

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département du Génie Chimique



MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

En vue de l'obtention du diplôme

D'INGÉNIEUR D'ÉTAT EN GÉNIE CHIMIQUE

Thème

**Formulation d'un détergent liquide-vaisselle
à base d'alkylpolyglucosides**

Proposé et dirigé par :

Mme S. HADDOUM

M. T. AHMED ZAID

Présenté par :

A. FERHAT

H. BOULOUH

Année universitaire : 2010/2011

ENP, 10 Hassan Badi, El-Harrach, Alger

Remerciements

Le présent projet a été réalisé au sein du laboratoire du département de génie chimique à l'école nationale polytechnique, sous la direction de monsieur T. Ahmed Zaid que nous tenons à remercier pour avoir partagé ses connaissances et donner de son temps pour superviser notre travail.

Nous remercions également madame S. HADDOUM co-promotrice qui a eu l'amabilité de diriger notre travail.

Nous remercions aussi Monsieur le professeur C.E CHITOUR, Madame la professeure S. CHARHARI ainsi que Madame F. MEZIANI d'avoir bien voulu juger notre travail.

Enfin, nous remercions tous les enseignants du Génie Chimique, pour leurs disponibilités, leurs gentillesse, et la qualité de leurs enseignements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À Dieu le miséricordieux ;

À ma mère pour son soutien et son affection ;

À mon père pour ses encouragements ;

À mon petit frère ;

À mes grands-parents pour l'amour qu'ils me portent ;

À mon unique oncle et mes tantes pour leurs tendresses ;

À mes cousines et mes cousins ;

À mon meilleur ami Merouane ;

Ahmed Amine

Avant tout, je remercie Dieu tout puissant qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail

Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde : ma mère et mon père, que
Dieu les garde toujours auprès de moi.

À ma très chère sœur.

À ma grand-mère que Dieu allonge sa vie.

À mes oncles et tantes.

À mes cousins et cousines.

À tous mes amis.

Hichem

الهدف من هذا المشروع هو تركيب و صياغة منظف سائل لغسل الأواني بالأيدي و تحسين التكلفة مع مراعاة الأداء . يتم صياغة هذا الأخير باستعمال ثلاث مكونات تجارية : أيونية (الكيل بنزن سيلفونات الصوديوم الخطي و لوريل سولفات) ، و غير أيوني (C₁₂-C₁₄ الكيل متعدد الغلوكوسيد) . بالإضافة لإختبار الغسل نبحث عن خصائص أخرى مثل اللزوجة ، نقطة الإضطراب ، درجة استقرار المستحلب و قوة الرغوة .

يتم التحليل الإحصائي عن طريق برنامج خاص باستعمال المستويات التجريبية المركزية . و من جهة ثانية يتم نمذجة أسطح الإستجابة لدراسة الأثار المترتبة على العناصر الثلاثة وتحديد المجالات الممكنة للعملية . هذا بالإضافة لإستخدام برنامج آخر خاص بحل المعادلات الخطية و غير الخطية و ذلك لتحديد التراكيز المثلى مع التكاليف الأدنى للمواد الخام بحيث تتفق مع المعايير الدولية.

كلمات البحث: الكيل متعدد الغلوكوسيد ، صياغة ، منظف سائل لغسل الأواني ، التحسين , أسطح الإستجابة .

Résumé Formulation d'un détergent liquide-vaisselle à base d'alkylpolyglucosides

L'objectif de ce projet est de reformuler et d'optimiser le coût par rapport aux performances d'un détergent liquide-vaisselle à base d'Alkylpolyglucoside destiné au lavage manuel. Celui-ci est formulé à l'aide de trois ingrédients d'origine commerciale : anionique (Alkylbenzenesulfonate de sodium linéaire et Laurylethersulfate de sodium), nonionique (C₁₂-C₁₄ Alkylpolyglucoside), tous gracieusement fournis par Henkel-Cognis Algérie. En plus de la performance vis-à-vis du nettoyage des surfaces lisses (PDVSL), d'autres propriétés ont été recherchées telles que la viscosité, le point trouble, la stabilité de l'émulsion et le pouvoir moussant. Une analyse statistique est faite à l'aide de STATISTICA[®] en utilisant un plan d'expériences composite centré réduit. Des surfaces de réponses sont modélisées dans le but de faire ressortir les zones de concentrations les plus intéressantes du point de vue performances globales. Une optimisation du rapport qualité/coût a ensuite été entreprise en utilisant le logiciel LINGO[®]. Les résultats obtenus sont prometteurs au vu de l'économie réalisée sur le coût. Ceci nous laisse entrevoir une possible utilisation de la formule optimisée obtenue à l'échelle industrielle au vu du gain engendré.

Mots-clés : Alkylpolyglucoside ; formulation ; détergent liquide vaisselle ; optimisation ; surface de réponse.

Abstract Formulation of a dishwashing detergent based on alkylpolyglucoside

The aim of this project is to formulate and optimize the washing performance of an alkylpolyglucoside-based dishwashing detergent. The liquid detergent is formulated with three ingredients of commercial origin: anionic (linear sodium alkylbenzenesulfonate and sodium lauryl ethersulfate), nonionic (C₁₂-C₁₄) alkylpolyglucoside supplied by Henkel-Cognis Algérie, in addition to the plate test (PDVSL), other properties are investigated including cloud point, viscosity, foaming power and emulsion stability. A statistical analysis software STATISTICA[®] is used to generate a central composite experimental design, which was used to investigate the effects of the three components of the formulation on the studied properties in the region covering plausible component ranges. A second optimization based on the cost/quality ratio is made using LINGO[®]. The aim was to target a low-cost product in which the minimal specifications are however met. The results are hopeful in view of the saving realized on the cost. This allows us to sight the possible use of the optimized formula on an industrial scale in view of the gain generated.

Keywords : Alkylpolyglucoside ; dishwashing detergent ; formulation ; response surface ; optimization.

Table des matières

I.	Introduction générale.....	1
I.	1. But de projet.....	2
I.	2. Introduction à la formulation.....	2
I.	3. Matières premières pour la formulation.....	2
I.	3.1. Matières actives.....	3
I.	3.2. Auxiliaires de formulation.....	3
I.	3.3. Les additifs sensoriels.....	3
I.	3.4. Les modificateurs d'aspect.....	3
I.	3.5. Les diluants et les charges.....	3
I.	3.6. Agents d'interface.....	3
I.	3.7. Agents rhéologiques.....	4
I.	3.8. Stabilisants.....	4
I.	4. Composition par défaut du liquide vaisselle à reformulé.....	4
II.	Structure et propriétés des agents de surface.....	5
II.	1. Définition des agents de surface ou tensioactifs ou surfactifs.....	5
II.	2. Propriétés physicochimiques.....	6
II.	2.1. Tensions superficielles – Tensions interfaciales.....	6
II.	2.2. Micelles – Concentration Micellaire Critique (CMC).....	6
II.	2.3. Balance lipophile-hydrophile.....	7
II.	3. Principales théories de la détergence.....	8
II.	3.1. Théorie thermodynamique.....	8
II.	3.2. Mécanisme du « rolling-up ».....	9
II.	3.3. Solubilisation.....	10
II.	3.4. Phénomène de synergisme.....	10
II.	3.5. Point de Kraft – point de trouble.....	11
II.	4. Influence de la nature des molécules.....	11
II.	4.1. Influence de la nature des molécules sur les tensions superficielles.....	11
II.	4.2. Influence de la nature des molécules sur l'adsorption.....	12
II.	4.3. Influence de la nature des molécules sur la CMC.....	12
II.	5. Influence de la température.....	12
II.	5.1. Influence de la température sur la tension superficielle.....	12
II.	5.2. Influence de la température sur l'adsorption.....	13
II.	6. Influence des électrolytes sur l'adsorption.....	13
III.	Classification des agents de surface.....	14
III.	1. Les agents de surface anioniques.....	14
III.	2. Agents de surface cationiques.....	14
III.	3. Agents de surface amphotères.....	14
III.	4. Agents de surface non ioniques.....	14
III.	5. Les Alkylpolyglucosides (APG).....	14
III.	5.1. Présentation.....	14
III.	5.2. Caractéristiques et Utilisations actuelles des alkylpolyglucosides.....	15
III.	6. Critères de compatibilité.....	16
IV.	Propriétés spécifiques des tensioactifs.....	17
IV.	1. Pouvoir moussant.....	17
IV.	2. Pouvoir mouillant.....	17
IV.	3. Pouvoir dispersant.....	18

IV. 4. Pouvoir émulsionnant	18
IV. 5. Pouvoir détergent	19
IV. 6. Pouvoir anti redéposition	19
IV. 7. Pouvoir séquestrant	20
IV. 8. Pouvoir Hydrotropes	20
V. Principes de formulation des détergents liquides	21
V. 1. Détergents liquides avec builders	21
V. 2. Détergents liquides isotropes ou sans builders	21
V. 2. 1. Formulation des détergents liquides isotropes	22
V. 2. 2. Rôles des différents ingrédients	22
V. 2. 3. Tensioactifs	22
V. 3. Classification et comparaison des différents types d'agents de surface	22
V. 3. 1. Ingrédients complémentaires	24
V. 3. 2. Additifs protéiniques ; additifs, à base de lanoline ou ses dérivés	24
V. 4. Directives et exemples de formulation	24
V. 4. 1. Formulation pour un nettoyage efficace	24
V. 4. 2. Formulation pour la douceur	26
V. 4. 3. Formulation pour une bonne esthétique de produit	26
V. 4. 3. 1. Point de trouble	26
V. 4. 3. 2. Viscosité	27
V. 4. 3. 3. Stabilité physique	27
V. 4. 3. 4. Tests de vieillissement	27
VI. Plans d'expériences	28
VI. 1. Introduction aux plans d'expériences	28
VI. 1. 1. Notion d'espace expérimental	28
VI. 1. 2. Notion de surface de réponse	29
VI. 2. Plans factoriels	30
VI. 2. 1. Plans factoriels à K facteurs à 2 niveaux	30
VI. 2. 2. Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux 2^{k-q}	30
VI. 2. 3. Application au plan factoriel fractionnaire 2^{3-1}	31
VI. 2. 4. Le pari des plans fractionnaires	31
VI. 2. 5. Nombre maximum de facteurs étudiés sur un plan de base	31
VI. 3. Plans pour surfaces de réponses	32
VI. 3. 1. Les plans composites	32
VI. 3. 2. Les plans de Doehlert	33
VI. 3. 3. Les plans de Box-Behnken	33
VI. 4. Les logiciels de plans d'expériences	34
VII. Système étudié	36
VII. 1. Produits	36
VII. 2. Plan d'expérience adopté	36
VII. 3. Protocoles opératoires	36
VII. 3. 1. Préparation des échantillons	36
VII. 3. 2. Composition massique	36
VII. 4. Tests spécifiques pour l'évaluation des performances des produits liquides vaisselles ...	37
VII. 4. 1. Pouvoir détergent	37
VII. 4. 1. Influence des différents facteurs sur le lavage	38
VII. 4. 1. 1. Influence de l'eau	38
VII. 4. 1. 2. Influence de la température d'utilisation	40
VII. 4. 1. 3. Influence de la durée du nettoyage	40
VII. 4. 1. 4. Influence de l'action mécanique	41

VII. 4. 2. Viscosité.....	41
VII. 4. 3. Pouvoir moussant.....	41
VII. 4. 4. Pouvoir émulsionnant.....	41
VII. 4. 5. Point de trouble.....	42
VIII. Discussion des résultats.....	43
VIII. 1. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).....	44
VIII. 1. 1. Modélisation du pouvoir détergent (PDVSL).....	44
VIII. 1. 2. Analyse de variance (ANOVA) du pouvoir détergent.....	46
VIII. 2. Viscosité.....	47
VIII. 2. 1. Modélisation de la viscosité.....	47
VIII. 2. 2. Analyse de variance (ANOVA) de la viscosité.....	48
VIII. 3. Pouvoir moussant.....	49
VIII. 3. 1. Modélisation du pouvoir moussant.....	49
VIII. 3. 2. Analyse de variance (ANOVA) du pouvoir moussant.....	50
VIII. 4. Stabilité de l'émulsion.....	51
VIII. 4. 1. Modélisation de la stabilité de l'émulsion.....	51
VIII. 4. 2. Analyse de variance (ANOVA) de la stabilité d'émulsion.....	53
VIII. 5. Point trouble.....	54
VIII. 5. 1. Modélisation du point trouble.....	54
VIII. 5. 2. Analyse de variance (ANOVA) du point trouble.....	55
IX. Étude technico-économique.....	57
IX. 1. Introduction.....	57
IX. 2. Concurrences.....	57
IX. 3. Clientèle.....	57
IX. 3. 1. Clientèle locale.....	57
IX. 3. 2. Clientèle étrangère.....	57
IX. 4. Prix de revient et structure du coût.....	57
IX. 4. 1. Coûts de production.....	58
IX. 4. 2. Prix des matières premières.....	58
IX. 5. Optimisation économique de la formule.....	59
Conclusion et perspectives.....	61
Références bibliographiques.....	63
Annexes.....	67
Annexe A-1: MARANIL [®] PASTE A 55.....	68
Annexe A-2: TEXAPON [®] NSO.....	69
Annexe A-3: GLUCOPON [®] 600 CS UP.....	70
Annexe A-4 : Méthode de préparation.....	72
Annexe B-1 : Mesure du pouvoir détergent T 73-802.....	73
Annexe B-2: Pouvoir détergent D 4009-92.....	83
Annexe B-3 : Mesure de la viscosité NF T 60-100.....	86
Annexe B-4 : Mesure du pouvoir moussant AFNOR T 73-404.....	88
Annexe B-5: Mesure de la turbidité ISO 7027.....	91
Annexe B-6 : Mesure du point trouble ASTM D 2024-65.....	93
Annexe C : Programme LINGO [®] et propriétés mesurées.....	95

Liste des figures

Figure (1) : Structure amphiphile des agents de surface	5
Figure (2) : Tensioactifs couramment utilisés dans les produits détergents.....	5
Figure (3) : Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique (CMC).....	7
Figure (4) : Formation de micelles	7
Figure (5) : Représentation schématique du mouillage d'une surface (S) par une goutte d'huile (H)	9
Figure (6) : Enlèvement de salissures grasses (H) par le mécanisme du « rolling-up ».....	10
Figure (7) : Hydrotropes couramment utilisés dans les produits de lavage de la vaisselle à la main	20
Figure (8) : Domaine de variation des facteurs	28
Figure (9) : Espace expérimental à deux facteurs.....	29
Figure (10) : Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude	29
Figure (11) : Surface de réponse	30
Figure (12) : Plan factoriel complet 2^3 peut être divisé en deux plans factoriels : fractionnaires 2^{3-1} , un plan noir et un plan gris.....	31
Figure (13) : Plan composite pour deux facteurs.....	32
Figure (14) : Plan de Doehlert. Les points 1 à 7 illustrent un premier plan de Doehlert.....	33
Figure (15) : Plan de Box- Behnken pour trois facteurs.....	34
Figure (16) : Influence de la dureté de l'eau	39
Figure (17) : Viscosimètre d'Ubeelhode	41
Figure (18) : Appareillage utilisé pour la mesure du point trouble	42
Figure (19) : Diagramme de Pareto du pouvoir détergent avec deux effets significatifs	44
Figure (20) : Diagramme de Pareto du pouvoir détergent avec quatre effets.....	44
Figure (21) : Valeurs prévues pour le PDVSL en fonction des valeurs observées.....	45
Figure (22) : Surface de réponse du PDVSL en fonction du Glucopon et du Texapon	45
Figure (23) : Diagramme de Pareto de la viscosité en négligent les termes non significatifs	47
Figure (24) : Valeurs prévues pour la viscosité en fonction des valeurs observées	47
Figure (25) : Surface de réponse de la viscosité en fonction du Glucopon et du Maranil.....	48
Figure (26) : Diagramme de Pareto du pouvoir moussant avec cinq effets.....	49
Figure (27) : Valeurs prévues pour le pouvoir moussant en fonction des valeurs observées.....	49
Figure (28) : Surface de réponse du pouvoir moussant en fonction du Glucopon et du Texapon	50
Figure (29) : Diagramme de Pareto de la stabilité d'émulsion avec quatre effets significatifs.....	51
Figure (30) : Diagramme de Pareto de la stabilité d'émulsion avec sept effets	52
Figure (31) : Valeurs prévues pour la stabilité de l'émulsion en fonction des valeurs observées.....	52
Figure (32) : Surface de réponse de la stabilité d'émulsion en fonction du Maranil et du Texapon.	53
Figure (33) : Diagramme de Pareto du point trouble avec quatre effets	54
Figure (34) : Valeurs prévues pour le point trouble en fonction des valeurs observées.....	54
Figure (35) : Surface de réponse du point trouble en fonction du Glucopon et du Maranil.....	55
Figure (36) : Évolution des prix des ingrédients entre janvier 2009 et mars 2011	58

Liste des tableaux

Tableau (1) : Principales innovations technologiques dans les détergents.....	1
Tableau (2) : Principaux types de surfaces et de salissures concernés par les produits d'entretien ménagers des surfaces dures.....	1
Tableau (3) : Composition pas défaut du liquide vaisselle à reformulé	4
Tableau (4) : Critères de compatibilité.....	16
Tableau (5) : Formule typique de détergent liquide avec builders	21
Tableau (6) : Propriétés des différents tensioactifs couramment utilisés dans les formules liquides pour le lavage de la vaisselle à la main	23
Tableau (7) : Compositions typiques de formules économiques en pourcentage massique.....	25
Tableau (8) : Compositions typiques de formules intermédiaires en pourcentage massique.....	25
Tableau (9) : Composition typique de formule « haut de gamme » en pourcentage massique	25
Tableau (10) : Composition typique de formule à base de jus de citron en pourcentage massique	26
Tableau (11) : Nombre maximum de facteurs étudiés sur un plan de base donné	32
Tableau (12) : Plan de Box- Behnken pour 3 facteurs	34
Tableau (13) : Niveaux des concentrations utilisés pour chaque composant	37
Tableau (14) : Définition de la dureté de l'eau.....	39
Tableau (15) : Équivalence entre les unités de mesure	40
Tableau (16) : échelle de mesure.....	40
Tableau (17) : Composition des échantillons préparés et réponses obtenues.....	43
Tableau (18) : Table ANOVA et coefficients de régression du pouvoir détergent	46
Tableau (19) : Table ANOVA et des coefficients de régression de la viscosité	48
Tableau (20) : Table ANOVA et coefficients de régression du pouvoir moussant.....	50
Tableau (21) : Table ANOVA et coefficients de régression de la stabilité d'émulsion	53
Tableau (22) : Table ANOVA et coefficients de régression du point trouble.....	56
Tableau (23) : Structure des coûts pour une unité de production de détergent liquide	58
Tableau (24) : Résultats de l'optimisation économique	59
Tableau (25) : Valeurs des propriétés issues de la lecture graphique depuis les surfaces de réponses .	60

I. Introduction générale

C'est en 1907 que l'Allemand Fritz Henkel et ses fils lancèrent sur le marché le premier détergent dit « autoactif », Persil, qui mit fin à plusieurs siècles de corvée à la planche à laver. Ce produit phare, devenu synonyme de détergent en Allemagne, marque le début d'une course à l'innovation.

Ces innovations sont le résultat d'un souci d'amélioration non seulement des performances de lavage des produits ou de leur praticité d'utilisation, mais aussi de développement, pour réduire leur impact sur l'environnement. Dans ce domaine, les quatre moments forts qu'ont marqués les lessiviers sont indiqués dans le **Tableau (1)** ci-dessous :

Tableau (1) : principales innovations technologiques dans les détergents.

Dates	Innovations	Marques
1907	Perborate et Silicate de sodium mélangés à du savon en poudre	PERSIL (Henkel)
1932	iers détergents synthétiques Les sulfates d'alcools gras	FEWA (Henkel)
1964	Remplacement des ABS par les LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate) en Allemagne puis en France, en Italie et au Japon	toutes les marques
1990	Tensioactifs entièrement biodégradables Les alkylpolyglycosides (APG)	PERSIL (Henkel)

Les fabricants ont pris l'habitude de dénommer « surfaces dures » les surfaces concernées par les produits d'entretien ménager. Ces surfaces sont très variées et incluent par exemple les sols, les murs, les carreaux de fenêtres ou encore les appareils électroménagers, **Tableau (2)**. [1]

Tableau (2) : principaux types de surfaces et de salissures concernés par les produits d'entretien ménagers des surfaces dures.

Cuisine		
Vaisselle	Résidus alimentaires (variables selon les pays, le temps de séchage entre l'ensalissement et le lavage)	Verres (sodocalcique, fluorocalcique, borosilicate, cristal), porcelaine (décoration sous ou sur émail, fondue dans l'émail, peinte à la main), faïence, céramique, plastique, acier inoxydable, argent (massif ou en couche superficielle), cuivre, aluminium, plastiques polycarbonates, polypropylènes).

I. 1. But de projet

Le présent travail s'intéressera plus spécifiquement à la reformulation d'un détergent liquide-vaisselle destiné au lavage manuel composé de trois tensioactifs (Alkyle polyglycoside, Dodecylbenzenesulfonate de sodium linéaire, Lauryl éther sulfate de sodium). En vue de la modélisation et l'optimisation des propriétés macroscopiques du produit formulé telles que le pouvoir détergent, la viscosité, le pouvoir moussant et émulsionnant ainsi que le point de trouble, la méthodologie des surfaces de réponses a été mise en œuvre. Ensuite, une optimisation selon le critère coût/efficacité est faite au vu de l'importance de celle-ci à notre époque tout en tenant compte des coûts actuels des tensioactifs utilisés.

I. 2. Introduction à la formulation

La formulation recouvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier des charges préétabli. Un produit formulé est obtenu par association et mélange de diverses matières premières d'origine synthétique ou naturelle parmi lesquelles on distingue généralement les matières actives qui remplissent la fonction principale recherchée et les auxiliaires de formulation qui assurent les fonctions secondaires facilitent la préparation ou la mise en œuvre du produit commercial, ou prolongent sa durée de vie.

Les industries chimiques sont concernées par la formulation, car elles fabriquent les matières actives de synthèse et les auxiliaires de formulation. Ces composés, communément appelés spécialités chimiques, sont commercialisés davantage sur la base des propriétés fonctionnelles qu'ils confèrent au mélange final (colorer, épaissir, filmifier, filtrer les UV, hydrater la peau, etc.) que sur des critères chimiques (structure moléculaire, pureté, etc.)

Les industries aval fabriquent, pour le consommateur final, des formulations dont le degré de complexité s'élève encore d'un cran. Elles associent diverses matières premières de façon à aboutir à des spécialités prêtes à l'emploi possédant les propriétés d'usage (soigner un malade, laver les cheveux, protéger et décorer une surface, etc.) qui intègrent simultanément la facilité de mise en œuvre et les performances recherchées par l'utilisateur final.

La Nomenclature d'Activité Française (NAF) classe les industries de formulation les plus typiques dans les secteurs de la pharmacie (médicaments) et de la parachimie (phytosanitaires, cosmétiques, parfums, produits d'hygiène, savons et détergents, produits d'entretien, produits pour la photographie, supports de données, peintures et vernis, encres, colles et adhésifs, lubrifiants, explosifs).

En définitive, la formulation concerne toutes les applications des produits chimiques, naturels ou synthétiques. Elle vise le meilleur compromis possible entre performances, facilité d'utilisation et sécurité pour un coût minimal. Ce compromis évolue constamment avec les modes et le niveau de vie de la population et constitue le champ de compétition des entreprises. [2], [3]

I. 3. Matières premières pour la formulation

Les produits d'entretien ménagers ont principalement pour fonction de nettoyer les surfaces dures. Leur composition est plus ou moins complexe. Ils contiennent toujours des agents de surface, encore appelés tensioactifs ou surfactifs, qui permettent l'élimination des

salissures, associées à divers additifs variant selon l'application, des bases qui exaltent l'activité des savons et dissolvent les graisses par hydrolyse, des agents complexants utilisés pour leur action anticalcaire, les désinfectants et antiseptiques, les conservateurs...

I. 3. 1. Matières actives

Par définition, les matières actives sont les ingrédients les plus importants d'une formule puisqu'elles remplissent la fonction principale recherchée. L'exemple le plus représentatif de matière active est le principe actif contenu dans chacun des médicaments. Lorsqu'une matière active prédomine, on se référera souvent à elle lorsqu'on évoquera le produit formulé.

I. 3. 2. Auxiliaires de formulation

De façon générale, un produit constitué exclusivement de matières actives serait inutilisable. Il faut donc lui associer un nombre parfois très important d'auxiliaires de formulation pour lui permettre de remplir sa ou ses fonctions d'usage. Il existe un nombre important d'adjuvants qui contribuent à améliorer les performances du produit à toutes les étapes de sa vie.

I. 3. 3. Les additifs sensoriels

Apportent au produit une odeur, une saveur ou une sensation tactile particulière. Ils peuvent donc être considérés comme des matières actives (domaine de l'agroalimentaire et de la parfumerie) ou des additifs (domaine de la pharmacie et des produits d'entretien) selon l'importance que revêtent ces propriétés dans la valeur d'usage du produit. On trouve dans cette famille les arômes, les édulcorants, les parfums et les silicones qui confèrent aux crèmes cosmétiques un toucher particulier.

I. 3. 4. Les modificateurs d'aspect

S'apparente aux additifs précédents, car ils agissent sur un autre sens, la vue. Ils incluent divers composés capables d'interagir avec la lumière tels que les pigments blancs opacifiant, les pigments noirs et colorés, les nacrants, les composés fluorescents ou phosphorescents et les agents matant.

I. 3. 5. Les diluants et les charges

Peuvent être rangés dans cette catégorie bien qu'ils ne soient censés jouer aucun rôle dans l'efficacité de la formule, en effet, ils sont souvent introduits dans la formule pour abaisser son coût et augmenter son volume ou son poids, en réalité, ils sont importants, car ce sont eux qui servent de matrice aux composés actifs et qui facilitent ainsi sa manipulation en assurant la cohésion des poudres et en abaissant la viscosité des formulations liquides. Ils se distinguent des autres adjuvants par deux caractéristiques : ils sont bon marché et sont incorporés dans la formule en proportion élevée.

I. 3. 6. Agents d'interface

Les agents d'interface ou agents compatibilisants appartiennent à la famille des additifs des procédés. Ils agissent au moment du mélange des ingrédients qui sont pour la plupart non miscibles. Par exemple, dans le cas de formules à base aqueuse dans laquelle il faut disperser des particules plus ou moins hydrophobes. On ajoute des tensioactifs qui permettent le mouillage des poudres et d'autres tensioactifs ou de polymères hydrophiles qui facilitent la dispersion.

I. 3. 7. Agents rhéologiques

Une catégorie très importante d'additifs de procédé comprend les agents rhéologiques qui ont pour fonction d'agir sur le comportement à l'écoulement des composés liquides ou poudreux. Suivant qu'ils facilitent ou empêchent l'écoulement et suivant le domaine d'application, on parlera d'épaississants, de gélifiants, d'agents viscosants ou texturants ou au contraire de fluidifiants.

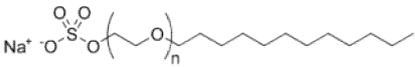
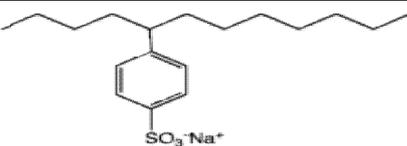
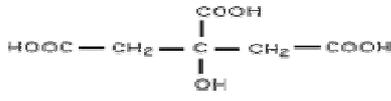
I. 3. 8. Stabilisants

Les stabilisants rassemblent une grande diversité d'additifs qui évitent une dégradation de la qualité du produit au cours du temps sous l'influence de phénomènes physico-chimiques (sédimentation, floculation, démixtion), chimiques (oxydation, photodégradation) ou biologiques (attaques microbiennes). [4], [5], [6]

I. 4. Composition par défaut du liquide vaisselle à reformulé

Voici un tableau récapitulatif des ingrédients auxiliaires et matières premières que nous allons utiliser durant notre travail avec les proportions par défaut de la formule Manual dishwashing, Standard no. : 01 - 09.904, **Tableau (3)**.

Tableau (3) : Composition pas défaut du liquide vaisselle à reformulé.

Composition du liquide vaisselle			
Ingrédients chimiques	Structures	Teneur %	Rôles
Lauryl éther sulfate de sodium TEXAPON® NSO		5.0	surfactant ionique fort
Dodecylbenzenesulfonate de sodium linéaire MARANIL® PASTE A 55		10.2	surfactant ionique
Alkyle polyglycoside GLUCOPON® 600 CS UP		6.0	surfactant non ionique
Acide citrique			Ajustement de pH
Chlorure de sodium	Na-Cl	0.4	Ajustement de la viscosité

II. Structure et propriétés des agents de surface

II. 1. Définition des agents de surface ou tensioactifs ou surfactifs

Les agents de surface, aussi appelés tensioactifs ou surfactifs, sont les constituants principaux des produits d'entretien ménagers pour surfaces dures. Ils confèrent au produit sa capacité à éliminer les salissures des surfaces et à les maintenir en suspension [7]. Les agents de surface sont constitués d'une partie lipophile (queue hydrophobe) qui présente de l'affinité pour les huiles et les graisses et d'une partie hydrophile (tête polaire), soluble dans l'eau, tel qu'il est représenté sur la **Figure (1)**.

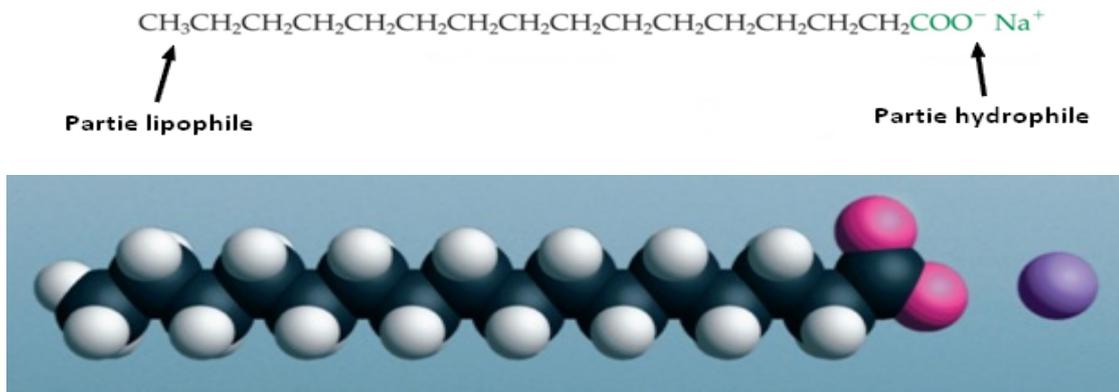


Figure (1) : Structure amphiphile des agents de surface. [8]

Cette structure amphiphile permet de dissoudre les salissures. L'action mécanique du nettoyage contribue ensuite à les éliminer, selon la charge électrique de la tête polaire, les agents de surface peuvent être de différents types [9] **Figure (2)**.

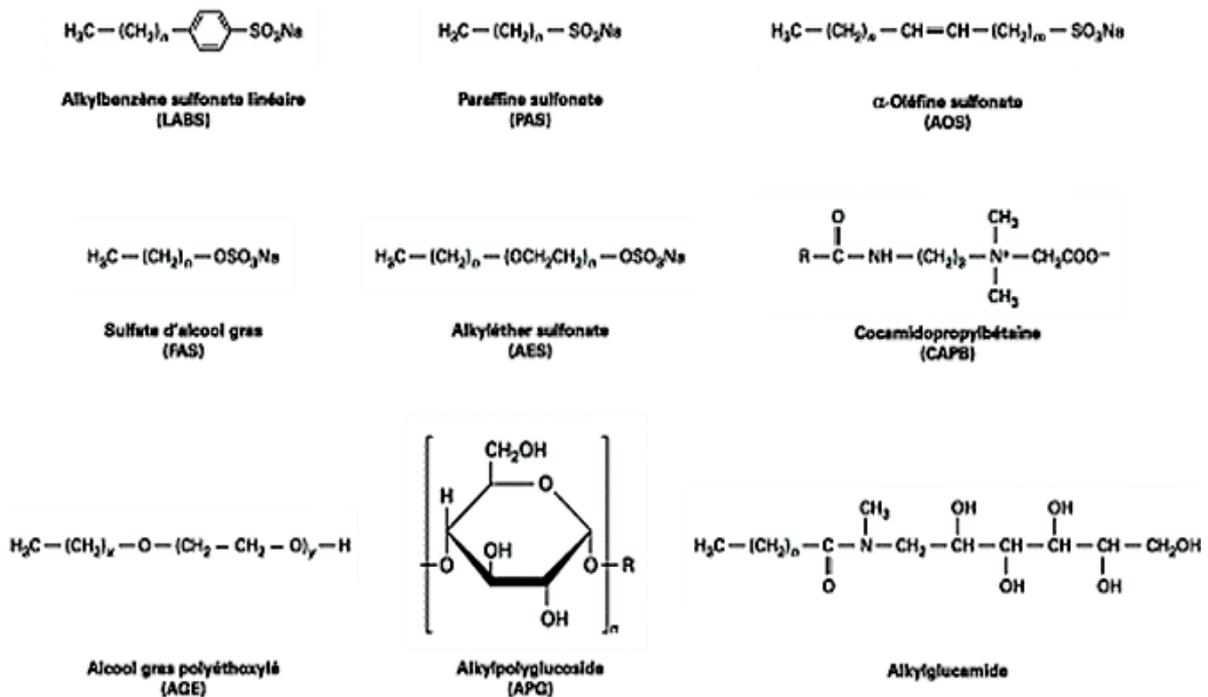


Figure (2) : Tensioactifs couramment utilisés dans les produits détergents.

II. 2. Propriétés physicochimiques

II. 2. 1. Tensions superficielles – Tensions interfaciales

Des forces attractives, appelées forces de Van der Waals, s'exercent entre molécules. Dans un liquide donné, une molécule particulière se trouve à chaque instant au centre d'un champ de forces attractives de symétrie sphérique créé par les molécules voisines, la résultante des forces de Van Der Waals est nulle.

Cependant, les molécules localisées à la surface du liquide sont soumises à un champ de forces asymétrique, du côté de la phase gazeuse, la force attractive, due aux molécules fortement dispersées, est presque négligeable, du côté de la phase liquide, la force attractive, émanant des autres molécules similaires, est aussi intense qu'au sein même du liquide.

Ainsi, les molécules de la surface sont soumises à une force résultante tendant à les déplacer vers l'intérieur, à l'échelle macroscopique, cette force agit de façon à minimiser la surface libre en contact avec l'air. Le champ de force non équilibré à la surface peut être représenté par une quantité d'énergie libre superficielle, l'énergie libre superficielle par unité de surface est appelée tension superficielle.

L'évolution de la tension superficielle d'une solution très diluée d'agent de surface en fonction de sa concentration est donnée par l'équation de GIBBS :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (1)$$

Avec :

γ : Tension superficielle

C : concentration de la solution.

R : constante molaire de gaz.

T : température absolue.

Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface. La tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration. Lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de la concentration.

II. 2. 2. Micelles – Concentration Micellaire Critique (CMC)

Les tensioactifs se distinguent des autres corps dissous par certaines particularités dans leur comportement en solution aqueuse. La propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est leur capacité à former des agrégats ordonnés dès que leur concentration dépasse un certain seuil. En effet, les molécules de tensioactifs, comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, sont fortement adsorbées aux interfaces, ceci est dû au fait qu'à l'interface eau/air, la partie hydrophobe se trouve dans un environnement plus favorable que dans la solution où elle est entourée de molécules d'eau. À partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée et les molécules, au sein même du liquide, vont s'associer pour former des micelles, car dans cet état, les parties hydrophobes sont dans une situation énergétique plus favorable et le système est plus stable **Figure (3)**.

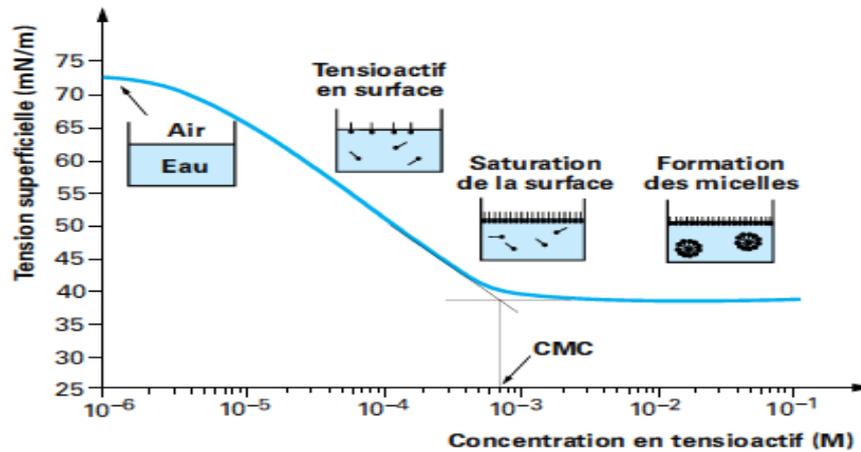


Figure (3) : Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique (CMC).

La formation des micelles ou micellisation apparaît à partir d'une concentration donnée appelée concentration micellaire critique (CMC). Ce phénomène entraîne des « anomalies » dans les propriétés physiques et électriques des solutions détergentes. Ainsi, lorsque l'on augmente la concentration des tensioactifs, certaines propriétés changent brusquement. Ces changements sont attribués à la formation soudaine des micelles **Figure (4)**, la CMC, qui caractérise tous les tensioactifs, se détermine en traçant la variation d'une propriété.

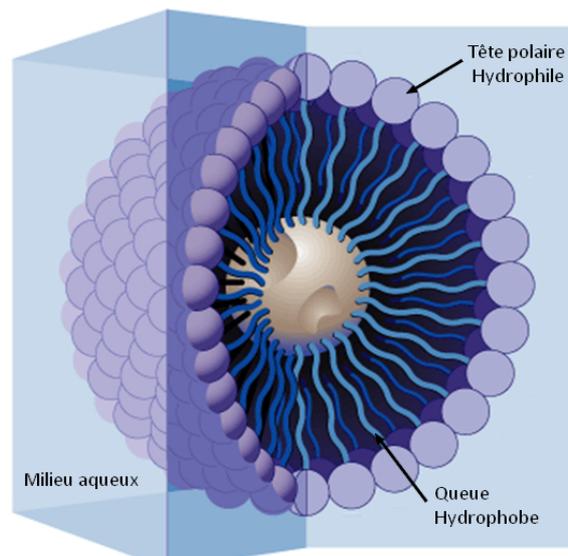


Figure (4) : Formation de micelles. [10]

II. 2. 3. Balance lipophile-hydrophile

La balance hydrophile — lipophile (H.L.B) est une caractéristique des surfactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles, sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile, cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949.

Le comité international des dérivés tensioactifs (C.I.D) note pour le rapport hydrophile lipophile l'importance relative du (ou des) groupement (s) polaire (s) et de la partie apolaire, conditionne les affinités respectives de la molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires. Elle représente le rapport hydro — lipophile du composé, cette définition ne concerne que les produits émulsionnants.

La valeur H.L.B est en fonction directe de la partie hydrophile dans la molécule de surfactif. Elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante ; elle est plus faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile.

L'intérêt de cette classification, fondée sur le HLB, est qu'il est aisé de connaître, d'emblée, les principales propriétés des agents de surface. Selon GRIFFIN, les valeurs H.L.B. sont additives, lorsque deux surfactifs sont mélangés, la H.L.B du mélange prend une valeur intermédiaire entre les HLB des deux surfactifs. Cette valeur peut être calculée en tenant compte du taux respectif des deux produits et en faisant appel à la formule suivante (2) :

$$HLB_m = \frac{HLBA \times X + HLBB \times (1-X)}{100} \quad (2)$$

Avec :

HLB_m : valeur du HLB du mélange des tensio-actifs.

HLBA : valeur du HLB du tensio-actif lipophile.

HLBB : valeur du HLB du tensio-actif hydrophile.

X : quantité exprimée en grammes du surfactif lipophile.

II. 3. Principales théories de la détergence

La détergence est définie comme « le nettoyage de la surface d'un objet solide, au moyen d'un bain où se trouve un agent spécial. Le détergent, suivant un processus impliquant une action physico-chimique autre que la simple dissolution ». [11]

La détergence consiste donc à enlever les salissures des articles souillés et à les maintenir en suspension pour éviter leur redéposition sur les articles présents dans le bain.

II. 3.1. Théorie thermodynamique

L'ensalissement d'une surface solide (S) par une matière grasse H (huile) peut être représenté par le schéma de la **Figure (5)**. Les salissures grasses ont tendance à s'étaler sur la surface. L'étalement se poursuit jusqu'à atteindre un état d'équilibre défini par un angle de contact θ , formé par la surface du solide (non poreux) et la tangente de l'interface huile/air.

À ce moment, l'ensemble des forces s'exerçant au niveau du cercle de contact s'annule et conduit à l'équation (3) obtenue en projetant les forces sur le plan de la surface du solide.

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SH} + \gamma_{HA} \cos \theta \quad (3)$$

Avec :

γ_{SA} (mN/m) tension de surface du solide,

γ_{SH} (mN/m) tension interfaciale Surface solide/goutte d'huile,

γ_{HA} (mN/m) tension superficielle de la goutte d'huile.

Il s'agit de la relation d'Young qui permet de décrire grossièrement le mouillage d'une surface solide (S) par une salissure grasse (H).

Cette équation montre que l'ensalissement est d'autant plus facile (faible) que la tension superficielle de la goutte d'huile γ_{HA} et la tension interfaciale entre la surface solide et l'huile γ_{SH} sont faibles.

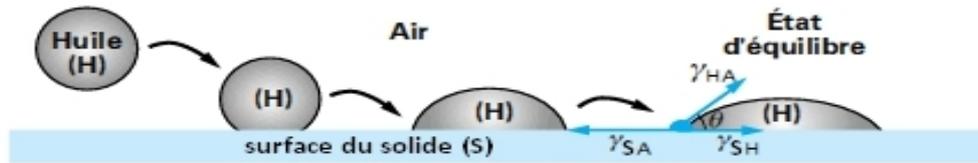


Figure (5) : Représentation schématique du mouillage d'une surface (S) par une goutte d'huile (H).

II. 3. 2. Mécanisme du « rolling-up »

Les salissures grasses sont en général liquides à des températures de lavage supérieures à 25 °C et mouillent efficacement la plupart des surfaces solides. Leur élimination est donc principalement gouvernée par le phénomène du mouillage [12] de la surface solide par la solution détergente et la salissure, et par la tension interfaciale γ_{HE} entre la solution détergente et la salissure. Dans le cas d'une salissure grasse (H) fixée sur une surface solide (S) et plongée dans un bain lessiviel (E), l'angle de contact s'exprime par la relation (4) :

$$\cos \theta = (\gamma_{SE} - \gamma_{SH}) / \gamma_{HE} \quad (4)$$

Avec :

γ_{SE} (mN/m) tension interfaciale Surface/eau,

γ_{SH} (mN/m) tension interfaciale Surface/goutte d'huile,

γ_{HE} (mN/m) tension superficielle goutte d'huile/eau.

L'enlèvement des salissures grasses s'explique par la théorie du « rolling-up », décrite par Stevenson en 1953 [13]. Le rolling-up peut être défini comme le détachement d'une salissure (gouttelette d'huile par exemple) d'un substrat sous l'effet conjoint d'une augmentation de l'angle de contact θ et d'une force mécanique (poussée d'Archimède ou agitation).

Dès lors qu'un composé tensioactif est additionné à l'eau, celui-ci s'adsorbe aux interfaces et en modifie les propriétés. En effet, les tensions interfaciales entre l'eau et la surface γ_{SE} d'une part, et entre l'eau et la salissure grasse (gouttelette d'huile) γ_{HE} d'autre part, deviennent extrêmement faibles, en revanche, la tension interfaciale entre la salissure et la surface γ_{SH} ne change quasiment pas, par conséquent, sous l'influence de ces forces, l'angle de contact θ augmente pour atteindre une nouvelle valeur **Figure (6)**. Dans le cas où **Figure (6a)**, sous l'influence des forces hydrodynamiques (agitation, poussée d'Archimède), la salissure grasse a tendance à s'étirer d'autant plus facilement que γ_{HE} est faible.

Cependant, les forces hydrodynamiques doivent rester constantes au cours du processus et le haut de la gouttelette d'huile doit adopter une forme hémisphérique. Il y a donc un conflit entre ces deux tendances ce qui a pour conséquence la formation d'un goulot d'étranglement, celui-ci s'amenuise au fur et à mesure, ce qui conduit au détachement partiel de la salissure grasse dans le bain lessiviel et à un résidu sur la surface encore plus difficile à éliminer, dans ce cas $\theta' > 90^\circ$ **Figure (6 b)**.

Les mêmes forces hydrodynamiques entraînent l'allongement de la salissure grasse qui peu à peu réduit la surface de contact jusqu'au détachement de la totalité de la gouttelette d'huile tout en maintenant $\theta' > 90^\circ$.

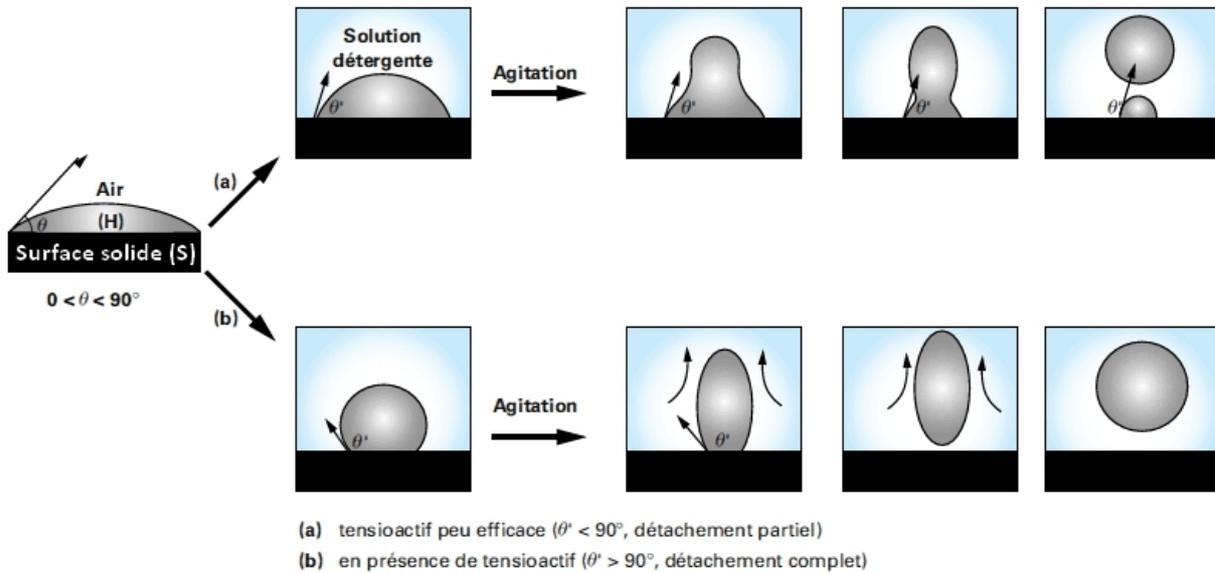


Figure (6) : Enlèvement de salissures grasses (H) par le mécanisme du « rolling-up ».

II. 3.3. Solubilisation

Le mécanisme du « rolling-up » ne concerne que les salissures grasses liquides et repose essentiellement sur l'abaissement des tensions interfaciales par les tensioactifs. Cependant, au-delà de la concentration critique micellaire, il n'y a plus d'abaissement significatif de la tension interfaciale et donc « l'effet » du rolling-up n'est plus augmenté à partir de cette concentration. Or, au-delà de la CMC, on observe toujours une augmentation du pouvoir détergent. Il faut alors faire intervenir un autre mécanisme : la solubilisation, cette théorie a d'abord été proposée par Mc Bain [14] en 1942, puis a été reprise par Ginn, Brown et Harris en 1961. [15]

Au-delà de la CMC, les molécules de tensioactifs s'associent en solution aqueuse pour former des micelles à l'intérieur desquelles va pouvoir se solubiliser une grande variété de composés insolubles dans l'eau tels que les acides gras, les alcools gras, les triglycérides et les hydrocarbures. Si les molécules solubilisées possèdent des groupements polaires (par exemple hydroxyles ou carboxyles), celles-ci sont en général localisées dans la partie hydrophile de la micelle.

En résumé, pour obtenir une bonne détergence, il est nécessaire non seulement d'abaisser les tensions interfaciales par mécanisme du « rolling-up », mais il faut aussi augmenter la concentration des tensioactifs pour former des micelles en nombre suffisant pour solubiliser les salissures grasses présentes dans le bain de lavage.

II. 3.4. Phénomène de synergisme

Le concept de synergisme est plus important dans l'étude des effets pratiques des agents tensioactifs. Ce terme s'applique à un mélange de deux agents tensioactifs ou plus, dont l'efficacité est supérieure à celle des composants employés séparément. On rencontre couramment des exemples de synergisme dans le mouillage et l'émulsification aussi bien que dans la détergence.

Le synergisme doit être distingué de l'effet produit par l'adjuvant, parce que dans ce cas, chaque constituant possède une tensio-activité propre.

Pour mieux le comprendre, considérons deux détergents X et Y ; on mesure séparément leurs pouvoirs détergents dans des conditions bien déterminées sur un plat souillé étalon et on exprime les résultats en pourcentage de souillure éliminée.

Supposons que X à la concentration 0.1 % donne un taux d'élimination de 20 % et aussi Y à la même concentration. Si le mélange X+Y ; 50 /50 ; à la concentration de 0.1 % (soit 0.05%de x et 0.05%de y) donne un taux supérieur à 20 %, alors X et Y sont synergiques, considérons maintenant un adjuvant B avec X ; le taux pour X à 0.1 % est 20 % pour B à toute concentration, si l'on atteint un taux supérieur à 20 % avec un mélange de X à 0.1 % avec une certaine concentration en B, alors B est un véritable adjuvant ou détergent additionnel. [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24]

II. 3. 5. Point de Kraft –point de trouble

Une des propriétés des tensioactifs anioniques est leur solubilité augmentant avec la température, cette solubilité croît brusquement quand l'agent de surface devient suffisamment soluble pour former des micelles.

On appelle point de Kraft la température à laquelle la solubilité est égale à la CMC ou encore, la température à laquelle les micelles deviennent solubles [25]. Ce point de kraft peut être estimé en mesurant la température à laquelle on obtient une solution claire avec une quantité donnée de tensioactifs dans l'eau. Ceci n'est qu'une estimation, car la température obtenue dépend quelque peu de la quantité de tensioactifs mise en œuvre.

En ce qui concerne les non-ioniques. La solubilité est due aux liaisons hydrogène de la chaîne polyoxyéthylénée. Cependant, l'énergie du pont hydrogène est telle qu'en chauffant il y a déshydratation, ce qui a pour effet de diminuer la solubilité. Ce comportement est à l'opposé de celui des anioniques, dont la solubilité augmente avec la température. On appelle point de trouble la température à laquelle le non-ionique en question devient insoluble (ceci se traduit par un trouble). [26]

II. 4. Influence de la nature des molécules

II. 4. 1. Influence de la nature des molécules sur les tensions superficielles

De nombreuses études ont été réalisées en vue de relier les propriétés physiques, notamment les tensions superficielles et interfaciales, à la constitution chimique des composés tensioactifs.

Pour les anioniques, Traube [27] a montré que, dans une série homologue, chaque radical $-CH_2$ ajouté à la chaîne grasse réduit au tiers la concentration nécessaire pour obtenir une tension superficielle donnée. En d'autres termes, pour une concentration déterminée, la tension superficielle diminue quand on augmente la longueur de la chaîne carbonée, Hartley [26] a trouvé que si l'on empêche les micelles de se former, on continue à abaisser fortement la tension superficielle avec des concentrations supérieures à la CMC initiale, et l'on peut s'opposer à la formation de micelles en diminuant la symétrie de la molécule. Pour cela, il faut ramifier la chaîne hydrophobe ou bien substituer deux chaînes plus courtes à une longue chaîne unique (par exemple en déplaçant le groupement ionique vers l'intérieur, mais non au milieu de la chaîne grasse). Des essais pratiques sur le pouvoir mouillant (qui est relié à la tension superficielle) ont confirmé ultérieurement l'hypothèse de Hartley.

En ce qui concerne les non-ioniques, pour une chaîne hydrophobe donnée, des mesures ont montré que l'abaissement de la tension superficielle croît avec l'éthoxylation, 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. [28]

II. 4. 2. Influence de la nature des molécules sur l'adsorption

En général, l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe, pour les non-ioniques. L'adsorption diminue quand le nombre d'oxydes d'éthylène (partie hydrophile) augmente. [29]

II. 4. 3. Influence de la nature des molécules sur la CMC

Tout d'abord, il faut noter que la CMC des non-ioniques est beaucoup plus faible que celle des anioniques (1/100). D'autre part, le nombre de micelles des N.I. (nombre d'agrégations) est plus important que celui des anioniques.

Pour les anioniques, la CMC :

- Augmente avec la chaîne carbonée ;
- Varie peu avec la nature du groupement polaire.

Pour les non-ioniques, la CMC :

- Diminue quand la chaîne hydrophobe augmente ;
- Augmente avec le nombre d'oxyde d'éthylène, mais l'effet est moins important que celui de la longueur de la chaîne hydrophobe.

II. 5. Influence de la température

II. 5. 1. Influence de la température sur la tension superficielle

Si la température d'un liquide croît, l'agitation thermique de molécules augmente. Elles auront donc une plus grande facilité à quitter la surface pour se déplacer vers l'intérieur. Comme cette force qui attire les molécules vers l'intérieur est la tension superficielle, elle devrait donc décroître quand la température augmente. C'est en général ce que l'on observe, la plupart des coefficients positifs rapportés dans la littérature peuvent être attribués à des impuretés. Comme l'interface disparaît au point critique liquide-gaz, la tension superficielle est nulle. La tension superficielle est donc d'autant plus grande que la température à laquelle on la mesure est proche de la température du point triple.

La relation la plus simple admet que S est une fonction linéaire décroissante de T [30] :

$$S = sa - bT \quad (5)$$

Avec : T (K) température,

$$b \text{ (} 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{) gradient de tension superficielle : } b = \frac{\partial \delta}{\partial T}$$

Cette relation est satisfaisante dans un domaine de quelques dizaines de degrés autour de la température de référence prise en général égale à la température ambiante dans les tableaux de données, ou à la température de fusion si elle est supérieure.

Une autre relation introduite par Van der Waals a été testée avec satisfaction entre le point triple et le point critique. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$\delta = \delta^{\circ} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (6)$$

Avec :

- n Constante souvent prise égale à, $11/9$
- Tc (K) Température critique,
- K' Constante universelle,
- Pc Pression critique.

$$\delta^{\circ} = K T_c^{1-3} P_c^{2-3} \quad (7)$$

II. 5. 2. Influence de la température sur l'adsorption

L'adsorption des non-ioniques augmente avec la température. Elle devient très importante aux alentours du point de trouble. Sur la CMC L'effet de la température sur la CMC des anioniques est faible et assez complexe. Certains travaux ont montré que la courbe de la CMC en fonction de la température présente un minimum. [31]

Avec les non-ioniques, l'augmentation de la température diminue la CMC. Il y a lieu de noter que le nombre de micelles ainsi que leur taille augmentent avec la température, surtout aux alentours du point de trouble. [32]

II. 6. Influence des électrolytes sur l'adsorption

L'addition des électrolytes diminue la solubilité des agents tensioactifs (effet du sel), ceci a pour effet d'augmenter l'adsorption aux interfaces.

Sur la CMC Avec les anioniques, l'addition des électrolytes diminuent leur CMC suivant la relation (8) :

$$\text{Log CMC} = A - B \times \text{Log } C \quad (8)$$

Où C+ est la concentration des contre-ions. Si l'on ajoute une quantité importante de matière organique polaire (par exemple l'urée ou l'éthanol), on empêche la formation des micelles des anioniques. Ce sont des hydrophobes utilisés notamment dans les détergents liquides, par contre, l'addition d'une faible quantité de ces matières diminue la CMC.

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. [33]

On peut résumer en disant que la solubilisation est très étroitement liée au nombre des micelles et à leurs tailles : tout ce qui peut diminuer la CMC (chaîne hydrophobe, électrolyte), augmente le nombre et la taille des micelles et accroît par là même la solubilisation. L'adsorption a pour effet de modifier les propriétés aux interfaces, notamment une réduction des tensions interfaciales, ce qui se traduit par une augmentation du pouvoir mouillant de la solution des tensioactifs.

III. Classification des agents de surface

III. 1. Les agents de surface anioniques

Anioniques si la tête polaire est chargée négativement. Ce sont alors de très bons détergents avec un pouvoir moussant élevé ; ils sont faciles à rincer, ils sont également accessibles et peu coûteux. Ils permettent d'éliminer les salissures particulières (terre, poussières...) et les salissures grasses et sont, par conséquent, les plus utilisés pour les applications en détergence. Ils incluent des carboxylates (savons), des sulfonates tels que les alkylbenzènes sulfonates linéaires (LABS), les paraffines sulfonates (PAS), les α -oléfines sulfonates (AOS) et des sulfates tels que les alkylsulfates (SAS) ou sulfates d'alcools gras (FAS) et les alkyléthersulfates (AES). Ils sont cependant irritants et présentent une sensibilité à la dureté de l'eau dans la mesure où ils forment, avec le calcium et le magnésium, des sels insolubles. [34], [35], [36]

III. 2. Agents de surface cationiques

Cationiques lorsqu'ils possèdent une charge positive. Ces agents de surface ont un pouvoir détergent plus faible, mais peuvent présenter, par ailleurs, une action antimicrobienne efficace pour les surfaces dures. Ils sont donc plutôt utilisés comme conservateurs ou adoucissants textiles. Ce sont des sels d'amines quaternaires et des amines éthoxylées. La présence de la charge positive les rend incompatibles avec les agents de surface anioniques. Ils sont irritants et toxiques pour l'environnement. [37]

III. 3. Agents de surface amphotères

Amphotères s'ils peuvent présenter à la fois une charge positive et une charge négative selon le pH, ils ont de bons pouvoirs moussants et détergents, ils combinent les propriétés détergentes des anioniques avec le pouvoir désinfectant des cationiques et se caractérisent par une excellente tolérance pour la peau et les yeux, ce sont par exemple des bétaïnes et plus particulièrement, le cocoamidopropylbétaine (CAPB). [38]

III. 4. Agents de surface non ioniques

Non ioniques, sans charge, qui ont un faible pouvoir moussant et qui sont peu irritants. Ce sont classiquement des alcools gras polyéthoxylés (AGE) et, plus récemment, des biotensioactifs tels que les alkylpolyglucosides (APG) et les alkylglucamides. Combinés aux agents de surface anioniques. Ils permettent notamment de neutraliser leur effet irritant. De nombreux fabricants tels que Colgate-Palmolive[®], Henkel[®], Kao[®] ou encore Procter & Gamble[®] ont introduit ces composés dans leurs produits dès le début des années 1990. [39], [40]

III. 5. Les Alkylpolyglucosides (APG)

III. 5.1. Présentation

Parmi les différentes familles de tensioactifs. Seuls les cationiques ne sont pas utilisés dans les formulations de produits vaisselle à la main. Les tensioactifs non ioniques tels que les alcools gras polyéthoxylés (AGE) ont pendant longtemps été peu utilisés dans les formules de liquides vaisselle, notamment en raison de leur faible pouvoir moussant et de leur prix plus

élevé. En revanche, les alkylpolyglycosides (APG), totalement biodégradables, présentent un bon pouvoir moussant, une meilleure tolérance pour la peau, une meilleure compatibilité avec les autres ingrédients de la formule, tout en ayant des propriétés de mouillage équivalentes à celles des tensioactifs classiquement utilisés, combinés aux tensioactifs anioniques (LABS, SAS, AES...) notamment ceux en C₁₂-C₁₄, aux oxydes d'amine.

Les APG engendrent des effets synergiques importants qui améliorent les performances du produit ainsi que la compatibilité avec la peau. Ils peuvent ainsi permettre de simplifier la formule et de diminuer le taux d'hydrotropes. Les APG sont des mélanges complexes de mono-, di- et triglycosides isomériques. Ils ont en général un degré de polymérisation moyen compris entre 1,4 et 1,7. [41]

III. 5. 2. Caractéristiques et Utilisations actuelles des alkylpolyglucosides

Selon leur nature et leurs propriétés, on peut considérer qu'il existe trois générations d'alkylpolyglucoside. Ainsi, les alkylpolyglucosides de première génération sont étudiés et utilisés principalement pour leurs propriétés moussantes. Ils sont notamment caractérisés par une chaîne alkyle comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 14 atomes de carbone. Leur utilisation est très répandue, on les retrouve principalement dans des formulations cosmétiques (shampooing, gel douche, bain moussant...) et des produits d'entretien (liquide vaisselle...).

Les alkylpolyglucosides de seconde génération sont obtenus en jouant sur le rapport entre les parties hydrophiles et lipophiles des alkylpolyglucosides. Le procédé industriel de synthèse imposant un degré de polymérisation compris entre 1,4 et 1,7. La partie hydrophile des alkylpolyglucosides peut être considérée comme constante. Les variations des propriétés des alkylpolyglucosides sont donc essentiellement dues à la longueur de la chaîne alkyle et par conséquent, à la nature de l'alcool utilisé pour la réaction d'acétalisation, par exemple. Les alkylpolyglucosides produits à partir d'un alcool à chaîne courte (de 4 à 6 atomes de carbone) possèdent des propriétés fluidifiantes intéressantes. De tels composés peuvent notamment remplacer des composés fluidifiants plus toxiques tels que les sulfonates de cumène ou de xylène.

En partant d'un alcool à chaîne moyenne (de 6 à 8 atomes de carbone), on obtient des alkylpolyglucosides solubilisants à pouvoir moussant réduit. Ainsi, le 2-éthylhexylpolyglucoside ne produit en solution aqueuse qu'une très petite quantité de mousse alors qu'en solution alcaline la mousse a totalement disparu au bout de 30 secondes.

À l'inverse, les alkylpolyglucosides obtenus à partir d'alcool gras à chaîne plus longue que les alkylpolyglucosides de première génération (de 16 à 18 atomes de carbone) sont intéressants pour leur pouvoir émulsifiant. Ces composés, dont le développement commercial est très avancé, notamment avec le cétéarylpolyglucoside, sont par exemple capables d'émulsionner des phases lipidiques telles que les huiles végétales ou de silicone. La troisième génération d'alkylpolyglucosides est constituée par les dérivés cationiques et anioniques des alkylpolyglucosides, toutefois, le développement des alkylpolyglucosides cationiques est freiné par leur relative difficulté d'obtention à l'échelle industrielle contrairement aux alkylpolyglucosides anioniques dont certains représentants sont déjà commercialisés. Il reste que le potentiel de cette nouvelle génération est encore largement inexploité, de plus, il semble actuellement difficile de dire dans quelle mesure et dans quelles applications ces dérivés anioniques pourront se substituer aux surfactants anioniques classiques. [42]

En conclusion, la chimie des polyglucosides d'alkyle offre de nombreuses perspectives pour l'industrie des surfactants, grâce à la diversité de leurs propriétés ainsi qu'à leur impact sur l'environnement. Ainsi, alors que les APG de première génération sont toujours en cours de développement. [43] Certains chercheurs s'intéressent déjà aux applications de nouvelles générations d'APG. Il reste à savoir si les résultats seront bien à la hauteur des espérances, notamment en ce qui concerne les dérivés ioniques des APG. [44], [45]

III. 6. Critères de compatibilité

Les principales possibilités ou impossibilités d'association des différentes classes de tensioactifs sont fournies dans le **Tableau (4)**. [46]

Tableau (4) : Critères de compatibilité.

Nature du tensioactif	Compatibilité	Incompatibilité
<ul style="list-style-type: none"> Anionique 	Tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques	Tensioactifs cationiques
-sulfonate -sulfate	Tout pH $5 < \text{pH} < 9,5$	pH acide $< 3,5$ (hydrolyse)
<ul style="list-style-type: none"> Cationique 	Tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques	Tensioactifs anioniques
-ammonium non quaternaire	pH acide	pH basique
-ammonium quaternaire	Tout pH	pH fortement basique à chaud
<ul style="list-style-type: none"> Non ionique sauf : -ester d'acide gras -ester de sorbitane -polysorbate 	Tous les tensioactifs Tout pH	Milieu oxydant pH fortement basique : $\text{pH} > 13$ pH basique (hydrolyse) : $\text{pH} \geq 8$
<ul style="list-style-type: none"> Zwitterionique 	Tous les tensioactifs Tout pH	

IV. Propriétés spécifiques des tensioactifs

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles. Les surfactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs.

IV. 1. Pouvoir moussant

La principale propriété de l'interface solution — air est le pouvoir moussant. La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formé par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

Le degré d'aptitude à former une mousse est caractéristique des solutions possédant une surface organisée ; les liquides purs ne moussent pas. La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité est directement dépendante des caractéristiques mécaniques du film superficiel.

La stabilité des mousses est maximale quand les films sont dans un état mésomorphe, ni trop solide, ni trop liquide ; un film trop rigide casse facilement lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques ; un film liquide s'écoule très rapidement.

La mesure du pouvoir moussant s'effectue selon des méthodes différentes s'il s'agit de déterminer un pouvoir moussant relativement important ou de comparer des produits très peu moussants, les méthodes qui ont été proposées pour la mesure du pouvoir moussant sont très nombreuses ; elles peuvent être classées selon le procédé utilisé pour introduire de l'air dans la solution :

- Méthode de battage ;
- Méthode de secouage ;
- Méthode de l'agitation
- Méthode de l'insufflation d'air ;
- Méthode de la chute du liquide.

On notera aussi qu'il n'y a pas de relations directes entre le pouvoir moussant et les autres propriétés de surfaces (mouillage, détergence...). [47]

IV. 2. Pouvoir mouillant

La diminution de la tension superficielle de l'eau est relativement facile à réaliser, même si le groupement hydrophobe n'est pas très grand. Par contre si le solide est recouvert d'une couche d'huile, pour mouiller sa surface. Il faudra d'abord déplacer cette couche (action détergente), ce qui nécessite une diminution de la tension interfaciale huile – eau. Dans ce cas, l'agent tensioactif doit posséder un caractère lipophile plus prononcé.

Il est à noter que la rugosité des surfaces même à l'échelle moléculaire, entraîne une modification de la mouillabilité du solide réel par rapport au solide idéal. On peut distinguer deux causes de modification de la mouillabilité dues à la rugosité :

- L'aire réelle est plus grande que l'aire mesurée ;
- Le phénomène est d'autant moins réversible que la rugosité est plus grande.

Le phénomène de mouillage est irréversible. Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude d'un produit à favoriser la mouillance. Cette dernière étant la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface, une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillance ; l'étalement est le mouillage qui correspond à un angle de raccordement nul. Lorsque le solide à mouiller a une surface lisse, le pouvoir mouillant est directement fonction de la tension d'adhésion. En fait, les techniciens des agents de surface utilisent le terme pouvoir mouillant surtout lorsque le solide à mouiller a une structure tourmentée ou poreuse comme celle du coton ou de la laine.

Le pouvoir mouillant, défini par les normes françaises (NF T73.406), concerne le pouvoir mouillant des solutions aqueuses vis-à-vis du coton écreu. Ce pouvoir mouillant n'est pas seulement lié à la tension d'adhésion, mais également à :

- La tension superficielle ;
- La viscosité de la solution ;
- La vitesse de formation des couches d'adsorption ;
- La mobilité des molécules en solution. [48]

IV. 3. Pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains agents de surface de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. En fait, ces produits, étant adsorbés à la surface grâce à leurs tensions d'adhésion, empêchent l'agglomération de celles-ci ou séparent les particules déjà agglomérées.

La tendance à la floculation est d'autant plus grande que le caractère hydrophile ou hydrophobe des particules solides est opposé à celui du liquide ; les pigments hydrophiles floculent en milieu solvant, tandis que les pigments hydrophobes floculent en milieu aqueux. Les agents de surface sont utilisés pour modifier ce caractère hydrophobe ou hydrophile des particules en s'y adsorbant.

IV. 4. Pouvoir émulsionnant

Une émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible. La phase dispersée en suspension est à l'état de particules dont les dimensions peuvent varier entre des limites très écartées. Dans quelques émulsions, les particules peuvent être assez grosses pour qu'elles soient visibles à l'œil nu, dans d'autres émulsions, leur diamètre peut être inférieur à 0,5 μm .

On peut définir l'émulsification, ou formation d'une émulsion, comme étant la dispersion d'un liquide dans un autre liquide dans lequel il n'est pas soluble, sous forme de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. L'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion, mais celui-ci doit être stabilisé par l'action des agents tensioactifs migrants à l'interface gouttelette/solution de nettoyage. Les salissures huileuses peuvent ainsi être maintenues en suspension dans la solution de nettoyage après avoir été détachées du substrat. Le phénomène d'émulsification augmente avec la concentration en agents tensioactifs et se stabilise lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte.

Kaler définit les différences existant entre l'émulsion et la microémulsion : la microémulsion, caractérisée notamment par de plus fines gouttelettes, forme une seule phase (eau/huile/tensioactifs) en équilibre thermodynamique stable alors que l'émulsion est constituée de deux phases thermodynamiques (eau et huile) stabilisées de façon cinétique par agitation ou action des tensioactifs.

Les émulsions sont des préparations thermodynamiquement instables et toute leur technologie est dominée par le souci de réunir les conditions les plus favorables à l'obtention d'une stabilité satisfaisante ; le choix de l'agent de surface et la détermination de son pouvoir émulsionnant sont basés sur l'examen de la stabilité des émulsions obtenues. Toutes les méthodes décrites font appel à l'examen de la stabilité de l'émulsion qu'il s'agisse de méthodes d'usage général comme les méthodes normalisées françaises (AFNOR T 73-409), les méthodes de contrôle des émulsions de produits phytosanitaires (U.S 0-1-558). [49]

IV. 5. Pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence, processus selon lequel des salissures (ou souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion.

Considéré du point de vue physico-chimique, le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins trois phases principales :

- Mouillage de la salissure et de son support ;
- Rupture de la liaison salissure-support ;
- Dispersion de la salissure et maintien en suspension.

Il fait appel à de très nombreuses propriétés spécifiques des agents de surface : Pouvoir mouillant, tension d'adhésion, tension superficielle et interfaciale, charge ionique, pouvoir émulsionnant, pouvoir dispersant, etc.

Le pouvoir détergent d'un agent de surface ne peut être défini en valeur absolue, car il dépend de nombreux facteurs :

- Nature du support solide ;
- Nature de la salissure ;
- Conditions de lavage : température, durée, agitation, pH... ;
- Présence d'additifs : sels, agents, complexants, etc.

Comme dans le cas du pouvoir mouillant. Les méthodes utilisées pour la mesure du pouvoir détergent sont directement liées à la nature de l'objet souillé.

IV. 6. Pouvoir anti redéposition

Il s'agit de la propriété que possèdent certains détergents, d'éviter que les salissures de l'article souillé, dispersé, dans le bain de lavage, salissent de façon uniforme l'objet lavé par redéposition.

IV. 7. Pouvoir séquestrant

Aptitude de certains corps à retenir (en solution) d'une manière plus ou moins labile, des cations dont les réactions sont alors généralement dissimulées.

IV. 8. Pouvoir Hydrotropes

Pour obtenir un produit stable au cours du stockage. Il est nécessaire d'ajouter des agents qui vont aider les ingrédients à se solubiliser. La stabilité d'un liquide à froid est très importante, en effet, dans les pays froids, durant l'hiver, les produits sont transportés et stockés dans les dépôts à des températures inférieures à 0 °C. Si le produit est mal formulé, il devient trouble et met beaucoup de temps pour redevenir clair dans les rayons des magasins, ce qui le rend peu attrayant pour les consommateurs.

La viscosité joue également un rôle essentiel puisque le dosage qui sera utilisé lors de l'application lui est directement lié : un produit trop visqueux est difficile à doser, généralement par pression sur le flacon. Par contre, un produit trop liquide paraîtra peu économique à l'utilisatrice, la viscosité, idéalement comprise entre 100 et 500 cps (1 centipoise = 10^{-3} Pa.s) [50], [51], [52], conditionne par ailleurs la capacité de dispersion du détergent liquide dans l'eau, elle dépend fortement du taux de tensioactifs, de la distribution des isomères, des rapports relatifs entre les tensioactifs et du taux d'électrolytes.

La stabilité et la viscosité sont contrôlées grâce à l'introduction d'agents hydrotropes tels que le xylène sulfonate de sodium (SXS), le toluène sulfonate de sodium (STS), le cumène sulfonate de sodium (SCS), l'urée **Figure (7)** ou les alcools comme l'éthanol, qui favorisent la solubilisation des tensioactifs et des autres ingrédients peu hydrosolubles. Les hydrotropes permettent d'ajuster le point de trouble et le point d'éclaircissement des liquides vaisselles. Ils agissent en déstabilisant les phases cristallines liquides susceptibles de se former. [53], [54]

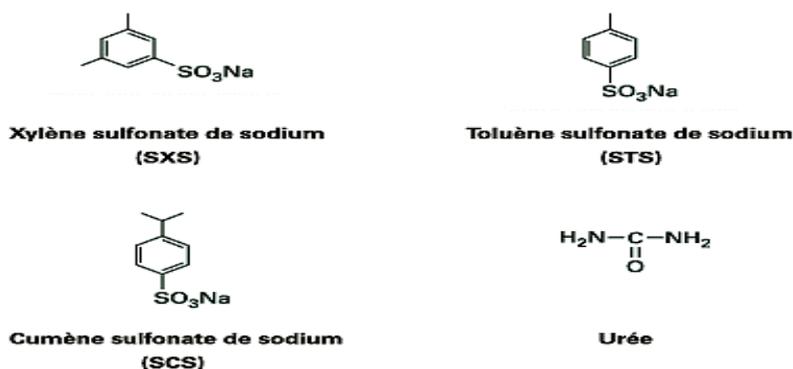


Figure (7) : Hydrotropes couramment utilisés dans les produits de lavage de la vaisselle à la main.

Les hydrotropes sont particulièrement prisés dans les domaines de la détergence et du dégraissage. Ils permettent non seulement d'obtenir des formulations liquides isotropes et limpides, mais ils agissent aussi directement sur l'efficacité du nettoyage. Précisons enfin que la viscosité peut également être ajustée à l'aide de polymères hydrosolubles ou d'électrolytes tels que les chlorures de sodium, de potassium ou de magnésium.

V. Principes de formulation des détergents liquides

Il y a actuellement sur le marché deux types de détergents :

- Des détergents liquides sans builders, dits non structurés ou encore isotropes ;
- Des détergents liquides avec builders, dits structurés.

- Des « builders » solubles (type citrate), peu intéressants, car très limités (phénomène de « salting out », séparation de phase organique due aux électrolytes) ;
- du savon, dont la présence nécessite de grandes quantités de tensioactifs pour disperser/solubiliser les savons calcaires qui se forment en présence d'une eau dure.
- Des «builders» classiques (TPP, zéolites), un seul inconvénient, ces builders étant solides il faut réussir à les mettre en suspension liquide.

L'apparence et les performances de ces deux types de liquides sont clairement différentes, ce qui permet au consommateur de faire son choix parmi une grande variété de concepts de vente (marketing). Les liquides isotropes sont généralement colorés, peu visqueux et riches en tensioactifs, donc efficaces pour l'enlèvement des salissures grasses, tandis que les liquides structurés sont plus visqueux et donnent en général une détergence comparable à celle des poudres. [55]

V. 1. Détergents liquides avec builders

Bien que leur place soit faible dans le marché européen. Ces produits sont promis à un bel avenir, car leur activité et leur composition les rapprochent des poudres. Devant la difficulté de réaliser des formulations limpides ou seulement très liquides. Les producteurs s'orientent de plus en plus vers des suspensions stables plus ou moins visqueuses. Une formule type de détergent liquide structuré est la suivante :

Tableau (5) : formule typique de détergent liquide avec builders.

Produits tensioactifs	6 à 10 %
Oléate de potassium	1,25 à 2 %
Monoéthanolamide d'acide gras de coprah	1 à 1,25 %
Tripoliphosphate de sodium	20 à 30 %
Complexant et hydrotrope	0 à 5 %
Carboxyméthylcellulose	0,05 à 0,1 %
Azurants optiques	0,1 %
Enzyme, colorant, parfum	q.s.p 100%

V. 2. Détergents liquides isotropes ou sans builders

Ils sont actuellement les plus importants sur le marché européen où ils ont été introduits en 1981.

V. 2. 1. Formulation des détergents liquides isotropes

Le cœur de la formulation repose sur le choix des tensioactifs utilisés : le savon, les acides gras en particulier, mais aussi sur les autres tensioactifs (non-ioniques, anioniques). Ainsi que les ingrédients qui vont permettre à la formule d'être stable (hydrotropes). [56]

V. 2. 2. Rôles des différents ingrédients

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs (20 à 40 % en général) associés à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse. Des matières premières annexes vont permettre un mélange stable et homogène des ingrédients entre eux et vont également conduire à obtenir une viscosité adéquate pour ce type de produit (hydrotropes).

V. 2. 3. Tensioactifs

Pour la ménagère, le premier signe d'un bon produit est la quantité de mousse qu'il développe lorsqu'il est mis en solution dans l'eau, puis au fil du lavage (c'est-à-dire au fil de l'introduction d'une quantité de salissures de plus en plus importante). Il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage, le produit n'a plus d'effet. C'est donc bien, aux yeux de la consommatrice, ce critère qui va déterminer son efficacité (les autres paramètres étant moins importants, par exemple, la vitesse avec laquelle le produit se mélange à l'eau). Le développeur doit donc tenir compte de ce facteur en tout premier lieu avant de formuler un produit vaisselle. C'est la raison pour laquelle les compositions contiennent en général des niveaux élevés d'anioniques (moussants).

V. 3. Classification et comparaison des différents types d'agents de surface

Le choix des agents de surface se fait essentiellement selon la fonction recherchée pour le produit. Les formulateurs tendent aujourd'hui, en plus de l'efficacité, à privilégier des agents de surface respectueux de l'environnement et sans danger pour l'homme. Les composés issus de matières premières renouvelables, totalement biodégradables et présentant moins de risque pour la santé et les écosystèmes, sont de plus en plus prisés.

Une caractéristique fondamentale pour un produit de nettoyage de la vaisselle à la main est la mousse. Celle-ci doit être abondante, stable, et présente tout au long de l'opération de lavage. Aux yeux du consommateur, le premier signe d'efficacité d'un produit est, en effet, la quantité de mousse qu'il développe lorsqu'il est mis en solution dans l'eau, et ce, bien qu'il n'y ait pas de corrélation directe entre la mousse et les propriétés détergentes. Les autres paramètres tels que la viscosité ou la vitesse à laquelle le produit se mélange à l'eau lui apparaissent secondaires, le formulateur doit donc tenir compte de ce facteur essentiel lors de la conception du produit liquide vaisselle, c'est une des raisons pour lesquelles les compositions contiennent en général des taux élevés (de 15 à 40 %) de tensioactifs anioniques qui présentent un bon pouvoir moussant. Ils vont également assurer une action mouillante et détergente, émulsionner les graisses et éviter que les salissures ne se redéposent. Les tensioactifs non ioniques, souvent peu moussants, sont utilisés en plus faible quantité (de 2 à 5 %), principalement pour contrôler et stabiliser la mousse, pour faciliter le drainage de l'eau sur les articles et pour améliorer la dispersion des salissures, les tensioactifs amphotères (de 1 à 5 %) améliorent la solubilité du produit.

Les liquides vaisselle traditionnels sont généralement constitués d'alkylbenzènes sulfonates linéaires (LABS) associés à des alkyléthersulfates (AES) tels que le lauryléthersulfate (LES), moins sensible à la dureté de l'eau et permettant un effet de synergie avec les LABS. Le paramètre le plus important au regard des performances du tensioactif est la distribution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée dont l'effet a été beaucoup étudié. La longueur optimale de la chaîne hydrocarbonée du LABS pour la stabilité de la mousse varie en fonction de la dureté de l'eau. En revanche, la localisation du groupement phényle dans la chaîne a peu d'effet, parmi les LABS généralement employés, les chaînes en C₁₁-C₁₂ constituent un bon compromis pour obtenir de bonnes performances de lavage associées à une bonne qualité de mousse aussi bien en eau douce qu'en eau dure. En ce qui concerne les AES, les performances en détergence dépendent non seulement de la longueur de la chaîne alkyle, mais aussi du nombre d'oxydes d'éthylène. Il a été montré que des chaînes alkyles plus courtes permettent d'augmenter la solubilisation du tensioactif et améliorent sa capacité à s'adsorber sur la salissure. Les LES, dont les points de Krafft sont bas, sont très solubles dans l'eau. En général, les LES en C₁₂-C₁₄ à 2-3 motifs d'oxydes d'éthylène donnent des résultats optimaux de synergie avec les LABS, le ratio LABS/LES peut varier entre 80/20 et 70/30 suivant le coût de la formule. [57]

Les combinaisons de tensioactifs α — oléfine sulfonate/alkyléthersulfate (AOS/LES) sont efficaces, mais plus coûteuses, associées à un oxyde d'amine, elles permettent d'obtenir des produits très doux pour la peau. Parmi les AOS, les chaînes en C₁₄ sont les plus performantes. Les mélanges de paraffines sulfonates (FAS), par exemple l'Hostapur[®] de chez Clariant en C₁₄-C₁₇, et de LES ont de très bonnes propriétés en termes de pouvoir moussant en eau dure comme en eau douce et présentent une bonne compatibilité avec la peau. Autorisant une utilisation fréquente, les mélanges de sulfates d'alcools gras (PAS) et de LES sont très performants, mais plus chers que les combinaisons classiques LABS/LES : on les associe généralement à des alcanolamides et au toluène sulfonate (hydrotrope), les pourcentages d'alcanolamide peuvent être limités à 3-4 % et les formules obtenues sont à la fois plus actives et plus douces pour la peau. Le **Tableau (6)** résume les principaux tensioactifs utilisés dans les produits de lavage de la vaisselle à la main ainsi que leurs propriétés les plus importantes. [58]

Tableau (6) : Propriétés des différents tensioactifs couramment utilisés dans les formules liquides pour le lavage de la vaisselle à la main.

Tensioactifs anioniques	Propriétés
Alkylbenzènes sulfonates linéaires (LABS)	Prix bas Mousse abondante sauf en eau dure Bonne détergence en général
Alkyléthersulfates (AES) Lauryléthersulfate (LES)	Synergie avec les LABS (mousse) Bonne tolérance à la dureté de l'eau Bonne solubilité dans l'eau Bonne compatibilité avec la peau
α-Oléfines sulfonates (AOS)	Bonne détergence Très bonne compatibilité avec la peau Propriétés moussantes faibles
Sulfates d'alcools gras (FAS)	Bon pouvoir moussant Solubilité et détergence acceptables Moins sensibles à la dureté de l'eau

Paraffines sulfonates (PAS)	Bonne détergence Bonne solubilité Bonne compatibilité avec la peau Bon pouvoir moussant
Tensioactifs non ioniques	Propriétés
Alcools gras éthoxylés (AGE)	Performants sur salissures grasses Insensibles à la dureté de l'eau Peu moussants
Alkylpolyglycosides (APG)	Bonnes performances en détergence Plus moussants que les AGE Bon comportement vis-à-vis de la peau Meilleure biodégradabilité
Tensioactifs amphotères	Propriétés
Cocoamidopropylbétaine (CAPB)	Très bon pouvoir moussant Très bonne compatibilité avec la peau Meilleure biodégradabilité

V. 3. 1. Ingrédients complémentaires

La plupart des liquides vaisselles se disent doux pour la peau. Beaucoup d'entre eux ne comportent cependant pas d'ingrédients spécifiques et se contentent d'un choix judicieux de matières premières. Par exemple, le LAS dégraisse fortement la peau, ce qui peut provoquer dans des cas limites des dessèchements de la main. La plupart des fabricants tendent à diminuer ou même à supprimer l'utilisation de LAS dans leur formule de liquide vaisselle à la main. D'autres incluent des agents destinés à protéger les mains tels que : Glycérol.

V. 3. 2. Additifs protéiniques ; additifs, à base de lanoline ou ses dérivés ; tensioactifs émoullissants

Dans le domaine des détergents ménagers. Les consommateurs n'attendent pas uniquement des produits qu'ils soient efficaces. Ils désirent en plus qu'ils s'adaptent au monde moderne. Ainsi, depuis de nombreuses années, les produits pour la vaisselle à la main en poudre ont été remplacés par des « liquides vaisselle » plus pratiques à doser et rapides à mettre en solution. Le facteur de réussite des lessives liquides, mis à part cet aspect nouveau et original, fut d'abord sa grande facilité d'utilisation, la ménagère est maîtresse de son dosage : elle peut effectivement doser « à la goutte près ».

De plus, les taches représentent l'un des problèmes majeurs des consommateurs. Un produit liquide permet un traitement local de l'assiette souillée, ce qui est difficile avec un détergent en poudre (il faut le transformer en pâte avec l'eau, ce qui nécessite une opération supplémentaire). La mise en solution est quasi immédiate, ce qui permet aux divers ingrédients d'entrer en action dès le début du cycle de lavage. [59]

V. 4. Directives et exemples de formulation

V. 4. 1. Formulation pour un nettoyage efficace

La plus importante performance attribuée à une lessive liquide vaisselle est le nettoyage. Le nettoyage des assiettes pour un bon détergent compte essentiellement sur les propriétés interfaciales fournies par les tensioactifs.

En général, la combinaison de tensioactifs est nécessaire pour une lessive liquide vaisselle pour qu'il soit efficace contre de larges gammes de salissure rencontrée dans la réalité.

On distingue trois types de formules :

- économiques : à environ 20 % de produits actifs ;
- intermédiaires : à environ 30 % de produits actifs ;
- haut de gamme : à environ 40 % de produits actifs.

Les **Tableaux (7, 8, 9)** donnent quelques exemples de formulations pour chacune de ces catégories.

Tableau (7) : Compositions typiques de formules économiques en pourcentage massique.

Ingrédients	A (%)	B (%)	C (%)
Alkylbenzène sulfonate de sodium linéaire (LABS)	14	15	13
Lauryléthersulfate de sodium (SLES)	3	-	3
Lauryléthersulfate d'ammonium (LES)	-	7	-
α -Oléfine sulfonate de sodium (AOS)	-	-	3
Diéthanolamide (DEA)	2	-	1
EDTA	0,1	0,1	
Xylène sulfonate de sodium (SXS)	3	-	-
Urée	-	2	3
Éthanol	-	-	1
Conservateur	-	-	+
Eau, parfum, colorant	qsq 100	qsq 100	qsq 100

Tableau (8) : Compositions typiques de formules intermédiaires en pourcentage massique.

Ingrédients	A (%)	B (%)
Alkylbenzène sulfonate de sodium linéaire (LABS)	20	25
Lauryléthersulfate de sodium (SLES)	10	8
Éthanol	6	6
Urée	2	3
EDTA	0,05	-
Eau, parfum, colorant	qsp 100	qsp 100

Tableau (9) : Composition typique de formule « haut de gamme » en pourcentage massique.

Ingrédients	Composition (%)
Alkylsulfonate de sodium (SAS)	33
Lauryléthersulfate de sodium (SLES)	7
Tensioactifs non ioniques	2
Urée	3,5
Éthanol	2
EDTA	0,3
Eau, parfum, colorant	qsp 100

Par exemple, l'utilisation du jus de citron **Tableau (9)** en plus de la combinaison du LABS, SLES, permet d'ajuster le pH et d'augmenter les performances de nettoyage du produit.

Tableau (10) : Composition typique de formule à base de jus de citron en pourcentage massique.

Ingrédients	Composition (%)
Alkylbenzène sulfonate de sodium linéaire (LABS)	29
Lauryléthersulfate de sodium (SLES)	14
Jus de citron	5 à 20
Éthanol	5 à 6
Urée	5
Conservateur	0,03
Eau, parfum, colorant	qsp 100

V. 4. 2. Formulation pour la douceur

Pour certains consommateurs, la douceur de la peau est un facteur très important, plus particulièrement pour ceux qui ont une peau sensible. Il y a deux approches pour formuler une lessive liquide vaisselle douce :

- Utiliser un tensioactif doux comme le tensioactif non ionique, un tensioactif zwitterionique ou leur combinaison ;
- Utiliser des additifs qui sont anti-irritants comme les protéines modifiées ou les polymères.

V. 4. 3. Formulation pour une bonne esthétique de produit

Des colorants et des pigments sont présents dans la plupart des produits. Ils distinguent les produits entre eux et les rendent visuellement attractifs. Aujourd'hui, encore, ils permettent de visualiser certains actifs (grains colorés) ou de différencier les différentes couches. La concentration en colorants est en général assez faible, de l'ordre de 0,005 à 0,01 %.

Les parfums ont pour rôle d'apporter une odeur fraîche et naturelle. Ils masquent les odeurs désagréables des aliments pendant le lavage. L'utilisation des parfums dans ce type de produit diffère fortement de celle dans les détergents pour le linge, en ce sens qu'ils ne doivent surtout pas imprégner la vaisselle. Ces substances ne contribuent pas à l'action des produits de nettoyage. Elles n'ont qu'un rôle hédonique, toutefois, elles forment un groupe souvent sous-estimé du point de vue des risques pour la santé et l'environnement. Les parfums synthétiques entraînent souvent une bioaccumulation dans l'environnement ou chez l'utilisateur ainsi que des réactions allergiques.

V. 4. 3. 1. Point de trouble

Le point de trouble est la température à laquelle le produit tend à devenir flou, lorsqu'il est refroidi. Le « point d'éclaircissement » (clear point) est la température à laquelle le produit redevient clair lorsque le produit est graduellement réchauffé. En Europe par exemple, il est souhaitable que le point de trouble soit inférieur à 5 °C et le point d'éclaircissement inférieur à 10 °C [60].

Le point de trouble et le point d'éclaircissement peuvent être ajustés en utilisant les hydrotropes comme le sodium xylène sulfonate, sodium cumene sulfonate et les alcools. [61], [62]

V. 4.3.2. Viscosité

La viscosité d'une lessive liquide vaisselle est très importante pour le consommateur [63]. Elle se situe dans le domaine allant de 100 à 500 cPs, dans certaines régions, comme la Malaisie et Hong Kong, les consommateurs préfèrent les produits épais avec une viscosité de 2000-3000 cPs. La viscosité d'un détergent dépend fortement du taux de sa matière active, de la distribution isométrique dans le tensioactif, de la quantité relative des différents tensioactifs et des taux de sel utilisés. Le sel peut à la fois augmenter la viscosité ou la réduire. D'autres modificateurs de viscosité comprennent les hydrotopes, tels que les alcools, SXS, SCS, urée et les polymères hydrosolubles.

V. 4.3.3. Stabilité physique

La stabilité physique est une autre caractéristique importante qui ne peut pas être négligée. Les consommateurs ne voudront pas d'un produit dont l'aspect change. Ceci peut comprendre la précipitation, la séparation des phases ou encore la contamination microbienne.

V. 4.3.4. Tests de vieillissement

Des tests de vieillissement sont effectués pour évaluer la stabilité physique d'un produit du marché. Différentes conditions de vieillissement sont nécessaires pour simuler les conditions dans lesquelles peut se trouver le produit, allant de l'entreposage, le transport au stockage dans les magasins et à la maison. Ceci comprend une température élevée voisine de 50 °C ainsi qu'une température basse, légèrement au-dessus de la température de congélation.

Un autre test de vieillissement normalisé est effectué en exposant le produit aux rayons du soleil pour simuler le stockage du produit à la maison près de la fenêtre de la cuisine afin de tester la stabilité de la couleur et du parfum.

Pendant les essais de vieillissement, on contrôle périodiquement d'autres paramètres tels que : le pH, la couleur, le parfum et l'apparence afin de voir s'il y a des changements par rapport aux échantillons entreposés à température ambiante. Il faut identifier la cause de tout changement inacceptable et en déterminer les mesures correctives. La série entière des tests de vieillissement doit être répétée une fois que la formule est corrigée.

Pour être sûr que le produit peut résister aux contaminations microbiennes, un nombre suffisant de tests de conservation doit être effectué. Si le produit est incapable de contrôler la croissance de micro-organismes, il devient nécessaire d'incorporer un conservateur adéquat.

VI. Plans d'expériences

VI. 1. Introduction aux plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [64]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x_i)$$

Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [64]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

VI. 1.1. Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable », on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté **Figure (8)**.

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

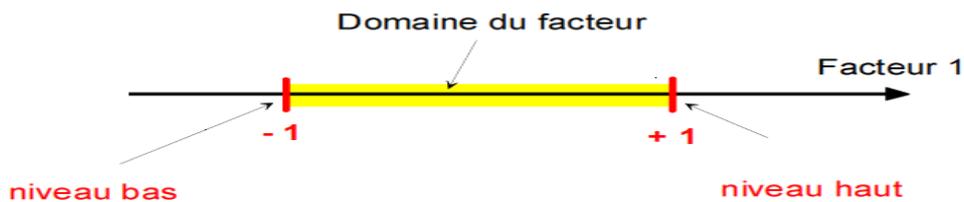


Figure (8) : Domaine de variation des facteurs.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental. Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental **Figure (9)**. Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

VI : Plans d'expériences

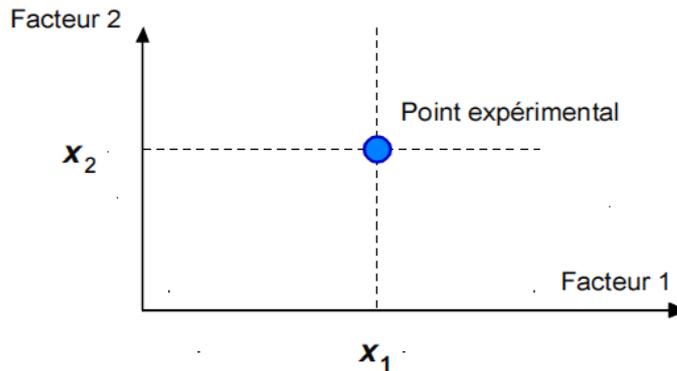


Figure (9) : Espace expérimental à deux facteurs.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le « domaine d'étude ». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude **Figure (10)**.

Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

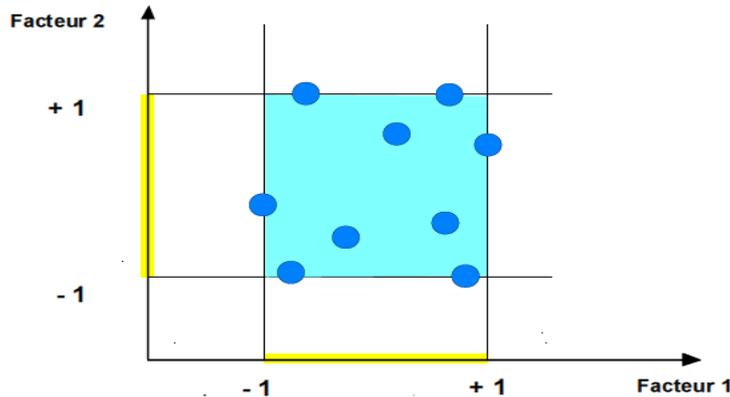


Figure (10) : Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.

VI. 1.2. Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental avec y valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse **Figure (11)**. Le nombre et l'emplacement des points d'expériences sont les problèmes fondamentaux des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

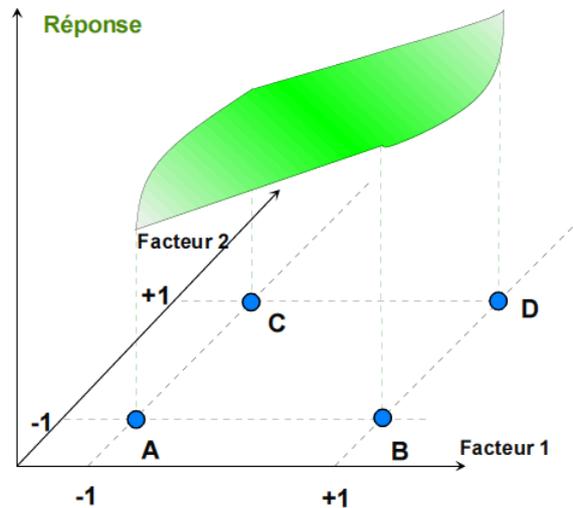


Figure (11) : Surface de réponse.

VI. 2. Plans factoriels

VI. 2.1 Plans factoriels à K facteurs à 2 niveaux

On peut augmenter le nombre de facteurs. L'espace expérimental possède autant de dimensions qu'il y a de facteurs. Un plan comportant k facteurs à deux niveaux est noté 2^k .

- Le k en exposant signifie qu'il y a k facteurs étudiés ;
- Le 2 indique le nombre de niveaux par facteur.

On remarquera que cette notation indique également le nombre d'essais à réaliser. Ce nombre devient rapidement très important. Pour seulement 7 facteurs, il faudrait exécuter 128 essais. Pour diminuer le nombre des essais en conservant la possibilité d'étudier tous les facteurs, les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux ont été introduits.

VI. 2.2 Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux 2^{k-q}

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans factoriels qui permettent d'étudier tous les facteurs, mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets. Un plan factoriel fractionnaire à 2 fois moins, ou 4 fois moins ou 2^q fois moins d'essais que le factoriel complet correspondant.

À la fin d'un plan factoriel fractionnaire, on a un système de n équations à p coefficients inconnus avec p plus grand que n. On ne sait pas résoudre un tel système. Comme on ne peut pas augmenter le nombre d'équations, il faut diminuer le nombre d'inconnues. On y arrive en utilisant un artifice : on regroupe les coefficients de telle manière qu'il y ait n inconnus. On résout donc un système de n équations à n groupes de coefficients. On appelle ces groupes de coefficients, des contrastes ou des aliasés et on dit que les coefficients sont aliasés dans les contrastes.

VI. 2.3. Application au plan factoriel fractionnaire 2^{3-1}

Si l'on prend l'étude de 3 facteurs en ne faisant que 4 essais. On prend la précaution de choisir les 4 essais pour que la matrice soit une matrice orthogonale d'Hadamard. Les 4 points choisis sont disposés comme l'indique la Xs **Figure (12)**.

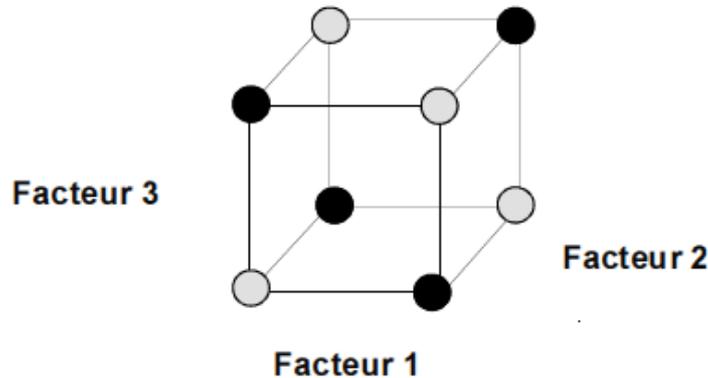


Figure (12) : Plan factoriel complet 2^3 peut être divisé en deux plans factoriels fractionnaires 2^{3-1} , un plan noir et un plan gris.

Le modèle mathématique de la réponse d'un plan factoriel à 3 facteurs comporte 8 coefficients :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3$$

VI. 2.4. Le pari des plans fractionnaires

Lors de la réalisation d'un plan fractionnaire. On espère que les interactions sont assez faibles pour être négligées. À chaque fois que ce sera le cas, on aura gagné. Mais si l'interaction est forte, il faudra faire des essais supplémentaires pour évaluer individuellement l'effet principal d'un côté et les interactions de l'autre.

Le problème qui se pose toujours est de savoir si un contraste contient ou non une interaction non négligeable. C'est le point délicat de l'interprétation des plans fractionnaires. On résout ce problème en connaissant bien la théorie des aliasés. Mais rien n'est ici automatique et l'expérimentateur devra mettre en œuvre son bon sens et les connaissances qu'il a du phénomène étudiés.

VI. 2.5. Nombre maximum de facteurs étudiés sur un plan de base

On peut étudier autant de facteurs supplémentaires qu'il y a d'interactions dans le plan de base. Sur un plan de base 2^2 , il y a une interaction. On pourra donc étudier 3 facteurs, deux sur les colonnes 1 et 2, le troisième sur la colonne de l'interaction. Sur un plan de base 2^3 , il y a quatre interactions. On pourra donc étudier 7 facteurs. Trois sur les colonnes 1, 2 et 3. Les quatre autres sur les colonnes d'interaction 12, 13, 23 et 123, tel illustré sur le **Tableau (11)**.

Tableau (11) : Nombre maximum de facteurs étudiés sur un plan de base donné.

Plan de base	Nombre de facteurs principaux	Nombre d'interactions	Nombre maximum de facteurs étudiés
2^2	2	1	3
2^3	3	4	7
2^4	4	11	15
2^5	5	26	31
2^6	6	57	63
2^7	7	120	127

VI. 3. Plans pour surfaces de réponses

VI. 3.1. Les plans composites

Un plan composite est constitué de trois parties :

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- Des points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La **Figure (13)** représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan 2^2 . Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle le plan en étoile. On réalise 9 essais et 6 coefficients doivent être déterminés. Il faut donc résoudre un système de 9 équations à 6 inconnues.

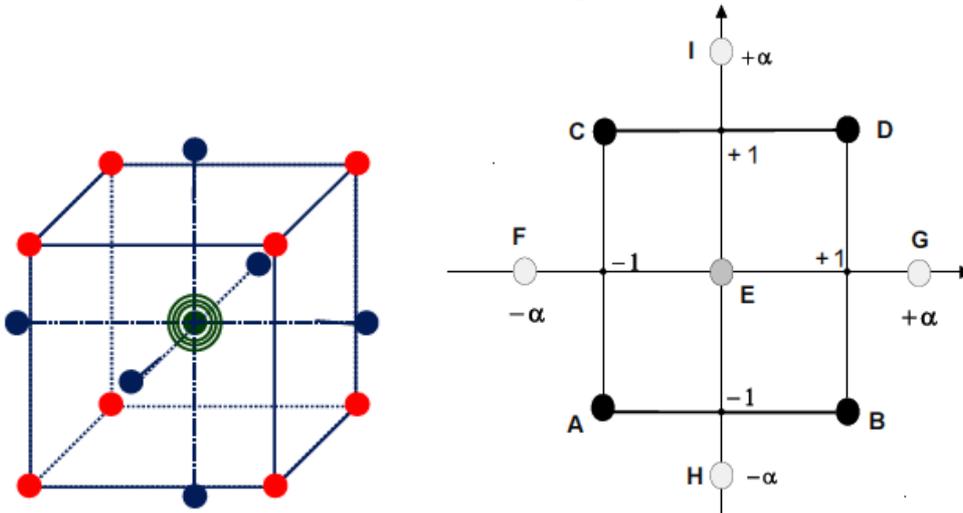


Figure (13) : Plan composite pour deux facteurs.

Les coordonnées des points en étoile dépendent du critère optimal choisi. En général, on retient le critère de presque orthogonalité ou le critère d'isovariance par rotation. Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré.

Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences. Les plans composites sont parfaitement adaptés à une acquisition progressive des résultats.

VI. 3.2. Les plans de Doehlert

La caractéristique principale des plans de Doehlert [66] est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental. La **Figure (14)** donne la disposition de ces points pour un plan à deux facteurs. Tous les points sont à la même distance du centre du domaine d'étude et sont situés sur le cercle trigonométrique. Ils forment un hexagone régulier.

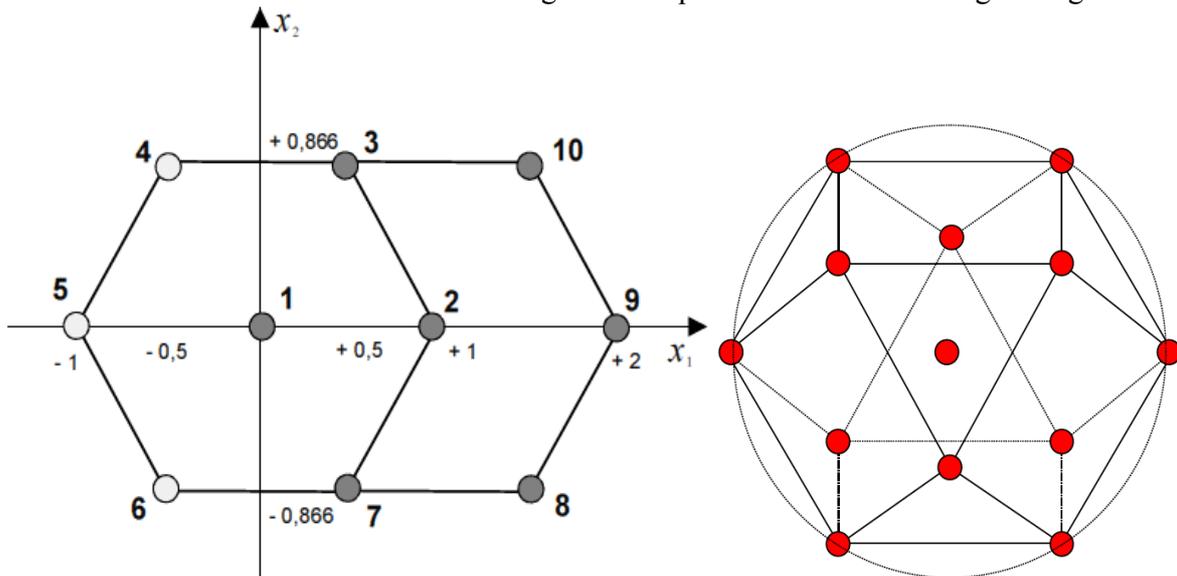


Figure (14) : Plan de Doehlert. Les points 1 à 7 illustrent un premier plan de Doehlert.

Les trois points 8, 9 et 10 illustrent les expériences supplémentaires. Les points 2, 7, 8, 9, 10, 3 et 1 illustrent un deuxième plan de Doehlert. Si l'expérimentateur désire explorer le domaine expérimental, il peut facilement ajouter des points d'expériences supplémentaires et retrouver une disposition identique à celle de départ. La **Figure (14)** montre qu'avec trois points d'expériences supplémentaires (essais 8, 9 et 10), on peut obtenir un nouveau plan de Doehlert (essais 2, 7, 8, 9, 10, 3 et 1). Ce type de plans existe pour un nombre quelconque de facteurs.

VI. 3.3. Les plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken [67] répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hyper sphère) centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère d'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs.

VI : Plans d'expériences

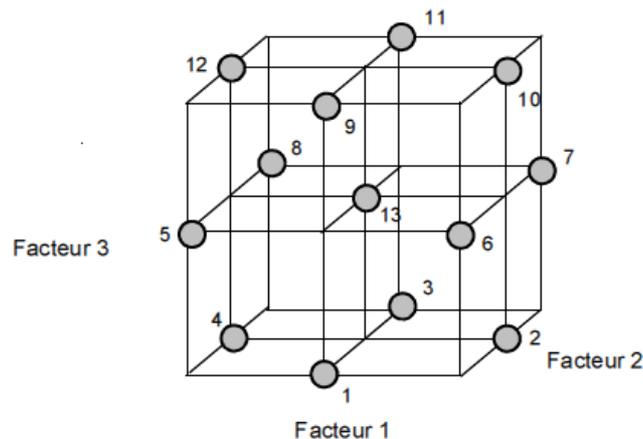


Figure (15) : Plan de Box- Behnken pour trois facteurs.

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube **Figure (15)**. Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du **Tableau (12)** indique ces douze essais accompagnés d'un seul point central. Dans la pratique, on réalise souvent 3 ou 4 points au centre.

Tableau (12) : Plan de Box- Behnken pour 3 facteurs.

n° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	0	-1	-1
2	+1	0	-1
3	0	+1	-1
4	-1	0	-1
5	-1	-1	0
6	+1	-1	0
7	+1	+1	0
8	-1	+1	0
9	0	-1	+1
10	+1	0	+1
11	0	+1	+1
12	-1	0	+1
13	0	0	0

VI. 4. Les logiciels de plans d'expériences

La construction des plans d'expériences est souvent facile et il suffit de choisir parmi les matrices déjà publiées. Mais, il importe que le plan soit adapté à l'étude et non pas l'inverse. Il y a donc des situations où il faut absolument tailler un plan sur mesure. Les logiciels de plan d'expériences [68] possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans sur mesures. En particulier, les plans de mélanges et les plans avec contraintes sur le domaine d'étude nécessitent l'usage d'un logiciel pour construire le plan le mieux adapté à l'étude.

VI : Plans d'expériences

On peut réaliser le calcul des coefficients avec un tableur [69], mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients, mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique (Coefficient de détermination, écarts-types des réponses et des coefficients, p-value, etc.).

Les logiciels de plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes d'isoreponses, pour construire les surfaces de réponse et pour déterminer les zones d'intérêt.

Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer rapidement de multiples analyses et de regarder ses données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences. Les logiciels de plans d'expériences sont devenus des outils absolument indispensables pour la construction de plans complexes et l'interprétation approfondie des résultats du plan.

Nous indiquons ci-dessous les deux logiciels de plans d'expériences que nous avons utilisés et les sites internet correspondants. Quelques-uns d'entre eux mettent à disposition des personnes intéressées des versions de démonstration et certaines des versions complètes simplement limitées dans le temps.

STATISTICA [®]	http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica
STATGRAPHICS [®]	http://www.sigmaplus.fr

VII. Système étudié

VII. 1. Produits

Tous les produits utilisés dans cette étude sont gracieusement fournis par la firme Henkel GmbH[®] et ont été utilisés tels quels. Les tensioactifs anioniques Utilisés sont : Le MARANIL[®] PASTE A55 (Dodécylbenzène sulfonate de sodium) et le TEXAPON[®] NSO (Lauryl éther sulfate de sodium). Pour le Tensioactif non ionique, il s'agit du GLUCOPON[®] 600 CS UP (Alkyle polyglycoside).

Les fiches techniques des produits sont données dans les **Annexes (A-1, A-2, A-3)**.

VII. 2. Plan d'expérience adopté

Afin d'étudier l'influence de chacun des ingrédients (facteurs) sur les propriétés étudiées, on a utilisé la méthodologie des surfaces de réponse. Cette approche s'avère très efficace pour étudier les cas où plusieurs variables indépendantes influent en même temps sur une ou plusieurs variables dépendantes.

Le plan d'expériences le plus fréquemment utilisé est le plan composite centré. Ce plan est constitué par une matrice de 2^k observations (où k est le nombre de facteurs), à laquelle sont ajoutés $2k$ points axiaux et un certain nombre de points centraux (indispensable pour apprécier l'erreur expérimentale).

Notons que les plans composites centrés consistent en une partie étoile. La position des points étoiles détermine si le plan est orthogonal ou isovariant par rotation. L'isovariance par rotation signifie que le plan peut extraire la même quantité d'information dans toutes les directions de la surface ajustée. Un plan est orthogonal si les estimations de tous les termes du modèle du 2^e ordre ne sont pas corrélées. Dans notre cas, nous avons pris $k=3$, le nombre de points au centre est égal à 6, ce qui donne 20 essais effectués dans un ordre aléatoire.

VII. 3. Protocoles opératoires

VII. 3.1. Préparation des échantillons

Des quantités de 100 g d'échantillon sont préparées comme suit : les agents tensioactifs sont pesés et ajoutés dans l'ordre MARANIL[®] PASTE A 55, TEXAPON[®] NSO, GLUCOPON[®] 600 CS UP, ensuite le mélange est agité modérément jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

On complète avec de l'eau distillée jusqu'à une masse de 100 g. On laisse reposer avant de procéder à la mesure du pH et son réajustement jusqu'à 6.8 à l'aide d'une solution de NaOH 0,1N.

Ce protocole est décrit dans la procédure de formulation fournie par Henkel[®] **Annexe (A-4)**.

VII. 3. 2. Composition massique

Les niveaux choisis sont donnés sur le **Tableau (13)** ci-dessous.

Tableau (13) : Niveaux des concentrations utilisés pour chaque composant.

Niveaux	Niveau inférieur (% en poids)	Niveau moyen (% en poids)	Niveau supérieur (% en poids)
MARANIL [®] PASTE A 55	5	10	15
TEXAPON [®] NSO	3	5	7
GLUCOPON [®] 600 CS UP	3	6	9

VII. 4. Tests spécifiques pour l'évaluation des performances des produits liquides vaisselles

VII. 4. 1. Pouvoir détergent

La détermination des performances de lavage est évaluée par la mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses. La méthode décrite ci-dessous est conforme aux normes AFNOR T 73-802 **Annexe (B-1)** et ASTM D 4009-92 **Annexe (B-2)** qui donnent les principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance. Notons que la performance de lavage désignée par PDVSL est le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution de détergent avant la disparition totale de la mousse à la surface du bac de lavage. Les principales phases du nettoyage et des paramètres de lavage sont décrites ci-dessous.

- Lot de vaisselle souillée et auxiliaires de lavage : Nous avons effectué tous les tests sur des assiettes plates en porcelaine (non poreuses) de 25 cm de diamètre, lavées dans une bassine carrée en plastique de 35 cm de longueur pouvant contenir le volume nécessaire (3 litres) de la solution de lavage. Le lavage est effectué manuellement par le même opérateur à l'aide d'une lavette de dimensions 6,5x8,5x3 cm.
- Nature de la souillure et mode d'application : Les assiettes sont au préalable souillées à l'aide d'huile végétale (FRIDOR[®] commercialisée par CEVITAL[®] (mélange d'huiles de tournesol et de palme). 150 µl de cette huile sont prélevés en utilisant une micropipette et étalés uniformément avec l'index sur toute la surface de chaque assiette. Cette quantité a été déterminée lors de tests préliminaires destinés à évaluer la quantité nécessaire pour couvrir toute la surface de l'assiette.
- Préparation de la solution de lavage : Une quantité de 2.1 ml de détergent liquide soigneusement mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 ml est placée au milieu de la bassine. Puis on y verse 3 litres d'eau de ville à l'aide d'une fiole jaugée de 1 litre maintenu à 30 cm au-dessus du bord de la bassine, et ce, pour favoriser la formation de mousse.

La température de l'eau est voisine des 21 °C. La dureté de l'eau utilisée pour le lavage est voisine de 40 degrés français (obtenue auprès de l'office national des eaux et de

l'assainissement), ce qui nous permet de qualifier cette eau de « très dure ». L'influence de la dureté de l'eau sur les performances ne faisant pas partie de la norme de lavage celle-ci n'a pas été recherchée.

- Lavage des assiettes : Une fois la solution de lavage préparée, on y introduit la lavette et on commence à nettoyer les assiettes souillées de la manière suivante :
L'assiette est placée au centre de la bassine, à moitié immergée dans la solution de lavage en position inclinée à environ 45 ° par rapport au fond de la bassine. On frotte les deux côtés de l'assiette à l'aide de la lavette en effectuant des mouvements de rotation durant environ 15 à 20 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet, ensuite égouttée et essuyée. Le nombre d'assiettes est arrêté lorsque l'une des trois observations suivantes est notée :
 - Apparition d'un anneau de souillure (film gras) à l'intérieur de la bassine ;
 - Disparition de la mousse avec formation d'une couche grasseuse à la surface de la solution de lavage ;
 - L'assiette reste nettement souillée après l'opération de lavage.

La propreté des assiettes après le lavage est appréciée visuellement.

VII. 4. 1. Influence des différents facteurs sur le lavage

À la différence du dégraissage par solvant organique, qui s'appuie essentiellement sur le pouvoir de solubilisation du composé employé, l'efficacité du nettoyage en solution aqueuse repose sur plusieurs facteurs dont aucun ne peut être laissé de côté sans perte importante d'efficacité de nettoyage.

VII. 4. 1. 1. Influence de l'eau

La notion de la dureté de l'eau est très importante. Le dosage de produit à utiliser varie en fonction, bien entendu, du degré de salissure, des articles, mais aussi la dureté de l'eau utilisée.

Le produit lessiviel va utiliser plusieurs propriétés de l'eau pour agir sur les salissures, tel que

- dissoudre certaines substances ;
- Être capable de retenir certaines particules en suspension ;
- Mouillage les articles ;
- Permettre aux réactions chimiques d'avoir lieu.

Il s'agit donc d'un allié précieux, mais qui ne présente malheureusement pas que des qualités. En effet, toute eau naturelle contient des sels minéraux parmi lesquels les bicarbonates de calcium et de magnésium ; ces sels solubles peuvent, sous l'effet de la température, devenir insolubles (carbonates), c'est ce qu'on appelle tartre ou calcaire.

Une eau est dite dure lorsqu'elle est fortement chargée en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et, par opposition, douce lorsqu'elle contient peu de ces ions.

Lorsqu'une eau dure est chauffée (60 °C), il se forme un précipité insoluble, c'est le tartre ou le calcaire, cet effet peut être constaté sur la **Figure (16)**.

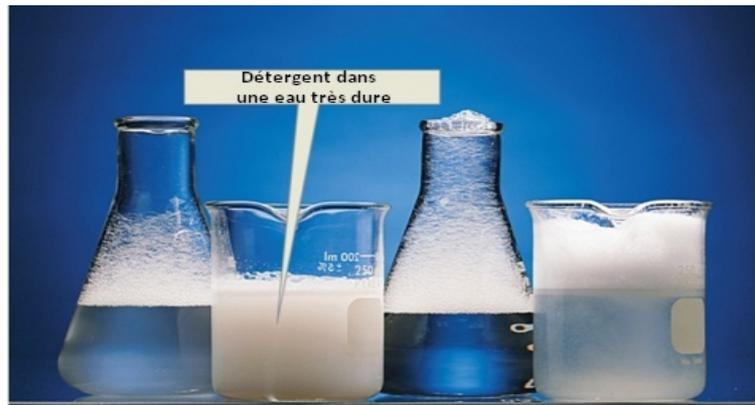


Figure (16) : Influence de la dureté de l'eau. [8]

La dureté de l'eau résulte de son contact avec les formations rocheuses lors de son passage dans le sous-sol. Elle varie donc en fonction de la nature de celui-ci et de la région d'où provient l'eau.

Théoriquement, si l'on exclut tous les phénomènes liés à la pollution, l'eau de pluie est presque chimiquement pure et totalement déminéralisée. Par contre, au fur et à mesure qu'elles ruissellent, les eaux se chargent de divers minéraux, notamment des composés de calcium et de magnésium.

Pour définir la concentration de ces éléments dans la composition d'une eau, on emploie le concept de dureté.

Tableau (14) : Définition de la dureté de l'eau.

Dureté	Abréviation	Définition
Dureté totale	TH	Sel de calcium et de magnésium
Dureté temporaire	TAC	Bicarbonates de carbonates de calcium et de magnésium
Dureté permanente	TH-TAC	Sels neutres de calcium et de magnésium

La dureté totale est la concentration de tous les minéraux contenus dans une eau, plus cette concentration est forte, plus cette eau est dure et plus cette concentration est faible plus cette eau est douce. La dureté de l'eau est exprimée en TH, qui signifie «Titre Hydrotimétrique » ou en DH : « Dureté Hydrotimétrique ».

Tableau (15) : Équivalence entre les unités de mesure.

Unité de dureté	Valeur	Équivalence
1 degré Allemand (1DH)	1,79TH	10mg/l de chaux vive
1 degré français (1TH)	0,56 DH	1 mg/l de carbonate de calcium CaCO_3 4 mg/l de de Ca^{2+} ou 2,4 mg/l de Mg^{2+}

Il existe aussi des degrés anglais et américains, mais qui sont moins employés que les degrés français et allemand. La grille présentée ci-dessous permet de qualifier les eaux selon leur degré de dureté.

Tableau (16) : échelle de mesure.

Type d'eau	Degré français
Eau très douce	0 à 5 TH
Eau douce	6 à 10 TH
Eau moyenne	11 à 15 TH
Eau dure	16 à 29 TH
Eau très dure	≥ 30 TH

La dureté la dureté de l'eau utilisée durant les lavages est voisine de 40 degrés français (obtenue auprès de l'office national des eaux et de l'assainissement).

VII. 4. 1. 2. Influence de la température d'utilisation

La température joue un rôle important lors de l'opération de lavage. Elle exerce peu d'influence sur le mouillage, mais son augmentation améliore l'adsorption des tensioactifs aux interfaces, accélère la cinétique de réactions chimiques comme la saponification et facilite l'action séquestrant de certains adjuvants, notamment les phosphates. L'effet de la température sur la détergence est maximisé d'une part lorsque la température de liquéfaction des graisses est atteinte et d'autre part lorsque la solution nettoyante est portée à ébullition, grâce à l'énergie supplémentaire apportée par la formation de bulles de vapeur.

La température de l'eau utilisée pour laver la vaisselle à la main est très variable et dépend du climat et la disponibilité de l'eau chaude. Dans les régions tropicales où la température ambiante de l'eau est de 30-37 °C, beaucoup de graisses comestibles sont au moins partiellement liquéfiées à cette température. Dans les régions à climat modéré, l'eau peut être à une température proche de 0 °C, selon sa source et la saison, sous ces conditions, une source d'eau chaude est essentielle, la température typique de lavage est 32-43 °C.

La température maximale à laquelle les plats sont lavés est approximativement 50 °C, Au-dessus de cette température, l'eau devient dangereusement chaude. L'eau plus chaude est utilisée pour les travaux durs, mais les articles y sont laissés tremper et ne sont pas maniés à moins que gants soient utilisés, élever la température du lavage peut considérablement augmenter l'efficacité du nettoyage.

VII. 4. 1. 3. Influence de la durée du nettoyage

Il paraît évident que l'efficacité du nettoyage dépend du temps alloué au contact entre le substrat et la solution détergente. En effet, les processus d'émulsion, de dissolution, de saponification et de pénétration des salissures, qui possèdent tous les caractéristiques cinétiques propres, sont d'autant plus complets que le temps de contact avec les salissures est long, la durée de nettoyage peut être diminuée par l'augmentation de l'énergie mécanique ou de la température.

VII. 4. 1. 4. Influence de l'action mécanique

L'action mécanique lors du lavage de la vaisselle à la main est très importante. Car elle facilite l'action de la solution détergente, cet apport extérieur d'énergie, généralement sous forme d'agitation ou de friction, améliore la séparation et la dispersion des salissures. Ainsi que le transfert de masse à l'intérieur du bain. Rappelons que tout supplément d'énergie mécanique apportée à un système lors de l'opération de lavage permet de réduire la température de fonctionnement ainsi que la durée du cycle de nettoyage.

VII. 4. 2. Viscosité

La viscosité est déterminée selon la norme NF T 60-100 **Annexe (B-3)**. Elle est déterminée par la méthode classique en utilisant des viscosimètres de type Ubeelhode **Figure (17)** de constantes viscosimétriques $0,88 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ et $1,36 \text{ mm}^2/\text{s}^2$. La viscosité a été mesurée à température ambiante (voisine de $21 \text{ }^\circ\text{C}$), les deux appareils conviennent pour la mesure des viscosités dans un domaine allant de 15 à 600 cSt.

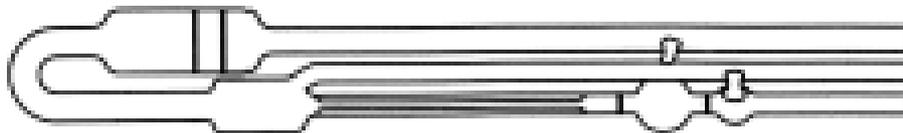


Figure (17) : Viscosimètre d'Ubeelhode.

VII. 4. 3. Pouvoir moussant

Il est mesuré selon la norme AFNOR T 73-404 **Annexe (B-4)** qui consiste à noter la hauteur de la mousse 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après la chute d'une hauteur de 450 mm, de 500 ml d'une solution détergente, sur une surface liquide de 50 ml de la même solution. La solution détergente utilisée est préparée à partir de 2 ml de chaque échantillon et complétée à l'aide d'eau distillée jusqu'à 500ml. Les résultats pris en compte sont ceux de la 5e minute.

VII. 4. 4. Pouvoir émulsionnant

Il est déterminé par la mesure de la stabilité d'une émulsion obtenue dans des conditions normalisées. Nous avons suivi scrupuleusement le protocole opératoire décrit dans la norme ISO 70-27 **Annexe (B-5)**. 20 g de solution de composition connue sont introduits dans la cellule de mesure du turbidimètre. On y ajoute 0,2 g d'huile végétale. On ferme la cellule et on lui fait décrire, mécaniquement, 60 rotations par minute de 360 ° .

On laisse reposer la cellule pendant 5 minutes. On effectue ensuite trois mesures de turbidité à 1, 3 et 5 min après formation de l'émulsion. Les résultats pris en compte sont ceux de la mesure à la 5e minute.

Le turbidimètre utilisé pour cette détermination est un turbidimètre de marque WTW, modèle 555 qui permet de mesurer des valeurs de turbidité pouvant aller jusqu'à 10 000 NTU.

VII. 4.5. Point de trouble

Le point de trouble est mesuré en utilisant un tube à essai plongé dans un Becher rempli de glace et de sel pour diminuer graduellement la température de l'échantillon **Figure (18)** suivant la norme ASTM D 2024-65 **Annexe (B-6)**. Le point de trouble est la température d'apparition du trouble notée lors du refroidissement de la solution.

En Europe et Amérique du Nord, des valeurs inférieures à 5 °C pour le point de trouble sont recommandées.

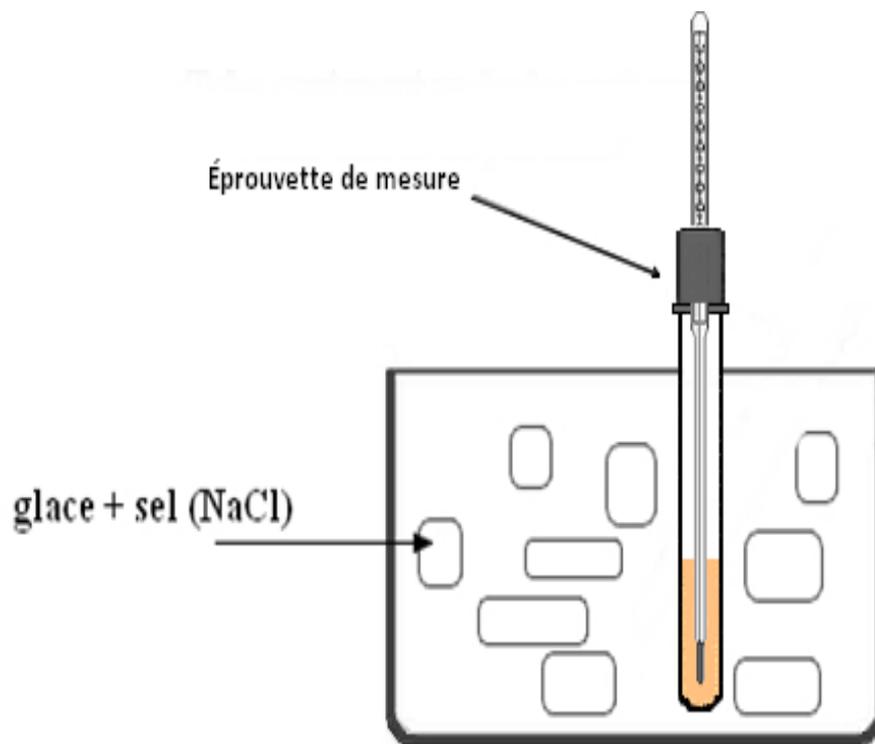


Figure (18) : Appareillage utilisé pour la mesure du point trouble.

VIII. Discussion des résultats

Le **Tableau (17)** représente le plan composite centré donnant la composition des échantillons exprimés en variables réduites, ainsi que les valeurs des réponses mesurées pour chaque propriété. La méthodologie des plans de surfaces est particulièrement efficace pour les problèmes d'optimisations.

Tableau (17) : Composition des échantillons préparés et réponses obtenues.

MARANIL [®] Paste A 55	TEXAPON [®] NSO	GLUCOPON [®] 600 CS UP	PDVSL	Viscosité (cSt)	Pouvoir moussant (cm ³)	Turbidité (NTU)	Point trouble (°C)
-1	-1	-1	7	24	77	93	-6
-1	-1	1	33	307	73	35	2
-1	1	-1	24	26	131	63	-5
-1	1	1	44	52	100	86	2
1	-1	-1	19	56	115	104	4
1	-1	1	42	400	131	102	3
1	1	-1	13	96	131	75	-4
1	1	1	40	438	65	88	5
-1,68179	0	0	14	29	123	76	-2
1,68179	0	0	23	356	146	101	5
0	-1,68179	0	16	88	131	86	3
0	1,68179	0	24	91	85	67	1
0	0	-1,68179	7	28	135	79	3
0	0	1,68179	29	457	123	66	4
0	0	0	31	110	135	72	2
0	0	0	29	65	119	66	2
0	0	0	22	83	131	61	3
0	0	0	26	75	127	62	2
0	0	0	24	89	123	68	2
0	0	0	23	85	119	65	3

Ces résultats sont analysés à l'aide du logiciel STATISTICA[®] 10, qui permet d'analyser et de modéliser les propriétés étudiées (variables dépendantes) en fonction des variables indépendantes qui sont ici représentées par les différents ingrédients de la formule. Des surfaces de réponses sont ainsi obtenues afin de repérer les solutions optimales. Les modèles élaborés ne tiennent compte que des facteurs ayant des effets significatifs ou ayant une connexion directe aux coefficients significatifs et cela au seuil de significations spécifiés pour chaque propriété mesurée.

VIII. 1. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL)

VIII. 1.1. Modélisation du pouvoir détergent (PDVSL)

(L et Q désignent respectivement les termes linéaires et quadratiques du modèle)

Au seuil de signification de 10 %, on obtient les diagrammes de Pareto suivant **Figure (19,20)**, comprenant respectivement deux et quatre effets significatifs. Après examen des tables Anova, il paraît évident que les termes non significatifs négligés dans la **Figure (19)** ((1 L) Maranil et (2 L) Texapon) apportent une précision significative au modèle. Dès lors, leurs effets ne peuvent être négligés. Étant donné que le résultat obtenu est nettement inférieur ($R^2 < 70\%$) au modèle représenté par le diagramme de Pareto **Figure (20)** ($R^2 = 0,77$). [71]

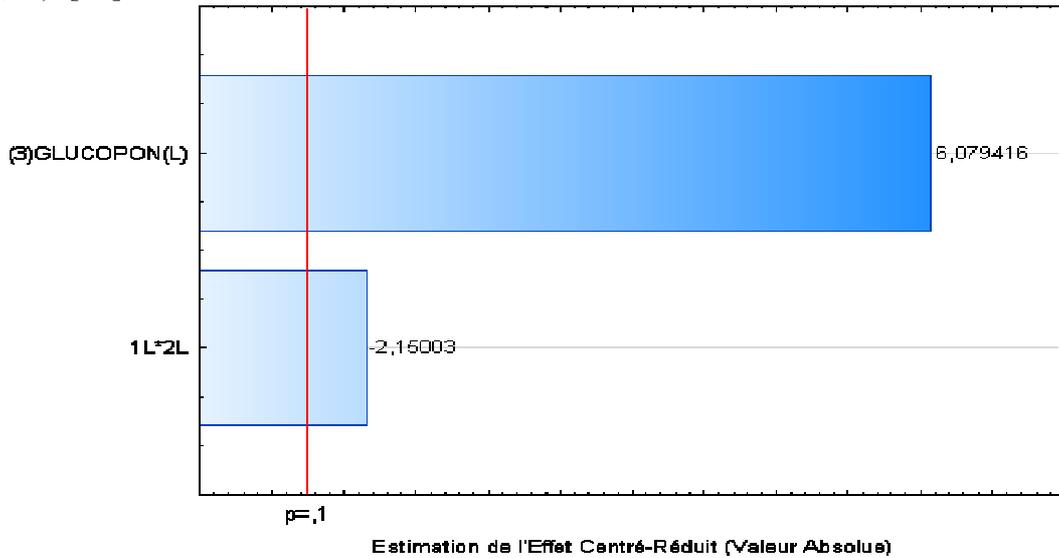


Figure (19) : Diagramme de Pareto du pouvoir détergent avec deux effets significatifs.

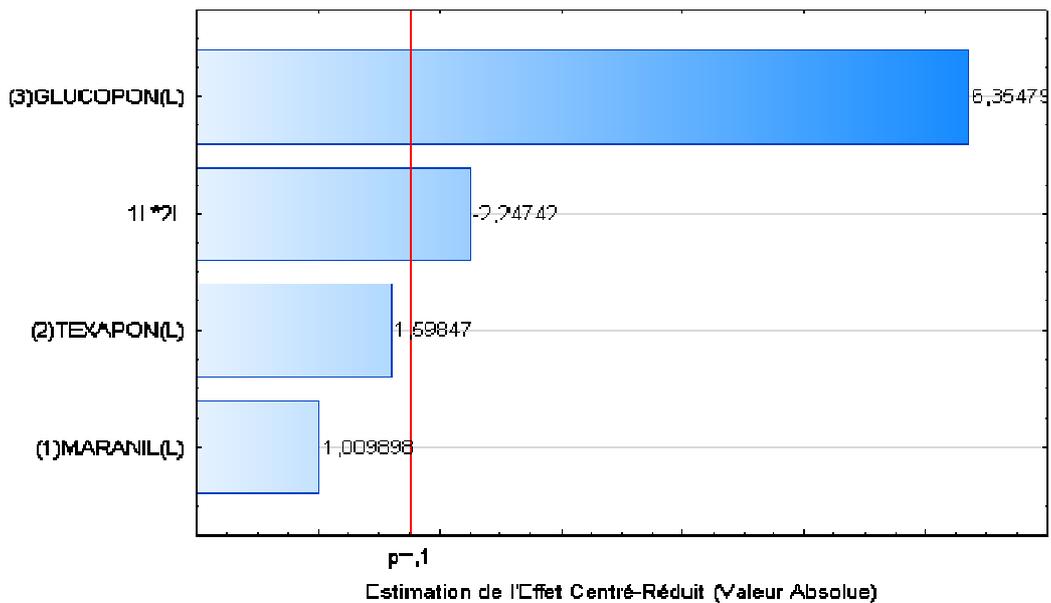


Figure (20) : Diagramme de Pareto du pouvoir détergent avec quatre effets.

Le modèle choisi pour la modélisation du pouvoir détergent a pour seuil significatif $p=10\%$. La **Figure (20)** donne les effets choisis par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs en plus de l'analyse des coefficients de régression **Tableau (18)**, le modèle est donné par l'équation suivante :

$$PDVSL = 24,50 + 2,45 \times Texapon + 9,74 \times Glucopon - 4,5 \times Maranil \times Texapon$$

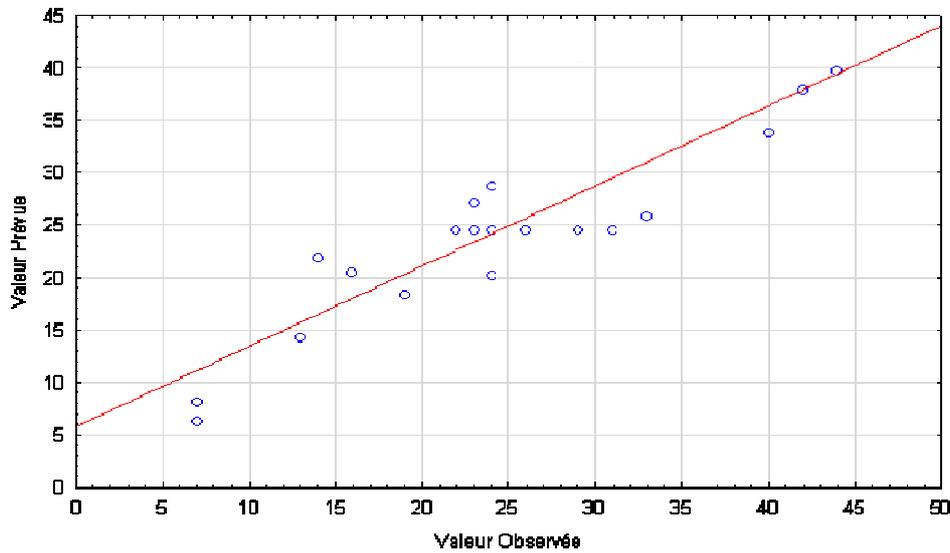


Figure (21) : Valeurs prévues pour le PDVSL en fonction des valeurs observées.

La précision du modèle est acceptable avec un coefficient de détermination $R^2=0,77$.

Pour la surface ajustée ci-dessous **Figure (22)**, le Maranil a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle. Cette surface ne fait pas apparaître d'optimum, dans notre optimisation, on peut choisir des niveaux de concentration pour que le pouvoir détergent reste compris dans un certain domaine par exemple $20 < PDVSL < 30$, ce domaine d'efficacité étant jugée satisfaisant par les professionnels et les consommateurs.

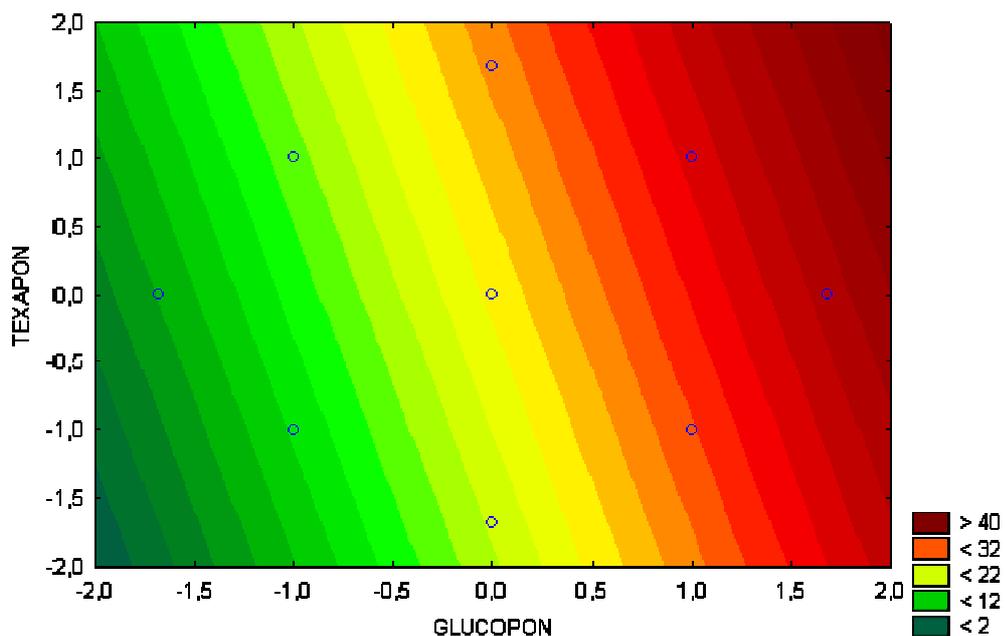


Figure (22) : Surface de réponse du PDVSL en fonction du Glucopon et du Texapon.

Il convient dès lors de préciser le rôle des différents ingrédients dans la formule. La base d'un liquide vaisselle repose essentiellement sur un mélange de tensioactifs associés souvent à des additifs spécifiques dont le rôle est de développer la mousse. Nous ne devons pas perdre de vue que le paramètre de base dans la formulation d'un liquide vaisselle se retrouve dans le pouvoir détergent (norme AFNOR T 73-802 **Annexe (B-1)**). Celui-ci étant étroitement lié avec l'aptitude du tensioactif à former une mousse stable et abondante. Dans ce cas de figure et pour les concentrations maximales choisies pour chaque facteur. Le (3L) Glucopon est l'ingrédient qui a l'effet le plus important parmi les tensioactifs utilisés. Notons aussi que la synergie entre le Maranil et le Texapon représentés par le terme couplé (1L×2L)) engendre un effet significatif du fait que ces deux composants sont des tensioactifs anioniques et qui sont connus pour leurs pouvoirs moussants. Finalement, il convient aussi de spécifier que le Glucopon est surtout sélectionné pour son bon comportement vis-à-vis de la peau (produit moins agressif) et surtout pour sa meilleure biodégradabilité.

La constante du modèle précédent (24,5) représente la valeur moyenne des assiettes nettoyées sur l'ensemble des essais, avec un intervalle de confiance $p=0,10$ autour de cette moyenne. Rappelons que l'effet d'un facteur est significatif au seuil de signification $p = 10 \%$ veut dire qu'il y a 10 chances sur 100 que la variation de la propriété étudiée (variable dépendante) soit due au hasard ou aux erreurs d'expériences et non pas à la variation de ce facteur entre les niveaux spécifiés. Statistiquement parlant, nous dirons qu'un facteur A est significatif lorsque sa variance V_A (variance entre échantillons) est significativement plus importante que la variance résiduelle V_r , qui elle, est due à des facteurs non contrôlés.

VIII. 1. 2. Analyse de variance (ANOVA) du pouvoir détergent

La qualité globale de la modélisation est en général contrôlée par une analyse de variance (analysis of variances ANOVA), que l'on retrouve dans STATISTICA® [70].

Le terme p de la table ANOVA représente le seuil de signification statique, c'est un indicateur décroissant de la fiabilité d'un résultat. Plus le niveau p est élevé, moins la relation observée entre les variables est bonne. Pour qu'un facteur soit significatif au seuil choisi, son p doit être inférieur au F du seuil.

Dans la table ANOVA ci-dessous, les deux valeurs de p pour les facteurs (3L) Glucopon et (1L×2L) Maranil×Texapon sont inférieures aux valeurs de F respectivement, donc ces deux facteurs ont des effets significatifs sur la formule. Pour ce qui est du (2L) Texapon et le (1L) Maranil, suite aux recommandations citées dans STATGRAPHICS® [71], ces deux ingrédients n'ont pas été éliminés du fait de leurs connexions directes avec le facteur (1Lx2L) Maranil×Texapon. Avec des $p < F$ pour le (1 L) Maranil et (2 L) Texapon cela appuie la position de ces deux facteurs dans le modèle choisi.

Tableau (18) : Table ANOVA et coefficients de régression du pouvoir détergent.

ANOVA; Var: PDVSL; R ² =0,76566; Aj: 0,70317; 3 facteurs, 1 Bloc, 20 Essais; MC Résidu=32,07342 VD PDVSL					
Facteur	Coefficient	Err-Type	p	-90,% lim.conf	+90,% lim.conf
Moy/Ord.Orig	24,50000	1,266361	0,000000	22,28000	26,72000
Facteurs	Coefficient	SC	MC	F	p
(1L) MARANIL	1,54766	32,712	32,712	1,01989	0,328558
(2L) TEXAPON	2,44964	81,951	81,951	2,55511	0,130786
(3L) GLUCOPON	9,73866	1295,236	1295,236	40,38347	0,000013
1 L×2L	-4,50000	162,000	162,000	5,05091	0,040086
Erreur		481,101	32,073		
Total SC		2053,000			

VIII. 2. Viscosité

VIII. 2.1. Modélisation de la viscosité

Au seuil de signification de 5 %, on obtient sept facteurs ayant des effets significatifs sur la viscosité. En analysant le diagramme de Pareto **Figure (23)**. On remarque immédiatement l'effet prépondérant du (3L) Glucopon et du (1L) Maranil ainsi que des termes couplés ou ils sont mis en jeu.

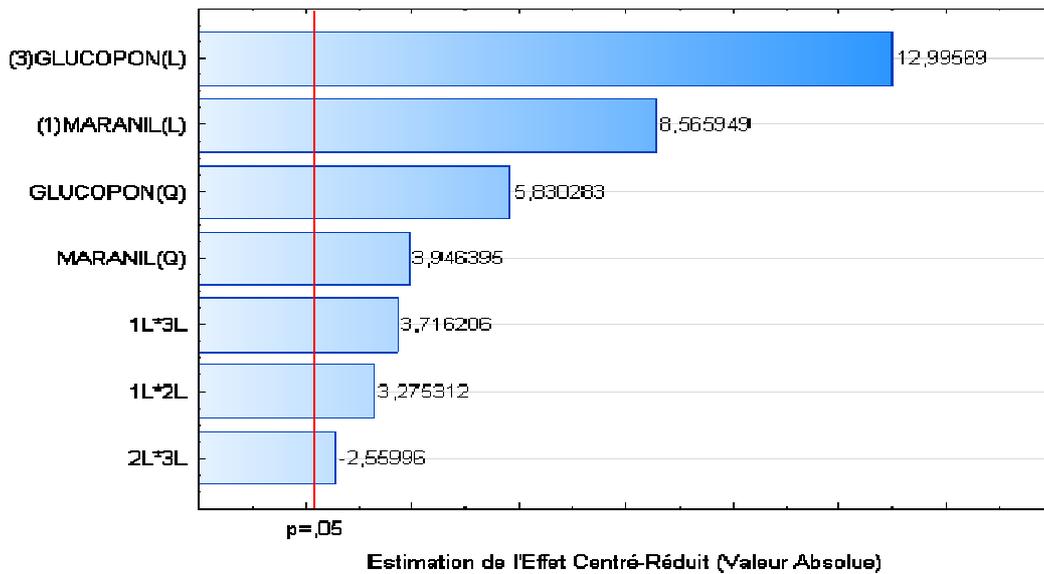


Figure (23) : Diagramme de Pareto de la viscosité en négligeant les termes non significatifs.

Le modèle choisi pour la modélisation de la viscosité a pour seuil significatif p=5%. La **Figure (23)** donne les effets choisis par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs en plus de l'analyse des coefficients de régression **Tableau (19)**, le modèle est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 \text{Viscosité} = & 85,27 + 82,83 \times \text{Maranil} + 36,97 \times \text{Maranil}^2 + 125,67 \times \text{Glucopon} \\
 & + 54,61 \times \text{Glucopon}^2 + 41,38 \times \text{Maranil} \times \text{Texapon} + 64,95 \times \text{Maranil} \times \text{Glucopon} \\
 & - 32,34 \times \text{Texapon} \times \text{Glucopon}
 \end{aligned}$$

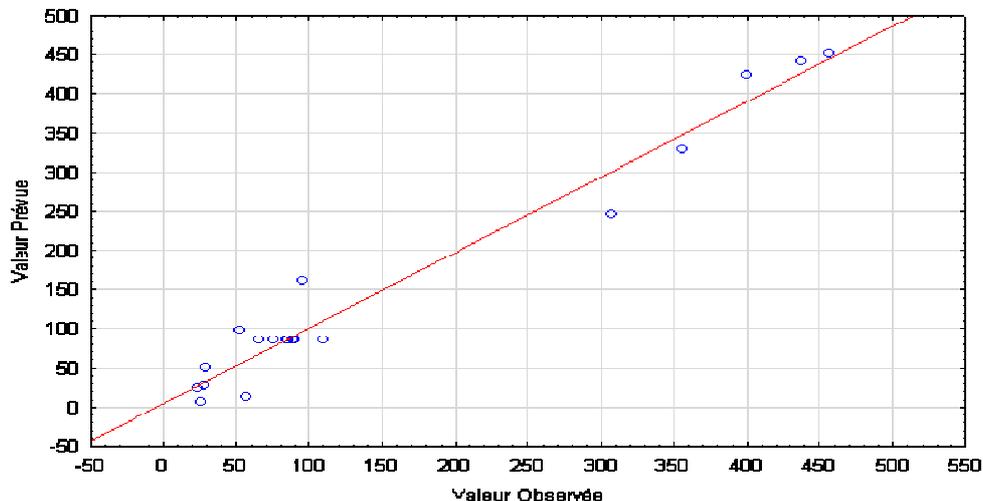


Figure (24) : Valeurs prévues pour la viscosité en fonction des valeurs observées.

La précision du modèle est très bonne avec un coefficient de détermination $R^2=0,96$.

Pour la surface ajustée ci-dessous **Figure (25)**, le Texapon a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et donc, n'apparaît pas dans le modèle. Cette surface fait apparaître un minimum, pour une viscosité estimée à ~28 cSt et ceci pour des valeurs réduites égales à 0 pour le Texapon, -1 pour le Glucopon et -0,5 pour le Maranil. Dans notre optimisation on peut choisir des niveaux de concentration pour que la viscosité sans ajout de sel soit supérieure à 50 cSt, la viscosité finale pourra être ajusté dans un domaine compris entre $200 < \text{Viscosité} < 500$, par l'ajout de petites quantités de NaCl [72]. Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié. Ce domaine d'efficacité étant jugé satisfaisant par les professionnels du marché algérien et les consommateurs. [50], [51], [52]

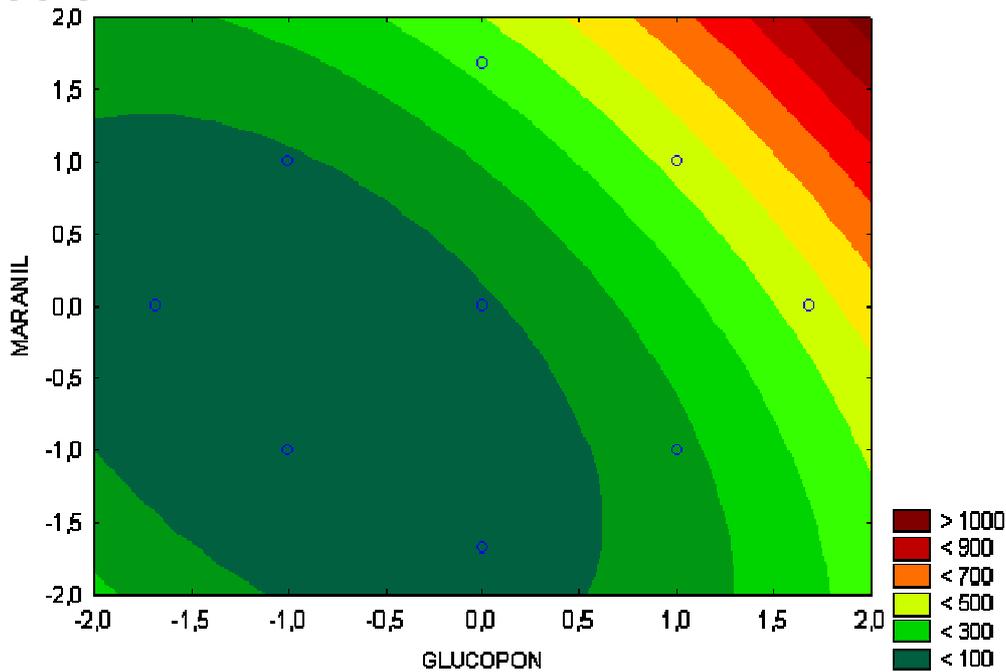


Figure (25) : Surface de réponse de la viscosité en fonction du Glucopon et du Maranil.

VIII. 2. 2. Analyse de variance (ANOVA) de la viscosité

Dans la table ANOVA ci-dessus **Tableau (19)**, on peut noter que tous es facteurs influençant ont un $p < F$, ceci renforce la validité du modèle choisi pour la viscosité.

Tableau (19) : Table ANOVA et des coefficients de régression de la viscosité.

ANOVA; Var: Viscosité; $R^2=0,96376$; Aj: 0,94262; 3 facteurs, 1 Bloc, 20 Essais; MC Résidus=1277,012					
VD Viscosité					
Facteur	Coefficient	Err-Type	p	-95,% lim.conf	+95,% lim.conf
Moy/Ord.Orig	85,2659	12,37179	0,000017	58,3101	112,2218
Facteur	Coefficient	SC	MC	F	p
(1L) MARANIL	82,8319	93701,4	93701,4	73,3755	0,000002
(Q) MARANIL	36,9654	19888,2	19888,2	15,5740	0,001940
(3L) GLUCOPON	125,6671	215671,9	215671,9	168,8880	0,000000
(Q) GLUCOPON	54,6115	43408,4	43408,4	33,9922	0,000081
1L×2L	41,3814	13699,4	13699,4	10,7277	0,006638
1L×3L	46,9518	17635,8	17635,8	13,8102	0,002947
2L×3L	-32,3434	8368,8	8368,8	6,5534	0,025003
Erreur		15324,1	1277,0		
Total SC		422867,0			

VIII. 3. Pouvoir moussant

VIII. 3.1. Modélisation du pouvoir moussant

Avec un seuil de signification égal à 10 %, cinq termes ont des effets significatifs sur le pouvoir moussant comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous **Figure (26)**. Le fait de négliger le (1L) Maranil réduit considérablement la précision du modèle faisant passer le coefficient de détermination de 65 % à 49 %.

Le (1L) Maranil est pris en compte dans le modèle vu qu'il est conjugué à l'effet le plus significatif (1L×2L) du modèle [71]. Il est important de noter que les effets des quatre paramètres dans l'ordre décroissant sont négatifs sur le pouvoir moussant.

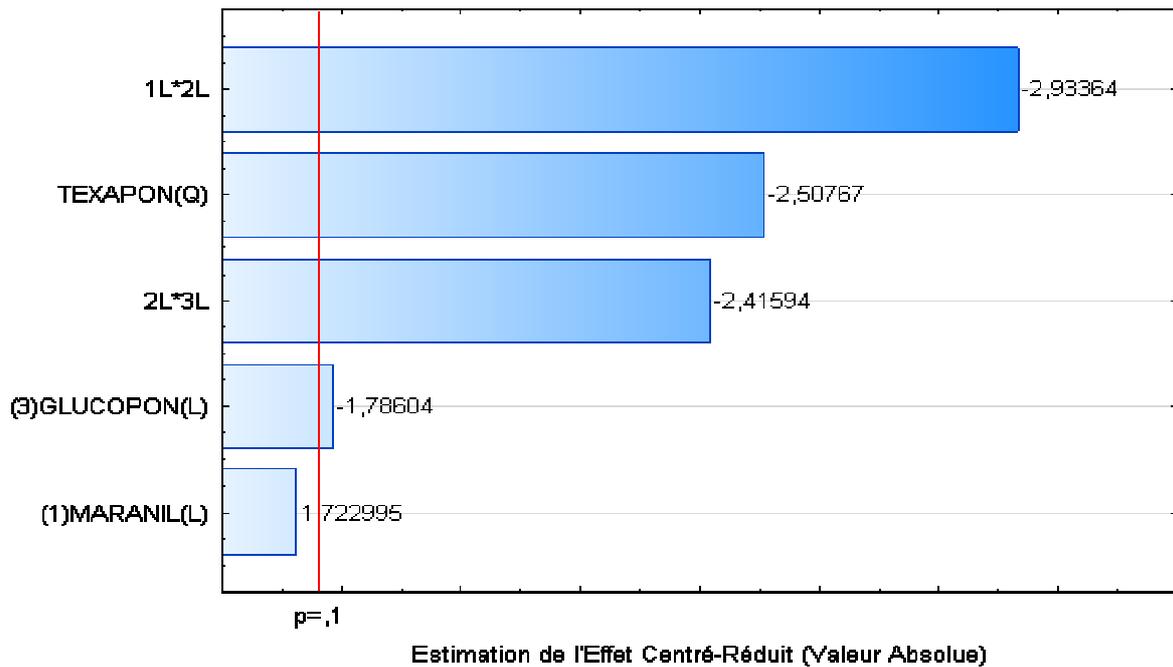


Figure (26) : Diagramme de Pareto du pouvoir moussant avec cinq effets.

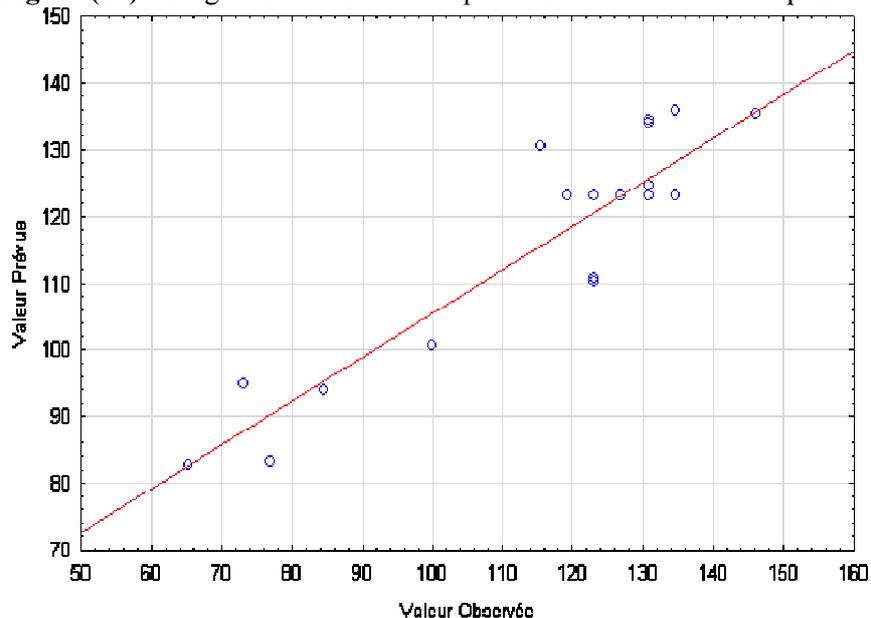


Figure (27) : Valeurs prévues pour le pouvoir moussant en fonction des valeurs observées.

Le modèle choisi pour la modélisation du pouvoir moussant a pour seuil significatif $p=10\%$ La **Figure (26)** donne les effets choisis par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs en plus de l'analyse des coefficients de régression **Tableau (20)**, le modèle est donné par l'équation suivante :

$$\text{Pouvoir moussant} = 123 - 10,32 \times \text{Texapon}^2 - 7,62 \times \text{Glucopon} - 16,35 \times \text{Maranil} \times \text{Texapon} - 13,46 \times \text{Glucopon} \times \text{Texapon}$$

La précision du modèle est bonne avec un coefficient de détermination $R^2=0,65$.

Pour la surface ajustée ci-dessous **Figure (28)**, le Maranil a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et donc, n'apparaît pas dans le modèle. Cette surface fait apparaître un point d'inflexion, pour un pouvoir moussant estimé à $\sim 110 \text{ cm}^3$ et ceci pour des valeurs réduites égales à 0 pour le maranil, 0,5 pour le Glucopon et -0,2 pour le Texapon. Dans notre optimisation, on peut choisir des niveaux de concentration pour que le pouvoir moussant soit compris dans un domaine allant de 70 cm^3 à 130 cm^3 .

Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié. Ce domaine choisi étant jugé satisfaisant pour ce type de détergent au vu de sa fonction.

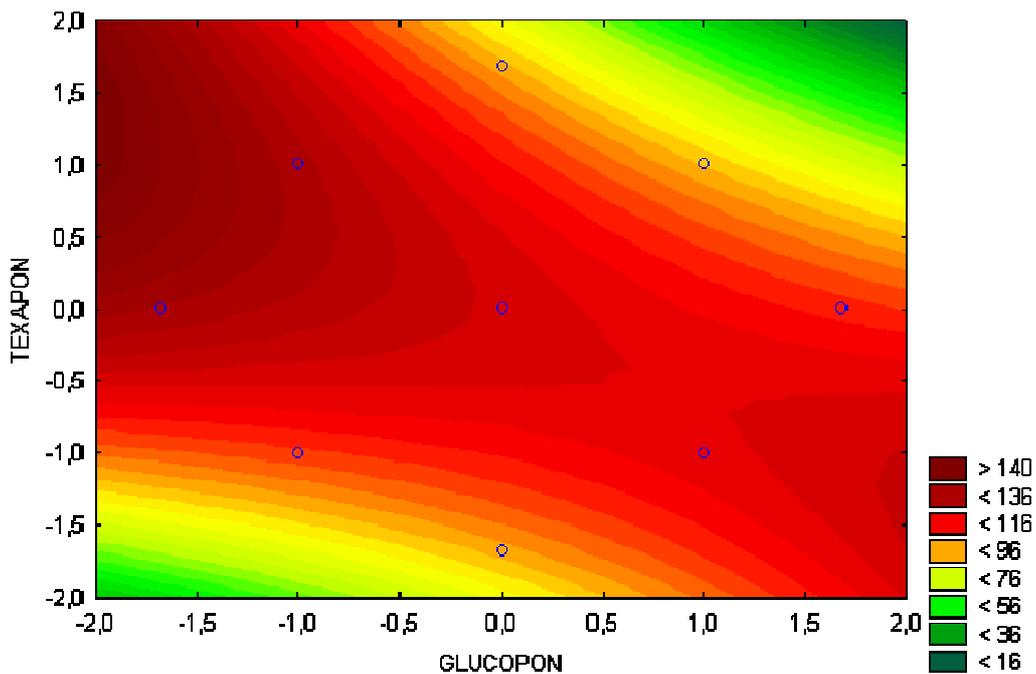


Figure (28) : Surface de réponse du pouvoir moussant en fonction du Glucopon et du Texapon.

VIII. 3. 2. Analyse de variance (ANOVA) du pouvoir moussant

Dans la table ANOVA ci-dessous **Tableau (20)**, on peut noter que tous les facteurs influençant ont un $p < F$, ceci permet de valider le modèle choisi pour le pouvoir moussant.

Le p du (1L) Maranil étant inférieur à F , ceci permet de le valider dans le domaine en tant que paramètre couplé.

Tableau (20) : Table ANOVA et coefficients de régression du pouvoir moussant.

ANOVA; Var: Pouvoir moussant; R ² = 0,65762; Aj: 0,47435; 3 facteurs, 1 Bloc, 20 Essais; MC Résidus=248,4197 VD Pouvoir moussant					
Facteur	Coefficient	Err-Type	p	-90,% lim.conf	+90,% lim.conf
Moy/Ord.Orig	123,0173	4,793807	0,000000	114,6135	131,4211
Facteur	Coefficient	SC	MC	F	p
(1L) MARANIL	7,3486	737,49	737,487	2,968712	0,106894
(Q) TEXAPON	-10,3177	1562,17	1562,166	6,288415	0,025092
(3L) GLUCOPON	-7,6174	792,44	792,441	3,189928	0,095762
1L×2L	-16,3476	2137,96	2137,959	8,606237	0,010893
2L×3L	-13,4628	1449,97	1449,965	5,836756	0,029940
Erreur		3477,88	248,420		
Total SC		10157,89			

VIII. 4. Stabilité de l'émulsion

VIII. 4. 1. Modélisation de la stabilité de l'émulsion

Au seuil de signification de 10 %, les effets des termes significatifs sont représentés dans le diagramme de Pareto **Figure (29)**, on remarque que le Maranil a un effet supérieur aux autres composants de la formule et que l'effet de synergie entre le GlucoPON et le Texapon contribue à la stabilité de la mousse formée.

Avec un seuil de signification égal à 10 %, sept termes ont des effets significatifs sur le pouvoir émulsionnant comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous **Figure (30)**. Sur la **Figure (29)**, tous les termes non significatifs ont été négligés, après comparaison entre les deux modèles, il paraît évident que le fait de négliger l'effet du Texapon réduit considérablement la précision du modèle faisant passer le coefficient de détermination de 83 % à 70 %.

Le Texapon est pris en compte dans le modèle vu qu'il entre en jeu un des effets les plus significatifs (2L×3L) du modèle [71].

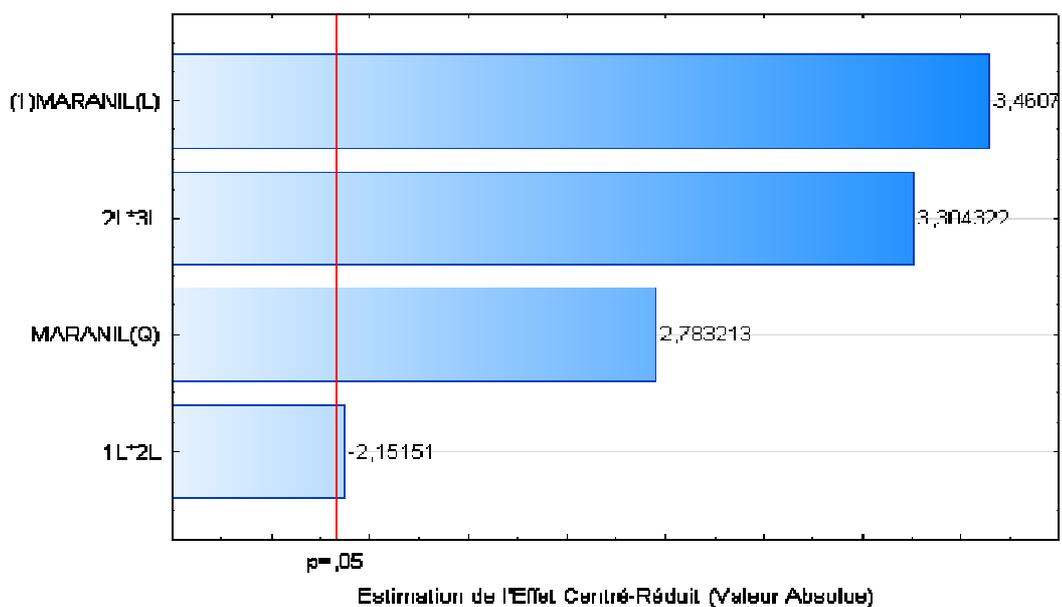


Figure (29) : Diagramme de Pareto de la stabilité d'émulsion avec quatre effets significatifs.

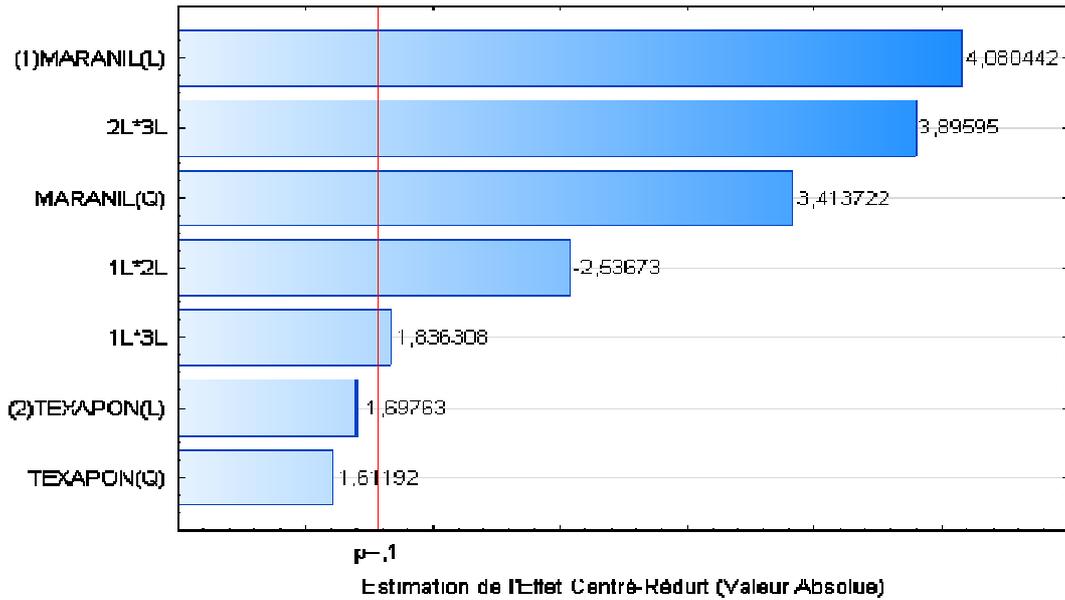


Figure (30) : Diagramme de Pareto de la stabilité d'émulsion avec sept effets.

Le modèle choisi pour la modélisation de la stabilité de l'émulsion a pour seuil significatif $p=10\%$. La **Figure (30)** donne les effets choisis par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs en plus de l'analyse des coefficients de régression **Tableau (21)** le modèle est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \text{Stabilité d'émulsion} = & 67,75 + 9,75 \times \text{Maranil} + 7,90 \times \text{Maranil}^2 - 4,50 \times \text{Texapon} \\ & + 3,73 \times \text{Texapon}^2 - 7,92 \times \text{Maranil} \times \text{Texapon} + 5,73 \times \text{Glucopon} \times \text{Maranil} \\ & + 12,16 \times \text{Glucopon} \times \text{Texapon} \end{aligned}$$

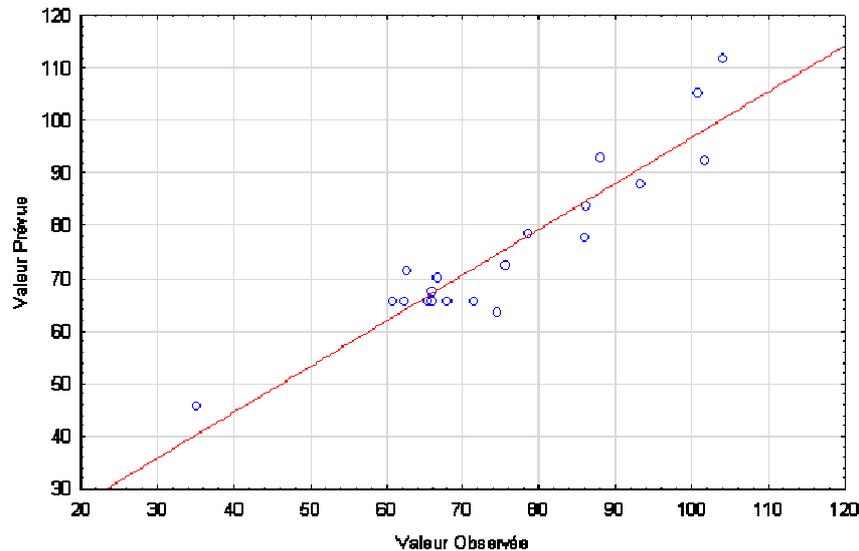


Figure (31) : Valeurs prévues pour la stabilité de l'émulsion en fonction des valeurs observées.

La précision du modèle est bonne avec un coefficient de détermination $R^2=0,83$.

Pour la surface ajustée ci-dessous **Figure (32)**, le Glucopon a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et donc, n'apparaît pas dans le modèle.

Cette surface fait apparaître un minimum, pour une stabilité d'émulsion estimée autour de ~65 NTU et ceci pour des valeurs réduites égales à 0 pour le Glucopon, -0,7 pour le Maranil et 0,2 pour le Texapon. Dans notre optimisation on peut choisir des niveaux de concentration pour que la turbidité soit comprise entre 60 NTU et 120 NTU.

Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié.

Ce domaine choisi étant jugé satisfaisant pour ce type de détergent au vu de sa fonction.

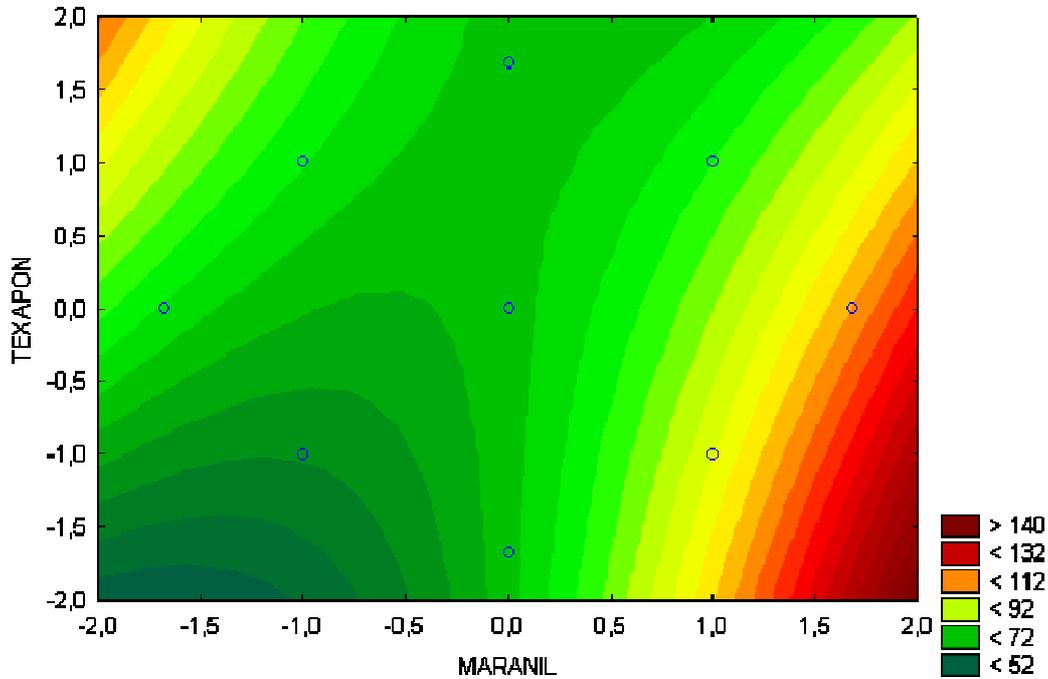


Figure (32) : Surface de réponse de la stabilité d'émulsion en fonction du Maranil et du Texapon.

VIII. 4. 2. Analyse de variance (ANOVA) de la stabilité d'émulsion

Dans la table ANOVA ci-dessous **Tableau (21)**, on peut noter que tous les facteurs influençant ont un $p < F$, ceci permet de valider le modèle choisi pour la stabilité de l'émulsion.

Tableau (21) : Table ANOVA et coefficients de régression de la stabilité d'émulsion.

ANOVA; Var: Stabilité d'émulsion; R ² =0,82829; Aj: 0,62205; 3 facteurs, 1 Bloc, 20 Essais.; MC Résidus=108,4746 VD Stabilité d'émulsion					
Facteur	Coefficient	Err-Type	p	-90,% lim.conf	+90,% lim.conf
Moy/Ord.Orig	70,52887	2,978329	0,000000	64,1807	76,87703
Facteur	Coefficient	SC	MC	F	p
(1L) MARANIL	9,75360	1299,213	1299,213	11,97712	0,003494
(Q) MARANIL	7,56708	840,274	840,274	7,74628	0,013923
(2L) TEXAPON	-4,05790	224,881	224,881	2,88196	0,115336
(Q) TEXAPON	3,73227	202,746	202,746	2,59829	0,132953
1L×2L	-7,92250	502,128	502,128	4,62899	0,048137
1L×3L	5,73500	263,122	263,122	3,37203	0,091197
2L×3L	12,16750	1184,384	1184,384	10,91855	0,004816
Erreur		1627,118	108,475		
Total SC		5453,118			

VIII. 5. Point trouble

VIII. 5.1. Modélisation du point trouble

Le point de trouble nous renseigne sur la stabilité physique du produit, il doit être adéquat et adapté pour que les opérations de transport et stockage dans les magasins. Les consommateurs n'accepteraient pas d'acheter un produit qui se trouble et change d'aspect suivant la température ambiante.

Au seuil de signification de 5 %, seuls les agents tensioactifs (Maranil et le Glucopon) ont des effets significatifs pour cette réponse **Figure (33)**. L'effet conjugué du Texapon et du glucopon ainsi que le (Q) Maranil sont pris en compte dans le souci d'augmenter la précision du modèle.

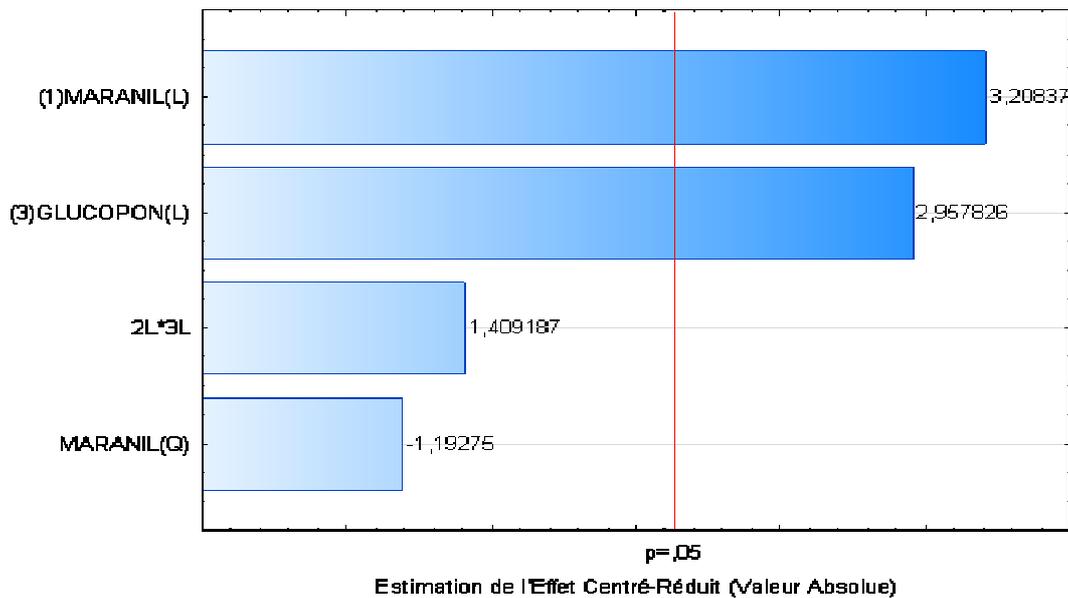


Figure (33) : Diagramme de Pareto du point trouble avec quatre effets.

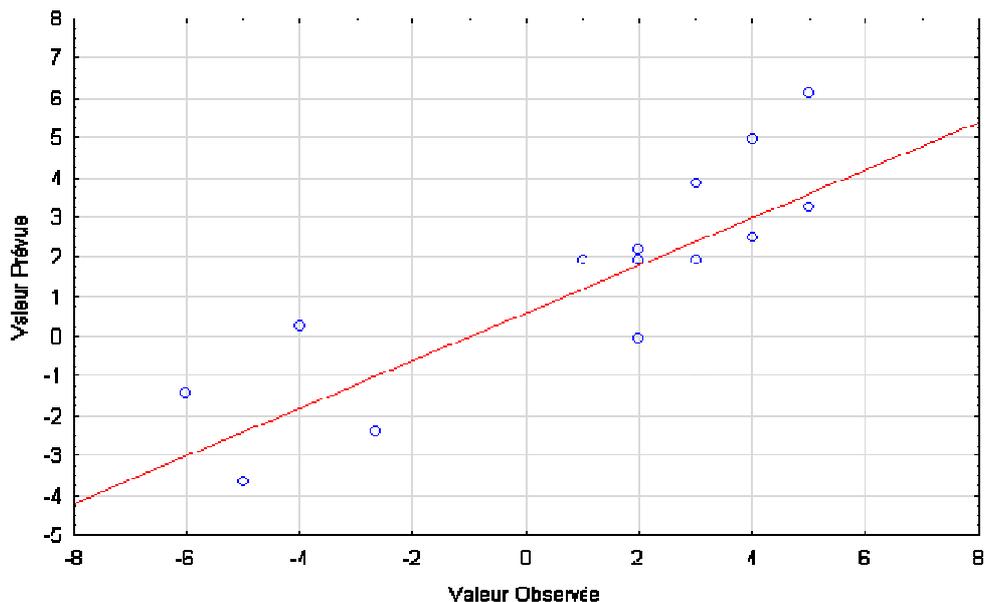


Figure (34) : Valeurs prévues pour le point trouble en fonction des valeurs observées.

Le modèle choisi pour la modélisation du point trouble a pour seuil significatif $p=5\%$. La **Figure (33)** donne les effets choisis par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs en plus de l'analyse des coefficients de régression **Tableau (22)**, le modèle est donné par l'équation suivante :

$$\text{Point trouble} = 1,93 + 1,96 x \text{Maranil} - 0,70 x \text{Maranil}^2 + 1,80 x \text{Glucopon} + 1,12 x \text{Texapon} x \text{Maranil}$$

La précision du modèle est acceptable avec un coefficient de détermination $R^2=0,60$.

Pour la surface ajustée ci-dessous **Figure (35)**, le Texapon a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et donc, n'apparaît pas dans le modèle. Cette surface ne fait apparaître aucun optimum, du fait que la température de trouble augmente de manière proportionnelle aux concentrations des tensioactifs.

Nous prendrons un domaine de concentrations où la température est inférieure à 5 °C. Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié et a été confirmé par les résultats obtenus (< 5 °C). Ce domaine choisi étant jugé satisfaisant pour ce type de détergent et le pays de commercialisation.

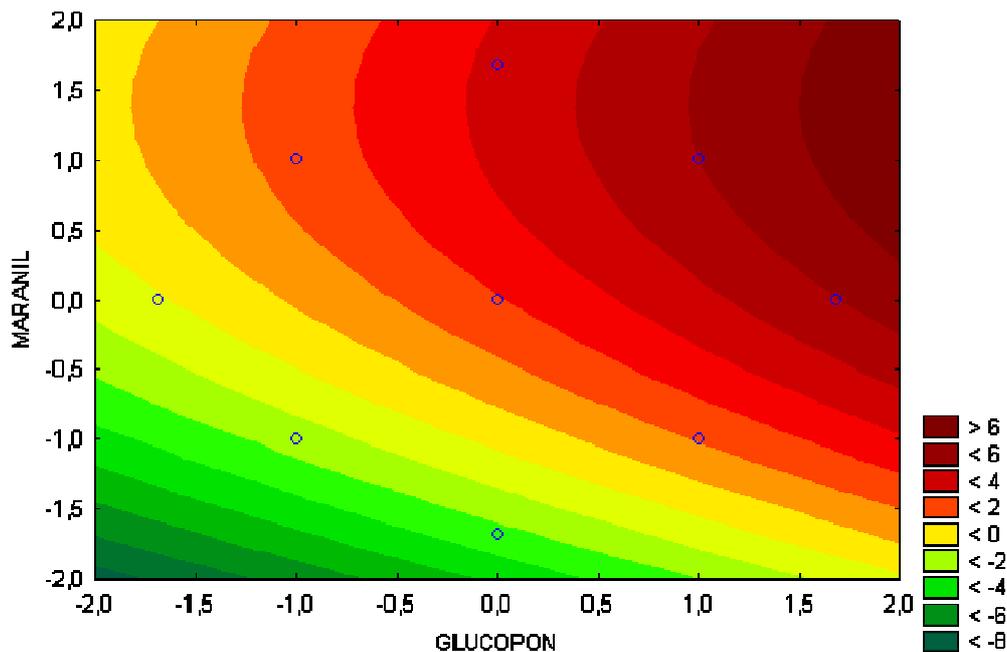


Figure (35) : Surface de réponse du point trouble en fonction du Glucopon et du Maranil.

VIII. 5. 2. Analyse de variance (ANOVA) du point trouble

Dans la table ANOVA ci-dessous **Tableau (22)**, on peut noter que tous les facteurs influents ont un $p < F$, ceci permet de valider le modèle choisi pour le point trouble. Il faut aussi noter le fait que les p des facteurs additionnels de précision sont inférieurs à leurs valeurs de F respectivement.

Tableau (22) : Table ANOVA et coefficients de régression du point trouble.

ANOVA; Var: Point trouble; R²=0,59948; Aj: 0,49267; 3 facteurs, 1 Bloc, 20 Essais; MC Résidus=5,098677 VD Point trouble					
Facteur	Coefficient	Err-Type	p	-95,% lim.conf	+95,% lim.conf
Moy/Ord.Orig	1,930084	0,645710	0,009174	0,55379	3,306382
ANOVA					
Facteur	Coefficient	SC	MC	F	p
(1L) MARANIL	1,960375	52,4842	52,48423	10,29369	0,005862
(Q) MARANIL	-0,703066	7,2536	7,25365	1,42265	0,251494
(3L) GLUCOPON	1,807282	44,6070	44,60697	8,74873	0,009777
2L×3L	1,125000	10,1250	10,12500	1,98581	0,179173
Erreur		76,4802	5,09868		
Total SC		190,9500			

IX. Étude technico-économique

IX. 1. Introduction

Dans le monde, les détergents liquides ont pris une part importante du marché pour le lavage de vaisselle au détriment des poudres pour lave-vaisselle depuis une vingtaine d'années. Le constat est le même pour le marché algérien, la concurrence locale se bouscule sans pour autant que cela soit un gage de qualité, le marché reste dominé par les producteurs internationaux. Toutefois, les perspectives de développement restent importantes.

La réalisation de ce projet doit satisfaire à certaines exigences afin de garantir une certaine réussite et d'assurer la pérennité à la formule optimisée compte tenu de l'évolution, d'une part de l'environnement économique et d'autre part de la technologie de l'activité. Estimant que l'acte d'achat pour ce genre de produits est principalement fondé sur le prix et quelques propriétés visuelles. L'optimisation des coûts des matières premières occupe une place importante.

IX. 2. Concurrences

La concurrence des produits importés est sérieuse. En effet, plusieurs produits de grandes marques étrangères se trouvent déjà sur les étagères des magasins. Certes, les produits importés sont commercialisés à des prix souvent très supérieurs aux produits de fabrication locale. Ceci s'explique en partie de par leur efficacité prouvée. Dans le monde tout comme en Algérie, quatre grandes sociétés multinationales (Unilever[®], Henkel[®], Procter-Gamble[®], Colgate-Palmolive[®]) contrôlent plus de 90 % du marché.

IX. 3. Clientèle

IX. 3.1. Clientèle locale

Ce produit est destiné à satisfaire un besoin spécifique du grand public (ménages à faible revenu). Plus généralement, l'été représente la période de forte consommation pour les produits d'hygiène. Pour le lancement d'un produit nouveau, le choix d'une date dans cette fenêtre de 4 mois est propice pour entreprendre des actions commerciales importantes.

IX. 3.2. Clientèle étrangère

La clientèle étrangère serait identifiée au travers d'un partenariat établi sous la forme d'une sous-traitance industrielle. Cependant, les marchés libyen et tunisien demeurent particulièrement attrayants du fait de leurs proximités. Ils présentent également l'avantage de fonctionner selon les mêmes spécificités que notre marché local (organisation des circuits de distribution, taux d'équipement des ménages en matériels électroménagers),

IX. 4. Prix de revient et structure du coût

Il y a lieu de noter qu'en Algérie, toutes les entreprises du secteur, hormis celles appartenant à des multinationales, n'ont, à ce jour, pratiquement pas de tableaux de bord précis permettant de calculer au jour, au mois ou à l'année les prix de revient exacts des produits fabriqués.

La productivité moyenne exprimée, soit en chiffre d'affaires par personne ou en valeur ajoutée par personne, est huit fois moindres que dans les pays européens producteurs de détergents (France, Italie, Allemagne). [73]

IX. 4. 1. Coûts de production

La structure des coûts de production se présente comme suit dans le **Tableau (23)** ci-dessous :

Tableau (23) : Structure des coûts pour une unité de production de détergent liquide. [73]

Désignation	Taux en %
Matières premières	70%
Main d'œuvre	12%
Énergie	2%
Entretien et sous-traitance	6%
Charges financières	8%
Frais généraux	4%

Dès lors, il paraît évident que le coût des matières premières est le principal facteur déterminant le prix de vente d'une formule.

IX. 4. 2. Prix des matières premières

En Algérie, il n'existe aucune unité de production intégrée, c'est-à-dire qui produit sa matière de base. L'obtention de ces matières premières se fait au travers de l'importation depuis des fournisseurs étrangers. Dans cette optique-là, des données fiables concernant les prix des trois ingrédients utilisés et conformes aux **Annexes (A-1, A-2, A-3)** ont été obtenues auprès de la compagnie Shijiazhuang Unison Co, et ce, pour l'année courante (2011) et les deux dernières années (2009-2010) **Figure (36)**.

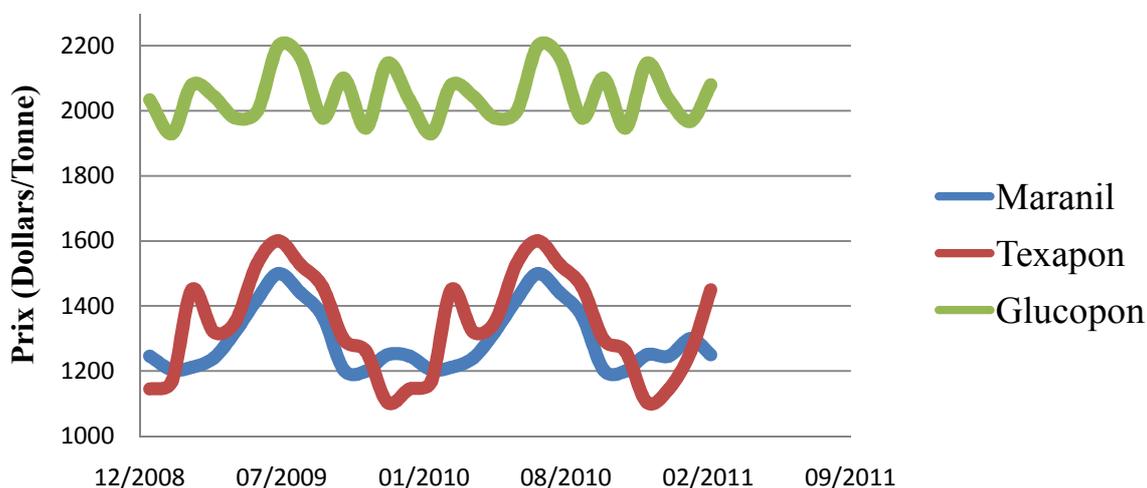


Figure (36) : Évolution des prix des ingrédients entre janvier 2009 et mars 2011.

Lors de ce projet, nous avons pris les prix moyens durant cette période ceci nous donne :

- MARANIL Paste A 55[®] : 1300 Dollars/Tonne. 0,00130 \$/Gramme
- TEXAPON NSO[®] : 1350 Dollars/Tonne. 0,00135 \$/Gramme
- GLUCOPON 600 CS UP[®] : 2050 Dollars/Tonne. 0,00205 \$/Gramme

IX. 5. Optimisation économique de la formule

La recherche de l'optimum coût minimal des produits utilisés a été effectuée grâce au logiciel LINGO[®]. Il dispose de solveurs capables de résoudre des équations linéaires, non linéaires, quadratiques, de différents ordres et à plusieurs variables. Le choix du solveur se fera automatiquement suivant le type d'équations mises en jeu.

Nous indiquons ci-dessous le logiciel de résolution que nous avons utilisé et le site internet correspondant. LINGO[®] met à disposition des personnes intéressées une version de démonstration limitée dans le temps.

LINGO[®]	http://www.lindo.com
--------------------------	----------------------------------------------------------------

L'équation économique du produit décrite ci-dessous

$$\text{Coût} = 0,00135 \times \text{Texapon} + 0,0013 \times \text{Maranil} + 0,00205 \times \text{Glucopon}$$

Pour trouver le minimum de l'équation économique, différentes contraintes ont été utilisées, que ce soit pour les concentrations des ingrédients, ou les propriétés les plus importantes telles que le pouvoir moussant et le pouvoir émulsionnant (qui représente la stabilité durant une émulsion). Le but de cette optimisation est d'obtenir un minimum pour un pouvoir détergent compris dans l'intervalle d'erreur mesuré durant les expériences pour les échantillons des points centraux (formule par défaut).

On imposera les contraintes suivantes sur les pouvoirs mesurés :

- Un nombre d'assiettes nettoyées compris entre 20 et 30 assiettes ;
- Une mousse formée supérieure à 70 Cm³ ;
- Une turbidité supérieure à 60 NTU.

Les concentrations minimales trouvées après l'exécution du programme LINGO[®] **Annexe (C)**, sont reportées dans le tableau ci-dessous **Tableau (24)**.

Tableau (24) : Résultats de l'optimisation économique.

Ingrédients	Concentration (% massique)		Paramètres de calcul	Valeur
MARANIL[®] Paste A 55	6,47		Nombre total d'itérations	8
TEXAPON[®] NSO	4,16		Erreur maximale autorisée	0,024
GLUCOPON 600[®] CS UP	4,45		Étapes d'itération étendue	0

Le coût total de la formule est estimé à 0,0231 \$ pour 100 grammes. Avec une moyenne de conversion Dinar/Dollar établie à 1\$=72DZD [74], le coût est estimé à 1,66 Dinars Algériens pour 100 grammes. La formule obtenue est 28% moins chère que la formule par défaut. Les valeurs des propriétés ont été mesurées directement sur les surfaces de réponses pour les niveaux obtenus **Annexe (C)**.

Tableau (25) : Valeurs des propriétés issues de la lecture graphique depuis les surfaces de réponses.

Propriété	Valeur
PDVSL (Assiettes)	20
Pouvoir moussant (Cm³)	110
Turbidité (NTU)	<68
Point trouble (C°)	<-1

Les résultats obtenus sont satisfaisants, l'efficacité de lavage est inférieure de 20 % par rapport à la formule par défaut (N° 01-09.904) tout en restant comprise dans l'intervalle d'erreur, et cela, pour des concentrations moins élevées (-27 %). La turbidité est inférieure de 8% par rapport à la turbidité de la formule par défaut (N° 01-09.904), cela est synonyme d'une bonne stabilité d'émulsion. Le point trouble est inférieur à -1 °C et répond à norme européenne. Il est à noter que le pouvoir moussant perd 16% en comparaison avec la formule par défaut (N° 01-09.904), ceci étant dû à la diminution de la concentration du GlucoPON.

Conclusion et perspectives

L'ouverture du marché algérien aux grandes firmes internationales dans le domaine des produits d'entretien a permis la commercialisation de produits de bonne qualité, mais à des prix généralement au dessus des moyens des petites et moyennes bourses. Cette surévaluation des prix étant due principalement à la marque portée par le produit. Des producteurs locaux activent dans ce domaine, toutefois, la majorité d'entre eux se contentent de reprendre des formules standards vieilles de plusieurs années sans y apporter la moindre modification ou optimisation.

Afin d'espérer conserver une part de ce marché, et dans une situation où la loi du marché l'emportera sur toute autre considération, ils n'auront d'autres choix que d'affiner leur stratégie, en procédant à diverses modifications sur ces formules standards telles que des optimisations de coût des matières premières dans le but de cibler des ménages à revenu modéré, ainsi que de réhabiliter certaines fonctions jusque-là jugées superflues comme la recherche-développement ou le marketing et la communication. Les cycles de produits consommables devenant de plus en plus courts, les activités de promotion se doivent d'être plus soutenues.

Tout au long de ce projet, l'objectif principal a été de modéliser différents paramètres allant de l'efficacité de lavage, aux paramètres visuels et cela dans le but de pouvoir établir un optimum économique plus rentable que celui de la formule par défaut proposée par Henkel® (N° 01-09.904) pour une efficacité de lavage proche. Pour cela, lors de la recherche de l'optimum, différentes propriétés ont été prises en considération. La plus importante étant celle du PDVSL, d'autres propriétés telles que le pouvoir moussant et la stabilité d'émulsion méritent toute fois une attention particulière. Pour ce qui est de la viscosité, son ajustement se fait par l'ajout d'un sel (NaCl). La quantité maximale pour ce type de formule étant de 1 % massique, ce paramètre n'a pas été pris en compte au vu du coût négligeable du NaCl face aux coûts des tensioactifs. Le point trouble pour les domaines de concentrations choisis étant $< 5^{\circ}\text{C}$, ceci permet de valider ce paramètre pour l'ensemble des formulations possibles.

Une analyse statistique permet d'obtenir des surfaces de réponses et d'établir les influences de chaque composant de la formule sur les différents paramètres mesurés. Les équations de modélisations obtenues ont été résolues avec un solveur adapté au type d'équations et ont servi à calculer un optimum pour un coût minimal. Durant cette optimisation, en utilisant des contraintes sévères, les résultats obtenus ont été satisfaisants. Un nombre d'assiettes lavées acceptable a été obtenu (20 assiettes), avec moins de tensioactifs (-27 %). Pour ce qui est des autres paramètres, la turbidité obtenue est très proche de celle de la formule par défaut (N° 01-09.904). La viscosité peut être ajustée par l'ajout de moins d'un % en masse de NaCl. Le point trouble répond parfaitement aux spécifications souhaitées. Notons juste que la formule générée à un pouvoir moussant inférieur à celui de la formule par défaut de 16 %, celui-ci restant tout de même assez élevé pour répondre aux exigences de l'utilisateur pour ce qui est de la formation de la mousse.

Le gain économique réalisé est estimé à 28 %. Toutefois, il faut tenir compte des erreurs dues aux expériences, la fiabilité des résultats est valable à 90 %. Ce qui représente une erreur absolue

Conclusion et perspectives

de 10 % sur les valeurs obtenues. La marge nette réalisée est non négligeable dans un contexte économique où le paramètre prix/performance de lavage est le plus important.

En clair, les niveaux de concentrations optimales sont de 6.47 % en masse pour le MARANIL[®] Paste A 55, 4.16 % en masse pour le TEXAPON[®] NSO et 4.45 % en masse pour le GLUCOPON[®] 600 CS UP.

En définitive, les perspectives de production de la formule obtenue sont très prometteuses. Au vu de l'efficacité et des économies réalisées sur les matières premières (-27 %). Cette formule est adaptée pour des ménages à revenu réduit. Ceci le place en bonne position face aux produits standards. Si l'on prend l'exemple d'un produit conditionné dans des bouteilles de 750 ml. Le coût total des tensioactifs utilisés est estimé à 0,2424 \$ soit 17,4 Dinars Algériens pour la formule par défaut de Henkel[®] (N° 01-09.904) contre 0,1725 \$ ou 12,4 Dinars Algériens pour la formule optimisée.

Références bibliographiques

- [1] NARDELLO-RATAJ (V.), HO TAN TAÏ (L.). Formulation des détergents : Produits pour nettoyage de la vaisselle. J2 281, 10 sept. 2008. Techniques de l'ingénieur.
- [2] AUBRY (J.-M.), SCHORSCH (G.). Formulation. J2 110, 1999. Techniques de l'ingénieur.
- [3] SCHORSCH (G.). La formulation : de l'art à la science du compromis, l'actualité chimique, N° 237, Ed déc, 2000.
- [4] VON RYBINSKI (W.). Surface chemistry in detergency. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Vol. 1. Ed. HOLM-BERG K, 2001.
- [5] MULDER (E.), VON RYBINSKI (W.), SUNG (E.), RAHSE (W.), STEBER (J.) et WIEBEL (F.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2001.
- [6] AUBRY (J.-M.), SCHORSCH (G.). Formulation : Présentation générale. J2 110, 1999. Techniques de l'Ingénieur.
- [7] ROZE (G.). Handbook of detergents. Part A : Properties. Surfactant Series. Vol. 82. Ed. Dekker M, 1999.
- [8] SINGER (J.). Chemistry for Changing Times, 11th Edition, Hill and Kolb. Chapter 17, Household, Chemicals. Jackson Community College, Jackson, Prentice Hall MI, 2007.
- [9] PUISIEUX et SEILER (M.). Agents de surface et émulsions: techniques et documentation, Lavoisier, 1983.
- [10] BINDER (D.). Laundry Detergent Chemistry. Avril 7, 2006.
- [11] SHWARTZ (A.) et PERRY (J.W.). Surface Active Agents. Vol. 1, Intersciences Publishers, Inc. NY, 1949.
- [12] QUÉRÉ (D.). Lois du mouillage et de l'imprégnation. Génie des procédés, J 2 140, 2006. Techniques de l'Ingénieur.
- [13] STEVENSON (D.G.). J. Text. Inst. 1953, 44, T12.
- [14] MC BAIN (J.W.). Advances in Colloid Science. Vol. 1 (E.O. Kraemers, Ed.), Wiley Interscience, N.Y., 1942, 99-142.
- [15] GIN (M.E.). – J. Am. Oil. Chem. Soc. 1961, 38, 361.
- [16] McHALE (G.) et NEWTON (M.I.). Coll. And Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 206 2002 79-86.
- [17] DILLAN (K.W.), GODDARD (E.D.) et MCKEN- ZIE (D.A.). J. Am. Oil. Chem. Soc. 56, 1979, 59.
- [18] NICKEL (D.), SPECKMANN (H.D.) et VON RYBINSKI (W.). Tenside Surf. Det. 32 1995 470-474.
- [19] VERMA (S.) et KUMAR (V.V.). J. Coll. Int. Sci. 207 1998 1-10.

Références bibliographiques

- [20] MORTON III (S.A.), KEFFER (D.J.), COUNCE (R.M.), DePAOLI (D.W.) et HU (M.Z.-C.). *J. Coll. Interf. Sci.* 270 2004 229-241.
- [21] KOLEV (V.L.), KOCHIJASHKY (I.I.), DANOV (K.D.), KRALCHEVSKY (P.A.), BROZE (G.) et MEHRETEAB (A.). *J. Coll. Interf. Sci.* 257 2003 357-363.
- [22] MILLER (C.A.) et RANEY (K.H.). *Coll. And Surf. A: Physicochemical and Engineering aspects.* 74(2-3), 1993, 169-215.
- [23] CARROLL (B.J.). *Coll. And Surf. A: Physicochemical and engineering aspects.* 74 (23), 1993, 131-167.
- [24] STEVENSON (D.G.). *J. Soc. Cosmetic Chemists.* 1961, 12, 353-370.
- [25] GOTTE, *Kolloid Z.*, 1933, 64, 222-237.
- [26] Ho Tan Tai (L.). *Détergents et Produits de Soins Corporels*, Éd Dunod, 1999.
- [27] TRAUBE, *Ann.* 1891, 265, 27, *J. paakt. Chem.*, 1895, 31, 177.
- [28] HARTLEY, *Trans Faraday Soc.*, 1941, 37, 130.
- [29] BALDACCI R., *Ann. Chim., Rome*, 1950, 40, 358, 372.
- [30] GORDON B.E., *Proc; Inv. Cong. Suif Activity*, 5
- [31] SCHERECK (B.), GLUSEN (B.) et PEGELOW (U.). – Sepawa, 2002.
- [32] FLOCHARD B.D., *J. Colloïd Sci.*, 1966, 16, 484.
- [33] CORKILL J.H. et coll., *Trans. Far. Suc.*, 1964, 60, 202.
- [34] BECKER P., *J. Coll.Sci.*, 1962, 17, 325.
- [35] PORTER (M.R.). *Handbook of Surfactants.*
- [36] LINFIELD (W.M.). *Anionic Surfactants. Vol. 7.*
- [37] CROSS (J.). *Anionic Surfactants-Chemical Analysis. Vol. 8.*
- [38] RICHMOND (J.M.). *Cationic Surfactants : Organic Chemistry. Vol. 34.*
- [39] BLUESTEIN (B.R.) ET HILTON (C.L.). – *Amphoteric Surfactants. Vol. 12.*
- [40] CROSS (J.). *Nonionic Surfactants : Chemical Analysis. Vol. 19.*
- [41] LAI (K-Y.). *Liquid Detergents, Surfactant Science Series. Vol. 67*, Marcel Dekker, 1997.
- [42] HAKI (G.D.) et RAKSHIT (S.K.). *Bioresource Technology*, 89, 2003, 17-34.
- [43] BAILEY J. (F.E.) et KOLESKE (V.). *Alkylene Oxides and Their Polymers. Vol. 35.*
- [44] OLSEN (H.S.) et FALHOT (P.). *J. of Surf. Detergents*, 1998, vol 1(4), P. 555.

Références bibliographiques

- [45] KOSARIC (N.), CAIRNS (W.L.) et GRAY (N.C.C.) -Biosurfactants and Biotechnology. Vol. 25.
- [46] SCHICK (M.J.). Nonionic Surfactants. Vol. 1.
- [74] LARPENT(C.). Tensioactifs, K 342, 1995. Techniques d'ingénieur.
- [48] TADROS (T.F.). Surfactants. Academic Press (1984).
- [49] ROSEN (M.J.). Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons (1978).
- [50] BAKACHE (Y.). Caractérisation d'un détergent liquide vaisselle : Partie expérimentale - résultats obtenus – Viscosité. Projet de fin d'étude. ENP. Algérie, Alger. 2006. P.40
- [51] BELAIDI (M.). Caractérisation d'un détergent liquide vaisselle. Projet de fin d'étude. ENP Algérie, Alger. 2009. P 47.
- [52] MEDJAHED (N.). Étude comparative de détergents liquides. Projet de fin d'étude. ENP Algérie, Alger. 2004. P39.
- [53] SHINODA (K.). Solvent Properties of Surfactant Solutions. Vol. 2
- [54] STACHE (H.) ET KOSSWIG (K.). Surfactant Pocketbook. 3e édition (Tensid-Taschenbuch), Carl Hanser Verlag (Munich), 1990.
- [55] SWISHER (R.D.). Surfactant Biodegradation. Vol. 3.
- [56] KARSA (D.R.). Industrial Applications of Surfactants. Royal Society of Chemistry, 1987.
- [57] PRINCE (L.M.). Microemulsions : Theory and Practice. Academic Press, 1977.
- [58] ZANA (R.). Surfactant solutions: New methods of investigation. Ed ; Marcel Dekker: New York, 1987, Vol. 22.
- [59] WASAN (D.T), GINN (M.E) et SHAH (D.O). Surfactants in Chemical/Process Engineering. Ed , Marcel Dekker: New York, 1987, Vol. 28.
- [60] REILLY (J.T.), HOBSON (R.B.), ABDEY (G.J.), brevet Unilever, CA 1 109 756-A1.
- [61] LAI (K-Y.). Liquid Detergents, Surfactant Science Series, Vol. 67, Marcel Dekker, 1997.
- [62] MATSON (T. P.) and BERRETZ (M.). Soap Cosmet. Chem SDpec. 55 (12): 41. 1979.
- [63] J. C. Drozd, Chemical Times & Trends 8 :49, 1985.
- [64] J. C. Drozd and W. Gorman, J. Am. Oil Chem. Soc. 65:398, 1988.
- [65] GOUPY (J.). Introduction aux Plans d'expériences. Éd. Dunod. Paris. 303 pages, 2001.
- [66] BOX (G.E.P), HUNTER (W.G.), HUNTER (J.S.). Statistics for Experimenters. 2e édition. John Wiley and Sons. New-York. P. 633. 2005.
- [67] BOX (G.E.P.) and BEHNKEN (D.W.). Some new three level designs for the study of quantitative variables. Technometrics, vol. 2, 1960, 455 - 475.

Références bibliographiques

- [68] GOUPY (J.). Plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur. Traité Analyse Chimique et Caractérisation, P230, p. 1-20. 1992.
- [69] MORINEAU (A.). et CHATELIN (Y-M.). L'analyse statistique des données. Apprendre, comprendre et réaliser avec Excel. Ellipses, 2005.
- [70] Aide STATISTICA® 10. Table ANOVA Effets principaux et interactions, 2011.
- [71] STATGRAPHICS® Centurion XVI, Manuel de l'utilisateur. Analyse de données quantitatives, Plans d'expériences. 2011.
- [72] BOZETINE (L.), AHMED ZAID (T.), CHITOUR (C.E.) et CANSELIER (J.P.). Optimization of an Alkylpolyglucoside-Based. Dishwashing Detergent. *Surfact Derterg.* 2008 11:299-305.
- [73] Étude du positionnement de la branche savons, détergents et produits d'entretien - Cahier du CEPI N°24, Novembre 2004.
- [74] LOOBIZ. Historique de cotation du Dinar Algérien-Dollar Américain [En ligne]. Disponible sur : <http://fr.loobiz.com/historique/dollar-us+dinar-algerien> (Consulté le 03 juin 2011).

Annexes

Annexe A-1: MARANIL[®] PASTE A 55**Product name:** MARANIL[®] PASTE A 55**Function/substance class:** Anionic surfactant**Chemical name:** Linear sodium dodecylbenzene sulphonate**INCI name:** Sodium dodecylbenzene-sulphonate**Quality control data**

Anionic surfactant (%)	54 - 56	DIN ISO 2271 mod. / Henkel method Q-C-3602.0
pH value (3 %)	9 - 10	DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-1041.0
Sodium sulphate (%)	max. 1.0	DGF H - III 8 a

Additional product descriptive data

Unsulphated matter (%)	max. 2.0	Henkel method Q-C-1114.2
Sodium chloride (%)	max. 0.3	DGF H - III 9

Form of delivery Pasty**Classification and Labelling according to European Legislation** Xi Irritant R 36/38**Uses** Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents**Properties/Characteristics/Comments**

MARANIL[®] PASTE A 55 excels by having a good detergent, emulsifying, dispersing, wetting and foaming power. MARANIL[®] PASTE A 55 is very stable in hard water as well as in slightly acidic and alkaline media. It can be well combined with other nonionic and anionic detergent bases such as the DEHYDOL[®], EUMULGIN[®], as well as SULFOPON[®] and TEXAPON[®] types.

Annexe A-2: TEXAPON® NSO

Product name: TEXAPON® NSO**Function/substance class:** Anionic surfactant**Chemical name:** Sodium C 12 - C 14 + 2 EO sulphate**INCI name:** Sodium laureth sulphate,Formaldehyd**Quality control data**

Anionic surfactant (MW 382) (%)	26.5 - 27.5	DIN ISO 2271 mod. / Henkel method Q-C-3602.0
pH value (10 %)	6.4 - 7.5	Henkel method Q-P-1044.0
Viscosity (mPa • s, 20 °C)	max. 200	DGF C - IV 7
1.4 Dioxan (ppm)	max. 5	Henkel method Q-C-1052.0

Additional product descriptive data

Unsulphated (%)	max. 1.5	Henkel method Q-C-1114.2
Sodium chloride (%)	max. 0.1	DGF H - III 9
Sodium sulphate (%)	max. 0.5	DGF H - III 8 a

Form of delivery Liquid**Classification and Labelling according to European Legislation** Xi Irritant R 36/38**Uses** Dishwashing agents, cleaners, liquid detergents**Properties/Characteristics/Comments**

TEXAPON® NSO is an excellent raw material for the manufacture of dishwashing and cleansing agents. It remains unaffected by water hardeners and even at low temperatures develops voluminous fine foam.

Annexe A-3: GLUCOPON® 600 CS UP

Product name GLUCOPON® 600 CS UP

Function/substance class Nonionic surfactant

Chemical name C 12 - C 14 alkyl polyglycoside

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% 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 ³ , 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

Example of use

The foam behaviour of anionic surfactants can be positively influenced by adding alkyl polyglycosides. The foam height and foam stability of fatty alcohol sulphates can be especially improved by addition of GLUCOPON® 600 CS UP at higher levels of water hardness.

For anionic surfactants that are typically thickened by electrolyte addition, combination with GLUCOPON® 600 CS UP results in higher viscosity levels at lower salt concentrations. In these cases GLUCOPON® 600 CS UP is a good alternative to Nitrogen containing viscosity builders such as alkanolamides.

Alkyl polyglycosides represent a technology advantage in manufacture of mild dishwashing agents combined with excellent cleaning performance. The synergistic effects of GLUCOPON® 600 CS UP with other commonly used surfactants yield a performance improvement that can be the basis for a reduction of surfactant content while maintaining the same performance level.

Processing instructions

By reducing the pH value, e.g., with citric acid to below 8.5 the cloudiness being specific for the product disappears thus also enabling the formulation of clear products. Below pH 11.5

GLUCOPON 600 CS UP is no longer sufficiently protected against microbial contamination, that means the end formulation has to be preserved in a suitable way.

For neutral aqueous solutions of GLUCOPON 600 CS UP the following preservatives are suitable:

- BRONIDOX L *1
- Bronopol
- DEHYGANT LFM *1
- Dowicil 200 *2
- Formaldehyd
- Germall II *3
- Glutaric aldehyde
- Glydant *4
- Compound 240 (dehydracitic acid) *4
- Preventol D 2 *5

as well as relatively high quantities (> 8 %) of ethanol.

Temperature for product handling

The maximum short time handling temperature is about 60 °C. Heating devices to liquify the product, e.g., in liquid containers, are only allowed to have max. 70 °C. The transportation temperature in tank cars can be raised to 50 °C.

Stability of material towards GLUCOPON 600 CS UP

The high-grade steels 1.4541, 1.4571 and 1.4401 as well as ASTM 304 and 316 possess a sufficient stability at storage and handling temperatures usual for the product and pH values up to 12 at first contact with APG paste. Furthermore, a significant surface passivation has been observed.

Seals with material contact have to be stable against aqueous alkali (e.g. Teflon or Teflon coated seals; Klingerit K-Sil C 4500).

Feed pumps

Screw rod pumps or rotary piston pumps are recommended. Eccentric spiral pumps are not suitable.

It should be avoided that the pump entrains air into the product (foam problems).

GLUCOPON 600 CS UP exhibits good wetting, cleaning and detergency properties and is, therefore, suitable for the use in manual dishwashing formulations as well as for the manufacture of laundry detergents and a variety of cleaning products. GLUCOPON 600 CS UP is only partially water soluble. However, it can be easily solubilized by other surfactants.

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.

Annexe A-4 : Méthode de préparation

**Industrial & Institutional
Manual dishwashing, Standard
Basic surfactant LAS with APG**

Preparation

Ingredients are mixed in given order at room temperature and homogenized.
The pH-value is adjusted to 6.5 - 7.5 by addition of citric acid.
Viscosity can be adjusted by addition of sodium chloride.

All products in the text marked with an [®] are trademarks of the Cognis group.

Suggestions for processing and use of our products as well as possible formulation suggestions are provided noncommittally in accordance with our knowledge and information. They do not discharge our customers from testing the products on suitability for processes and purposes they are destined for. We are only liable for a damage caused intentionally or by gross negligence. However, we are under no circumstances liable for consequential damage. Each processor is liable for the compliance of all legal regulations, including patent legislation.

Cognis does not guarantee the suitability of a product for a user-specific purpose.

Cognis Deutschland GmbH Care Chemicals Division D-40551 Düsseldorf



functionalproducts

FASCICULE DE DOCUMENTATION	AGENTS DE SURFACE DETERGENTS POUR LE LAVAGE DE LA VAISSELLE A LA MAIN Principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance	T 73-802 Janvier 1985 ISO 4198
----------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------

Annexe B-1 : Mesure du pouvoir détergent

AVANT-PROPOS

A sa date de publication, le présent fascicule de documentation reproduit la norme ISO 4198 éditée en 1984 par l'organisation internationale de normalisation

Les documents mentionnés au chapitre 2 «références» font respectivement l'objet des normes françaises NF T 73-003 et NF T 73-000

Sommaire

- 0 Introduction
- 1 Objet
- 2 Domaine d'application
- 3 Références
- 4 Définition
- 5 Généralités
- 6 Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage
- 7 Lot de vaisselle souillée
- 8 Opération de lavage
- 9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance
- 10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

0 Introduction

Pour entreprendre des essais comparatifs d'évaluation de performance des détergents pour le lavage ménager de la vaisselle à la main, il est nécessaire de tenir compte de plusieurs paramètres liés les uns aux autres ou apparemment indépendants, les paramètres particuliers et l'attention qu'on y porte varieront d'une région et d'un pays à l'autre, en fonction de :

- De la variété des souillures provenant des habitudes différentes de restauration ;
- Des matériaux utilisés pour la fabrication des ustensiles de cuisine, du service de table et des couverts ;
- De la qualité de l'eau et des habitudes de lavage à la main

Dans le lavage à la main, l'effort manuel, la température et le volume de l'eau et la dose de détergent sont contrôlables et varient en fonction de l'opérateur.

Reconnaissant l'importance et la valeur de l'information apportée aux utilisateurs, grâce à un essai comparatif effectué à partir de méthodes d'essais manuelles ou mécaniques, la présente norme internationale expose les critères à retenir pour la conception des essais et pour l'évaluation des résultats. Le premier critère, qui concerne tous les consommateurs, est l'élimination effective d'une grande variété de souillures sur toutes sortes d'ustensiles ménagers souillés par la nourriture et les boissons.

Bien qu'il soit reconnu que l'odeur, la douceur, l'apparence et le toucher peuvent influencer le choix, ces facteurs, ainsi que les effets toxicologiques et écologiques, bien que reconnus d'une extrême importance, ne sont pas pris en compte dans la présente norme internationale, il est supposé, selon les conditions d'emploi, que les détergents utilisés pour le lavage de la vaisselle à la main ne détériorent pas les ustensiles de cuisine, le service de table et les couverts.

La présente norme internationale montre comment établir de manière satisfaisante les méthodes d'essais comparatifs, en dépit de la complexité des habitudes différentes des populations ; cependant ni un seul essai, ni les séries d'essais effectuées au laboratoire ne pourront définir entièrement les limites de performances des nombreux détergents pour le lavage de la vaisselle à la main actuellement sur le marché.

1 Objet

La présente norme internationale établit des principes directeurs pour entreprendre des essais comparatifs afin de déterminer les principales caractéristiques liées à la performance des détergents à l'état solide ou liquide pour le lavage ménager de la vaisselle à la main, qui présentent de l'intérêt pour les consommateurs

Elle énumère et définit les caractéristiques liées à la performance considérée ; elle donne les détails des divers paramètres à considérer ; rappelle leur signification et fournit une base sur laquelle des méthodes comparatives réalistes peuvent être établies

Domaine d'application La présente norme internationale est applicable aux détergents vendus pour le lavage ménager de la vaisselle à la main. Ce type de lavage est sensé comprendre le lavage à la main de tous les ustensiles ménagers utilisés pour le stockage, la préparation et la cuisson de la nourriture, pour la restauration et pour la boisson.

3 Références

ISO 607, Agents de surface et détergents – Méthodes de division d'un échantillon.

ISO 862, Agent de surface – Vocabulaire

4 Définition

Détergent pour le lavage de la vaisselle à la main ; détergent à l'état de poudre ou liquide fabriqué pour être utilisés pour le nettoyage de la vaisselle à la main.

5 Généralités

L'essai de performance doit être effectué sur les produits disponibles (ou étant importé) dans le pays concerné. L'opération de l'essai de lavage de la vaisselle, ainsi que le choix des ustensiles et les autres paramètres, sont influencés par les habitudes de lavage du pays concerné.

L'échantillonnage des produits solides et liquides doit être effectué selon les modes opératoires spécifiés dans l'ISO 607

La présente norme internationale couvre les principales préoccupations propres de l'évaluation des produits de lavage de la vaisselle à la main, à savoir :

- a) Les caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage (voir chapitre 6) ;
- b) Les lots de vaisselle souillée nécessaires pour l'évaluation de ces caractéristiques (voir chapitre 7) ;
- c) L'opération de lavage à effectuer (voir chapitre 8).

A propos du lot de vaisselle souillée et de l'opération de lavage, il est énuméré un certain nombre de paramètres principaux et secondaires.

Les méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance et de manière dont les résultats doivent être consignés et interprétés sont également développées.

6 Caractéristiques liées à la performance propres à chaque étapes successive de lavage

6.1 Remarques générales

Pour évaluer la performance des produits destinés au lavage de la vaisselle à la main, il est nécessaire de choisir l'opération de lavage à utiliser.

6.2 Etapes de l'opération de lavage

Le choix des opérations à effectuer doit être conformément aux habitudes des consommateurs car chaque étape a une influence sur le résultat final. L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

- a) Elimination par grattage des souillures grossières ;
- b) Trempage des souillures cuites ou séchées ;
- c) Prérinçage ;
- d) Récurage (avant, pendant ou après le lavage) ;
- e) Lavage (avec addition de détergent) ;
- f) Rinçage ;
- g) Egoutage et séchage à l'air ;
- h) Essuyage (s'il est prévu).

6.3 Classification des caractéristiques liées à la performance au cours de l'opération de lavage

Du fait que le consommateur est impliqué dans chaque opération, la performance du produit ainsi observé au moment du résultat final est influencés pas les actions du consommateur à chaque étape de l'opération. Les caractéristiques suivantes peuvent jouer un rôle dans cette évaluation :

- a) Dosage et facilité de dissolution du détergent

Lors de la conception des essais, le dosage doit être étudié. La dissolution complète et sa vitesse sont particulièrement importantes lorsque des produits solides sont utilisés

- b) Performance du nettoyage en comparant l'action physique par rapport à l'effet, compte tenu :
 - 1) De l'élimination des souillures et des graisses au cours du lavage ;
 - 2) Du degré de dispersion des souillures et des graisses dans la solution de lavage ;
 - 3) De l'importance de la redéposition (s'il y en a) de la souillure sur la bassine à laver ou l'instrument auxiliaire de lavage ;
 - 4) De l'importance des salissures sur le torchon (s'il est utilisé).
- c) Caractéristiques de moussage, comprenant :
 - 1) Volume initial de mousse, type de mousse et vitesse de moussage ;
 - 2) Stabilité de la mousse au cours du lavage ;
 - 3) Facilité d'élimination de l'excès de mousse au cours du rinçage.
- d) Vitesse de l'égouttage.
- e) Aspect final de la vaisselle (propreté, absence de traînées, de taches).
- f) Qualité de produit nécessaire pour atteindre le niveau de performance correspondant à l'objectif de l'essai.

Ceci peut être exprimé en volume pour les liquides ou en masse pour les solides.

La masse relative, ou le volume relatif, sont d'importance économique pour le consommateur, quoique les liquides et les solides soient en pratique les uns et les autres mesurés en volume.

Note – Les caractéristiques telles que l'odeur et la sensation vis-à-vis de la solution de lavage, quoique présentant une certaine importance pour le choix comparatif des produits n'ont pas leur place dans l'appréciation de leur performance technique et, en outre, elles conduisent à une évaluation subjective.

De même, les effets sur les mains, suite à la fréquence des contacts, ont un aspect extrêmement important pour le choix du produit pendant l'évaluation de ces effets, comme les propriétés toxicologiques et écologiques, se trouvent être en dehors des préoccupations couvertes par la présente norme internationale, car cela nécessite un programme d'essai distinct effectué par des experts appropriés.

7 Lot de vaisselle souillée

7.1 Remarques générale

Dans les essais, il est préférable d'utiliser de la vaisselle normalement souillée provenant des familles ou des cantines. Etant donné la grande variété des articles et des souillures, des essais répétés sont nécessaires pour obtenir des résultats statistiquement significatifs. Bien qu'un temps court de stockage d'ustensiles souillés devrait être admis comme normal, il ne devrait pas être supérieur à une partie de la journée. De plus, la nature de la souillure sera un des paramètres les plus importants.

Lot de vaisselle souillée – Paramètres

Paramètre Principal	Paramètres secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
Souillures	Type et composition	Les éléments de nourritures et de préparation de plats utilisés pour la souillure doivent correspondre à ceux qui sont habituellement rencontrés dans le pays ou la région ou les produits sont destinés à être utilisés. Par exemple : corps gras, protéines, hydrate de carbone, résidus solide de nourriture et acide tannique du thé, du café et du vin ; rouge à lèvres, taches de fruits et nourritures brûlées	Plusieurs souillures séparées peuvent être appliquées sur le même support, mais elles devraient être appliquées en des endroits distincts.

La souillure provenant d'un usage normal peut être simulée dans un laboratoire par une application contrôlée sur la vaisselle de nourritures qui sont courantes dans le pays. Si des souillures artificielles sont utilisées, les conditions dans lesquelles la souillure est appliquée sur l'article et l'interaction entre la souillure et l'article ont un effet sur les résultats de l'essai et, de ce fait, ces conditions devraient être normalisées. Une difficulté particulière peut être rencontrée pour la simulation du « brûlé » lors de la cuisson

Le tableau en 7.2 énumère les paramètres qui devraient être contrôlés lors de la préparation et de l'utilisation des articles souillés. Ce tableau peut également être utilisé comme guide pour la préparation des lots comparables de vaisselle artificiellement souillée lorsque les articles naturellement souillés ne sont pas disponibles.

		ou cuites, etc. Plusieurs types de souillures sont nécessaires pour évaluer correctement la performance des produits pour le lavage de la vaisselle.	
	Etat physique	Utiliser des souillures solides, liquides et en pâte. Pour la reproductivité de la comparaison, il est recommandé que les composants de la souillure soient identiques et définis, ai possible, par leurs propriétés physiques et chimiques.	Théoriquement, les souillures doivent être stable ou être uniformément appliquées ou avoir au moins le même âge avant le lavage pour obtenir une comparaison valable.
Support (vaisselle, couverts et ustensiles de cuisine)	Type de vaisselle et matériau de fabrication	Prévoir une variété de différents supports. Utiliser les types d'ustensiles de cuisine, de service de table et de couverts les plus largement rencontrés dans les pays et fabriqués avec les matériaux habituellement les plus utilisés, par exemple : porcelaine, verre, céramique, métal, plastique, PTFE, etc, mais les matériaux mous et ou poreux (bois grèsà ne doivent pas être utilisés pour l'évaluation)	Il est essentiel que la surface de l'article utilisé ne soit pas modifiée au cours des lavages successifs durant une série d'essais ; et particulier, tout grattage et toute autre modification de la surface devraient être évités.
	Nature de la surface	Les lots de vaisselles pour essais comparatifs doivent être comparables dans la mesure ou la nature de la surface est concernée ; poreuse (grès), non poreuse (porcelaine, faïence), hydrophile (bois), hydrophobe (plastique).	Pour cette raison les plats poreux ne sont pas utilisés pour ce type d'essai ; l'utilisation de support en bois n'est pas recommandée.
Préparation de la vaisselle souillée	Quantité de souillures	La quantité de souillures appliquées sur chaque article doit correspondre réellement aux articles naturellement souillés et être soigneusement mesurée.	Si des articles artificiellement souillés doivent être stockés durant un certain temps avant l'essai, contrôler la durée du stockage et maintenir constantes les conditions de stockage, par exemple : température
	Application de la souillure sur le support	Appliquer les souillures uniformément et manière reproductible sur la vaisselle propre. Lorsque les souillures sont appliquées fondues (par exemple certaines graisses de cuisson) ; la température à la quelle la souillure est appliquée.	En pratique, c'est l'un des paramètres les plus importants.

La performance des détergents pour le lavage de la vaisselle à la main varie avec les conditions d'emploi. Un contrôle strict des paramètres principaux et de l'opération de lavage est de ce fait exigé pour obtenir un essai comparatif significatif des produits de lavage de la vaisselle.

Les paramètres doivent être en relation avec les habitudes du consommateur dans le pays ou la région ou les produits sont destinés à être utilisés. Ceux-ci comprennent les méthodes de lavage de la vaisselle adoptées par le consommateur, le matériel utilisé, la nature des ustensiles de cuisine, le service de table et les couverts, le type de souillures de la nourriture en contact avec les couverts, le type de souillures de nourriture en contact avec l'eau, la dureté, la température et le volume d'eau, la quantité de détergent, etc.

L'objectif fondamental du nettoyage est de vaincre les forces d'adhésion entre la souillure et le support. Au cours de l'opération du lavage de la vaisselle à la main, cela est réalisé par une combinaison de la concentration et des propriétés physiques et chimiques de l'agent de lavage de la vaisselle et de l'apport d'énergie manuelle fournis par l'opérateur. Lors de la comparaison de la performance de différents produits de lavage de la vaisselle, il est particulièrement important de contrôler rigoureusement l'intensité de l'énergie manuelle et la durée. Des opérateurs expérimentés devraient être spécialement choisis dans

ce but, afin de se rapprocher le plus possible de la pratique du consommateur. Toutefois, les opérateurs devraient laver jusqu'à ce qu'ils estiment avoir atteint un niveau de propreté acceptable et comparer les temps demandés pour différents détergents.

En alternative, l'emploi d'un dispositif mécanique peut permettre un contrôle plus précis de l'énergie mécanique appliquée, à condition que l'interprétation des résultats soit toujours liée à l'appareil spécifique utilisé et l'on ne peut en déduire la pratique du consommateur, à moins d'une correspondance étroite avec ses habitudes.

Dans la pratique, les paramètres énumérés dans le tableau en 8.2 ont une forte influence sur les résultats du lavage. Lors de l'établissement d'une méthode d'essai comparatif, les paramètres devraient être choisis en tenant compte des conditions locales et leur valeurs correspondantes devraient être fixées selon les exigences locales.

Le but d'un essai comparatif de détergents est de fournir un moyen de comparer, dans le cadre ménager, la performance dans des conditions pratiques. Le choix d'un seul essai individuel peut cependant contribuer à l'estimation d'une performance globale.

Le dosage des produits à utiliser dans les essais dépend de l'objectif de la comparaison. Cela est mentionné en 6.3 et discuté dans le chapitre 9.

Paramètre Principal	Paramètres secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
Matériel de lavage	Bassine à laver Bassine à vaisselle	Spécifier le matériau, le type et la taille de la bassine à vaisselle.	Le choix dépend des habitudes du consommateur.
a) Manuel	Instrument auxiliaire	Utiliser un instrument auxiliaire de lavage bien défini et habituellement employé tel que brosse éponge, lavette.	Le même que celui utilisé dans les foyers.
b) Mécanique	Instrument mécanique	Utiliser un dispositif bien défini, qui correspond à la pratique du consommateur	Des contrôles sont nécessaires pour produire une énergie mécanique vraiment constante. Les résultats doivent correspondre à la pratique du consommateur.
Eau	Dureté	Contrôler la dureté totale et le rapport	Une eau dure synthétique peut convenir

Annexe B-1 : Mesure du pouvoir détergent T 73-802

		Une eau adoucie peut modifier la performance du produit. Plusieurs essais à différentes duretés peuvent être exigés, en fonction de l'étendue de la dureté de l'eau dans le pays ou le produit est destiné à être utilisé.	
	Température	La température initiale pour toutes les opérations de lavage doit être constante. Contrôler la vitesse d'abaissement de la température et/ou effectuer l'essai à une température constante.	La température modifie l'état physique de la souillure (par exemple les souillures graisseuses) et la stabilité des mousses et, de ce fait, elle est un facteur important. Le contrôle de la température permet de comparer les produits dans des conditions identiques.
	Volume	Mesurer exactement le volume.	Cela dépend des habitudes du consommateur.
Préparation de la solution pour le lavage de la vaisselle	Quantité de produit	Fixer la quantité du produit à utiliser.	Cela dépend de l'objectif de l'essai
	Mode d'introduction du produit dans l'eau	Certains consommateurs introduisent d'abord le produit dans la bassine à vaisselle, ensuite, ils versent l'eau ; d'autres font le contraire. Des essais, en tenant compte des divers ordres d'introduction, peuvent être exigés.	Ces paramètres sont importants car ils peuvent modifier le dosage, la facilité de dissolution, le volume initial de mousse, et le toucher et l'odeur de la solution. Tout cela peut modifier notablement le jugement du consommateur.
	Préparation de la solution	Mélanger la solution de lavage de la vaisselle avant le début du lavage. La méthode, la vitesse du mélange et sa durée devraient être contrôlées.	Cela dépend des habitudes du consommateur.
Lot de vaisselle souillée c'est l'un des facteurs les plus importants pour un essai comparatif fidèle. Les détails quant à la composition du lot de vaisselle souillée sont indiqués dans le tableau en 7.2			
Méthode de lavage	Apport d'énergie a) Manuelle	Opérer calmement et régulièrement avec un mouvement aussi constant que possible pour maintenir l'apport d'énergie mécanique ou le temps aussi constant que possible, ou utiliser une méthode qui englobe l'ensemble des différences entre opérateurs	C'est un point fondamental pour des essais comparatifs fidèles sur les produits de lavage de la vaisselle, et il peut être la cause d'écarts importants dans les résultats
	b) Mécanique	Le dispositif mécanique travaille avec un mouvement constant pour un temps donné exactement défini.	La pression entre le dispositif et les articles souillés doit être constante.
	Durée de lavage	Laver chaque type d'article dans un temps donné et contrôler le	En pratique, le consommateur fait varier la

		temps qui s'écoule entre les articles. L'emploi d'un chronomètre est nécessaire	durée du lavage selon le degré et le type de souillure sur les articles à laver et lave jusqu'à ce qu'ils soient propres.
Opérations complémentaires	Rinçage	Maintenir la température de l'eau de rinçage et le temps de rinçage constants, quelle que soit la méthode utilisée (soit dans une bassine à vaisselle séparé ou sous le robinet). Contrôler la dureté de l'eau et l'importance de l'agitation	La méthode dépend des habitudes du consommateur.
	Égouttage et séchage et/ou essuyage	Quelle que soit la méthode utilisée (égouttage et séchage à l'air, séchage avec un torchon) ; contrôler par la vitesse d'égouttage et le temps de séchage, la position des articles en cours d'égouttage et de séchage à l'air et la propreté des torchons	Tous les paramètres mentionnés peuvent avoir une influence décisive sur l'aspect final de la vaisselle et doivent de ce fait être contrôlés.

8.3 Difficultés de l'évaluation de la performance

Une modification dans une opération manuelle devrait être reconnue comme source importante d'erreur expérimentale dans les essais, laquelle causera des fluctuations dans les résultats.

Les modifications sont dues :

- Aux différences dans les techniques utilisées par les différents opérateurs ;
- A l'habitude de l'essai et, en particulier, du mode opératoire ;
- A la fatigue ;
- A l'orientation naturelle de l'essai
- Si le nombre de produits à comparer nécessite plus d'un seul opérateur, l'attribution des essais devrait être faite de manière à répartir au hasard les influences personnelles possibles des opérateurs. Différents procédés expérimentaux, en fonction du nombre de produits à comparer, peuvent être utilisés pour minimiser cette erreur expérimentale.

Des essais répétés devraient être poursuivis jusqu'à ce que l'on obtienne des résultats à ce niveau de confiance satisfaisant avec un minimum de cinq essais répétés.

Si l'essuyage avec un torchon est une pratique acceptée du consommateur dans le pays ou la région où les produits sont destinés, il est recommandé qu'il fasse partie du mode opératoire prévu pour les essais comparatifs du produit et ceux de l'eau dure, et introduite d'autres paramètres dus à la composition des torchons et à leur condition d'utilisation. Il introduit également un nouveau paramètre dépendant de l'opérateur. Si l'essuyage avec un torchon est utilisé, tout transfert de la souillure sur un torchon normalisé devrait être examiné.

9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance

9.1 Bases et objectifs d'appréciation

Les principales caractéristiques retenues par les consommateurs pour évaluer la performance des produits pour le lavage de la vaisselle sont énumérées en 6.3

Deux d'entre elles ne sont cependant pas examinées ci-après parce qu'elles ne font pas partie de l'évaluation des résultats d'un essai individuel. Ce sont le dosage (6.3.a) qui a été décidé avant chaque essai et la

quantité de produit nécessaire pour atteindre la performance optimale (6.3.f)

Qui peut seulement être déterminée par une évaluation après une série d'essais.

Une comparaison complète de la performance de différents produits pour le lavage de la vaisselle à la main pourrait les classer selon les caractéristiques 9.2 à 9.5 et, si possible, inclure également une évaluation subjective de l'une ou plusieurs de celles qui sont énumérées en 9.7 pourvu que le dosage des produits soit choisi en fonction de l'objectif de la comparaison.

Il ya un nombre d'objectifs possibles pour une comparaison de produits pour le lavage de la vaisselle à la main, par exemple :

- a) Comparer les quantités utilisées en fonction des habitudes du consommateur dans le pays ou la région concerné ;
- b) Comparer des masses ou volumes égaux ;
- c) Comparer des quantités à prix égal ;
- d) Déterminer des quantités donnant la performance optimal ;
- e) Déterminer des quantités donnant une performance équivalente.

9.2 Efficacité du nettoyage

En machine à laver la vaisselle, la durée et l'énergie du cycle de lavage permettent que tous les articles soient propres. Par contre, dans le lavage de la vaisselle à la main les articles sont lavés un par un jusqu'à ce qu'ils soient considérés comme propres, et l'opération peut modifier l'apport d'énergie et sa durée pour atteindre cette propreté. L'efficacité du nettoyage d'un produit de lavage à la main est, par conséquent, évaluée par le consommateur à partir de la facilité et de la vitesse du nettoyage, le nombre de vaisselles souillées que la solution nettoie et l'aspect final de la vaisselle, etc, ce qui ne peut être qu'évalué subjectivement.

En conséquence, l'étude générale des essais comparatifs des produits de lavage de la vaisselle à la main correspond à l'évaluation du nombre d'articles qu'une solution donnée peut nettoyer. Cette étude nécessite que le moment ou le pouvoir de nettoyage de la solution devient nul soit défini. L'apparition d'un

anneau de saleté autour de la bassine et/ou la disparition de mousse et la formation d'une couche grasseuse à la surface de la solution de lavage de la vaisselle. Les critères pour déterminer la fin d'efficacité, qui sont basé sur le jugement de l'opérateur, doivent demeurer constants au cours d'une série d'essais.

9.3 Moussage

La disparition de la mousse est souvent considérée par le consommateur comme un critère commode d'observation de la disparition du pouvoir de nettoyage de la solution de lavage de la vaisselle, quoique, techniquement, ces effets ne soient pas nécessairement directement reliés. Lorsque la disparition de la mousse est considérée comme le point final d'un essai, le classement relatif des différents produits peut varier avec le type de souillures. Pour être réaliste, l'essai devrait être répété en utilisant un nombre de souillures différentes, chacune représentent les habitudes du pays concerné.

Une méthode d'essai, basée sur la disparition de la mousse, doit clairement faire la distinction entre le volume initial de mousse et sa stabilité au cours de l'essai. Le volume initial de mousse dépend à la fois des conditions d'agitation et de la capacité intrinsèque de moussage du détergent. Dans tous les essais, la même méthode pour la formation du volume initial de mousse doit être utilisée. Les deux paramètres les plus importants pour l'évaluation de la capacité de lavage de la vaisselle sont la quantité de mousse présente au début du lavage et la stabilité de la mousse en présence de quantités croissantes de souillures. L'importance relative de ces facteurs peut varier d'un pays à un autre.

9.4 Égouttage

S'il est d'usage de laisser s'égoutter la vaisselle, la vitesse à laquelle l'eau s'écoule de la vaisselle et la présence ou l'absence de gouttelettes sur la surface après égouttage peuvent s'évaluer.

9.5 Aspect global

Il est souvent significatif de comparer l'aspect global final de la vaisselle après lavage et séchage, ce qui

peut fournir en plus de l'évaluation des taches, des traînées et des débris de résidus des nourritures sur la vaisselle, une mesure de la performance du nettoyage. Une comparaison effectuée par des juges expérimentés peut donner une évaluation de l'aspect global, celui-ci comprenant le brillant et l'éclat en termes de critères de choix.

Cet aspect est naturellement fonction des opérations faisant suite au lavage, c'est-à-dire les méthodes de rinçage et de séchage.

Tandis que le consommateur lave jusqu'à ce que l'article soit « propre », il devrait être reconnu que l'étalon de propreté peut différer d'un pays à l'autre. Ainsi, certains consommateurs peuvent effectuer une suite d'opérations de lavage : rinçage, lavage, rinçage, égouttage ; d'autres peuvent se contenter de laver et de laisser égoutter. La propreté des articles, résultant de ces opérations, est évidemment acceptable pour le consommateur effectuant le lavage de la vaisselle, mais, en fonction du critère retenu, les articles peuvent montrer des différences quant à la « propreté » dans un essai d'évaluation.

9.6 Estimation globale de la performance technique

Dans les chapitres précédents, les diverses caractéristiques de la performance du produit ont été identifiées et des essais peuvent être réalisés pour effectuer une estimation comparative des produits selon chacun des caractéristiques. Un nombre de comparaison est alors obtenu et il est parfois possible de grouper ces estimations pour avoir une estimation unique global.

Non seulement les estimations se rapportant à différentes caractéristiques, mais chaque consommateur peut avoir également une opinion différente en ce qui concerne la plus importante.

9.7 Autres caractéristiques

En plus de la performance technique, des caractéristiques du produit, sa douceur vis-à-vis des mains, sa facilité globale d'emploi et sa vitesse d'utilisation, peuvent en pratique jouer un rôle important dans le jugement des consommateurs pour le choix comparatif d'un produit. La présente norme

internationale fait mention de ces facteurs, mais ne les traite pas.

10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

Bien que la conclusion finale soit sous la responsabilité du laboratoire qui a mené l'expérimentation, les recommandations suivantes peuvent aider dans la préparation d'un rapport objectif et significatif des résultats.

a) Chaque caractéristique est généralement indépendante et indique un aspect différent de la performance. Le fait de regrouper les caractéristiques en une seule valeur chiffrée est souvent illusoire. En fait, chaque consommateur peut avoir une opinion différente sur ce qui lui paraît le plus important, et le fait de mentionner séparément chaque caractéristique peut l'aider à faire un choix.

b) L'estimation d'un jury donne généralement directement le classement des produits selon la caractéristique considérée, mais elle ne donne pas de valeurs absolues et ne permet pas de classer les produits, par exemple, selon une certaine échelle arbitraire de nettoyage.

c) Le rapport doit décrire clairement et en détail les conditions expérimentales de l'essai et donner la description des méthodes utilisées.

d) Le rapport doit inclure au moins la valeur moyenne de chaque caractéristique et le paramètre statistique qui détermine les différences significatives à un niveau de confiance donné.

e) Dans le cas de l'estimation d'un jury par comparaison par paire, il ne peut y avoir de valeur moyenne, mais les produits peuvent être classés les uns par rapport aux autres ou par rapport à un produit de référence.

Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents¹

This standard is issued under the fixed designation D 4009; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial

1. Scope

1.1 This guide provides guidelines for several techniques of measuring the foam stability of light-duty hand dishwashing detergent products in the presence of artificially applied test-food soils. It is intended as a laboratory screening test to aid in the formulation of products, for quality control and as a basis between the formulator and supplier in standardizing specific products' performance.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Summary of Guide

2.1 Soiled dinner plates are washed by hand in solutions of hand dishwashing detergents under standardized conditions until an end point of near-disappearance of the foam is reached, after which the number of plates washed is compared to the number of plates washed using a standard product.

3. Significance and Use

3.1 The guide, as now constituted, is not suitable for ranking of hand dishwashing products, since no basis is available at this time for correlation of the foam stability of these products using any particular food soil or combination of soils with consumers' ranking of performance.

3.2 The relative foam stability ranking of hand dishwashing detergent products will vary greatly depending on the type of food soils used in the test. Therefore, selection of the standard food soil to be used in a test shall be made by agreement between the interested parties on the basis of experience.

3.3 This laboratory screening guide includes flexibility in several areas so as to allow its use by the maximum number of laboratories, without purchase of significant additional equipment. It should be recognized, therefore, that differences in specific equipment may result in a reduced level of interlaboratory and interoperator precision, and such results must be evaluated with ^{caution}.

4. Recommended Conditions

4.1 *Water Hardness*—If only one test is to be made, hard water (150 ppm, about 9 grains per gallon (gpg)) is suggested. To produce a more complete picture of product performance, test at two or three additional hardness levels: soft water (35 ppm, 2 gpg); moderately hard water (100 ppm, 6 gpg); or very hard water (260 ppm, 15 gpg).

4.1.1 *Calcium/Magnesium Ratio* (as CaCO_3)—It is suggested that this ratio be adjusted for different water hardness as follows:

Water Hardness Range, ppm (gpg)	Calcium/Magnesium Ratio
0 to 60 (0 to 3.5)	4:1
61 to 120 (3.6 to 7.0)	3:1
121 and over (7.1 and over)	2:1

4.2 *Water Temperature*—The water temperature at the start of the test should be adjusted to 47°C (117°F).

5. Materials

5.1 *Plain White Glazed Dinner Plates in Sound Condition*—200 to 230 mm (8 to 9 in.) in diameter, with 160 to 165 mm (6 ¼ to 6 ½ in.) indented bottom.

5.2 *Dishpan (conventional)*—Bottom diameter \approx 280 mm (11 in.), top diameter \approx 370 mm (14 ½ in.), depth \approx 140 mm (5 ½ in.). Sheet metal or plastic are suitable materials.

5.3 *Dishcloth (any conventional brand), Dish Mop, or Disposable Dishcloths*—Enough clean dish cloths (or dish mops) should be available to ensure the use of a fresh cloth (or dish mop) for each test run in one day. A new disposable cloth should be used for each wash.

5.4 Any suitable reservoir of 4-L capacity, that can be readily loaded with test water and that can deliver its contents through a 9.5-mm (¾-in.) (inside diameter) drainage tip. Preferably, this drainage tube is an open-shut style to permit full flow immediately upon opening.

6. Standard Soils

6.1 Four soils, representative of those commonly used for hand dishwashing tests, are described below. Other soil compositions may be used.

6.1.1 Soil A:

	wt %
Lard (not hydrogenated)	18.3
Wesson oil	9.2
Corn oil	9.2
Oleic acid (USP)	4.2

¹ This method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-12 on Soaps and Other Detergents and is the direct responsibility of Subcommittee D12.16 on Hard Surface Cleaning.

Current edition approved Dec. 15, 1992. Published February 1992. Originally published as D 4009-81. Last previous edition D 4009-81 (1986).

Annexe B-2: Pouvoir détergent D4009-92

Salt	0.4
Gelatin	0.4
Flour	41.6
Water	16.7
	100.0

6.1.1.1 Prepare this mixture on the day prior to use. Discard any soil more than one day old. Prepare as follows: Weigh the lard, vegetable oil,² corn oil, and oleic acid into a beaker and warm to 38°C (100°F). Add the salt, gelatin, and flour while mixing with a spatula. Store at 3 to 6°C (38 to 42°F) overnight. The following day, just prior to use and without heating, blend in the water with a large 200-mm (8-in.) spatula. Apply soil at room temperature. A bright dye may be added to aid visual inspection.

6.1.2 Soil B:

Flour	50 %
Shortening	48 %
Oleic acid (USP)	2 %

6.1.2.1 Warm the shortening with oleic acid to 38°C (100°F). Slowly add flour while mixing with a spatula and warming to 49°C (120°F). Hold soil temperature at 49 ± 1.5°C (120 ± 3°F) while soiling dishes.

NOTE 1—In order to prevent soil from melting off plates, do not exceed the proper wash water temperature of 47°C (117°F).

6.1.3 Soil C—Shortening.

6.1.3.1 Warm the shortening to 42 ± 1.5°C (108°F ± 3°F) and maintain at this temperature during soiling. A small amount of an oil-soluble dye³ can be added to the warm shortening before soiling to provide visual evidence of soil residue.

6.1.4 Soil D:

	wt %
Shortening	42.85
Spray-dried egg powder	14.3
Tap water	42.85

6.1.4.1 Prepare as follows: Weigh into the bowl of an electric household mixer⁴ the required amount of shortening. Weigh in egg powder and then blend at low speed with the mixer to form a thick paste. Add tap water, heated to about 40°C (104°F), over a period of about 1 min, while mixing, and then blend for approximately 4 to 5 min until the mixture attains a homogeneous creamy consistency. The quantity prepared should be sufficient for one day's work only, soil being made up fresh daily. Approximately 450 g of shortening and 150 g of egg powder make sufficient soil for about 500 plates.

7. Preparation of Soiled Plates

7.1 Wash the plates thoroughly, by usual hand methods or in an automatic dishwasher, before starting the test and between test soilings/washings to provide clean dry plates.

7.2 Place on a balance, the beaker containing the selected soil, A, B, or C. Set to weigh 6.0 ± 0.1 g light. Use a spatula or spoon to remove 6.0 g soil for application to a plate.

Alternatively, weigh each plate, tare, and then add soil to 6.0 ± 0.1 g.

7.3 Transfer Soil A or B most readily, with a small spatula. Scrape all soil from the spatula on the edge of the plate. Soil C, a liquid at 42°C (108°F), can be added from a small spoon or by using an automatic pipet syringe by Manostat set to deliver 6.0 g.

7.4 For Soil D use a press-down cream dispenser with adjustable plunger to deliver 2 ± 0.03 g of soil to each plate.

7.5 Use one's finger to spread the soil over the surface of the plate. Disposable gloves are recommended for this procedure. Soiled plates are then stacked in convenient sized piles (20 to 25 plates). The top plate of each pile may be inverted to prevent drying out of soil. After soiling the last plate of each stack, the residual soil on the finger is removed by wiping on the sides of the stacked, soiled plates.

7.6 Wash Soils A, B or D the same day as soiling. Test wash Soil C the day after soiling.

7.7 Keep soil well mixed by frequent stirring and keep soil covered. Do not use excess soil or soiled dishes beyond the time schedule, as noted.

8. Preparation of Dishwash Solution

8.1 The standard concentration is 0.10 % product. The standard temperature is 47°C (117°F). Other "asis" or solids concentrations can be used in comparison testing.

8.1.1 Prepare 4 L of test water at desired hardness and temperature and place in reservoir.

8.1.2 Draw 100 mL of test water from the reservoir.

8.1.3 Divide this into four equal portions of 25 mL each.

8.1.4 Swirl 4 g of product in a flask containing 25 mL of test water and pour into the wash pan.

8.1.5 Rinse this flask with 25 mL of test water three times, pouring each rinse into the wash pan.

8.1.6 Add the 3.9 L of test water remaining in the reservoir to the wash pan. The reservoir delivery tip is situated 610 mm (24 in.) above the bottom of the dish pan so that it delivers into the center of the pan.

9. Washing Procedure

9.1 Two alternative methods for washing the soiled plates are explained in the following:

9.1.1 *Method A*—Place the dishcloth in the wash water and the first dish is washed beginning at 20 s after the water addition is complete. Wash one dish at a time, both front and back, using a rotating motion with the dishcloth while keeping the dish half submerged in an angular position with the bottom of the dishpan. Use a soiled dish every 30 s and continue washing to reach an end point where just half the surface of the wash solution shows a thin layer of foam. Dishes washed can be rated at whole or half dishes, measurement of residual foam.

9.1.2 *Method B*—In an alternative method, slide two soiled plates edgewise into the wash bowl. Hold one of these at 45° to the horizontal, so that about half of its area is above the wash liquor surface, and most of the foam is to the front of the plate. Remove the soil from the plate by four circular strokes of a dishmop or cloth. Pass the mop or cloth through the liquor surface on each stroke. Foam is thus stirred into the wash

¹Wesson oil, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

²Sudan Red 4BA, available from General Dyestuff, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

⁴Sunbeam mixer, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

liquor, and the soil is simultaneously emulsified. Then turn the plate and similarly clean its reverse side, but with three circular strokes. Brush back any foam adhering to the plate into the bowl with the mop or cloth, and then transfer the plate to a sink or container of hot water or detergent. Then take a third soiled plate from the pile, and slide underneath the plate already in the bowl. Wash the second plate as described above, and repeat the cycle. Foam height is gradually reduced, and eventually free liquor surface, that is liquor not covered by foam, becomes visible. Note the number of plates washed, and continue the washing operation. In general, one more plate will reduce the area of foam to about half (or less than half) of the total liquor surface. Note the number of plates washed to this half-foam end point and wash further plates until almost complete destruction of the foam occurs. This normally takes only one more plate. The result of the test is taken as the number of plates washed at the half-foam end point. Experience has shown that this end point is the one least subject to errors in judgement by operators.

10. Cleaning Procedure

10.1 After each test, the dishcloth or dishmop should be boiled in detergent solution, thoroughly rinsed out with hot tap water, and as much liquid as possible removed by squeezing. The plates that have been washed during the test should be thoroughly washed and rinsed, placed in racks and allowed to dry. Alternatively, an automatic dishwasher may be used. The wash bowl must be well cleaned after each test.

11. Reference Blend

11.1 Periodically, and specifically when using any new components in the preparation of a soil or when evaluating a new set of samples, it is prudent to test a known pair of dishwash blends to permit some comparison with previous data. This reference mix should wash the same number of dishes within the normal variation limits.

12. Arrangement of Tests

12.1 Since the absolute level of results, that is, number of plates washed to the foam end point, may be different for different operators and on different days, these possible effects should be allowed for by:

12.1.1 Testing each product the same number of times by each operator,

12.1.2 Testing products on a comparative basis, and

12.1.3 Conducting at least four replicate tests.

12.2 The products should be tested until a suitable and specified statistically determined confidence interval is reached between the appropriate comparisons.

13. Data Evaluation

13.1 The test conditions, such as, water hardness, product concentration, temperature, test method, and method of data analysis, should be specified.

13.2 Calculate the average number of plates washed by each product, including that of a reference product, over the several replicate tests. Express the performance of a product as a percentage of the performance of a reference product. Differences in performance may also be expressed as relative plate count averages, as long as a suitable statistical method can be adopted that will allow one to determine product differences at specified, statistically determined confidence intervals.

14. Precision and Bias

14.1 When experienced operators are employed, the 95 % confidence level of a result, average of four tests, should be approximately $\pm 5\%$.

14.2 Plate count averages and standard deviations for a given product have little, if any, direct value in assessing product differences. Product differences can be evaluated only through sufficient testing to determine the performance difference it is necessary to establish to ascertain whether two products are different with a specified degree of confidence.

14.3 While appropriate statistical treatments for analyzing data and evaluating confidence intervals can be found in a number of texts and papers, the following references can be recommended.

14.3.1 Mandel, J., and Lashof, T. W. "The Interlaboratory Evaluation of Testing Methods," *ASTM Bulletin*, No. 239, July 1959.

14.3.2 Snedecor, G. W., *Statistical Methods*, 5th Ed., Iowa State College Press, Ames, Iowa, 1956.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (<http://www.astm.org>).

Annexe B-3 : Mesure de la viscosité NF T 60-100

1 Définition et principe de la mesure

La viscosité est une propriété très importante des produits détergents. D'une façon générale, elle caractérise leur résistance à l'écoulement. Elle est liée aux difficultés que rencontrent les particules de fluide dans leur libre déplacement les unes par rapport aux autres.

Les méthodes utilisées pour déterminer la viscosité conduisent à adopter deux définitions différentes :

- La viscosité dynamique traduit la réalité des frottements intérieurs entre les particules de fluide. Elle s'exprime le plus souvent en milli pascal-seconde plus connu sous l'appellation centipoises (ABRÉVIATION : cP).
- La viscosité cinématique prend en compte, en plus des frottements internes la masse volumique ou densité du liquide. Cette dernière intervient chaque fois que l'on détermine une viscosité en mesurant un temps d'écoulement sous charge. On conçoit en effet que le temps obtenu dépend non seulement de la viscosité propre du liquide, mais aussi de la densité. La viscosité cinématique s'exprime dans le système SI en m^2/s .

On préfère souvent utiliser le mm^2/s qui correspond à l'unité la plus connue de la viscosité cinématique : le centistoke (ABREVIATION cSt). D'une façon générale, la viscosité des liquides varie très vite avec la température. Il importe donc de pratiquer les mesures à des températures parfaitement contrôlées. Celle-ci se déroule le plus souvent à 40°C, 50°C, 100°C.

La norme NF T 60-100 décrit une méthode de mesure de la viscosité cinématique des produits. Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler, dans des conditions normalisées par un capillaire calibré à température fixée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par la formule :

Viscosité cinématique (en cSt) = $C \times t$

C : Constante du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé ;

t : Temps d'écoulement en secondes.

2 Appareillage

- Trois parties tubulaires.
- Un tube capillaire : où l'échantillon s'écoule sous forme d'un film mince.
- Une sphère de mesure.
- Deux repères ou marques annulaires (ses marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h).

3 Principe de la mesure

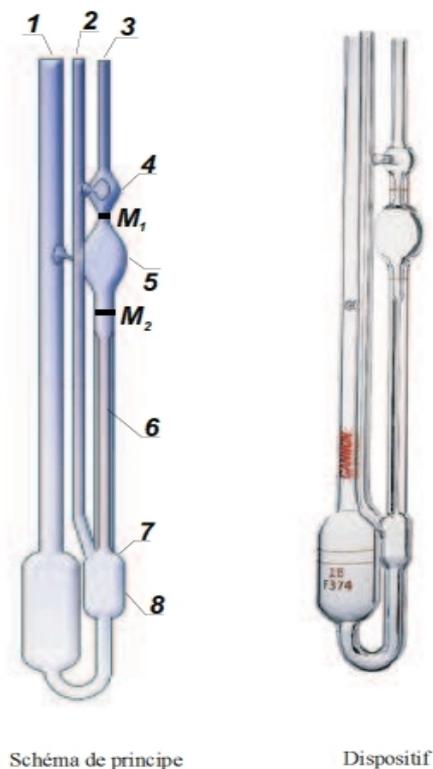
Le principe des viscosimètres à capillaire d'Ubbelohde est très simple : on mesure le temps d'écoulement d'un volume connu de liquide à travers un capillaire, sous l'effet de la gravité. Le niveau inférieur de la colonne de liquide est maintenu à la pression atmosphérique. Ainsi, les deux extrémités de la colonne de liquide sont à la même pression et le débit ne dépend pas de la longueur de la colonne. Le temps d'écoulement est proportionnel à la viscosité du liquide. Les constantes d'étalonnage sont généralement données dans des fiches jointes. Il est inutile de nettoyer les tubes à l'acide. Néanmoins, il est nécessaire de les rincer à l'eau déminéralisée puis à l'eau très pure.

4 Description de la méthode de mesure avec un viscosimètre d'Ubbelohde

Le viscosimètre est constitué principalement de trois parties tubulaires (1, 2 et 3), du tube capillaire (6) avec la sphère de mesure (5), de la sphère des avant-coulants (4) et du vase à niveau (8).

Au dessus et en dessous de la sphère de mesure (5), les marques annulaires M_1 et M_2 sont imprimées sur le tube (3). Ces marques définissent le volume de contrôle pour les expériences. Le tube capillaire (6) se termine par la calotte sphérique (7) du vase à niveau (8). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous la forme d'un mince film liquide.

5 Schéma de l'appareillage



Annexe B-4 : Mesure du pouvoir moussant

AFNOR T 73 404

Agents de surface

Mesure du pouvoir moussant

Méthode de ROSS-MILES modifiée

1 Introduction

La méthode spécifiée dans la présente norme est conforme à la méthode de ROSS-MILES modifiée.

Les seules différences sont purement rédactionnelles

Elle permet le contrôle de l'une des caractéristiques des agents de surface dont il est important de tenir compte pour apprécier leurs possibilités d'emploi

La mise en œuvre de cette méthode et la prise en considération des résultats obtenus devront être fonction des objectifs poursuivis

Son application à des produits ayant un faible pouvoir moussant peut-être sans intérêt pratique

2 Objet

La présente norme spécifie une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface

3 Domaine d'application

La méthode est applicable à tous les agents de surface, toutefois dans le cas des produits faiblement hydrolysables, la mesure du pouvoir moussant ne conduit pas à des résultats valables

Le pouvoir moussant est très sensible aux légères variations de composition, les résultats doivent être interprétés avec circonspection

La méthode ne permet pas la mesure du pouvoir moussant des solutions très diluées telles que les agents à faible taux d'hydrolyse

4 Références

NE.3.01.001 – Agents de surface – Vocabulaire

NE.3.01.002 – Agents de surface – conditionnement

5 Définitions

5-1 Pouvoir moussant

C'est l'aptitude de former de la mousse

Note : Dans le cadre de la présente norme, le pouvoir moussant est caractérisé par le volume mousse obtenu dans des conditions expérimentales déterminées

Mousse : Ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces et liquides et formées par la juxtaposition de bulles qui donne un gaz dispersé dans un liquide

5-2 Principe

On mesure le volume de mousse obtenu après la chute d'une hauteur de 450 mm de 500 ml de la solution d'un agent de surface sur une surface liquide de la même solution

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire

6-1 Appareil d'essai

Ampoule à décanter capacité 1 l constitué d'un réservoir sphérique qui surmonte un tube d'une longueur de 200 mm d'environ et muni à son extrémité inférieure d'un robinet, l'ampoule à décanter présente à 150 mm au dessus de l'axe du robinet, un trait qui sert de limite inférieure lors de l'écoulement pendant l'essai l'extrémité inférieure du tube est occupée selon un plan rigoureusement perpendiculaire à son axe et situé à 40 mm au dessous de l'axe du robinet, le robinet est moulé et

non soufflé, le passage étant d'un diamètre suffisant pour ne pas perturber l'écoulement de la solution

Éprouvette de capacité d'un litre graduée de 10 en 10 ml cette éprouvette est placée dans un bain d'eau thermostaté et de dimensions pour immerger l'éprouvette jusqu'à la moitié de sa hauteur

Support constitué par une lige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée.

Pour centrer l'ensemble et le maintenir pendant le mesurage, l'ampoule à décanter est fixée à l'aide d'un anneau soutenant la sphère et d'une pince à mâchoires placée le plus bas possible afin d'entourer le tube de l'ampoule au voisinage du robinet

L'éprouvette graduée est fixée à l'aide d'une pince n'ayant qu'une seule partie mobile

Tube de mesure en acier inoxydable d'une longueur de 70 mm de diamètre intérieur $1,9 \pm 0,02$ mm

Et ayant des parois d'épaisseur de 0,3 mm les extrémités de ce tube doivent avoir été coupées au tour de bijoutier selon un plan rigoureusement perpendiculaire à son axe

Le tube de mesure est fixée de force dans le tube de rinçage en acier de longueur comprise entre 5 et 10 mm dont le diamètre intérieur est égal au diamètre extérieur à celui de la partie inférieure du tube en verre de l'ampoule à décanter, les extrémités supérieures du tube de mesure et du tube de montage doivent être dans le même plan, la fixation du tube de rinçage est obtenue à l'aide d'un morceau de tuyau en caoutchouc épais (tuyau à vide) l'extrémité supérieure du tube de montage étant jointive à la partie inférieure du tube en verre

6-2 Nettoyage de l'appareil

Pour une bonne réussite de l'essai, l'appareil doit être parfaitement propre

Laisser avant les essais et si possible durant une nuit toute la verrerie au contact du mélange sulfochromique préparé en agitant doucement de l'acide sulfurique (RHO 20 1,83 g/ml) dans un volume égal d'une solution saturée de bichromate de potassium, rincer alors la verrerie, d'abord à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acide

puis avec une petite quantité de la solution à soumettre à l'essai

Entre chaque mesurage, pour un même produit, rincer simplement l'appareil avec la solution mise à l'essai, on doit enlever la mousse dans l'éprouvette de mesure quelque soit le moyen utilisé pour effectuer cette opération la faire suivre d'un rinçage avec la solution soumise à l'essai

Éprouvette graduée d'une capacité de 500 ml

Éprouvette graduée en pipette d'une capacité de 50 ml Fiole jaugée d'une capacité de 1l

7 Échantillonnage

L'échantillon d'agent de surface pour le laboratoire doit être préparé et conservé selon les modalités prescrites dans NE 3.01.002

Préparation de la solution d'essai

Préparer à partir de l'échantillon pour le laboratoire une solution à la concentration d'utilisation du produit.

L'eau utilisée pour la dilution peu être soit de l'eau distillée saturée à l'air par barbotage, soit de l'eau à dureté calculée et déterminée correspondante à 6meq/l d'ions de solution

Préparer la solution par empattage et dissolution dans l'eau portée préalablement à 50 °C

Ce mélange doit être fait très doucement pour éviter la formation de la mousse, conserver la solution à 50 °C \pm 2 °C sans agitation au moment de l'essai.

L'âge de la solution au moment du mesurage doit être compris entre 30 minutes et 2 heures

8 Montage de l'appareil

L'appareil doit être monté dans un local à l'abri des courants d'air

Régler le thermostat du bain d'eau pour maintenir la température de ce bain à 50 °C \pm 2 °C

Introduire 50 ml de la solution préparée comme il est indiqué dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois afin qu'une mousse ne se forme à la surface

Placer l'éprouvette dans le bain d'eau et la fixer à l'aide d'une pince

Fixer l'ampoule à décanter munie de son tube de mesure et régler son support afin que les axes de l'éprouvette et du tube de mesure coïncident et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 ml au dessus du niveau des 50 ml de la solution versée dans l'éprouvette

8-2 Remplissage de l'appareil

En vue de la première mesure, introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 50 ml, dans ce but, plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une partie de la solution d'essai maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Et contenue dans un petit bécher, et aspirer le liquide à l'aide d'un système approprié adépte à la partie supérieure de l'ampoule à décanter, cette méthode est la plus sûre pour éviter la formation de bulles d'air dans la voie de passage du robinet, maintenir le petit bécher sous l'ampoule à décanter jusqu'au moment de la mesure

Pour compléter le remplissage, verser dans l'ampoule à décanter doucement afin d'éviter la formation de mousse, 500ml de la solution maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml, le remplissage peu être réalisé en utilisant un entonnoir spécial qui est courbé afin que son extrémité soit appuyée sur la paroi inférieure de l'ampoule à décanter Pour les mesures suivantes, vider l'ampoule à décanter jusqu'à une hauteur de 10 à 20 ml au dessus du robinet, placer un petit bécher, remettre la solution d'essai maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sous l'ampoule à décanter comme il est indiqué précédemment, remplir l'ampoule à décanter et ajuster avec la solution jusqu'au trait de 150 ml puis verser les 500 ml de solution d'essai maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ comme indiqués précédemment

Note : On peut également remplir l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 150ml et ne laissant pas se vider totalement lors du dernier remplissage avec la solution d'essai, cette méthode plus simple donne une garantie moindre quant à la formation des bulles d'air

9 Mesure

Laisser couler la solution en une seule fois jusqu'à ce que le niveau arrive au trait de 150 ml, noter le temps d'écoulement, toute mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5 % de la moyenne arithmétique des temps d'écoulement relevés doit être annulée, un temps anormalement long étant le signe de la présence d'une bulle d'air dans le tube de mesure ou le robinet, mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousse, 30 s, 3 min, 5 min après arrêt de l'écoulement

Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre comme lecture la moyenne arithmétique entre le centre et les bords effectuer dix mesurages, en préparant à chaque fois une nouvelle solution conformément aux modalités prescrites. Prendre la moyenne arithmétique d'au moins huit résultats

10 Expression des résultats

Exprimer les résultats en millilitres de mousse formée à 30s, 3 min, 5min après arrêt, tracer éventuellement la courbe correspondante

11 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

Tous renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon

Concentration de la solution d'essai exprimée en gramme d'agent de surface par litre

Température en degré Celsius pendant l'essai si elle est différente de celle qui est préconisée

Dureté éventuelle de l'eau utilisée exprimée en milliéquivalent gramme d'ion Ca^{+2} par litre.

Résultats ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés. Référence de la méthode adoptée

Tous détails opératoires non prévus dans la présente norme ou facultatifs ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir une influence sur les résultats

Annexe B-5: Mesure de la turbidité ISO 7027

1 Technique used

The ISO 7027 Turbidity Technique is used to determine the concentration of suspended particles in a sample of water by measuring the incident light scattered at right angles.

The scattered light is captured by a photodiode, which produces an electronic signal that is converted to a turbidity value as illustrated in Figure 1. Modern turbidimeters use nephelometric measuring principals instead of transmittance because forward scattering of light is dependent on the shape and size of the particle. Thus measuring transmittance can be difficult at low or high turbidities due to the variability of the light transmitted through the sample. Nephelometry is the most commonly used quantitative method for determining turbidity with greatest accuracy. Many researchers use nephelometers because they are unresponsive to small changes in design.

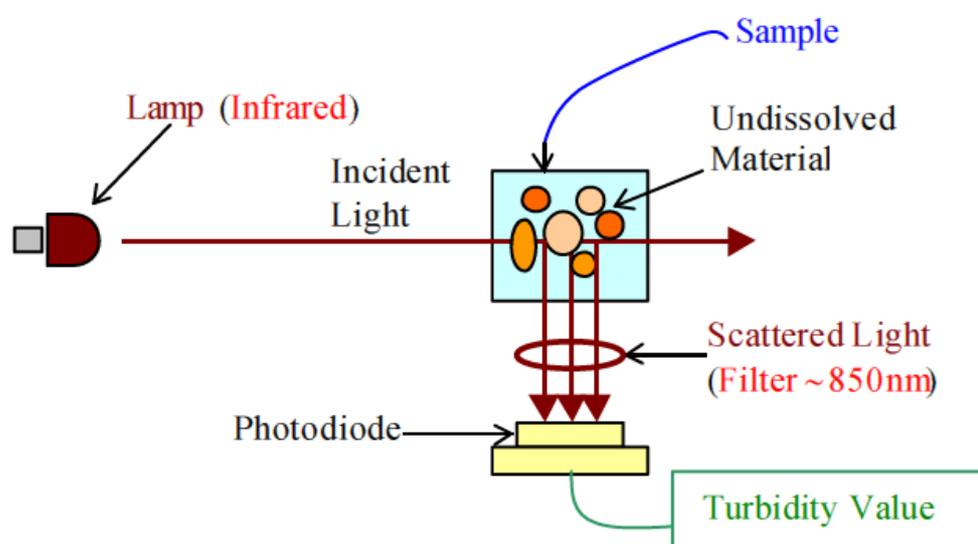


Figure 1: Basic turbidimeter design using nephelometric measuring technique

2 ISO 7027 utilizing trilogy turbidity module

The common light sources used in turbidimeters are incandescent lamps, termed “polychromatic” because of the broad spectrum they emit. The many wavelengths of light coming from this source can cause colorimetric interference in turbidity readings.

Also, incandescent lamp output tends to fade over time as the lamp burns out making it necessary to calibrate and check stability of the instrument more frequently. The Trilogy Turbidity Module uses light emitting diode (LED) or “monochromatic” light source, which emits a narrow band of light (**Infrared**) minimizing wavelength interference.

Light emitting diodes have a lifetime of 10 years, 20 times greater than incandescent light and require no warm up time. Although LEDs are used to emit a narrow spectrum of light through the sample it is quite difficult to produce a light source that will emit a single

wavelength of light further increasing the accuracy of the measurement. The Trilogy Turbidity Module uses an ~850 nm narrow band pass filter to block the unwanted light emitted by the LED.

3 Cuvettes

Methacrylate 10x10 mm (square) disposable cuvettes, PN 7000-959, are recommended for use with the Trilogy turbidity module. These cuvettes allow the passage of a broad range of wavelengths maximizing the incident light entering the sample, which allows for more accurate turbidity detection.

4 Calibration

Nephelometric Turbidity Unit (NTU) is the unit of measure used when calibrating the Trilogy fluorometer for turbidity. There are a variety of solutions that can be used as calibration standards. Amco Clear Analytical Turbidity Standards are recommended.

Because the standard is a non-toxic safe solution consisting mainly of deionized water which comes prepared in a broad range of concentrations and has a shelf life guaranteed for one year.

1. With the Trilogy turned off, raise the lid and gently snap in the Turbidity module
2. Turn the Trilogy on by locating the on switch on the back panel
3. When prompted, Press “**Turbidity**” module, then press “**OK**” to confirm the selection after making sure the correct module is being used
4. Once the home screen is loaded, press “**Calibrate**” to begin calibration
5. Select “**Run New Calibration**”, the default unit of measure is displayed as Nephelometric Turbidity Units (NTU)
6. Insert the calibration blank and press “**OK**”
7. Enter the first calibration standard in increasing concentration and press “**OK**”
8. Follow the screen prompt indicating that the standard should be inserted and press “**OK**”
9. After calibration is complete, either select “**Proceed with Current Calibrations**” or select “**Enter More Standards**”
10. If making a multipoint calibration repeat steps 7 through 9 for calibrant
11. Save the calibration for future use (optional)
12. Subsequent measurements in Direct Concentration mode will reflect the actual concentration of the suspended particles based on the calibration curve

5 References

International Organization for Standards (ISO). 1990. International Standard ISO 7027 – Water Quality – Determination of Turbidity. ISO. Second edition 1990-04-15

EPA Guidance Manual. April 1999. Turbidity Provisions. Chapter 3, 11 and Appendix C.

Annexe B-6 : Mesure du point trouble ASTM D 2024-65

1 Point trouble

Lorsqu'on refroidit un produit lentement, sans agitation, à une température donnée et ceci de manière normalisée, ce produit commence à devenir laiteux ou trouble, ceci est dû à la formation de microcristaux. Ce point-là est appelé : « point trouble ».

2 Matériels utilisés

- Une éprouvette de mesure à fond plat ;
- Un thermomètre placé dans l'éprouvette ;
- Un bain de glace ;
- Un thermomètre placé dans le bain de glace.

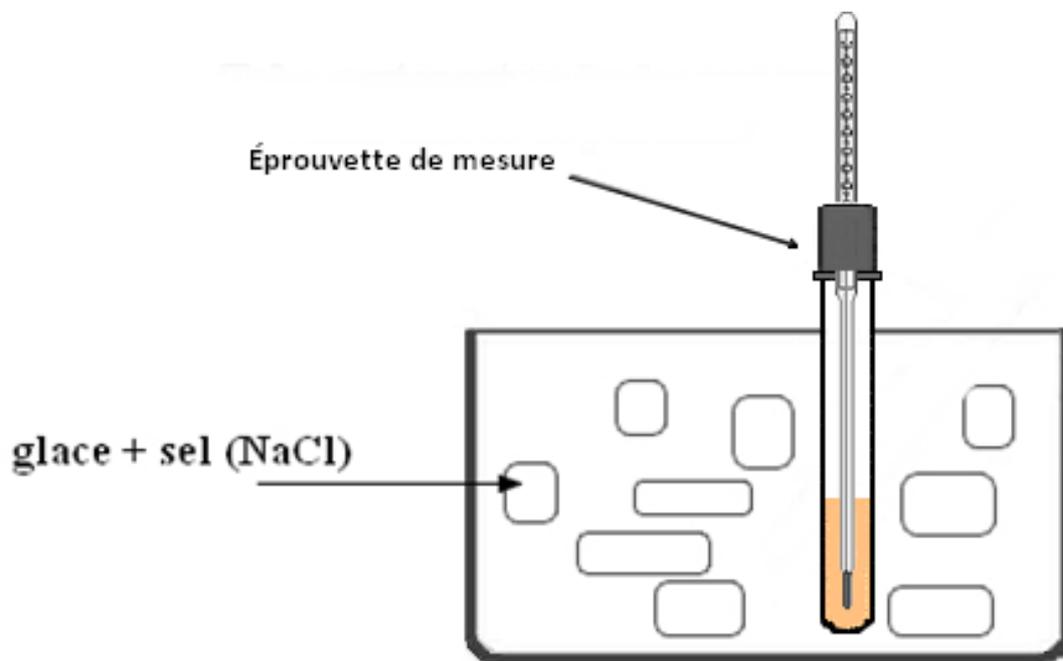
3 Mode opératoire pour la mesure du point trouble

- Amener le détergent à une température supérieure d'au moins 15 °C à celle du point trouble supposé.
- Verser le détergent dans le tube à essai jusqu'au trait circulaire.
- Refermer hermétiquement le tube avec le bouchon muni de thermomètre, maintenu verticalement et bien centré, le réservoir du thermomètre touchant le fond du tube.
- Placer le disque au fond de la jaquette et introduire le tube après l'avoir entouré du joint placé.
- Maintenir le bain de refroidissement entre -1 °C et +2 °C Maintenir la jaquette contenant le tube à essai en position verticale dans le bain.

Chaque fois que la température indiquée par le thermomètre descend de 1 °C, retirer vivement le tube à essai de la jaquette, mais sans remuer. Vérifier la limpidité du détergent et remettre le tube à essai dans la jaquette.

Chaque examen ne doit pas demander plus de trois secondes. Si le détergent ne présente aucun trouble remettre le tube jusqu'à observation du phénomène.

4 Schéma de la manipulation



Annexe C : Programme LINGO® et propriétés mesurées

MODEL :

! La ligne suivante représente l'équation du coût du produit à minimiser.

min = 1350*10⁽⁻⁶⁾*T + 1300*10⁽⁻⁶⁾*M + 2050*10⁽⁻⁶⁾*G;

! Les deux lignes suivantes représentent la contrainte imposée sur le PDVSL pour que celui-ci soit compris entre 20 et 30 assiettes.

25 <= - 26.69 + 5.72*T + 3.24*G - 0.45*M*T + 25.59;

- 26.69 + 5.72*T + 3.24*G - 0.45*M*T + 25.59 < 30;

! Les deux lignes suivantes représentent la contrainte imposée sur le pouvoir moussant pour que celui-ci soit compris entre 60 et 130 Cm³

70 <= 96.35 + 0.72*T² + 0.59*G - 0.664*M*T - 0.62*T*G + 47.91;

96.35 + 0.72*T² + 0.59*G - 0.664*M*T - 0.62*T*G + 47.91 < 130;

! Les deux lignes suivantes représentent la contrainte imposée sur la turbidité pour que celle-ci soit comprise entre 60 et 120 NTU.

60 <= 73.71 + 0.62*M + 0.31*M² - 5.18*T + 0.933*T² - 0.79*M*T - 0.17*G*M + 0.29*G*T;

73.71 + 0.62*M + 0.31*M² - 5.18*T + 0.933*T² - 0.79*M*T - 0.17*G*M + 0.29*G*T < 120;

! Les domaines de variations des concentrations doivent être compris entre -1 et +1 pour que le l'optimum obtenu soit le plus réel possible.

M >= 5;

M < 15;

T >= 3;

T < 7;

G >= 3;

G < 9;

END

Les propriétés estimées depuis les surfaces de réponses sont représentées par des points rouges :

