyde d'éthylène sur un acide carboxylique

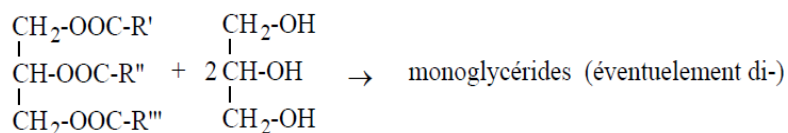
Les polyéthoxy-esters d'acides gras et d'autres acides carboxyliques naturels sont les tensioactifs non-ioniques les meilleurs marchés.

- **Propriétés :** Ces agents de surface ne sont pas des très bons détergents et ils ne produisent pas beaucoup de mousse. Cependant, ils ont des propriétés d'émulsification exceptionnelles par rapport à d'autres types de produits non ioniques.
- **Avantages :** Ces tensioactifs sont compatibles avec les ions aqueux, à condition qu'il n'y ait pas beaucoup d'acide non réagi.
- **Inconvénients :** Ces agents tensioactifs sont soumis à une hydrolyse dans des solutions fortement alcalines. Ils ont aussi un pouvoir moussant inférieur à celui de d'autres types non ioniques (peut être un avantage pour certains usages).
- **Utilisation :** Du fait de leur prix bas, nous les utilisons dans des mélanges pour lavage à la machine (linge et vaisselle) et dans beaucoup de formulations à pH non alcalin (qui produirait l'hydrolyse).

### b-Esters de glycérol

Les triglycérides sont des triesters du glycérol qui ne sont pas assez hydrophiles pour être tensioactifs. Par contre, les mono et di-esters du glycérol, appelés mono et di-glycérides peuvent être tensioactifs.

On les obtient évidemment par réaction du glycérol et des acides gras (en quantité limitée). Toutefois, la méthode industrielle la plus employée est l'alcoolisation des graisses, qui consiste à faire réagir un triglycéride avec du glycérol en milieu alcalin.



**Figure II. 8.**Réaction du glycérol et des acides gras

Nous pouvons augmenter la dimension de la partie hydrophile en utilisant un polyglycérol, formé par déshydratation du glycérol.<sup>[4]</sup>

- **Utilisation :** les esters de glycérol et ces dérivés sont utilisés à grande échelle dans le conditionnement des produits alimentaires, les émulsions et les mousses de produits laitiers (glaces, boissons), les margarines et les beurres...etc. Nous les utilisons aussi dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques comme émulsifiants, dispersants et agents solubilisants.

### c- Esters d'hexitols et d'anhydrohexitols cycliques

Les hexitols sont les hexa-hydroxy-hexanes obtenus par la réduction des hexoses ou mono-saccharides. Le plus courant est le sorbitol, produit de la réduction du D-glucose.



Les esters de sorbitan sont fabriqués par déshydratation du sorbitol avec un acide gras à une température élevée (> 200 °C) suivie d'une estérification.

Les produits commerciaux Span<sup>TM</sup> et leurs homologues sont des esters de sorbitanne depuis le monolaurate jusqu'au trioléate (Tableau II.7).

**Tableau II. 7.** Les produits commerciaux Span<sup>TM</sup> et leurs homologues<sup>[4]</sup>

| Nom commercial        | Nom chimique               | HLB | la forme à 25 °C |
|-----------------------|----------------------------|-----|------------------|
| Span <sup>TM</sup> 20 | Monolaurate de sorbitane   | 8.6 | Liquide          |
| Span <sup>TM</sup> 40 | Monopalmitate de sorbitane | 6.7 | Solide           |
| Span <sup>TM</sup> 60 | Monostéarate de sorbitane  | 4.7 | Solide           |
| Span <sup>TM</sup> 80 | Sorbitan mono-oléate       | 2.1 | Solide           |
| Span <sup>TM</sup> 65 | Sorbitan tristéarate       | 4.3 | Liquide          |
| Span <sup>TM</sup> 85 | Sorbitan trioléate         | 1.8 | Liquide          |

Les produits Tween<sup>®</sup> et leurs homologues contiennent un certain nombre de groupes oxyde d'éthylène (en général 20) répartis sur les différents groupes hydroxyles, avant d'y fixer un ou plusieurs acides gras pour donner un polyéthoxy-sorbitane ester comme par exemple la représentation suivante d'un possible isomère du Tween<sup>®</sup> 20 (sorbitane 20 OE monolaurate).

L'addition de l'oxyde d'éthylène aux esters de sorbitan élève le HLB des produits obtenus. Ainsi, l'éthoxylation de monolaurate de sorbitan avec 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'ester augmentera la valeur de HLB de 8,3 à 13,3. Les valeurs des différents esters de sorbitan sont données dans le tableau II.8<sup>[4]</sup>.

**Tableau II. 8.** Les valeurs de HLB des différents esters de sorbitan (Tween<sup>®</sup>)<sup>[4]</sup>

| Nom commercial        | Structure chimique                             | La valeur de HLB | 4-5 mol OE<br>La valeur de HLB |
|-----------------------|--|------------------|--------------------------------|
| Tween <sup>®</sup> 20 | Polyoxyéthylène (20)<br>sorbitan monolaurate   | 16,7             | 13.3                           |
| Tween <sup>®</sup> 40 | Polyoxyéthylène (20)<br>sorbitan monopalmitate | 15,6             |                                |
| Tween <sup>®</sup> 60 | Polyoxyéthylène (20)<br>sorbitan monostéarate  | 14,9             | 9.6                            |
| Tween <sup>®</sup> 80 | Polyoxyéthylène (20)<br>sorbitan mono-oléate   | 10,5             | 10.0                           |
| Tween <sup>®</sup> 65 | Polyoxyéthylène (20)<br>sorbitan tristéarate   | 15               |                                |
| Tween <sup>®</sup> 85 | Polyoxyéthylène (20)<br>sorbitan tri-oléate    | 11               |                                |

**Avantages :** Ces tensioactifs ont un aspect assez compliqué mais sont faciles à fabriquer à partir d'une matière première naturelle, à savoir du sucre et des huiles. Cette origine naturelle

en fait des agents de surface non toxiques qui peuvent être employés dans les produits alimentaires ou dans les produits pharmaceutiques. Nous les utilisons aussi dans d'autres applications du fait de leur grande flexibilité de composition.

Les Span<sup>TM</sup> sont lipophiles généralement solubles ou dispersibles dans l'huile (HLB faible) et favorisent la formation d'émulsions eau dans huile (E/H). Ils sont utilisés pour leurs excellentes propriétés d'émulsification dans les produits de soins personnels, de nettoyage industriel, la finition de la fibre, le traitement de l'eau, des peintures et revêtements, des lubrifiants et d'autres applications industrielles.

Les Tweens<sup>®</sup> sont généralement solubles dans l'eau et possèdent des valeurs relativement élevées de HLB. Ils sont aussi largement utilisés en tant qu'additifs alimentaires et dans les produits cosmétiques et certaines préparations pharmaceutiques.

#### **II-6-4- Les polyglucoside d'alkyl (APG) et leurs dérivés**

Ils sont produits par réaction d'un alcool gras directement avec le glucose. Les matières premières de base sont des matériaux naturels et des ressources renouvelables, à savoir le glucose et les alcools à base de palmier d'où le qualificatif d'écologique que nous leur attribuons.

Les alkyl glucosides sont probablement parmi les agents tensioactifs synthétiques les plus anciens qui ont d'abord été synthétisés par Fischer en 1893 mais, ils n'ont été fabriqués industriellement qu'à partir des années 1980<sup>[4]</sup>. Les produits commerciaux alkyle polyglucoside (APG) et leurs homologues sont donnés dans le tableau II.9.

**Avantages :** Ces produits possèdent un bon pouvoir mouillant, moussant et d'excellentes propriétés de dispersion, et ils sont des bons agents émulsifiants dans de nombreux cas. Ils sont également non toxiques et sont utilisés dans de nombreuses formulations agroalimentaires. Celles-ci comprennent des émulsions alimentaires telles que la margarine et des additifs hydratants pour les pains et autres produits de boulangerie. Ils se sont révélés aussi être très efficaces dans les préparations de lavage et de nettoyage.

Les propriétés des tensioactifs APG dépendent de la longueur de la chaîne alkyle et le degré moyen de polymérisation. Les APG ont une bonne solubilité dans l'eau et ils sont stables dans des solutions neutres et alcalines, mais sont instables dans des solutions d'acides forts. Les

APG peuvent tolérer des concentrations élevées d'électrolytes et sont compatibles avec la plupart des tensioactifs.

**Tableau II. 9.** Les produits commerciaux polyglucoside d'alkyle(APG) et leurs homologues<sup>[4]</sup>

| Nom commercial  | Structure chimique | Matière active | Propriétés   |
|---|--------------------|----------------|--|
| <b>Glucopon ® 215 CS<br/>UP</b>                             | Capryl Glucoside   | 62-65%         | -Nettoyage de surface dure<br>- bons pouvoir mouillant et dispersant       |
| <b>Glucopon ® 225<br/>DK/HH<br/>Glucopon ® 425<br/>N/NH</b> | Decyl Glucoside    | 68-72%         | -Excellente stabilité caustique<br>-des bons pouvoirs mouillant, détergent |
| <b>Glucopon ® 600 CS<br/>UP L</b>                           | Lauryl Glucoside   | 50-53%         | Un bon agent moussant pour les détergents domestiques.                     |
| <b>Glucopon ® 650<br/>EC/HH</b>                             | Coco Glucoside     | 50-53%         | Un bon agent moussant pour les détergents domestiques.                     |

La combinaison de propriétés des alkylpolyglucosides en C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>, notamment la douceur, le pouvoir détoxifiant, la résistance aux ions mono- et polyvalents, la stabilité dans un environnement alcalin fort sont à la base de leur utilisation dans la formulation de liquides vaisselle, dans les détergents industriels, dans les formulations phytosanitaires et les shampoings.<sup>[1]</sup>

## II-7 - Durabilité et biotensioactifs

Durant les récentes décennies, vu l'intérêt croissant des consommateurs pour la notion de durabilité, les produits d'origine naturelle et le respect de l'environnement sont devenus un puissant levier pour susciter des développements techniques et de nouvelles stratégies de marketing de la part des fabricants et des formulateurs de tensioactifs. Les conséquences pour la chimie des tensioactifs non ioniques et leurs formulations ont été tout à fait significatives<sup>[1]</sup> :

– le secteur des soins personnels utilise exclusivement des alcools gras d'origine végétale éthoxylés et cette tendance s'étendra inévitablement dans les prochaines années au secteur des détergents ménagers ;



– la préoccupation des consommateurs vis-à-vis de la consommation d'énergie et d'eau dans le lavage du linge conduit à une reformulation des lessives et à un remplacement d'une partie du système des tensioactifs par des enzymes.

L'éthylène durable, précurseur de l'oxyde d'éthylène durable, est maintenant une réalité. Il est produit par déshydratation de l'éthanol (obtenu à partir de biomasses renouvelables), suivant des procédés déjà connus et utilisés dans la première moitié du XXe siècle, quand le concept de méga-crackers n'était encore qu'une lointaine perspective. L'éthylène est ensuite transformé en oxyde d'éthylène par l'oxydation catalytique de l'air. Il y a des pays dans le monde où cette technologie est pratiquée depuis longtemps et d'autres où elle vient juste d'être implantée.<sup>[1]</sup>

Le secteur de la cosmétique montre un intérêt croissant pour les esters non ioniques renouvelables tels que les esters de saccharose et de polyglycérol ou pour les alkyl polyglucosides. Les volumes actuels sont pour le moment encore faibles par rapport à l'ensemble du marché des tensioactifs non ioniques, mais leur utilisation est en constante augmentation grâce au travail intensif des formulateurs qui ont dû surmonter des défis considérables.

Sur le plan conceptuel les biotensioactifs présents dans la nature ou produit à l'échelle industrielle par biotechnologie offrent des perspectives intéressantes, mais il reste encore beaucoup à faire pour qu'ils occupent une part significative du marché.

**Chapitre III: Partie expérimentale**

Notre objectif dans cette partie est de déterminer et comparer les valeurs de la concentration micellaire critique (CMC) des trois tensioactifs non ioniques mesurées en utilisant un turbidimètre ainsi que les angles de contacts mesurées à l'aide de logiciel « ISCapture ».

### III-1- Produits chimiques

**-Tensioactifs non ioniques :** Tween ® 20, GlucoPON 600 CS UP, GlucoPON 650 EC/HH.(voir les fiches techniques dans l'annexe 2)

**-Eau de robinet** (dureté 34 °f)

**-Huile végétale ( Elio-CEVITAL)**

### III-2 Mesure de la concentration micellaire critique par turbidité

A l'aide d'un turbidimètre (Turb 555 WTW), nous pouvons mesurer la variation de la turbidité d'une solution contenant une certaine concentration de tensioactif non ionique dans le but de déterminer la valeur de **concentration micellaire critique (CMC)**. Cette technique n'est pas une mesure directe des matières en suspension dans la solution, mais plutôt une mesure générale de leur effet de diffusion et d'absorption de la lumière.

Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'une solution contenant des tensioactifs et mesure la quantité de lumière qui passe à travers la solution par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchiée par les particules dans la solution.

Le principe de cette technique est qu'un rayon de lumière demeure relativement non perturbé quand il traverse de l'eau absolument pure, alors que quand des particules sont présentes, elles diffusent et absorbent la lumière, qui n'est plus aussi bien transmise.

#### Mode opératoire :

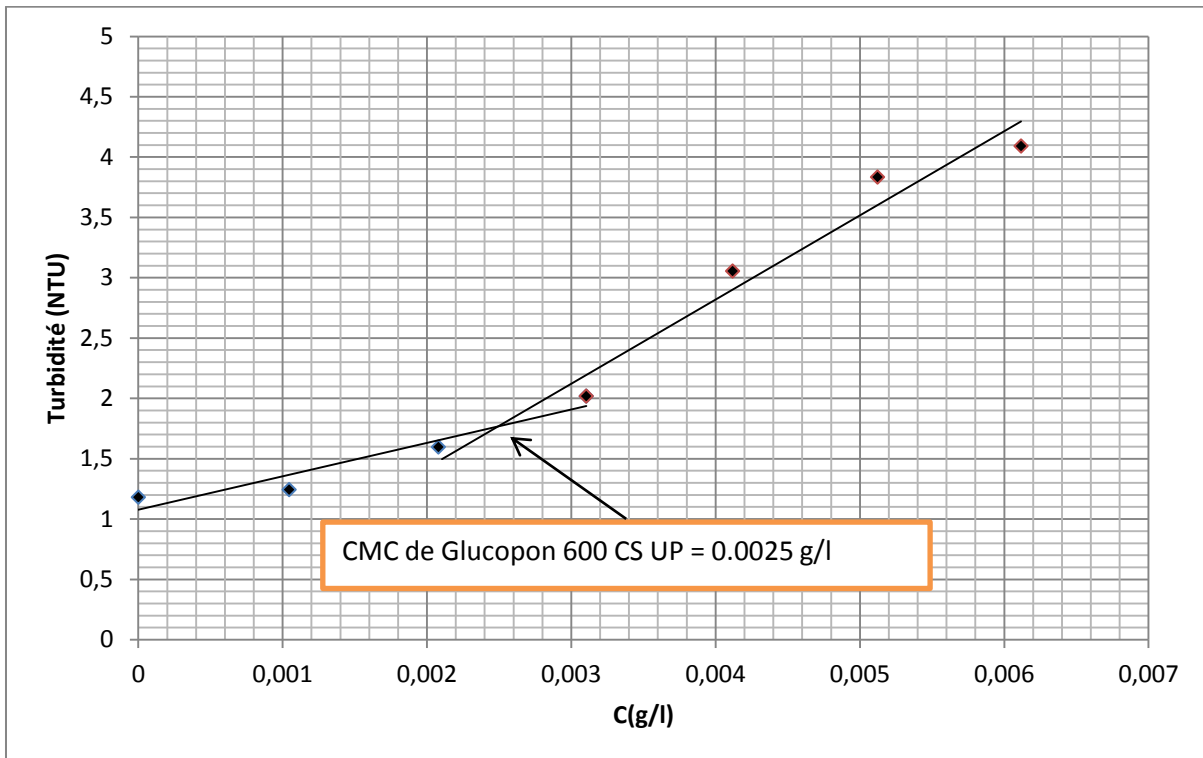
- Etalonner l'appareil en respectant les étapes contenu dans le mode d'emploi,
- Remplir la cuve d'environ 20 ml d'eau de robinet,
- Remplir la cuve d'un volume « V » d'eau de robinet,
- Boucher la cuve et agiter manuellement de manière reproductible pour assurer une meilleure homogénéisation,
- Assurer que l'extérieur de la cuve est propre, sec et exempt d'empreinte digitale,
- Insérer la cuve dans le puits de cuve de turbidimètre,
- Noter la valeur mesurée de turbidité en NTU,
- Après chaque mesure, on rajoute un certain volume « V » de la solution concentrée et on mesure la turbidité jusqu'à ce qu'on dépasse la valeur de la CMC.

Unité de mesure

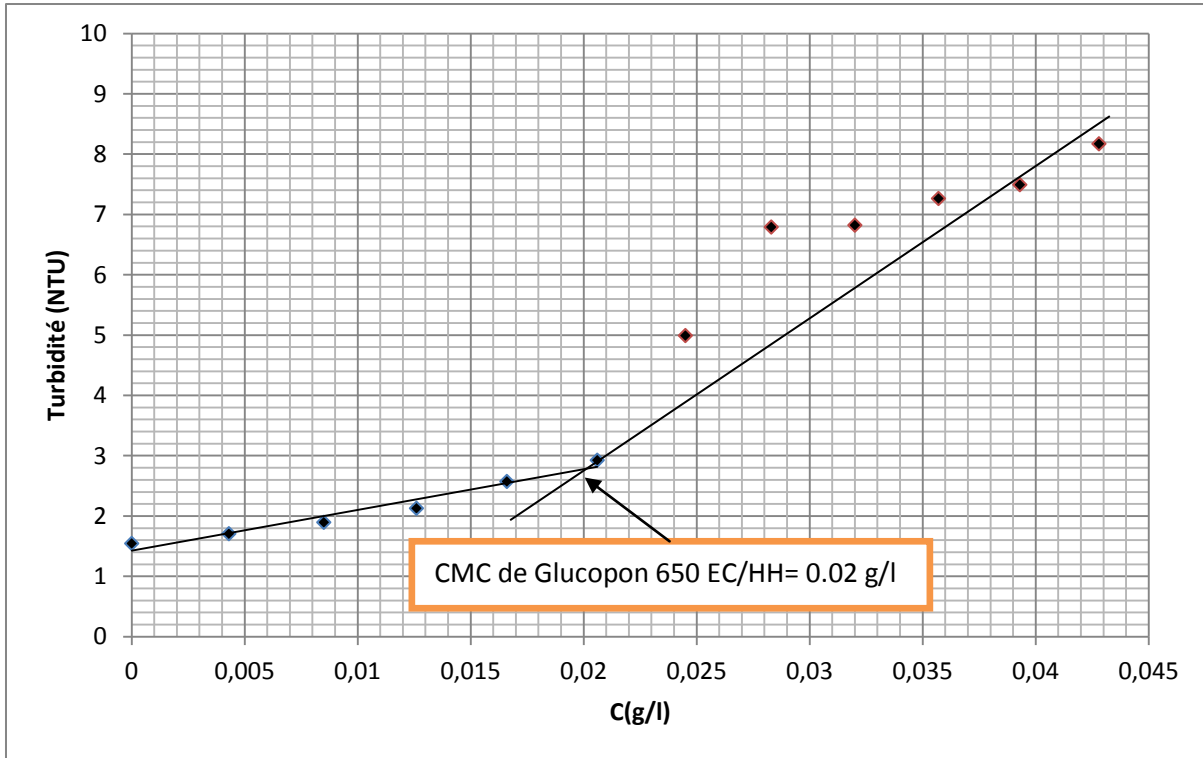
NTU=Nephelometric Turbidity Units (mesure de lumière diffusée à 90°) .

**Résultats**

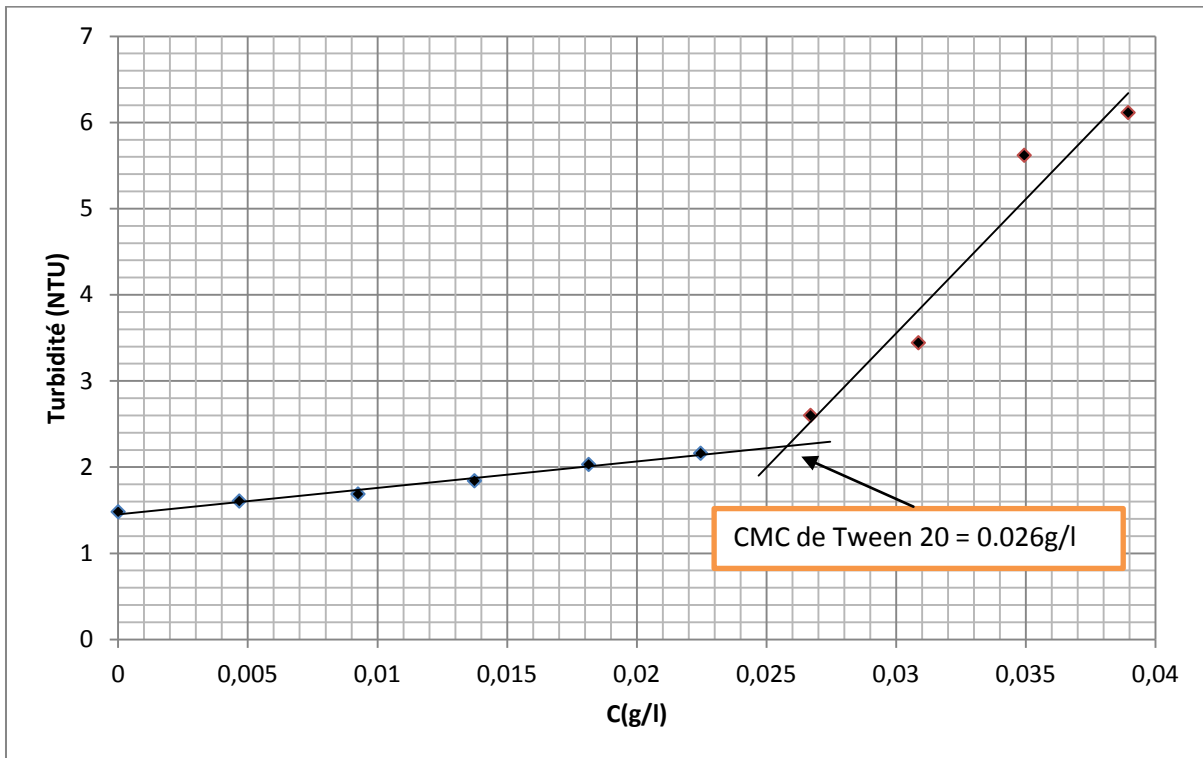
Les courbes (Figure.III. 1), (Figure.III. 2) et (Figure III.3) présentent la variation de la turbidité en fonction de la concentration des tensioactifs « Glucocon 600 CS UP», «Glucocon 650 EC/HH » et « Tween ® 20 » respectivement.



**Figure III. 1.** Variation de la turbidité en fonction de la concentration de tensioactif «Glucocon 600 CS UP »



**Figure III. 2.** Variation de la turbidité en fonction de la concentration de tensioactif «Glucopon 650 EC/HH »



**Figure III. 3.** Variation de la turbidité en fonction de la concentration de tensioactif « Tween ® 20 »

Les résultats obtenus sont :

**Tableau III. 1.** Concentrations micellaires critiques théoriques et expérimentales

| Tensioactifs              | CMC <sub>Théorique</sub> (g/l) | CMC <sub>Turbidimètre</sub> (g/l) | CMC <sub>Tensiomètre</sub> (g/l) |
|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| <b>Glucopon 600 CS UP</b> | 0,028                          | <b>0.0025</b>                     | <b>0.002</b>                     |
| <b>Glucopon 650 EC/HH</b> | 0,073                          | <b>0.02</b>                       | <b>0.031</b>                     |
| <b>Tween ® 20</b>         | 0,061                          | <b>0.026</b>                      | <b>0.023</b>                     |

### Interprétation

Les allures de ces courbes correspondent à nos attentes, et la CMC peut ainsi être lue graphiquement. Au début, la turbidité augmente d'une façon linéaire (pente faible) avant d'arriver à une certaine concentration où nous constatons une forte augmentation (pente grande). L'intersection des deux droites (de pentes différentes) représente la CMC.

### Discussion

D'une façon générale, la capacité de diffusion dépend de type de tensioactifs où la forme (taille) et le nombre de micelles formées jouent un rôle important.

En dessous de la CMC, les tensioactifs sont totalement dissociés dans l'eau pour donner des monomères simples. D'une façon générale, plus la concentration de ces particules tensioactifs augmente, plus la lumière incidente est réfléchi, ce qui accroît l'intensité de la lumière diffusée. Lorsque la concentration de ces particules dans un échantillon dépasse un certain niveau, les particules elles-mêmes commencent à se regrouper pour former des micelles qui bloquent la transmission de la lumière diffusée. Il en résulte une diminution de l'intensité de la lumière diffusée, ce qui traduit par des valeurs élevées de la turbidité. Les valeurs de la turbidité de la solution reflètent donc la formation de micelles ou nous assistons à une forte augmentation lorsque le CMC est atteint et la solution dans ce cas commence à devenir opaque.

Pour les agents tensioactifs non ioniques et d'après la littérature, la taille et le nombre des micelles formées sont plus grande que celle des tensioactifs ionique <sup>[5]</sup> ce qui explique les faibles valeurs de la turbidité enregistrées. D'autre part, en l'absence de contributions électriques des non ioniques sur le processus d'agrégation, la longueur de la chaîne alkyle à

une influence beaucoup plus forte sur la CMC par rapport au nombre de groupements glucosides des alkyles polyglycosides <sup>[18]</sup>. En fait, l'augmentation de la longueur du groupement hydrophobe augmente la tendance de l'agent tensioactif de s'adsorber à l'interface ou à former des agrégats (micelles) et donc diminue la CMC <sup>[17]</sup>. Cela explique la valeur de la CMC de C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub> alkyl polyglycoside (Glucopon 600 CS UP) la plus faible que celle de C<sub>8</sub> - C<sub>14</sub> alkyl polyglycoside (Glucopon 650 EC/HH) (voir le tableau).

Par ailleurs, la présence et l'augmentation du nombre d'OE augmente la répulsion entre les groupes de tête ayant une distance de séparation donnée et augmente de ce fait légèrement la CMC <sup>[19]</sup>. C'est le cas de Tween 20 où la valeur de la CMC est supérieure à celle des deux Glucopons.

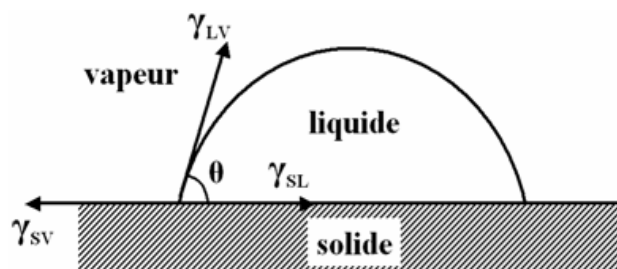
En revanche, l'écart observé entre les valeurs de la CMC des trois non ioniques avec celles estimées théoriquement est dû à plusieurs facteurs. Plus particulièrement :

- Les produits utilisés sont des produits commerciaux qui comportent environ de 50% d'impuretés (le cas des deux Glucopons) ;
- L'ancienneté des produits testés qui peuvent subir des réactions d'oxydation ou comporter des bactéries et d'autres micro-organismes ;
- Les erreurs commises lors de la manipulation ainsi que celles de l'appareil utilisées.

### III-3-Pouvoir mouillant

La détermination du pouvoir mouillant d'un tensioactif donné peut être effectuée en mesurant l'angle de contact ( $\theta$ ) du profil d'une goutte déposée sur une surface solide (Figure III. 4).

La capacité d'une solution contenant un tensioactif à s'étaler sur une surface bien définie par mouillabilité peut être corrélée au temps de mouillage en suivant la norme (NF T 73-406).



**Figure III. 4.** Forces appliquées sur une goutte posée sur un support solide

$\theta$  : Angle de contact (raccordement) à la frontière solide-liquide-air

$\gamma_{SV}$ : Tension interfaciale Solide/ Air

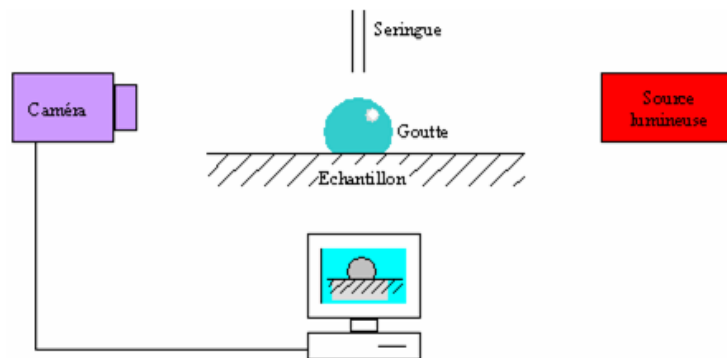
$\gamma_{SL}$ : Tension interfaciale Solide/ Liquide

$\gamma_{LV}$ : Tension interfaciale Liquide/Air

### Mode opératoire

Nous préparons des solutions de concentration 3g/L pour chaque tensioactif (Glucopon 600 CS UP, Glucopon 650 EC/HH et Tween 20)

A l'aide d'une seringue, la goutte est déposée sur des différentes surfaces bien nettoyées telles que : métal, plastique, verre. Ensuite, elle est capturée via une caméra. A l'aide d'un logiciel « ISCapture », nous pouvons estimer l'angle entre la goutte et la surface par traitement d'image. (Figure III.5)



**Figure III. 5.** Méthode de mesure l'angle de contact

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau ci-dessous :

**Tableau III. 2.** Angles de contact aux différentes surfaces

|                           | Métal  | Verre  | Plastique |
|---------------------------|--------|--------|-----------|
| <b>Eau</b>                | 140,6° | 62,14° | 86,81°    |
| <b>Tween 20</b>           | 80,84° | 48,26° | 68,07°    |
| <b>Glucopan 600 CSUP</b>  | 49,74° | 25,94° | 31,72°    |
| <b>Glucopan 650 EC/HH</b> | 50,22° | 32,81° | 36,65°    |



### **Interprétation des résultats**

L'eau s'étale plus facilement sur le verre que sur les autres types de surfaces (métal, plastique). Par ailleurs, l'introduction des molécules tensioactives dans l'eau fait diminuer l'angle contact quel que soit la surface mouillée.

Les tensioactifs non-ioniques à part le Tween 20 sont des bons agents mouillants puisque nous avons enregistrés des angles de contact très faibles pour les trois surfaces utilisées. En revanche, les trois tensioactifs ont des angles de contact faibles sur le verre contrairement au métal où nous avons les plus grands angles de contact.

### **Discussion des résultats**

La qualité de mouillage dépend du type de surface, la nature et la concentration d'agent tensioactif. D'une manière générale, trois types de surface peuvent être distingués:

- La surface hydrophile qui est essentiellement polaire et l'angle de contact formé est inférieur à 90°.
- La surface hydrophobe qui est essentiellement non polaire et l'angle de contact formé est supérieur à 90°.
- La surface super hydrophobe qui est essentiellement non polaire et l'angle de contact formé est supérieur à 150°.

Le métal et le plastique (surface hydrophobe) ont tendance à repousser la goutte d'eau plutôt que de l'attirer. Contrairement au verre (surface hydrophile), la goutte d'eau a tendance à s'étaler et adhérer cette surface.

L'ajout de tensioactif à l'eau conduit à l'abaissement de tension superficielle qui se traduit par la diminution de l'angle de contact. Cette dernière dépend de la nature de l'agent tensioactif ainsi que la surface mouillée (hydrophobe ou hydrophile).

La distinction entre les surfaces hydrophiles et hydrophobes est directement liée à la distinction entre les groupes de tête hydrophile et la queue hydrophobe de l'agent de surface utilisé.

Pour des surfaces hydrophobes, la situation est plus simple que sur les surfaces hydrophiles. L'adsorption des agents tensioactifs sur des surfaces hydrophobes (le métal dans notre cas) est entraînée par l'attraction entre la queue hydrophobe du tensioactif et des sites de surface. En effet, d'après les données de la littérature, les caractéristiques optimales de mouillage<sup>[8]</sup> sont obtenues pour une longueur de chaîne hydrophobe comprises entre C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub>. C'est le cas des deux Glucopons.

Pour le Tween 20, la présence de chaîne polyoxyde d'éthylène (POE) dans leur structure moléculaire diminue leur qualité de mouillage (n'est pas un bon agent mouillant) sur les deux types de surface. En fait, d'après les données de la littérature, la présence des groupements polaires supplémentaires dans la molécule (par exemple, un ester, des liaisons amide et des chaînes POE) se traduit généralement par la diminution du pouvoir mouillant <sup>[8]</sup>.

---

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'utilisation de tensioactifs non ioniques est répandue dans de nombreuses applications industrielle et institutionnelle. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques, principalement la concentration micellaire critique (CMC) et le pouvoir mouillant, a été notre objectif à travers cette étude qui a abouti à un certain nombre de résultats et de constatations.

Le Tween 20, le Glucopon 600 CS UP et le Glucopon 650 EC/HH sont des exemples spécifiques d'agents tensioactifs non ioniques utilisés largement dans les différentes formulations. Les résultats de nos mesures montrent que :

-Le Glucopon 600 CS UP est un bon agent mouillant quelle que soit la surface utilisée (hydrophobe ou hydrophile) tandis qu'il possède une valeur de la CMC plus faible que celles du Glucopon 650 EC/HH et du Tween 20.

-Le Glucopon 650 EC/HH est aussi un bon agent mouillant sur les deux types de surfaces mouillées (hydrophobe ou hydrophile) alors qu'il possède une valeur de CMC supérieure à celle du Glucopon 600 CS UP et inférieure à celle du Tween 20.

- Le Tween 20, qui est un produit pur, a un faible pouvoir mouillant à cause de la présence de chaîne polyéthoxylé dans sa structure moléculaire. La valeur de sa CMC est supérieure à celle des deux Glucopons.

Les résultats de mesures obtenues sont plus faibles que celles trouvées dans la littérature (surtout dans le cas de la CMC). Cela est dû à plusieurs facteurs, principalement :

-Les erreurs commises lors de la manipulation ainsi que les erreurs de l'appareillage de mesure,

-L'ancienneté des produits testés qui peuvent subir des réactions d'oxydation ou des contaminations possibles (bactéries et autres micro-organismes) ce qui altère chimiquement les produits et modifie de manière significative leurs caractéristiques physico-chimiques,

-La plupart des tensioactifs testés sont des produits commerciaux qui se présentent sous forme de pâte avec une teneur en matière active voisine de 50% (le reste étant de l'eau qui est connue pour favoriser les contaminations par les micro-organismes).

-La présence des impuretés sur les surfaces mouillées (même en très petites quantités) affecte de manière significative les valeurs d'angles de contact des tensioactifs testés.

- La variation de la température de milieu est un facteur qui influe surtout sur cette classe de tensioactif.

**Références**

### Références

- [<sup>1</sup>] **Guido BOGNOLO**, « Tensioactifs non ioniques-Mise en œuvre industrielle (J2265) », Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2013.
- [<sup>2</sup>] **Caroline RONDEL** : Synthèse et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives. Thèse de doctorat. Science des agro-ressources. Université de Toulouse, 2009.
- [<sup>3</sup>] **Martin J. Schick**, "Nonionic surfactants: Physical Chemistry", Marcel Dekker Inc, New York, 1987.
- [<sup>4</sup>] **Richard J. Farn**, « Chemistry and Technology of Surfactants », Ed Blackwell Publishing Ltd, 2006.
- [<sup>5</sup>] **Louis Ho tan Tai**, « Détergents et produits de soin corporels », DUNOD, Paris, 1999.
- [<sup>6</sup>] **V.NARDELLO-RATAJ et L.HO TAN TAI**, « Formulation des détergents - produits d'entretien des articles textiles », Techniques de l'Ingénieur, j2280, 2006.
- [<sup>7</sup>] **Guido BOGNOLO**, « Tensioactifs non ioniques-propriétés : tableaux comparatifs », Techniques de l'Ingénieur, J2266, 2004.
- [<sup>8</sup>] **Drew Myers**, « Surfactant science and technology: 3<sup>rd</sup> edition », Ed WILEY - INTERSCIENCE, New Jersey, 2006.
- [<sup>9</sup>] **SCHICK (M.J. )**, Nonionic surfactants. Surfactants Science Series, vol. 1 », Marcel Dekker ed, New York, 1966
- [<sup>10</sup>] **Mickaël AGACH**, « Synthèse et étude des propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles d'oligoester tensioactifs branchés à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol », Thèse de doctorat, Univ Lille Nord de France, 2012.
- [<sup>11</sup>] **J.T. Davies, E.K. Rideal**, "Interfacial phenomena", 2<sup>nd</sup> Ed, Academic press (New York), 1963.
- [<sup>12</sup>] **V.BERGERON**, « Antimousse et agents démoussants : Mécanismes d'action », Ed Techniques de l'Ingénieur, j2205, 2003.
- [<sup>13</sup>] **Chantal LARPENT**, « Tensioactifs », Techniques de l'Ingénieur, K342, 1995.
- [<sup>14</sup>] **Chloé GIARDI**, « Synthèse de surfactifs à base de polyoxazoline Propriétés physico-chimiques et formulation », Thèse de doctorat, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER, 2011.
- [<sup>15</sup>] **Tharwat F. Tadros**, « Applied Surfactants: Principles and Applications », Ed WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (United Kingdom), 2005.
- [<sup>16</sup>] **Jean-Louis SALAGER**, « Surfactifs - Types and Uses », UNIVERSITY OF LOS

## Références

---

ANDES ‘‘ Laboratoire FIRP’’, Mérida-Vénézuéla, 2002.

[17] **Milton J. Rosen**, « Surfactants and interfacial phenomena: 3<sup>rd</sup> EDITION », JOHN WILEY & SONS, INC, New Jersey (USA), 2004.

[18] **Floyd E.Friedli**, “Detergency of specialty surfactant: Surfactant science series 98”, Marcel Dekker, Inc, New York, 2001.

[19] **Clarence .A.Miller**, ‘‘INTERFACIAL PHENOMENA EQUILIBRIUM AND DYNAMIC EFFECTS SECOND EDITION, SURFACTANT SCIENCE SERIES’’, CRC Press, New York, 2008.

**Annexes**

# Annexes

## Annexe 1

### 1. Concentration micellaire critique (CMC)

Les concentrations micellaires critiques des tensioactifs non ioniques varient beaucoup en fonction de la chaîne alkyle et de la température. Ces variations sont présentées dans les tableaux 1.

**Tableau 1 : Valeur de la CMC de différents tensioactifs non ioniques**

| Chaîne alkyle   | Chaîne hydrophile              | Température (°C) | CMC                   |         |
|---|--------------------------------|------------------|-----------------------|---------|
|   |                                |                  | ( $\mu\text{mol/L}$ ) | (g/dL)  |
| <b>Tensioactifs non ioniques non éthoxylés</b>                                  |                                |                  |                       |         |
| <i>n</i> -octanol   | Glucose                        | 25               | 25 000                |         |
| <i>n</i> -décanol   | Glucose                        | 25               | 2 200                 |         |
| <i>n</i> -dodécanol   | Glucose                        | 25               | 190                   |         |
| Ester laurique  | Sucrose                        | 20               | 185                   |         |
| Ester stéarique   | Sucrose                        | 20               | 50                    |         |
| <b>Tensioactifs non ioniques à base d'esters éthoxylés</b>                      |                                |                  |                       |         |
| Ester laurique  | Anhydrosorbitol éthoxylé 20 EO | 25               |                       | 0,006   |
| Ester stéarique   | Anhydrosorbitol éthoxylé 20 EO | 25               |                       | 0,002 7 |
| Ester oléique   | Anhydrosorbitol éthoxylé 20 EO | 25               |                       | 0,001 3 |
| Ester stéarique   | 30 EO                          | 25               |                       | 0,008 1 |
|   | 50 EO                          | 25               |                       | 0,014   |
|   | 100 EO                         | 25               |                       | 0,016   |
| <b>Tensioactifs non ioniques copolymères blocs éthoxylés propoxylés (EO/PO)</b> |                                |                  |                       |         |
| 3 unités PO   | EO 10 %                        | 25               | 9                     | 0,003 3 |
| 6 unités PO   | EO 10 %                        | 25               | 8                     | 0,001 4 |
| 6 unités PO   | EO 80 %                        | 25               | 7                     | 0,005 5 |
| 10 unités PO  | EO 80 %                        | 25               | 4,7                   | 0,007 3 |
| <b>Tensioactifs non ioniques (dérivés homogènes)</b>                            |                                |                  |                       |         |
| <i>n</i> -Dodécanol   | 12 unités EO                   |                  | 140                   |         |
| <i>n</i> -Tridécanol  | 12 unités EO                   |                  | 2,3                   |         |
| Octylphénol   | 4 unités EO                    |                  | 129                   |         |
|   | 6 unités EO                    |                  | 250                   |         |
|   | 8 unités EO                    |                  | 283                   |         |
| <b>Tensioactifs non ioniques (dérivés polydisperses)</b>                        |                                |                  |                       |         |
| Alcool laurique   | 12 unités EO                   |                  | 93                    |         |
| Alcool tridécylrique  | 12 unités EO                   |                  | 58                    |         |
| Octylphénol   | 4 unités EO                    |                  | 105                   |         |
|   | 6 unités EO                    |                  | 180                   |         |
|   | 8 unités EO                    |                  | 247                   |         |



## Annexes

### 1. Point de trouble

Les tableaux 2, 3 et 4 donnent quelques exemples de points de trouble pour différentes catégories de dérivés éthoxylés (à chaîne alkyle, copolymères blocs, polyéthoxylés et polypropoxylés à chaîne alkyle).

**Tableau 2 : Point de trouble pour des séries homologues de tensioactifs non ioniques à chaîne alkyle**

| Chaîne alkyle                  | Nombre d'unité d'oxyde d'éthylène | Concentration (%)        | Point de trouble (°C) | Chaîne alkyle                   | Nombre d'unité d'oxyde d'éthylène | Concentration (%) | Point de trouble (°C)            |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| <b>n-Octyle</b>                | 4                                 | 0.1                      | 35.5                  | <b>Tridécyl</b>                 | 5                                 | 1                 | Insoluble à température ambiante |
|                                | 6                                 | 0.1                      | 55                    |                                 | 8                                 | 1                 | 46                               |
| <b>n-Décyle</b>                | 4                                 | 0.1                      | 18                    |                                 | 10                                | 1                 | 70                               |
|                                | 6                                 | 0.1                      | 60                    |                                 | 12                                | 1                 | 86                               |
|                                | 8                                 |                          | 84.5                  |                                 | 15                                | 1                 | >100                             |
| <b>Isodécyle</b>               | 3                                 | 10% en 25% dibutylglycol | 5                     | <b>Tridécyl/pentadécyle</b>     | 7                                 | 1                 | 47                               |
|                                | 5                                 | 1                        | 31                    |                                 | 9                                 | 1                 | 65                               |
|                                | 7                                 | 1                        | 60                    |                                 | 11                                | 1                 | 86                               |
|                                | 11                                | 1% en 5% NaCl            | 78                    | <b>n-Hexadécyl/n-octadécyle</b> | 8                                 | 1                 | 57                               |
| <b>Nonyl/un décyle</b>         | 5                                 | 1                        | 37                    |                                 | 11                                | 1                 | 87                               |
|                                | 7                                 | 1                        | 69                    | 25                              | 1% en 10% NaCl                    |                   |                                  |
|                                | 10                                | 1                        | 94                    | <b>Nonylphénol</b>              | 8                                 | 1                 | 32                               |
|                                | 20                                | 1                        | > 100                 |                                 | 10                                | 1                 | 65                               |
| <b>n-Dodécyl/n-Tétradécyle</b> | 2                                 | 1                        | 49                    |                                 | 12                                | 1                 | 82                               |
|                                | 7                                 | 1                        | 56                    |                                 | 15                                | 1                 | 97                               |
|                                | 11                                | 1                        | 87                    |                                 | 20                                | 1                 | >100                             |

## Annexes

**Tableau 3 : point de trouble de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés et polypropoxylés à chaîne alkyle**

| Chaîne alkyle            | Nombre d'unité EO <sup>1</sup> | Nombre d'unité PO <sup>1</sup> | Structure        | Concentration(%)                 | Point de trouble (°C) |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Nonyl/undécyles          | 6                              | 2                              | Statistique      | 1                                | 45                    |
|                          | 6                              | 4                              | statistique      | 1                                | 5                     |
| Tridécyl/pentadécyle     | 1.8                            | 3.5                            | Bloc EO/PO       | 1<br>10% en 25%<br>Dibutylglycol |                       |
|                          | 4.5                            | 6.9                            | Bloc EO/PO       | 1                                | 24                    |
|                          | 5.8                            |                                | statistique      |                                  | 34                    |
|                          | 8                              | 14                             | statistique      | 1<br>10% en<br>dibutylglycol     | 14<br>31.5            |
|                          | 15                             | 4                              | Bloc EO/PO       | 1                                | 75                    |
| n-Héxadécyl/n-octadécyle | 4.1                            | 12.5                           | Statistique      | 10% en<br>débutylglycol          | 26                    |
|                          | 4 + 4                          | 37                             | Bloc<br>EO/PO/EO | 10                               |                       |
|                          | 9 + 9                          | 3                              | Bloc<br>EO/PO/EO | 10                               | 24                    |

(1) EO oxyde d'éthylène  
PO oxyde de propylène

**Tableau 4 : Point de trouble de tensioactifs non ioniques copolymères blocs**

| Nombre d'unité PO | EO (% en masse) | Concentration (% en masse) | Point de trouble (°C) | Nombre d'unités PO    | EO (% en masse) | Concentration (% en masse) | Point de trouble (°C) |
|-------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|
| EO/PO/EO          |                 |                            |                       | EO/PO/EO              |                 |                            |                       |
| 3                 | 10              | 10                         | 29                    | 10                    | 50              | 10                         | 90                    |
| 3                 | 50              | 10                         | 80                    | 10                    | 80              | 10                         | >100                  |
| 3                 | 80              | 10                         | >100                  | 12                    | 10              | 10                         | 10                    |
| 6                 | 10              | 10                         | 17                    | Ethylènediamine/PO/EO |                 |                            |                       |
| 6                 | 40              | 10                         | 59                    | 3.5                   | 40              | 10                         | 73                    |
| 6                 | 80              | 10                         | >100                  | 9                     | 40              | 10                         | 69                    |
| 8                 | 10              | 10                         | 16                    | 9                     | 80              | 10                         | >100                  |
| 8                 | 50              | 10                         | 86                    | 13                    | 10              | 10                         | 12                    |
| 10                | 10              | 10                         | 11                    | 13                    | 20              | 10                         | 29                    |

# Annexes

## Annexe 2 (Fiches techniques)

### GLUCOPON® 600 CS UP

#### Product name

GLUCOPON® 600 CS UP

#### Function/substance class

Nonionic surfactant

#### Chemical name

C 12 - C 14 alkyl polyglycoside

#### International standard: [further information](#)

#### Quality control data

|                                      |             |  |
|--------------------------------------|-------------|--|
| Active substance (%)                 | 50 - 53     | Henkel method Q-C-2926.0                   |
| Water content (%)                    | 47 - 50     | DGF H - III 3 a / Henkel method Q-C-2927.0 |
| pH value (20% in 15%<br>Isopropanol) | 11.5 - 12.5 | DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-2085.0   |

#### Additional product descriptive data

|                                     |             |  |
|-------------------------------------|-------------|--|
| Free fatty alcohol (%)              | max. 0.8    | HPLC method / Henkel method Q-C-2929.0 |
| Viscosity (mPa • s, 40 °C)          | 2000 - 4000 | DIN 53015                              |
| Density (g/cm <sup>3</sup> , 40 °C) | 1.07 - 1.08 | DIN 51757                              |

#### Form of delivery

Pasty

#### Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36/38

#### Uses

Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents, hand cleaners, toilet hygiene

#### Properties/Characteristics/Comments

GLUCOPON® 600 CS UP exhibits good wetting, cleaning and detergency properties and is, therefore especially suitable for the use in manual dishwashing formulations as well as for the manufacture of laundry detergents and a variety of cleaning products.

# Annexes

## GLUCOPON® 650 EC

### Product name

GLUCOPON® 650 EC

### Function/substance class

Nonionic surfactant

### Chemical name

C 8 - C 14 alkyl polyglycoside

### INCI name

Coco glucoside

International standard: [further information](#)

### Quality control data

|                                      |             |                          |
|--------------------------------------|-------------|--------------------------|
| Active substance (%)                 | 50 - 53     | Henkel method Q-C-1300.0 |
| Water (%)                            | 47 - 50     | DGF H - III 3 a          |
| pH value (20% in 15%<br>Isopropanol) | 11.5 - 12.5 | DGF H - III 1            |

### Additional product descriptive data

|  |             |  |
|--|-------------|--|
| Free fatty alcohol (%)                 | max. 1.0    | HPLC method / Henkel method Q-C-2929.0 |
| Viscosity (mPa · s, 20 °C,<br>Höppler) | 1500 - 3000 | DIN 53015                              |
| Pour point (°C)                        | < 0         | DIN ISO 3016                           |

### Form of delivery

Pasty

### Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36

### Uses

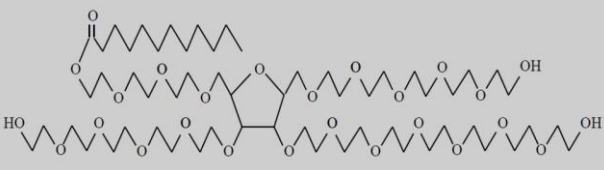
Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents, hand cleaners, toilet hygiene

### Properties/Characteristics/Comments

GLUCOPON® 650 EC is well suited for the manufacture of manual dishwashing agents and a wide variety of household and institutional cleaning products. In comparison to the GLUCOPON® 600 types GLUCOPON® 650 EC exhibits a better low temperature behaviour and aqueous solubility properties.

## Annexes

### Fiche technique de Tween ® 20

|   |   |
|---|---|
| <b>FABRIQUANT</b>                               | <b>Riedel de Haën</b>   |
| <b>Tensioactif non-ionique</b>                  | monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné<br>(C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> O <sub>26</sub> ) |
| <b>Nom commerciale</b>                          | Tween ® 20  |
| <b>PURETE</b>                                   | <b>&gt;&gt;99%</b>  |
| <b>Formule chimique</b>                         |              |
| <b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>       | 1228  |
| <b>Apparence</b>                                | liquide à visqueux (jaunâtre)   |
| <b>CMC<sup>(10)</sup> (mol dm<sup>-3</sup>)</b> | 0.06 * 10 <sup>-3</sup>   |
| <b>Point de trouble (°C)</b>                    | <b>95</b>   |
| <b>Solubilité dans l'eau</b>                    | <b>Soluble</b>  |

---

## Annexes

---

### Annexe 3

Tableau.2- Les résultats de mesure de **turbidité** des trois tensioactifs non ioniques

| Tween <sup>®</sup> 20 |                 | Glucopon 650 EC/HH |                 | Glucopon 600 CS UP |                 |
|-----------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| C(g/l)                | Turbidité (NTU) | C(g/l)             | Turbidité (NTU) | C(g/l)             | Turbidité (NTU) |
| 0                     | 1,4815          | 0                  | 1,5479          | 0                  | 1,18            |
| 0,0047                | 1,6059          | 0,0043             | 1,7094          | 0,0010             | 1,2429          |
| 0,0092                | 1,6875          | 0,0085             | 1,898           | 0,0021             | 1,5963          |
| 0,0137                | 1,8413          | 0,0126             | 2,7709          | 0,0031             | 2,0181          |
| 0,0181                | 2,0307          | 0,0166             | 3,5372          | 0,0041             | 3,0546          |
| 0,0225                | 2,1605          | 0,0206             | 4,808           | 0,0051             | 3,8335          |
| 0,0267                | 2,6             | 0,0245             | 5,8623          | 0,0061             | 4,0907          |
| 0,0309                | 3,4432          | 0,0283             | 6,7938          | 0,0071             | 4,2981          |
| 0,0349                | 5,6187          | 0,032              | 6,8248          | 0,0081             | 5,0273          |
| 0,0389                | 6,1142          |                    |                 | 0,0090             | 4,943           |
|                       |                 |                    |                 | 0,01               | 5,0271          |

---