



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat en Génie Chimique

Option : Génie Chimique

Présentée par :

BENMAZA Kamel

Magister en Génie Chimique de l'ENP

Intitulée

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FORMULATION DE DETERGENTS LIQUIDES : INTERACTIONS POLYMERES-TENSIOACTIFS

Soutenue publiquement le **03/05/2008** devant le jury composé de :

Président :	KERBACHI Rabah	Prof	ENP
Rapporteurs :	CHITOUR CHems Eddine	Prof	ENP
	AHMED ZAÏD Toudert	Prof	ENP
Examineurs :	TAZEROUTI Amel	Prof	USTHB
	AÏT KACI Ahmed	Prof	USTHB

ENP 2008

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FORMULATION DES DETERGENTS LIQUIDES – VAISSELLE : INTERACTIONS POLYMERES-TENSIOACTIFS

ملخص:

يتناول العمل الحالي تقنيات صياغة ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمنظفات غسل الاواني السائلة الخفيفة (LDLD). في الجزء الأول، تقدم التكوين العام لـ LDLD مشيراً إلى الدور المحدد لكل مكون. واستعرض في الجزء الثاني، فوائد استخدام البوليمرات في مجال LDLD. في الجزء الثالث تقدم المعرفة والخلفية العامة العلمية في مجال البوليمر السطح التفاعل مع التركيز بشكل خاص على التطبيقات في مجال المنظفات السائلة. العمل التجريبي تناولت أساساً على تأثير البوليمر بالإضافة إلى ذلك على الخصائص العيانية للأنيوني تستند الصيغة السائلة غسل الاطباق. أظهرت النتائج أن البوليمر -- نوع بولي كربومير في حين يوفر سيطرة أفضل على اللزوجة، له تأثير ضار على أداء الغسيل.

مفتاح الكلمات : صياغة, المنظفات السائلة, غسل الاواني , التفاعلات البوليمر السطح , والتحسين

RESUME

Le présent travail porte sur l'étude de la formulation et des propriétés physicochimiques de détergents liquide vaisselle. Dans une première partie, la composition générale des détergents liquides est présentée en mettant en relief le rôle de chaque ingrédient dans la formule. Dans une deuxième partie, l'apport des polymères dans le domaine des détergents est passé en revue en mettant en valeur l'influence de ces polymères sur les propriétés macroscopiques des mélanges formulés. Une troisième partie présente l'essentiel des connaissances dans le domaine des interactions polymère-tensioactif en mettant l'accent sur les applications dans le domaines des détergents liquides. Dans la partie expérimentale, nous avons étudié l'effet d'un polymère anionique de la famille des carbomères (polyacrylate de sodium) dans une formule de détergent liquide vaisselle à base des tensioactifs anioniques. Les résultats ont montré que bien qu'améliorant sensiblement la viscosité du produit, le polymère a un effet négatif sur diverses propriétés mesurant la performance du liquide vaisselle.

Mots-clés : Formulation, détergents liquides vaisselle, interactions polymères-tensioactifs, optimisation

ABSTRACT

The present work deals with the formulation techniques and study of physicochemical properties of dishwashing light duty liquid detergents (LDLD). In a first part, the general composition of LDLDs is presented pointing out the specific role of each component. In a second part, the benefits of polymer use in the field of LDLDs are reviewed. In a third part the general knowledge and scientific background in the field of polymer-surfactant interactions are presented with a special focus on applications in the liquid detergents domain.

Experimental work dealt essentially on the influence of polymer addition on the macroscopic properties of an anionic based liquid dishwashing formula. Results show that the polymer – a carbomer type polyelectrolyte- while providing a better control on viscosity, has a detrimental effect on the washing performance.

Key-words: Formulation, Dishwashing detergents, polymer-surfactant interactions, optimization

REMERCIEMENTS

A l'issue de ces années de travail, j'éprouve un très grand plaisir à remercier tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et encouragé.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs C.E. CHITOUR et T AHMED ZAÏD Professeurs à l'ENP qui m'ont guidé tout au long de ce travail et m'ont fait découvrir le monde passionnant des tensioactifs.

Je remercie Monsieur le Professeur KERBACHI Rabah pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury ainsi que Monsieur le Professeur AÏT KACI Ahmed et Mlle TAZEROUTI Amel, Professeurs à l'USTHB qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je n'oublie pas de remercier aussi Monsieur Ali ATTOUCHE, Directeur Général de l'Entreprise Henkel-Cognis-Algérie, pour l'aide matérielle qu'il nous a prodiguée.

DEDICACE

A ma MERE

SOMMAIRE

Page

Introduction générale	4
<i>I Etude de la Formulation des détergents liquides vaisselle</i>	6
I.1 Généralités sur la formulation	6
I.2 Les détergents liquides	7
I.3 Composition des détergents liquides vaisselle	8
I.3.1 Les tensioactifs	9
I.3.2 Les stabilisateurs de mousse	12
I.3.3 Les agents hydrotropes	17
I.3.4 Les ingrédients mineurs	18
I.3.5 Les additifs spéciaux	19
<i>II. Les polymères dans les détergents liquides</i>	19
II.1 Introduction : les résines de carbomères	19
II.2 Chimie et structure des résines de carbomères	21
II.3 Rhéologie des résines de carbomères	23
II.4 Mécanismes de viscosification/gélation	26
II.5 Formulation de lessives liquides contenant des carbomères	27
<i>III. Applications des polymères dans les détergents liquides</i>	30
III.1 Introduction	30
III.2 Applications des polymères dans détergents liquides	31
III.2.1 Solubilisation	32
III.2.2 Elévation du point de trouble	33
III.2.3 Protection de la peau	35
III.2.4 Détergence	36
III.2.5 Pouvoir moussant	38
<i>IV. Nature des Interactions Polymères- Tensioactifs</i>	39
IV.1 Introduction	39
IV.2 Comment interagissent les polymères et les agents de surface ?	40
IV.3 Quelques conséquences sur des propriétés caractéristiques	41
IV.4 Degré de liaison	44
IV.5 Interactions entre polymères ioniques et tensioactifs portant des charges opposées.	46
IV.6 Les détergents polymériques	50

SOMMAIRE (SUITE)

Page

<i>VI- Partie Expérimentale</i>	<i>53</i>
VI.1 Introduction	54
VI.2 Le système étudié	56
VI.3 Protocoles opératoires	57
VI.3.1 Préparation des formules	57
VI.3.2 Mesure des propriétés	58
VI.3.2.1 Pouvoir détergent	58
VI.3.2.2 Viscosité	59
VI.3.2.3 Pouvoir émulsionnant	60
VI.3.2.4 Point de trouble	60
VI.4 Méthodologie et outils de travail	60
VI.5 Résultats et discussions	61
VI.5.1 Pouvoir détergent	63
VI.5.2 Viscosité	66
VI.5.3 Stabilité de l'émulsion	68
VI.5.4 Point de trouble	72
VI.5.5 Résumé des effets	74
VI.5.5 Phase d'optimisation	76
VI.6 Conclusion et perspectives	78
<i>Références bibliographiques</i>	<i>80</i>
<i>Annexes</i>	<i>86</i>

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail est une contribution à l'étude de la formulation de détergents liquides ménagers, plus précisément celle des produits destinés au lavage manuel de la vaisselle. Cette classe de produits prend une place de plus en plus importante dans la gamme des produits commercialisés et supplante largement les produits en poudre. Le facteur de réussite des lessives liquides, mis à part des considérations que nous verrons plus loin, provient d'abord de sa grande facilité d'utilisation, permettant à l'utilisateur de doser le produit « à la goutte près ».

Les travaux sur la formulation de détergents ont démarré il y a près d'une vingtaine d'années au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies fossiles et ont concernés plusieurs gammes de produits [1-6] allant des liquides aux poudres en passant par les gels et les shampooings.

Le concept de formulation est par ailleurs très large puisqu'il concerne toutes les industries qui élaborent des intermédiaires ou des produits finis en mélangeant plusieurs matières premières. Ainsi, la formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et des opérations mises en oeuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage [7].

Un produit formulé est obtenu par association et mélange de diverses matières, 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 oeuvre du produit commercial.

Parmi ces matières premières, les polymères de part la très grande variété des produits disponibles se sont imposés comme des auxiliaires incontournables dans la majorité des produits formulés par les diverses branches de l'industrie. Ces polymères peuvent

en outre jouer le rôle de matière active comme dans le cas des polymères détergents pour lesquels nous avons consacré un chapitre à part.

Comme les agents de surface et les polymères sont fréquemment utilisés ensemble dans de nombreux produits formulés (peintures, produits alimentaires, détergents, cosmétiques, pesticides, produits pharmaceutiques...), nous nous sommes intéressés aux différentes formes d'interactions qui peuvent résulter de cette association polymère-agents de surface et tenté dans un cas précis d'évaluer l'influence de ces interactions sur la formulation étudiée.

Ces interactions ont été évaluées par des méthodes simples d'investigation et constituent pour l'essentiel notre contribution dans ce domaine de recherche. Le système polymère-agent de surface étudié englobe dans sa formule un polymère anionique le polyacrylate de sodium (SPA) et un agent tensioactif également anionique, le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDS).

Les résultats ont montré que le SPA bien que permettant un meilleur contrôle de la viscosité, affecte négativement le pouvoir nettoyant du produit liquide formulé.

I. Etude de la Formulation des détergents liquides vaisselles

I.1 Généralités sur la formulation

Comme nous l'avons signalé plus haut, la formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et des opérations mises en oeuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage. C'est un fait connu depuis longtemps que les propriétés d'usage d'un produit à formuler peuvent être améliorées par des mesures convenables telles que l'augmentation de sa solubilité, réduction à l'état de poudre colloïdale pour les solides, ou au contraire agglomération de produits pulvérulents, ajouts d'agents de surface, etc. Toutes ces artifices concourent à la création de nombreux effets et améliorations, de nouvelles possibilités d'application dans le domaine de la formulation. L'art de la formulation est ainsi devenu une discipline scientifique à part entière avec un fort caractère d'interdisciplinarité conjuguant la physique, la chimie physique, la chimie colloïdale, la chimie des surfaces et bien entendu la technologie des procédés.

Une quantité importante de connaissances est certes disponible pour le formulateur ; elle est utile dans nombre de cas mais pas suffisante. La capacité de diagnostiquer les problèmes courants à partir des connaissances accumulées procure un certain progrès mais n'apporte pas de solutions rapides et fiables aux problèmes rencontrés en formulation. Une méthode plus élaborée repose sur la recherche de corrélations (également empiriques) entre la composition d'une formule et ses propriétés. Une approche scientifique encore plus rigoureuse, basée sur la théorie moléculaire apporte un éclairage sur les interactions mutuelles entre les composants d'une formule et ses propriétés. Cette solution n'est cependant possible que dans les cas les plus simples. Pour les systèmes plus complexes, c'est-à-dire la majorité des formules commerciales, des hypothèses simplificatrices doivent être faites réduisant ainsi le lien avec la théorie.

Le formulateur est également préoccupé par d'autres critères que ceux des propriétés d'usage qui doivent être, dans tous les cas, maîtrisées et respectées. Il lui reste également à conférer au produit fini une stabilité suffisante compatible avec sa durée de vie, une innocuité vis-à-vis de l'environnement et un prix acceptable pour l'utilisateur.

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

I.2 Les détergents liquides

Comparés aux détergents en poudre, les détergents liquides apportent assurément de multiples avantages : ils se dissolvent plus rapidement en particulier en eau froide, ils ne génèrent pas de poussières et sont très faciles à doser. Il n'est pas surprenant par conséquent que les formes liquides de détergents ménagers aient été développées par la grande majorité de fabricants. A l'exception des assouplisseurs textiles et des shampooings, la forme solide des détergents ménagers a précédé la forme liquide, et il est intéressant de noter que l'histoire du point de vue technique des détergents liquides a été dans une large mesure dominé par un processus tendant à émuler les performances de modèles équivalents en poudre.

D'un point de vue commercial, l'âge des détergents liquides remonte à la fin des années 1940 lorsque le premier détergent liquide vaisselle a été introduit sur le marché. Ce liquide consistait essentiellement en un agent de surface non ionique : l'éthoxylat d'alkylphénol. Ce dernier avait l'inconvénient de ne produire qu'une faible quantité de mousse. Les exigences en terme de pouvoir moussant ont été remplies par une nouvelle génération de produits lancés au début des années 1950. Ces produits à base de mélanges d'agents tensioactifs anioniques parfois en combinaison avec des non ioniques étaient capables de maintenir un niveau de mousse appréciable tout au long du processus de lavage et possédaient un pouvoir émulsifiant élevé pour traiter la

charge de salissures grasses dans la bain de lavage. Afin de garantir une bonne stabilité de la mousse, des additifs à base d'alcanolamides ont été incorporés aux formules.

Un autre obstacle technique majeur devait encore être franchi, celui de maintenir une homogénéité suffisante en présence de niveaux de concentrations élevés jusqu'à 30% et plus en agent de surface organique modérément solubles. Des hydrotropes furent introduits dans ce but, en particuliers des alkylbenzène sulfonates à courtes chaînes tels que les xylene-, cumène- et toluènesulfonates.

Au cours des années, des additifs mineurs ont été peu à peu introduits dans les formulations de lessives liquides. Dans les années 1960 des agents antimicrobiens ont été incorporés dans certains produits dans le but de protéger les mains de possibles infections durant les opérations de lavage. En règle générale, les compositions de lessives liquides actuelles pour le lavage manuel de la vaisselle ne sont pas irritantes pour la peau et de fait, dans les décennies récentes, de bonnes performances de lavage, une bonne émulsification des graisses combinées à un bon pouvoir moussant ont été les principaux objectifs des améliorations techniques des produits mis sur le marché.

Malgré la popularité croissante dont jouissent les lave-vaisselle et la croissance continue des produits machine, du moins dans les pays développés, la demande en produits liquide pour le lavage manuel continue de progresser dans ces marchés. La production estimée pour 1992 était de 1,3 millions de tonnes pour l'Europe, 550 000 tonnes pour les Etats-Unis et 270 000 tonnes pour le Japon [8]. La croissance annuelle est estimée à 2% pour l'Europe, 1,5 % pour le Japon et 0,5 % pour les Etats-Unis.

I.3 Composition des détergents liquides vaisselle

Un détergent liquide vaisselle comporte divers ingrédients devant assurer les fonctions de nettoyage, moussage, solubilisation des matières grasses, conservation ainsi que d'autres additifs tels que colorants, parfums, agents viscosifiants, antiirritants et antibactériens. Une composition typique d'un tel produit est donné à titre indicatif dans le tableau 1.

Bien que les produits disponibles sur le marché puissent différer dans une très large mesure en terme de niveaux de concentration en matières actives et d'aspect esthétique, ils présentent tous des caractéristiques physiques et chimiques typiques telles que celles données par le tableau 2.

Les articles scientifiques traitant de détergents liquides vaisselle ne sont pas nombreux [10-17]. Les avancées technologiques dans ce domaine étant principalement relatées dans des brevets.

Tableau 1- Composition typique d'un détergent liquide vaisselle [9]

Ingrédients	%
Tensio-actifs	10 – 50
Agents promoteurs de mousse	0 – 5
Hydrotropes	0 – 10
sels	< 3
Conservateurs	< 0.1
Parfum	0.1 – 1
Colorants	< 0.1
Autres additifs	0 - 3
Eau	Quantité suffisante pour 100

Tableau 2- Caractéristiques physico-chimiques typiques des détergents liquides vaisselle [9]

Propriété	Valeur typique
Viscosité (cSt)	100-500
pH	6-8
Point de trouble (°C)	< 5
Point d'éclaircissement (°C)	< 10

I.3.1 Les tensioactifs

Les agents tensioactifs constituent la matière première fondamentale qui déterminera les performances de lavage d'un détergent liquide vaisselle. Ils procurent également une mousse abondante, ce qui constitue un signal sensoriel fort en direction du

consommateur. Par conséquent les pouvoirs détergents et moussants sont les facteurs clé pris en considération par les utilisateurs.

Parmi les quatre classes de tensioactifs répertoriés, seuls les anioniques, les non ioniques et les amphotériques ont été utilisés à des degrés divers. Les tensioactifs cationiques n'ont pas trouvé d'application convenable dans les liquides vaisselle. Historiquement, les agents anioniques représentent la classe dominante pour la formulation des liquides vaisselle. Ceci s'explique d'une part par leurs qualités détersives et moussantes inégalées et d'autre part par leur faible coût et grande disponibilité.

Les tensioactifs anioniques les plus utilisés sont incontestablement les alkylbenzènesulfonates (LAS), les alkyléthoxysulfates (AEOS), les paraffines sulfonates secondaires (SAS), les sulfates d'alcools gras (FAS et les α -oléfines ulfonates (AOS). Les tensioactifs anioniques tendent à être une combinaison de deux parmi les trois suivants : LAS, AEOS et SAS. Aux Etats-Unis, les LAS et les AEOS sont les principaux tensioactifs anioniques utilisés tandis qu'en Europe, le SAS est plus souvent utilisé que le LAS [18]

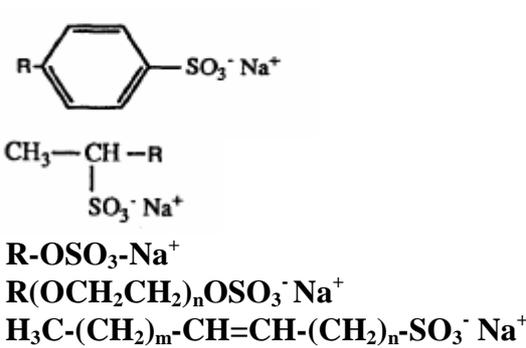
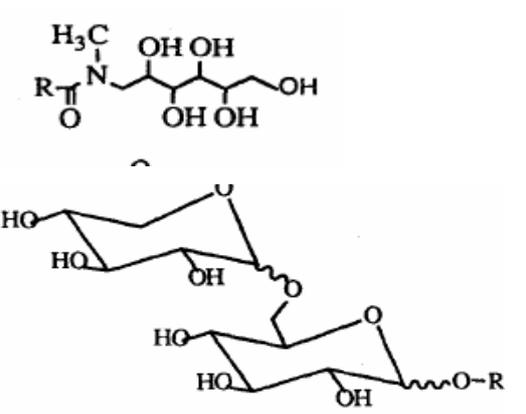
Les tensioactifs non ioniques [19] ont été utilisés dans une moindre mesure dans les lessives liquides vaisselle que les anioniques. Ceci est principalement dû à leur faible pouvoir moussant et leur coût élevé. Toutefois depuis une douzaine d'années [20], les nonioniques ont connu une croissance soutenue imputable à certains avantages qu'ils présentent par rapport aux anioniques : ils sont moins agressifs, ont une meilleure compatibilité avec d'autres ingrédients et même certains effets de synergie avec certains tensioactifs anioniques. De plus des avancées technologiques ont permis de renforcer la mousse des nonioniques et de la stabiliser [21].

Les tensioactifs nonioniques utilisés dans les liquides vaisselle sont principalement des alcools gras éthoxylés à des degrés d'éthoxylation variables. Les alkylpolyglucosides (APG) [22-24] et les glucamides d'acides gras [25-28] ont également pris une place importante dans les liquides vaisselle ces dernières années. Les grands fabricants de matières premières tels que Colgate-Palmolive, Henkel et Procter & Gamble ont commencé à intégrer ces nouvelles classes de tensioactifs anioniques dans leurs produits à partir du début des années 1990. Les tensioactifs amphotères [29] en

général sont doués de bons pouvoirs nettoyant et moussant, de plus, ils procurent un excellent pouvoir adoucissant. Cependant, en raison de leur prix prohibitifs, les tensioactifs amphotériques n'ont pas connu, au début du moins, d'applications significatives dans les détergents liquides vaisselle. Avec la tendance actuelle de promouvoir des produits « doux », les amphotères ont gagné en popularité et sont souvent présents dans les formules récentes. Les plus largement utilisés sont les composés de la famille des bétaines, et plus particulièrement la cocoamidopropyl bétaine.

Le tableau 3 dresse une liste des principaux tensioactifs utilisés dans les liquides vaisselle [9].

Tableau 3- Principaux tensioactifs utilisés dans les liquides vaisselle [9]

Tensioactif	Structure chimique
<p><i>Tensioactifs anioniques :</i></p> <p>Alkylbenzène sulfonate</p> <p>Paraffine sulfonate</p> <p>Alkyl sulfate</p> <p>Alkyéthoxysulfate</p> <p>α-oléfine sulfonate</p>	 <p> $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{R})-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\text{R}-\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ </p>
<p><i>Tensioactifs nonioniques :</i></p> <p>Alcools gras éthoxylés</p> <p>Glucamides d'acides gras</p> <p>Alkylpolyglucosides</p>	<p>$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n \text{OH}$</p>  <p> $\text{R}-\text{O}-\text{N}(\text{H})\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_11-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_11-\text{O}-\text{R}$ </p>

Oxydes d'amines	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N} \rightarrow \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<i>Tensioactifs amphotériques :</i> Cocoamidopropyl bétaine	$\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2\text{CO}_2^-$

I.3.2 Les stabilisateurs de mousse

La mousse constitue un attribut visuel important pour les liquides vaisselle. Bien qu'il n'y ait pas de corrélation directe entre le pouvoir moussant d'un produit et son efficacité de lavage, les utilisateurs jugent cette efficacité sur le volume et la persistance de la mousse formée durant le processus de lavage.

Il existe une large variété de stabilisateurs de mousse [30-31] pour les détergents liquides vaisselle parmi lesquelles :

- les alcanolamides tels que le laurique/myristique monoéthanolamide (LMMEA), le laurique/myristique diéthanolamide (LMDEA), le coco-diéthanolamide (CDEA) et le cocomonoéthanolamide (CMEA) ;
- les oxydes d'amines tels que l'oxyde de diméthylododécylamine (DMDAO) ou l'oxyde de diméthylmyristylamine (DMMAO).

Mécanismes d'action

Les phénomènes de mousse sont très complexes. Les théories sérieusement formulées sont parfois en contradiction avec des faits expérimentaux, car elles peuvent être affectées par des phénomènes ni contrôlables ni connus, par exemple la présence de traces de sous-produits non identifiés. Malgré cette réserve, on peut avancer quelques éléments de théorie sur la formation et la stabilité de la mousse.

La mousse ne peut jamais se former dans un liquide pur parce que celui-ci ne peut pas conférer une certaine élasticité à la membrane entourant la bulle d'air ou s'opposer à l'écoulement du liquide de cette membrane.

La mousse est produite par l'introduction de l'air ou d'autres gaz dans une phase liquide ayant une certaine élasticité. L'introduction de la phase gazeuse dans la phase liquide peut se faire soit par soufflage direct soit par une action mécanique (agitation, frottement pendant le lavage).

Les bulles d'air ainsi introduites sont alors encapsulées dans un film de liquide. Les films très fins qui séparent les bulles peuvent être considérés comme des films lamellaires de structure identique et dont les interfaces sont très proches l'une de l'autre.

La stabilité ou l'instabilité de la mousse sont d'abord très étroitement liées à l'écoulement du liquide du film qui entoure le gaz. Dans un premier stade, où les films lamellaires sont relativement épais, la *gravité* peut jouer un grand rôle dans le phénomène d'écoulement du liquide entre les bulles de mousse. Quand les films deviennent très fins, l'effet de gravité devient moins important. C'est alors que les interactions interfaciales commencent à jouer un rôle plus important. C'est ce qui va se passer avec une solution de tensioactifs.

En effet, quand les molécules de tensioactifs sont présentes dans la phase liquide, une adsorption à l'interface gaz/liquide retarde la perte du liquide du film lamellaire, en produisant ainsi un système mécaniquement plus stable. Ce phénomène est basé sur deux théories :

- *effet de Gibbs* : la tension superficielle du liquide décroît quand la concentration du tensioactif augmente jusqu'à la concentration critique micellaire (CMC) ;
- *effet de Marangoni* : la tension superficielle dynamique à la surface nouvellement formée est toujours plus élevée que la valeur à l'équilibre ; ceci veut dire que pendant un temps très court, les molécules du tensioactif doivent migrer vers l'interface pour abaisser la tension superficielle.

Les deux effets mentionnés ci-dessus sont complémentaires et s'appellent effets Gibbs-Marangoni [32], parce qu'il y a l'impact, d'une part, de la concentration du tensioactif

(Gibbs) et, d'autre part, de la vitesse de diffusion du tensioactif dans le film lamellaire de la mousse. L'effet Gibbs-Marangoni sert de base pour décrire le mécanisme d'élasticité et la stabilité du film de la mousse, comme le montre la figure 1 ci-dessous. Considérons les deux bulles de mousse A et B représentées sur la figure.

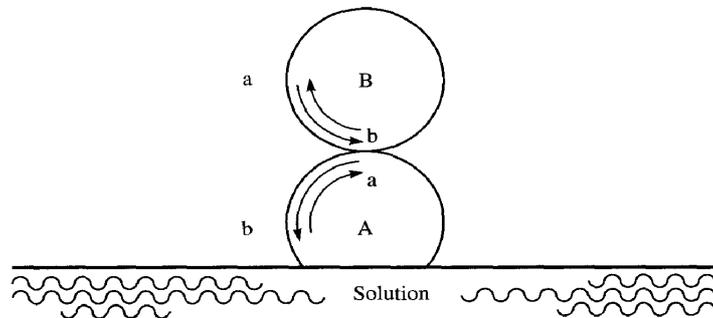


Figure 1- Effet de Gibbs-Marangoni [33]

Lorsque le film lamellaire entre les bulles s'étend par écoulement (par exemple par effet de gravité), il y a formation d'une nouvelle zone où la concentration du tensioactif est faible et, par conséquent, la tension superficielle devient plus élevée (point a). Il se crée alors un gradient de tension superficielle sur le film ; ceci entraîne une migration des molécules de tensioactifs de la zone de faible tension superficielle (c'est-à-dire là où la concentration en tensioactifs est plus élevée (point b)) vers la zone où la tension superficielle est plus élevée (point a)) ; ces deux effets empêchent que le film devienne trop mince au point de provoquer l'éclatement de la bulle. C'est le mécanisme de la stabilité de la mousse expliqué par les effets Gibbs-Marangoni.

Les effets Gibbs-Marangoni sont différents selon la concentration des tensioactifs dans la phase liquide. Ainsi, pour l'effet Marangoni, si la concentration du tensioactif est trop faible, les tensions superficielles entre le liquide pur et la solution ne seront pas très différentes pour permettre le transfert du tensioactif de la solution vers la zone (a). La mousse n'est pas stable.

En ce qui concerne l'effet Gibbs, si la concentration du tensioactif est faible, le gradient de tension superficielle du film n'est pas suffisant pour produire la migration des molécules de tensioactifs vers la zone (a), d'où éclatement de la bulle par manque de résistance. Réciproquement, si la concentration de tensioactifs est trop importante, la quantité disponible de tensioactifs devient telle qu'il ne peut plus y avoir formation

de gradient dans le film.

Les effets Gibbs-Marangoni ne sont pas les seules théories expliquant la formation de la stabilité de la mousse. Parmi les autres mécanismes, on peut citer par exemple :

- la viscosité de la phase liquide. Si elle est élevée, elle retarde l'écoulement du liquide des films des bulles adjacentes et produit un effet de « coussin » pour absorber les chocs reçus ;
- la viscosité à la surface qui peut aussi retarder l'écoulement du liquide entre les interfaces des films et empêche ainsi l'éclatement des bulles ;
- la répulsion électrostatique ou stérique entre les interfaces adjacentes, due à l'adsorption des anioniques et des non-ioniques. Cette répulsion apporte une contribution à la stabilité de la mousse.

Les propriétés moussantes d'un liquide vaisselle dépendent bien entendu du choix des tensioactifs utilisés pour le formuler.

Un tensioactif ou une combinaison de tensioactifs peut constituer un système moussant. D'autre part, l'addition d'un additif peut produire une grande quantité de mousse avec un tensioactif peu moussant ; réciproquement, un tensioactif avec un haut pouvoir moussant peut être transformé en un système non moussant par l'utilisation d'un inhibiteur de mousse.

Généralement, la quantité de mousse augmente avec sa concentration et atteint un maximum aux alentours de la CMC. Ainsi, il est théoriquement possible de prédire le pouvoir moussant d'un tensioactif en se basant sur la valeur de sa CMC. Cependant, ceci ne veut pas dire que la mousse produite est stable.

Tous les facteurs susceptibles de modifier la CMC peuvent augmenter ou diminuer le pouvoir moussant d'une classe de tensioactifs. Parmi ces facteurs, citons : la température ; la présence d'un électrolyte et la structure de la molécule du tensioactif.

La *solubilité d'un tensioactif* dépend de la température. Ainsi, un anionique avec une faible solubilité à température ambiante mousse peu à cette température ; il devient plus soluble et donc plus moussant quand la température augmente. Par contre, pour un non-ionique, la solubilité (et donc la mousse) diminue avec la température à partir du trouble.

La *présence d'un électrolyte* (sel inorganique), qui abaisse la CMC d'un tensioactif,

peut également modifier le pouvoir moussant de ce tensioactif.

Théoriquement, le pouvoir moussant dépend de la structure de la molécule des tensio-actifs. Cependant, en pratique, c'est un problème complexe parce qu'il n'y a pas de corrélation directe entre le pouvoir moussant d'une molécule et la stabilité de sa mousse. Néanmoins, on peut retenir quelques règles générales.

- Un non-ionique est *moins moussant* qu'un anionique dans une solution aqueuse. En effet, par sa nature, le non-ionique a une surface plus grande par molécule ; il est alors plus difficile pour les molécules adsorbées d'exercer une interaction latérale suffisante pour produire une grande élasticité interfaciale. Par contre, les anioniques, en s'adsorbant sur les interfaces créent une double couche électrique qui favorise la répulsion des films adjacents des bulles et augmentent ainsi la stabilité de la mousse. De plus, le groupement ionique possède un haut degré de solvation, avec une association plus importante de molécules de solvant, ce qui constitue une contribution stérique plus importante pour favoriser la stabilité de la mousse.

- Pour une même classe de tensioactifs, plus la CMC est faible, plus la capacité moussante est élevée. Ainsi, pour un alkylsulfate, quand la longueur de chaîne carbonée augmente, sa solubilité diminue (donc sa CMC), et on peut penser que son pouvoir moussant augmente. Réciproquement, pour cette classe de tensioactifs, si l'on utilise la chaîne carbonée branchée ou si l'on déplace le groupement hydrophile à l'intérieur de la chaîne, on augmente la CMC et, par là, on diminue son pouvoir moussant.

- Le contre-ion de l'anionique peut jouer aussi un rôle dans son pouvoir moussant. En effet, le contre-ion peut être complètement dissocié ou étroitement lié à la molécule, ce qui a pour conséquence une modification importante du degré de solvation ainsi que du nombre de molécules de solvant associées (comme nous l'avons vu plus haut). Selon Kondo et coll. [34], la stabilité de la mousse de dodécylsulfate décroît dans l'ordre suivant selon leurs contre-ions :



étant donné que l'ammonium est complètement dissocié tandis que le tétrabutylammonium est très fortement lié.

En conclusion, l'utilisation d'un additif peut affecter la stabilité de la mousse en

modifiant l'un des facteurs cités plus haut : par exemple les effets Gibbs-Marangoni, la viscosité de la phase liquide et celle de la couche interfaciale de film, les répulsions électrostatiques ou stériques... Ainsi, un tensioactif peu moussant peut devenir un produit très moussant par la présence d'une autre molécule de tensioactif n'ayant qu'une efficacité détergente faible ou nulle.

Il existe de nombreux additifs qui peuvent changer les propriétés de micellisation d'un tensioactif et modifier ainsi la stabilité et le pouvoir moussant du produit. L'exemple d'un électrolyte inorganique a été cité plus haut. Nous pouvons mentionner quelques autres exemples, principalement les additifs organiques polaires.

Selon Schick et Fowkes [35, 36], l'addition de certains composés organiques polaires peut abaisser la CMC des tensioactifs. Dans leurs travaux, ils trouvent que l'utilisation de composé ayant une chaîne carbonée linéaire de même longueur que celle du tensioactif est la façon la plus efficace de stabiliser la mousse d'un tensioactif.

I.3.3 Les agents hydrotropes

Les agents hydrotropes sont souvent ajoutés aux lessives liquides vaisselle pour favoriser la solubilisation des tensioactifs et d'autres ingrédients améliorant ainsi la stabilité de la formule. Les propriétés fondamentales des agents hydrotropes et leur action hydrotrope dans les détergents liquides sont décrites dans la littérature [37].

Les hydrotropes les plus largement utilisés dans les détergents liquides sont le xylène sulfonate de sodium (SXS), le cumène sulfonate de sodium (SCS), le toluène sulfonate de sodium (STS), l'urée et l'éthanol (Tableau 4). L'isopropanol, le propylène glycol et les éthers de polyéthylène glycol peuvent également être utilisés. Le SXS, SCS et l'éthanol sont les plus fréquemment utilisés en raison de leurs caractères inodores et incolores.

L'addition d'un hydrotrope à un liquide vaisselle affectera sa viscosité et son point de trouble.

Tableau 4- Principaux agents hydrotropes utilisés dans les détergents liquides vaisselle [9]

Hydrotrope	Structure chimique
Xylène sulfonate de sodium (SXS)	
Toluène sulfonate de sodium (STS)	
Cumène sulfonate de sodium (SCS)	
Urée	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{N}_2\text{H} \end{array}$
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

1.3.4 Les ingrédients mineurs

Ces ingrédients sont ajoutés au liquide vaisselle surtout pour des considérations esthétiques du produit. On distingue les parfums, les colorants, les agents de conservation et les agents viscosifiants. Ces additifs sont incorporés à des niveaux de concentrations généralement inférieurs à 1%.

Le couple **parfum – colorant** est un paramètre critique pour le succès du produit. Parfum et colorant doivent évidemment être compatibles à la fois avec les autres ingrédients de la formule et avec le flacon d'emballage. Ils ne doivent pas être irritants pour la peau ou avoir d'effets négatifs sur la performance globale du produit.

Les **agents de conservation** sont souvent indispensables pour prévenir la croissance microbienne dans les liquides vaisselle. Les conservateurs les plus communément utilisés dans les lessives liquides sont le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, l'éthanol,

l'acide benzoïque, le Katon ©, le Dowicil©, le Bronopol© et divers esters de l'acide benzoïque.

Les **agents de viscosité** sont utilisés pour contrôler la viscosité finale du produit. Sont utilisés les alcools, les sels inorganiques, les dérivés de la cellulose et les polymères. Les hydrotropes (section précédente) jouent également le rôle de modificateurs de viscosité.

1.3.5 Les additifs spéciaux

Entrent dans cette catégories des substances supposées apporter des effets bénéfiques supplémentaires pour le consommateur. Le Tableau 5 donne quelques exemples d'additifs pouvant être incorporés dans un détergent liquide vaisselle.

Tableau 5- Additifs spéciaux utilisés dans les détergents liquides vaisselle

Additif	Effet bénéfique	Références
Protéines	Douceur pour la peau	[38, 39]
Opacifiant	Esthétique	
Abrasif	Elimination de salissures solides	[40, 41]
Polymères	Rinçage facilité	[42]
Antibactérien	Protection des mains	[43]

II Les polymères dans les détergents liquides

II.1 Introduction : les résines de carbomères

La part des détergents liquides dans le panorama des autres formes disponibles s'est régulièrement accru durant les décennies 80 et 90. Leur gain en popularité auprès des consommateurs est dû en partie à leur plus grande facilité d'utilisation, à leur meilleure dissolution comparée à celle des produits en poudre ainsi qu'à d'autres critères bénéfiques de performance perçus par les utilisateurs. Cependant, le passage d'un détergent en poudre à un liquide ou un gel n'est pas sans poser quelques problèmes aux formulateurs. D'abord, bien que la sélection des matières actives indispensables à la performance demeure quasiment la même, le formulateur d'une lessive liquide doit conférer à celle-ci une stabilité physique suffisante tout au long de son cycle de vie. Ensuite, le formulateur doit aussi conférer au produit un

comportement rhéologique compatible avec l'utilisation du produit. De gros efforts de développement ont été consentis avec l'incorporation de solvants, d'hydrotropes et de combinaisons complexes de tensioactifs pour arriver à cet objectif. Cependant, ces ingrédients fonctionnels ne sont pas suffisants pour des systèmes nécessitant la mise en suspension de matières insolubles et ne sont pas capables de conférer certains profils rhéologiques nécessités par certaines applications. Pour ces cas là, un agent modificateur de la rhéologie est incontournable.

L'utilisation de résines polymériques efficaces a conduit à des avancées spectaculaires dans le domaine de la technologie de la formulation dans les années 1980 et 1990. Une stabilité accrue des détergents liquides et d'autres applications nouvelles ont été rendues possibles (et commercialisées) grâce à l'incorporation de très petites quantités de polymères à base d'acides polyacryliques modérément réticulés. En raison de leur multifonctionnalité (ils sont à la fois agent viscosifiant, agent de suspension, stabilisent les émulsions,...), de leur profil rhéologique unique (pseudoplastique) et de leur large compatibilité, ces substances connues dans l'industrie sous le nom de « carbomères » sont devenues le polymère prédominant pour la stabilisation de détergents liquides [44].

L'histoire de l'utilisation des carbomères, la chimie des résines de carbomères, les propriétés des poudres et dispersions aqueuses de résines de carbomères, la rhéologie des systèmes contenant des carbomères, les mécanismes d'action des carbomères et l'influences des électrolytes sur les propriétés des carbomères sont largement documentées dans la littérature [44].

Dans ce qui suit, nous présentons succinctement quelques aspects de la technologie des résines carbomères, en particulier la chimie des carbomères, la rhéologie des systèmes aqueux contenant des carbomères, les mécanismes d'action ainsi que les techniques de formulations de détergents liquides avec des résines de carbomères.

II.2 Chimie et structure des résines de carbomères

L'invention des résines de carbomères remonte à 1957 [45]. Ces résines sont préparées par polymérisation par précipitation de l'acide acrylique qui forme la charpente du polymère en présence de petites quantités d'agent réticulant possédant la fonction

polyallyle. L'association CFTA (*Cosmetic, Toiletries and Fragrance Association*) définit un carbomère comme un polymère légèrement réticulé préparé à partir d'acide acrylique et d'un agent réticulant à base de polyéther de polyalkényl. La figure 2 [44] montre un segment d'une résine carbomère. Tandis que l'acide acrylique et l'agent réticulant possèdent des insaturations à des degrés variables, la résine carbomère résultante est quant à elle, entièrement saturée. Il est également un fait notoire que le solvant organique utilisé durant le procédé de polymérisation a une influence décisive sur la qualité, les performances et l'impact environnemental des résines de carbomères [46].

Des progrès récents [47-49] dans la technologie des résines de carbomères ont permis la mise au point de copolymères hydrophobiquement modifiés dans lesquels de petites quantités d'acrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀ sont incluses dans la phase de polymérisation en tant que comonomère. La figure 3 montre la structure d'un tel copolymère.

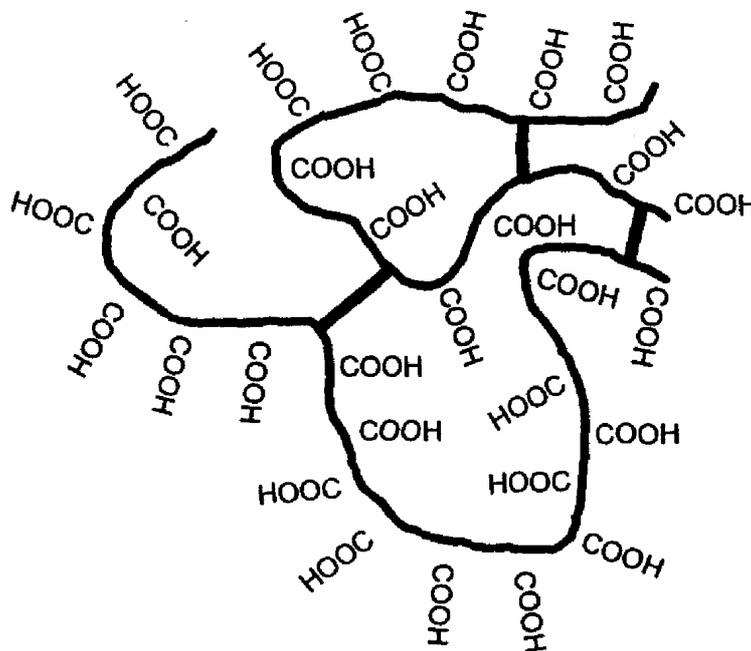


Fig. 2- Structure d'un fragment de résine de carbomère.
Monomère : acide acrylique. Agent réticulant : polyéther de polyalkényl [44]

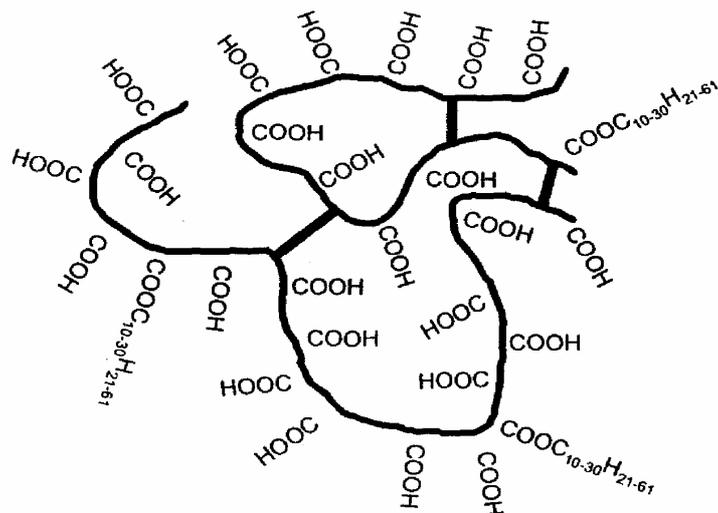


Figure 3- Structure d'un fragment de copolymère hydrophobiquement modifié.
 Monomère : acide acrylique. Comonomère : acrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀ [44].

Toutes les résines de carbomères (homopolymères ou copolymères) sont des réseaux tridimensionnels. La structure chimique exacte d'un type de carbomère particulier dépendra de nombreux facteurs opératoires durant la phase de polymérisation parmi lesquels la nature et le niveau de concentration de l'agent réticulant, la nature du solvant, la concentration en solides durant la polymérisation, la température et la durée de polymérisation, la température et la durée de l'opération de séchage et d'autres facteurs liés au procédé de polymérisation. Les différences de structures tridimensionnelles peuvent conduire à des différences subtiles ou parfois importantes dans les performances finales de la résine.. Les différences en termes de composition chimique des différents grades de carbomère sont quant à elles très petites et le plus souvent insignifiantes.

II.3 Rhéologie des dispersions de résines de carbomères

Viscosité

Les dispersions de résines polyacryliques présentent un comportement rhéologique pseudoplastique avec un caractère rhéofluidifiant plus ou moins prononcé. Les données rhéologiques obtenues pour des concentrations de 1% d'acide polyacrilique neutralisé jusqu'à pH 7-8 à l'aide d'un rhéomètre à taux de cisaillement contrôlé sont illustrées sur les figures 4 à 6. Les trois modes de représentation des caractéristiques rhéologiques- viscosité en fonction du taux de cisaillement (*Shear Rate*), viscosité en

fonction de la contrainte de cisaillement (*Shear Stress*) et contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement sont équivalentes.

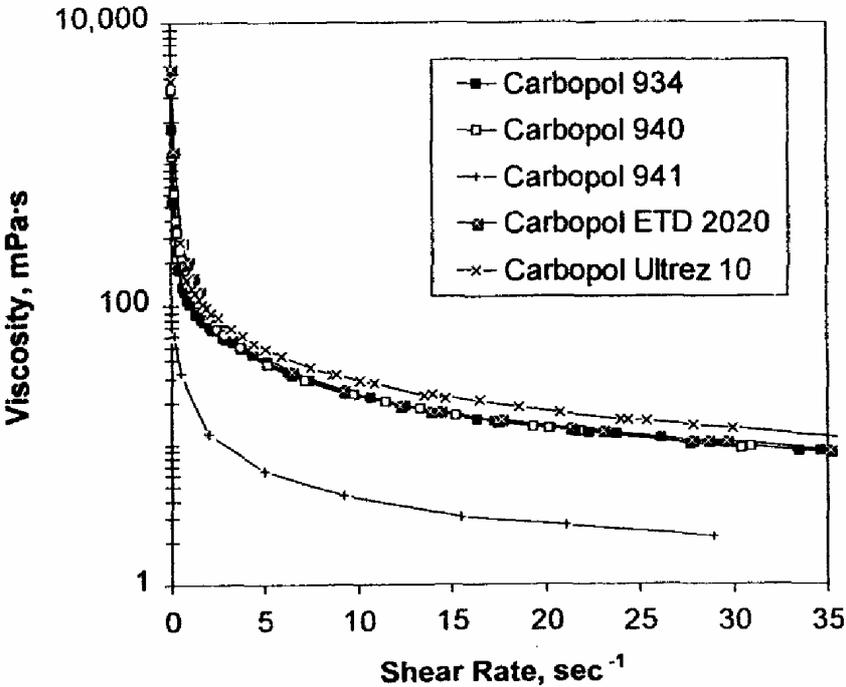


Fig.4 Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour diverses résines de carbomères [44]

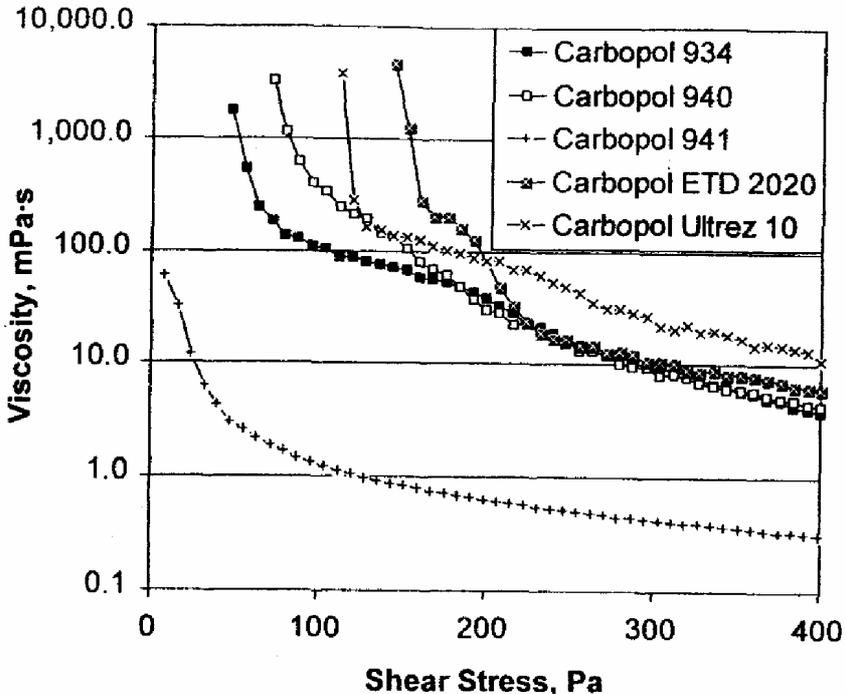


Fig.5 Variation de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour diverses résines de carbomères [44]

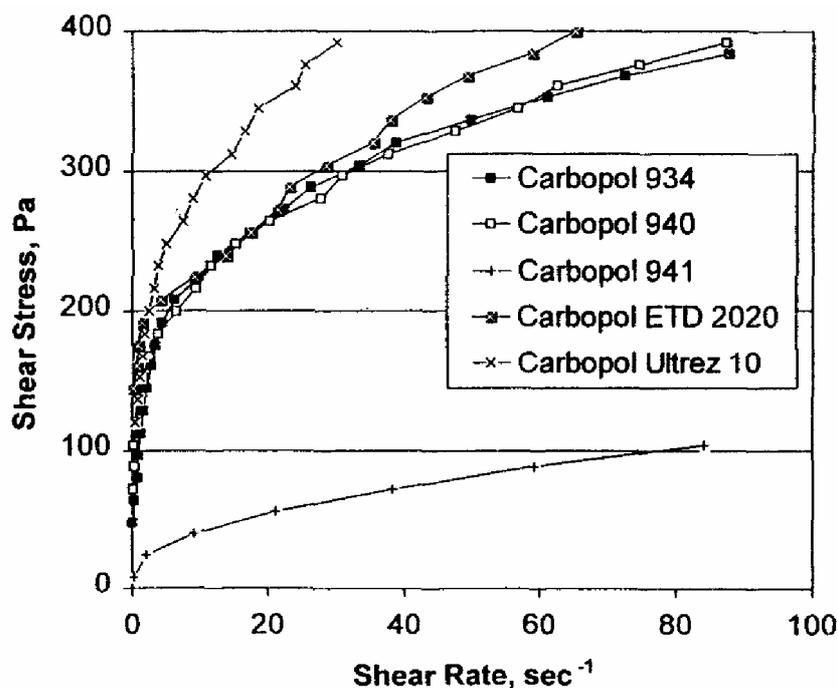


Fig.6 Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour diverses résines de carbomères [44]

Les Carbopols® 941, 940 et 934 sont des grades de carbomères caractérisés par des spécifications particulières compatibles avec certaines applications. Ces résines sont obtenues par polymérisation dans du benzène, tandis que les Carbopols® ETD 2020 et Ultrez™ 10 sont issus d'une polymérisation dans un mélange de solvants (cyclohexane et acetate d'éthyle) [50-52].

Seuil d'écoulement

L'examen des figures xx9 et xx10 montre un comportement plastique avec un seuil d'écoulement défini (*Yield Value*). De nombreux chercheurs ont développé et proposé des méthodes et procédures pour la détermination de ce seuil d'écoulement. Dès 1959, Meyer et Cohen [53] ont remarqué que les résines de carbomère présentent un seuil d'écoulement même à des concentrations aussi faibles que 0,1 %. Ils ont utilisé une méthode empirique de détermination de ce seuil d'écoulement à l'aide d'un viscosimètre de Brookfield. Ils ont également corrélé les valeurs de seuils d'écoulement de suspensions de carbomères avec leur aptitude à produire des dispersions stables pour des systèmes d'intérêts pratiques. Dans le domaine des détergents, des profils rhéologiques ont été utilisés [54] pour déterminer la contrainte

seuil dans les formules de détergents liquide pour machine à laver. Ces études avaient pour objet de mettre en évidence l'effet de synergie dans les dispersions de polyacrylate et d'alumine.

Nous résumons ci-dessous les aspects importants relatifs au concept de seuil d'écoulement appliqué à des systèmes contenant des résines de carbomères.

- 1- Le seuil d'écoulement représente la résistance initiale à une contrainte appliquée.
- 2- Le seuil d'écoulement, plutôt que la viscosité est le facteur dominant pour déterminer l'aptitude d'une résine de carbomère à suspendre des particules solides.
- 3- Les unités dans lesquelles le seuil d'écoulement est exprimé dépendent de la méthode de mesure. Par conséquent, seule les valeurs relatives de la contrainte seuil, déterminées par la même procédure expérimentale, est importante lorsqu'on considère le rôle des résines de carbomères dans les lessives liquides. Les unités de base sont celles d'une force par unité de surface, les mêmes que celles d'une contrainte de cisaillement.
- 4- Tout comme pour d'autres propriétés des résines de carbomères, la contrainte seuil est influencée par le pH, la force ionique, le type de carbomère, la nature des solvants, s'il y en a, dans la formule du détergent liquide.

II.4 Mécanismes de viscosification/gélation

Les résines de carbomères représente un cas spécial de chaînes polymériques réticulées s'enchevêtrant pour former un réseau tridimensionnel. Dans les dispersions à base de réseaux polymériques, la structure dominante caractéristique est représentée par des microgels gonflés par absorption de molécules d'eau. Les particules de microgel du polymère viscosifient une solution essentiellement par deux mécanismes. Aux faibles concentrations inférieures à la concentration critique C^* , la viscosité augmente proportionnellement au gonflement du polymère. Au-delà de cette concentration, le facteur régissant la viscosité est la rigidité du microgel. Le comportement rigidité-concentration des résines de carbomères est parallèle au comportement viscosité-concentration comme le montre les figures 7 et 8.

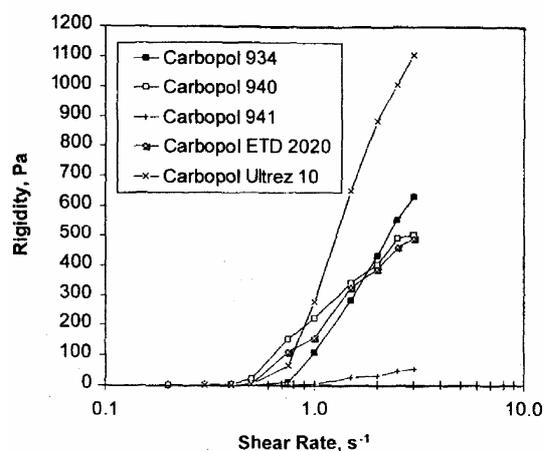
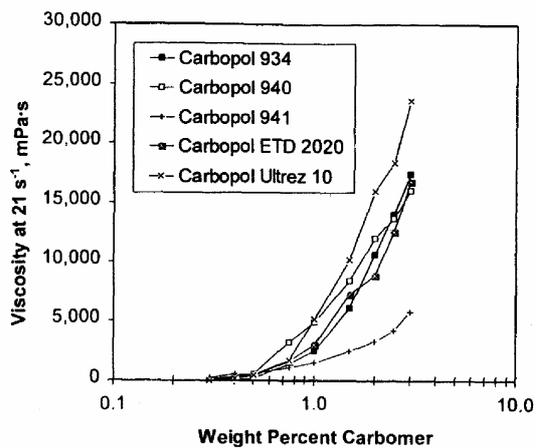


Fig.7- Evolution de la viscosité des résines de carbomères avec la concentration (pH=7,6) [44]

Fig.8- Evolution de la rigidité des résines de carbomères avec la concentration (pH=7,6) [44]

N.B. La concentration critique C^* (*overlap concentration*) correspond à une concentration de transition à partir de laquelle les particules de microgels sont totalement gonflés et se touchent les uns les autres.

II.5 Formulation de lessives liquides contenant des carbomères

Il existe une très grande variété de formules et de types de détergents liquides. On peut néanmoins regrouper celles-ci en trois catégories :

- 1- les systèmes aqueux
- 2- les systèmes non aqueux (solvant polaire)
- 3- les émulsions.

La performance et le rôle du polymère dans chacune de ces matrices sont très différents. En outre la procédure d'incorporation de la résine dans la formule peut être

tout à fait différent. Nous ne traiterons ici que des systèmes aqueux pour lesquels nous donnerons quelques lignes directrices.

II.5.1 Les systèmes aqueux

Dans les systèmes aqueux, la meilleure méthode pour atteindre un bon degré d'épaississement et un bon pouvoir de suspension consiste à neutraliser la résine (l'acide polyacrylique) à l'aide d'une base inorganique (hydroxyde métallique) ou inorganique (amine à faible poids moléculaire) avant d'incorporer les autres matières premières. Cette méthode est très courante et peut être appliquée à une large variété de produits tels que les gels pour machine à laver, les nettoyants abrasifs et les **pre-spotters ??** [55].

II.5.1.1 Procédure A

- 1- Disperser la résine dans la toute la quantité disponible d'eau pour la formulation. La concentration en carbomère peut aller jusqu'à 6-7% avec certaines résines.
- 2- Sous agitation modérée (éviter la formation de vortex), ajouter l'agent de neutralisation et tout autre matière alcaline (silicates, etc.). Le mélange s'épaissit immédiatement.
- 3- Toujours sous agitation modérée, ajouter toute matière insoluble nécessitant d'être mise en suspension (phosphates, zéolithes, carbonates et abrasifs). Le chauffage et l'usage d'un mélangeur à fort taux de cisaillement peuvent être nécessaire pour assurer la dispersion totale de certains matières, particulièrement les phosphates.
- 4- Sous faible agitation, incorporer les tensioactifs et d'autres composants mineurs.
- 5- Sous faible agitation, ajouter les agents de blanchiment (perborates, persulfates) puis les agents esthétiques (colorants et parfums.)

Cette procédure en cinq étapes est très directe et présente trois avantages majeurs :

- a) Le procédé peut être effectué dans un mélangeur unique ;
- b) des opérations de mélangeage ou des équipements élaborés ne sont pas nécessaires ;

- c) les matériaux insolubles sont ajoutés à la formule après la neutralisation du polymère , c'est-à-dire au moment où le mélange présente un seuil d'écoulement suffisamment élevé pour permettre une suspension efficace de ces particules solides.

Cette méthode a également quelques inconvénients. D'abord, la viscosité à l'étape b) peut atteindre des niveaux plus élevés que celui de la formule finale, nécessitant l'utilisation d'un agitateur de plus grande puissance. Ceci est dû au profil de la force ionique du système durant le cycle de l'opération : la formule atteint une viscosité maximale avec l'addition du premier agent alcalin. Avec l'addition des autres matières alcalines, la force ionique continuera d'augmenter avec comme conséquence une réduction du volume de chaque particule de microgel et donc une réduction progressive de la viscosité du produit.

Ensuite, après la neutralisation, le polymère peut être soumis à de forts taux de cisaillement qui peuvent réduire son efficacité. Néanmoins, cette procédure reste la plus fréquemment utilisée pour formuler des produits avec des carbomères.

II.5.1.1 Procédure B

- 1- En adoptant les procédures mentionnées plus haut, préparer une dispersion à 5-6% de résines dans une partie de l'eau.
- 2- Dans l'eau restante, préparer un « premix » de matières soigneusement sélectionnées, généralement composé des agents de neutralisation et tout autre agent alcalin.
- 3- Ajouter lentement la dispersion de polymère au premix sous agitation modérée.
- 4- Sous faible agitation, ajouter les tensioactifs, les composés mineurs, les agents oxydants et les agents esthétiques.

Cette deuxième procédure vient à bout de l'inconvénient majeur de la première : les hautes viscosités temporaires sont évitées puisque les microgels de carbomère sont neutralisés à la force ionique finale du produit. Son inconvénient réside dans le fait qu'il faille utiliser deux récipients et que dans le premix toute matière insoluble se

déposera au fond si ce premix est laissé sans agitation. Une troisième variante de cette méthode consiste à mélanger à sec une des matière première pulvérulente de la formule.

II.5.1.1 Procédure C

- 1- Mélanger à sec la résine carbomère avec une autre matière première pulvérulente (par exemple l'abrasif).
- 2- Disperser le mélange dans toute ou une partie de l'eau disponible, en utilisant les protocoles mentionnés plus haut
- 3- Procéder suivant les procédures A ou B en (a) ajoutant successivement les matières premières restantes (en commençant par les agents alcalins) à la dispersion de polymère obtenue à l'étape 2 ou (b) en préparant un premix des matières premières sélectionnées dans l'eau restante auquel sera ajoutée la dispersion de polymère obtenue à l'étape 2 en suivant la provcédure B.
- 4- Sous faible agitation, incorporer les tensioactifs, les composés mineurs, agents oxydants et agents esthétiques. L'avantage principal de cette m éthode est d'am éliorer la dispersibilité initiale de la résine de carbomère dans la phase aqueuse. Cette procédure nécessite cependant l'utilisation d'équipements plus complexes pour réaliser le mélange initial des matières pulvérulentes.

III. Applications des polymères dans les détergents liquides

III.1 Introduction

Les systèmes aqueux contenant à la fois des polymères et des tensioactifs possèdent une large palette de propriétés fort intéressantes d'un point de vue purement académique et très utiles dans la pratique industrielle. Des phénomènes aussi variés que l'aggragation hydrophobe, la viscosification, la solubilisation, la séparation de phases etc. peuvent être contrôlés et même adaptés à des applications particulières en

mettant en œuvre des combinaisons des larges gammes de tensioactifs et de polymères disponibles. Les applications où les polymères et les tensioactifs sont utilisés conjointement sont nombreuses et englobent les domaines des produits de soins corporels, des produits pharmaceutiques, des produits alimentaires, des détergents ménagers et industriels, des peintures, des fluides de forage et bien d'autres domaines d'intérêt industriel.

Puisque les tensioactifs et les polymères sont présents dans ces divers systèmes, la question se pose de savoir si interaction entre les deux types de substance il ya et dans quelle sera l'influence d'une telle interaction sur les propriétés de la formulation.

Dans le domaine qui nous interesse ici, à savoir celui de la détergence, il est bien établi que les polymères viennent « assister » la solubilisation, améliorer l'efficacité du nettoyage (agents anti-redéposition), le pouvoir moussant, élever le point de trouble, améliorer la protection de la peau, le traitement du cheveu, etc.

Comme nous le préciserons plus loin, L'objectif de notre travail est de mettre en évidence et d'évaluer l'effet du carbopol 934 sur les performances globales d'un détergent liquide vaisselle contenant un tensioactif anionique.

III.2 Applications des polymères dans détergents liquides

Avant d'aborder la nature des interactions polymères-tensioactifs, nous tenterons d'expliquer les phénomènes macroscopiques qui sous-tendent les fonctions citées plus haut car elles elles permettent de mieux appréhender les caractéristiques mesurant la performance du système liquide-vaisselle étudié dans la partie expérimentale. Les aspects rhéologiques et le rôle d'agent viscosifiant et gélifiant ont déjà été traités dans les sections II.3 et II.4. Nous traiterons dans ce qui suit de l'apport et des applications des polymères dans les phénomènes de solubilisation, de protection de la peau (effet adoucissant), dans l'amélioration du point de trouble, dans l'efficacité du nettoyage (pouvoir détergent).

III.2.1 Solubilisation

Une caractéristique bien connue des tensioactifs est leur aptitude à solubiliser diverses substances hydrophobes. Cette propriété est mise à profit dans de nombreuses préparations aqueuses, le procédé faisant intervenir les micelles dans le phénomène de solubilisation de ces substances à l'origine hydrophobes. La formation de complexes polymère-agent tensioactif est actuellement considérée comme une dépression de la concentration d'aggrégation critique (cac) du tensioactif. Selon cette façon de voir, un pouvoir solubilisant plus prononcé dans de tels systèmes peut être anticipé par rapport à celui du tensioactif considéré seul. Il existe en fait de nombreuses évidences de cette amélioration dans le domaine des colorants [56-58], et des hydrocarbures [59]. Dans les combinaisons polyélectrolyte-tensioactifs de charges opposées, l'effet est encore plus prononcé comme dans le cas du colorant Orange (soluble dans l'huile) dans le système JR (polymère cationique à base de cellulose) / SDS (dodécyle benzène sulfonate) [60,61]. Une importante découverte dans ce travail fut que la solubilisation peut être obtenue à des concentrations extrêmement faibles, indiquant une cac de deux ordres de grandeur plus basse que la cmc du SDS [60, 62].

A cause de leur tendance à s'associer en solution, on peut s'attendre à ce que polymères et tensioactifs peuvent influencer leurs solubilités réciproques. Il y a d'abondantes preuves de l'aptitude d'un tensioactif à accroître le domaine de solubilité des polymères dans l'eau. Moins connue cependant est la capacité d'un polymère hydrosoluble à accroître la solubilité d'un tensioactif. Des auteurs [63] ont rapporté que le polyvinylpyrrolidone (PVP) peut réduire le point de Krafft de l'hexadécyl sulfate de sodium par près de 10°C, un effet évidemment lié à l'abaissement de la concentration en monomère nécessaire à l'aggrégation en présence de ce polymère.

Dans certains cas, des polymères qui sont normalement considérés comme étant insolubles ont été solubilisés dans des solutions de tensioactifs comme cela a été montré pour le polymère polyvinylacétate et le tensioactif SDS [64]. Une solubilisation analogue mais moins prononcée de certains polymères insolubles par des tensioactifs cationiques a également été démontrée par Saito et coll. [65]. Un autre résultat

d'importance significative pour l'environnement concerne l'efficacité observée de combinaisons de chlorure hexadécylpyridinium et d'anhydride maléique/vinylméthyléther (Polymère S-95 de GAF Corp.) pour la solubilisation de chlorophénols [66]. Un autre cas est illustré par la solubilisation de trichloroéthylène par des complexes polyélectrolite-tensioactif (polystyrène sulfonate-chlorure de cétalpyridinium) [67].

III.2.2 Elévation du point de trouble

C'est un fait bien connu que plusieurs polymères solubles présente une relation inverse entre température et solubilité et leurs solutions se caractérisent par un « point de trouble ». Parmi ces polymères, on peut citer ceux à base d'oxydes de polyalkylènes, ceux comportant plusieurs groupements amides ou encore des groupements éther/hydroxyle comme ceux que l'on rencontre dans plusieurs polymères hydrosolubles à base de cellulose. Bien que ce phénomène, en général, trouve son explication dans la « déshydratation » de groupements polaires tels que éther, amide, hydroxyl, etc ., il est bien établi qu'il peut souvent être modifié par l'addition de tensioactifs ioniques en augmentant ce point de trouble de plusieurs degrés. Ce phénomène paraît être un cas clair d'interaction polymère-agent de surface avec formation de complexes de solubilité intrinsèque améliorée. En termes plus pratiques, la prévention de phénomènes de trouble dans les formulations peut être fondamental pour le maintien d'une viscosité et d'une stabilité dans les suspensions.

Une représentation simple de ce phénomène est illustrée dans la figure 9 [68]. Dans le cas idéal, le point de trouble du polymère n'est pas affecté (segment AB) par l'addition de tensioactif jusqu'à ce qu'une certaine concentration critique soit atteinte. Au-delà de cette concentration, on observe une augmentation linéaire (tronçon BC) du point trouble avec la concentration en agent tensioactif. Bien que de nombreux systèmes polymère-tensioactif suivent ce comportement, on sait maintenant que la réponse est plus souvent complexe, empruntant par exemple le chemin AB'C' dans lequel une dépression du point de trouble précède l'augmentation observée aux concentrations élevées en tensioactif.

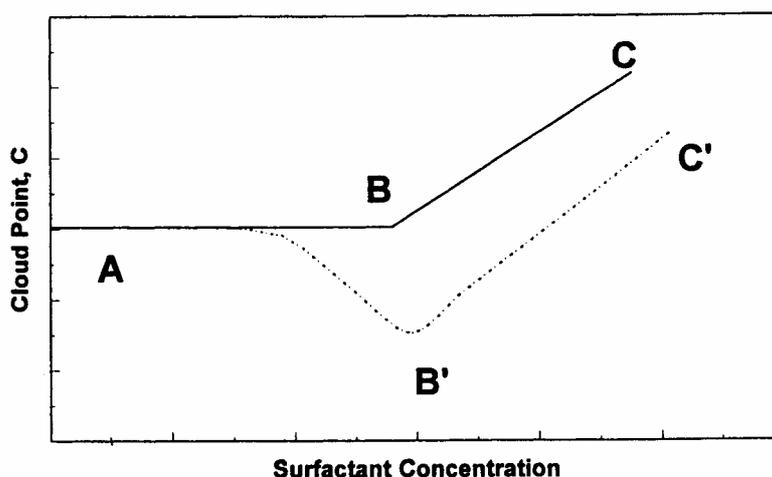


Fig.9- Représentation schématique des effets possibles de tensioactifs nonioniques sur le point de trouble des polymères [68]

Un comportement similaire est observé avec certains polymères à base de cellulose. En particulier, le comportement de l'éthylhydroxyéthylcellulose a été étudié abondamment par Karlström et coll. [69,70,71] et modélisé sur la base des concepts de Flory-Huggins [72,73]. A l'heure actuelle, on peut avancer que la réponse du point de trouble d'un polymère vis-à-vis d'une addition de tensioactif peut être tout à fait compliquée et est influencée par (a) la structure du polymère, (b) son poids moléculaire et sa distribution en masse moléculaire, (c) sa tendance à l'auto-aggrégation, (d) la présence et le type de sel, (e) la nature du tensioactif ajouté.

L'élévation du point de trouble d'un tensioactif non ionique par un tensioactif anionique peut être considérée comme un cas particulier d'interaction polymère-tensioactif. Ici, le « polymère » est une espèce hydrophobiquement substituée dans laquelle la partie hydrophile (le plus souvent des motifs d'oxyde d'éthylène répétitifs) est un oligomère plutôt qu'un véritable polymère.

III.2.3 Protection de la peau

Les brevets dans le domaine particulier des soins corporels cite l'usage de polymères, plus particulièrement des polymères cationiques. On y affirme que les polymères cationiques améliorent les qualités esthétiques de la peau telles que le toucher et la douceur [74, 75] et procure une hydratation de la peau. Les mécanismes de tels phénomènes ne sont pas encore clairement établis. On peut en revanche admettre le fait qu'une diminution de monomère de tensioactif vise une plus grande « douceur » du tensio-actif.

Les polymères qui, en solution, réduisent la cmc effective du tensioactif, en favorisant les phénomènes d'aggrégation à des concentrations inférieures à la cmc ont pour effet de réduire la concentration en monomère (de tensioactif) à des niveaux plus bas que ceux rencontrés en l'absence de polymères.

En conséquence, les interactions qui dépendent seulement de l'activité du monomère, et qui ne sont pas influencées par le complexe polymère-tensioactif, peuvent être modulées par la présence du polymère. Comme on peut le prévoir, plus l'interaction est forte et plus l'activité du monomère s'en trouve amoindrie. Ainsi, l'activité du monomère d'un tensioactif chargé peut être abaissée plus efficacement par un polymère de charge opposée que par un polymère nonionique. L'introduction de radicaux hydrophobes dans le polymère conduira à un abaissement plus important de l'activité comparativement à ce qui peut être obtenu en utilisant le pomère non modifié [76]. Les implications pratiques de cette modulation de l'activité du tensioactif (monomère) par les polymères est d'un très grand intérêt. Par exemple, bien que les mécanismes provoquant l'irritation de la peau ne soient pas tout à fait compris, le potentiel irritant d'un surfactif a été relié à l'activité de son monomère en solution [77]. La réduction de l'activité du monomère de tensioactif par ajout de polymère peut donc réduire le potentiel irritant du tensioactif. Face à cet argument, la littérature est pleine de preuves qui montrent clairement que l'addition de polymère réduit l'irritation causée par les tensioactifs [78,79]. L'incorporation de polymères cationiques hydratés dans les savons en barres [80, 81] et de protéines cationiques dans les solutions de

tensioactifs [82] a également été rapportée comme améliorant la douceur du tensioactif vis-à-vis de la peau.

III.2.4 Détergence

L'élimination de protéines accrochées aux interfaces solide-liquide par les tensioactifs représente l'un des aspects fondamentaux de la détergence. Par exemple, le nettoyage des salissures déposées sur de la vaisselle nécessite le « décrochage » des protéines (lait, aliments...) de la surface de l'ustensile – un cas très pratique de l'interaction polymère-tensioactif. Une situation similaire est rencontrée dans le processus de lavage des matières textiles dans lequel est mise en œuvre l'élimination d'une gamme de protéines (aliments, taches de sang, etc.). En fait, les salissures à base de protéines constituent, depuis longtemps, le modèle standard pour l'évaluation de l'efficacité des systèmes détergents [86, p63]. Il existe cependant un autre aspect du phénomène de lavage des textiles qui intègre l'addition de polymères en tant qu'aide au processus de nettoyage. Des polymères solubles dans l'eau sont ainsi ajoutés à des concentrations voisines de 1% aussi bien dans les poudres détergentes ainsi que dans les liquides pour laver le linge. Ces polymères sont employés en tant qu'agents « antiredéposition », leur fonction essentielle étant de prévenir les particules de salissures de se redéposer sur le tissu pendant le cycle de lavage. Leur action inclut l'adsorption sur le tissu et aussi sur les particules de salissure et le polymère agit en minimisant les phénomènes de flocculation dans le système. Un cas intéressant illustrant l'importance pratique des interactions polymère-tensioactif est venu avec l'introduction des articles textiles en polyester dans les années 1950. L'agent anti-redéposition utilisé jusque là pour le coton, - la carbométhylcellulose (CMC) – s'est révélée inefficace pour les tissus en polyester. Pour ce dernier substrat, la méthylcellulose était la plus efficace mais son activité était plus grande dans les formules détergentes à base de tensioactifs nonioniques que dans celles à base d'anioniques. Une explication évidente de ce fait est que la méthylcellulose réagit fortement avec les tensioactifs anioniques tandis qu'elle ne l'est pas vis-à-vis des nonioniques ; et l'on est amené à conclure que les caractéristiques d'adsorption du

polymère sont sérieusement altérées en raison d'une formulation complexe. Etant chargée négativement, la CMC n'interagit pas avec les tensioactifs anioniques ou nonioniques. D'un autre côté, on peut s'attendre à quelque forme d'interaction avec les premiers (anioniques) en présence de Ca^{++} ou Mg^{++} pour former des complexes pontés polymère-tensioactif.

Dans une étude relativement récente [83], des chercheurs ont étudié les possibles interactions entre tensioactifs et polymères dans les lessives détergentes. Les systèmes étudiés comportaient des alkylbenzènesulfonates et des alcools gras éthoxylés n C_{13} et des polymères tels que des polycarboxylates, des copolymères acrylate-maléate, le polyvinylpyrrolidone (PVP) et des Polyéthylèneglycols (PEG) modifiés. En particulier, les effets du polymère sur l'action détergente du tensioactif et les effets du tensioactif sur l'action anti-redéposition du polymère ont été recherchés. La conclusion principale était qu'il n'y avait pas de synergie entre les polymères et les tensioactifs vis-à-vis de l'action détergente ou d'anti-redéposition. Cependant, contrairement à l'action détergente, l'action anti-redéposition était influencée par les combinaisons spécifiques polymère-tensioactif.

Une tendance récente dans le domaine des détergents liquides montre qu'on s'achemine vers des formes très concentrées de détergents liquides. Le contrôle de la viscosité de telles formules hyperconcentrées peut s'avérer une tâche difficile. Des polymères hydrophobiquement modifiés peuvent intervenir à cet effet comme agent « découplant » pour faire chuter la viscosité de suspensions concentrées en prévenant la flocculation de dispersions lamellaires, ce qui représente une avancée significative dans ce domaine [84].

Le développement d'intégration bénéfique de polymères dans le domaine de la détergence continue d'être un domaine dynamique de recherche de la part à la fois des fournisseurs de détergents que des compagnies de marketing. Un article récent [85], fait référence au développement par Rhone-Poulenc d'un adjuvant « anti-incrustation » (terpolymère) destinés aux détergents à base de carbonate de calcium /zéolite qui

effectivement préviennent le piègeage des cristaux de carbonates dans le tissu durant le processus de lavage.

III.2.5 Pouvoir moussant

Bien que l'intérêt scientifique des mousses et du phénomène de moussage remonte à des temps très anciens, la période « moderne » de la recherche sur les mousses a connu son véritable essor il y a un demi siècle grâce à la synthèse de molécules possédant des propriétés tensioactives prononcées, en l'occurrence le dodécylsulfate de Sodium (SDS). Les études portant sur la stabilité des mousses et de drainage de films de solution de SDS ont toutes montré une sensibilité exceptionnelle à un « troisième composé » par la suite identifié comme étant le dodécanol : des quantités aussi faibles que 1% de ce composé dans le SDS suffisent pour changer radicalement (en l'améliorant) la stabilité de la mousse et la cinétique de drainage de film lamellaire qui se voit très ralentie. Des études complémentaires ont montré que ces faibles quantités de dodécanol pouvaient par formation de film mixte, diminuer de manière importante la tension superficielle et et augmenter la viscosité des solutions de SDS [86- 90]. L'opinion actuelle dans ce domaine est qu'alors que des travaux scientifiques de qualité tant sur les films que sur les modèles de mousse ont été réalisés, ils n'ont pas encore débouché sur une théorie général sur le phénomène de moussage et ont plutôt établi l'importance potentielle de «composés tiers » dans le comportement de films individuels et de mousses dans les solutions de tensioactifs. Dans le cas des savons d'acides gras, c'est l'acide gras libre qui est reconnu comme étant ce « troisième composé ».

L'histoire peut maintenant se répéter en ce sens qu'un nouveau type de « troisième composé » est en train d'être reconnu qui peut également influencer le comportement moussant et filmant des solutions de tensioactifs. Dans le cas présent, il ne s'agit plus d'espèces monomériques à tensioactivité très prononcée tels que le dodécanol, mais de polymères solubles présentant des propriétés tensioactives intrinsèques modérées.

Le rôle des polymères hydrosolubles dans la stabilisation des mousses est traditionnellement considéré comme le résultat d'un phénomène d'épaississement dans la masse (bulk phase) qui ralentit le drainage du film, à moins, bien entendu que le polymère lui-même ne possède des propriétés tensioactive appréciables [91]. Dans le cas de systèmes mixtes polymère-tensioactif, bien que les interactions dans la masse doivent être considérées, il n'en demeure pas moins qu'une compréhension globale du comportement de la mousse doit tenir compte des propriétés des films mixtes qui peuvent être présents à l'interface air/eau. Ici sont utiles des études spécifiques portant sur des paires polymère-tensioactifs dans lesquels le polymère est soit chargé (polyion) soit non chargé.

IV. Nature des interactions polymère-tensioactifs

IV.1 - Introduction

Dans la pratique, les polymères et les agents de surfaces sont employés pour obtenir divers effets – émulsification, flocculation, stabilité colloïdale, contrôle de la rhéologie et d'autres. Dans certains cas, on peut s'attendre à un phénomène de synergie entre polymère et tensioactif, phénomène dû à l'interaction entre ces deux espèces.

Actuellement, il existe un large consensus sur le fait que les interactions polymère-tensioactif sont le résultat d'un équilibre fin entre les interactions hydrophobiques, hydrophiliques et électrostatiques [92, 93].

La nature particulière de l'interaction entre un polymère et un tensioactif en solution aqueuse est généralement déterminée par les facteurs suivants : signe et valeur de la charge de chaque composé, hydrophobicité ou hydrophilité du polymère, le degré de substitution pour un polymère fonctionnalisé, longueur et rigidité de la chaîne polymérique et de la chaîne hydrocarbonnée (partie hydrophobe) du tensioactif. La question sans doute la plus importante ici est la relation entre les charges portées par le

polymère et le tensioactif. Divers cas possibles peuvent se présenter comme le montre le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6- Combinaisons possibles de polymères et tensioactifs dans les solutions

Polymère \ Tensioactif	Cationique	Anionique	Neutre
Cationique	S+P+	S+P-	S+P°
Anionique	S-P+	S-P-	S-P°
Neutre	S°P+	S°P-	S°P°

Comme cela a été mentionné plus haut, c'est l'interaction électrostatique qui joue généralement un rôle prépondérant dans les systèmes polymère-tensioactif. Les combinaisons surfactif ionique-polymère nonionique et les systèmes ayant des charges opposées sont les systèmes qui ont été les plus étudiés et qui trouvent les plus larges applications.

Selon la classification donnée par Lindman et Thalberg [94] pour les interactions polymère-tensioactif en solution, le domaine de concentration dans lequel l'étude est menée est important puisque différents aspects relatifs aux interactions polymère-tensioactif sont étudiés à différentes concentrations. Les concentrations élevées sont utiles pour étudier des cas d'applications pratiques tandis que les études fondamentales qui cherchent à élucider les mécanismes des interactions, les comportements aux interfaces et la formation possible de complexes sont principalement menées dans le domaine des faibles concentrations.

IV.2 - Comment interagissent les polymères et les agents de surface ?

D'une façon analogue aux interfaces solide-liquide, les polymères solubles dans l'eau ont tendance à provoquer l'aggrégation des tensioactifs. Dans le cas bien connu des

interfaces solides liquide, ce phénomène est aisément expliqué en considérant les interactions électrostatiques entre d'une part la surface qui peut être hydrophile ou hydrophobe et la « tête » polaire du tensioactif qui sera orientée de manière à favoriser l'attraction. La figure 10 montre une vue schématique des structures formées par les tensioactifs adsorbés sur selon la nature de la surface.

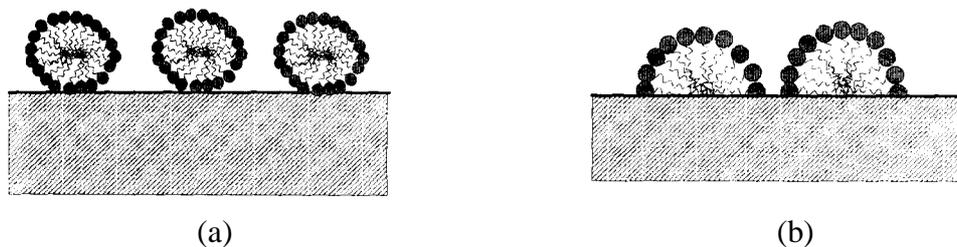


Figure 10- Représentation schématique des structures formées par les molécules de tensioaction adsorbées au-dessus de la cmc. (a) sur une surface hydrophile ; (b) sur une surface hydrophobe

Une chaîne polymérique longue et flexible alternant des portions hydrophobes et hydrophiles, offre, lorsqu'elle est placée en solution avec un tensioactif, de nombreuses opportunités d'interaction avec les molécules de ce dernier. D'une part, les parties hydrophile d'un polymère nonionique peuvent interagir avec les têtes polaires du tensioactif par un phénomène d'association ion-dipôle et ceux d'un polymère ionique par attraction électrostatique. D'autre part, les parties hydrophobes du polymère procurent un environnement énergétiquement favorable pour des interactions avec la chaîne hydrophobe (la queue) du tensioactif. Tous ces mécanismes débouchent sur des schémas d'association où la charge électrique est « masquée » (phénomène d'écran) et où peu de segments hydrophobes sont exposés à la phase aqueuse, c'est-à-dire vers des états énergétiquement favorables.

IV.3- Quelques conséquences sur des propriétés caractéristiques

Ces interactions vont induire des modifications des propriétés colligatives des tensioactifs. Lorsqu'un polymère est ajouté à une solution d'agent de surface, on observe par exemple une chute de la concentration micellaire critique. Les

modifications de la tension superficielle sont les plus illustratives comme le montre la figure 11 [95].

Sur cette figure, T1 représente la Concentration d'Aggregation (ou d'Association) Critique (CAC). Elle correspond à la concentration du début d'association du tensioactif avec le polymère. Cette concentration peut également être détectée par d'autres techniques expérimentales telles que les mesures de conductivité ou des techniques de fluorescence.

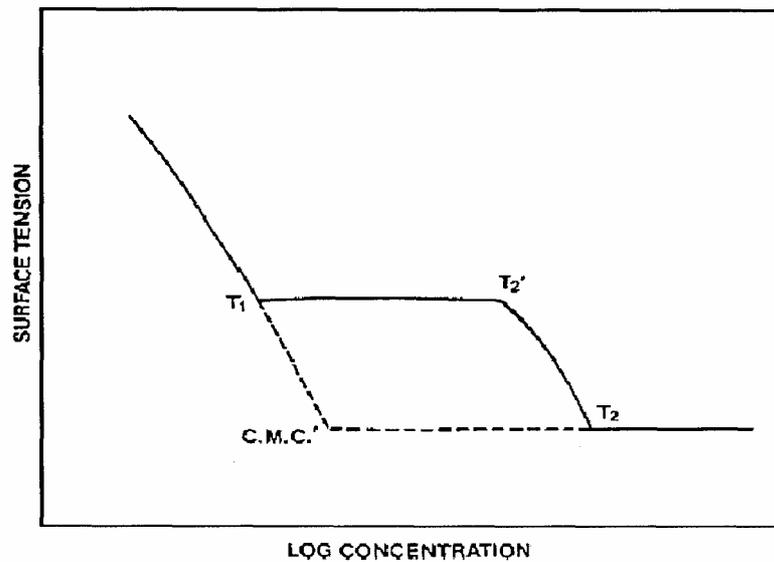


Fig. 11- Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensioactif, en présence (traits pleins) et en absence (segments en tirets) d'un polymère [95].

Les processus qui ont lieu au sein de la solution au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente sont schématisés sur la figure 12 [96] .

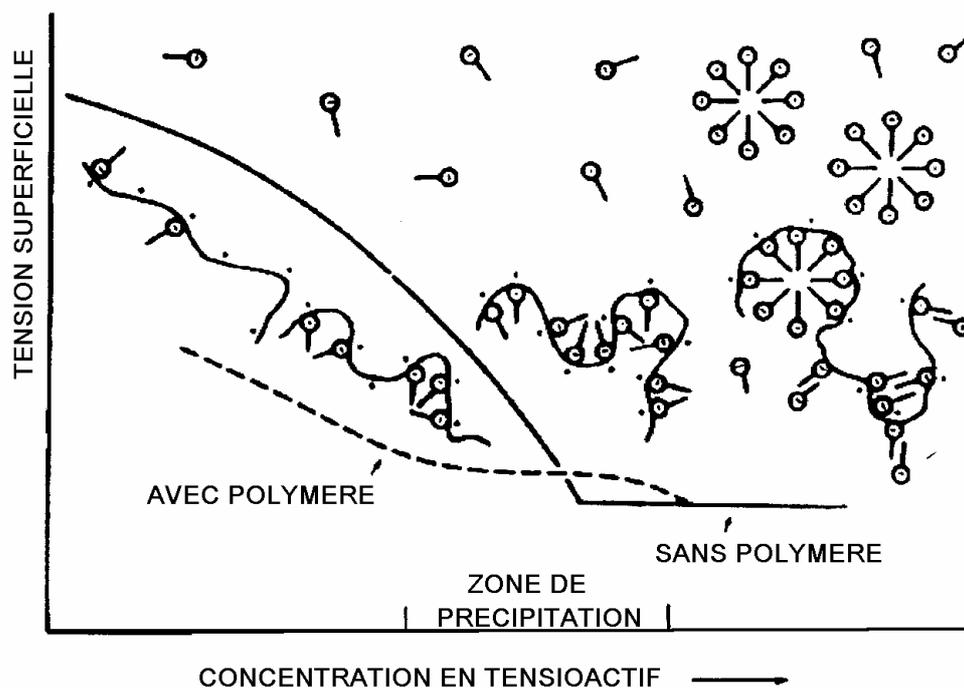


Fig. 12- Illustration du processus d'interaction entre un polymère et un agent de surface en solution [96]

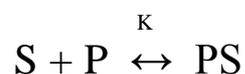
Nous pouvons voir que la **CAC** représente bien la concentration du tensioactif (à une concentration en polymère donnée) où un complexe entre le polymère et l'agent de surface commence à se former, importe peu qu'il s'agisse au départ de molécules de tensioactif individuelles ou d'aggrégats de molécules de tensioactifs qui interagissent en premier. Au fur et à mesure que la concentration en tensioactif est augmentée, les molécules de tensioactifs continuent à s'associer avec le polymère jusqu'à ce que la concentration **T2'** est atteinte, concentration à laquelle le polymère devient saturé en molécules de tensioactif. Cette concentration est quelquefois désignée point de saturation du polymère (PSP). En augmentant encore la concentration en tensioactif au-delà de ce point, on atteint la concentration de saturation totale, désignée par **T2** sur la figure 12. Il est facile de voir, à partir de la figurexxx que cette concentration **T2** est égale à la somme du Logarithme de la différence (**T2' - T1**) et de la **CMC'** (cmc du tensioactif en absence de polymère). La concentration **T2** peut donc être interprétée comme étant la cmc « classique » du tensioactif à la concentration donnée en polymère ajouté. Les concentrations cmc et cac sont faiblement dépendantes de la concentration

en polymère ajouté et pratiquement indépendantes de la masse moléculaire du polymère [97].

T2 > CMC' – peut être mal interprété comme si le polymère augmentait la cmc du tensioactif. Pourtant, les modifications caractéristiques des propriétés colligatives ont lieu déjà à la concentration d'aggrégation critique (cac) qui est inférieure à la cmc pour tous les systèmes polymère-tensioactifs. Par conséquent, il est vrai que l'addition de polymère « abaisse » la cmc du tensioactif. Cet abaissement est révélateur de l'intensité de l'interaction entre le tensioactif et le polymère. Il peut être inférieur à un ordre de grandeur pour les systèmes S⁻P^o ou S⁺P^o et peut atteindre plusieurs ordres de grandeurs pour les systèmes S⁻P⁺ et S⁺P⁻. Par exemple, le système SDS/PVP (polymère noionique) a une cac de 2,6 mM, c'est-à-dire une valeur trois fois plus faible que la cmc du SDS [98]. Dans d'autres systèmes mettant en jeu des interactions électrostatiques plus intenses (attraction entre charges opposées), une valeur de la cac 80 fois plus faible que la cmc du tensioactif a été mesurée [99].

IV. 4 Degré de liaison

Un autre paramètre important pour caractériser les associations polymère-tensioactif est représenté par le degré de liaison (β). Ce paramètre peut être déterminé par des mesures en utilisant diverses techniques (électrodes ion-sélectives, dialyse) aux faibles concentrations en polymère. Le degré de liaison est équivalent au nombre de moles de tensioactif liées par mole de sites de liaison du polymère. La réaction d'association peut s'écrire comme suit :



Où k représente la constante de liaison.

Le degré de liaison β pour des sites identiques et indépendants est donné par l'équation de Langmuir :

$$\beta = \frac{KC_s}{1 + KC_s}$$

IV.5- Modélisation des interactions polymère-tensioactif

Dès les premières recherches sur les interactions polymère-tensioactif, des modèles pour décrire ces interactions ont été proposés. D'abord un processus par site de liaison était assumé comme étant le seul mécanisme de l'interaction. Des travaux plus récents ont révélé un certain niveau de « coopérativité » dans le phénomène d'association. Entendons par là que la première molécule de tensioactif liée facilite la liaison de la seconde, elles faciliteront ensemble la liaison d'une troisième et ainsi de suite.

Selon la nature du couple polymère-tensioactif interagissant, deux types différents de description sont discutés. Dans les cas où l'un ou l'autre des composés (en pratique il s'agit seulement de la molécule de polymère) est nonionique (systèmes S^+P° et SP°), les interactions hydrophobiques jouent un rôle prépondérant. Dans ce cas, les parties hydrophobes des molécules de tensioactif sont attirées par la chaîne hydrophobe du polymère. Les premières études sur ces systèmes [100] suggéraient un schéma de distribution uniforme des molécules de tensioactif le long de la chaîne polymérique. Ce modèle suppose ainsi la formation d'une « brosse » moléculaire consistant en un ensemble de molécules de tensioactif assemblées autour de la chaîne du polymère. Selon ce modèle, les têtes polaires des molécules de tensioactif ainsi agrégées sont tournées vers la solution. Des simulations récentes [101] accèdent en partie ce modèle. Néanmoins, cette simulation a révélé aussi que les molécules de tensioactif s'associaient, en plus de la configuration en « brosse », en agrégats sphériques similaires aux micelles observées dans les solutions de tensioactif (en absence de polymère).

Ce modèle récent d'interaction a connu de nombreuses validations expérimentales et est connu sous le nom de modèle « collier de perles » [101-103]. Le modèle est schématisé sur la figure 13.

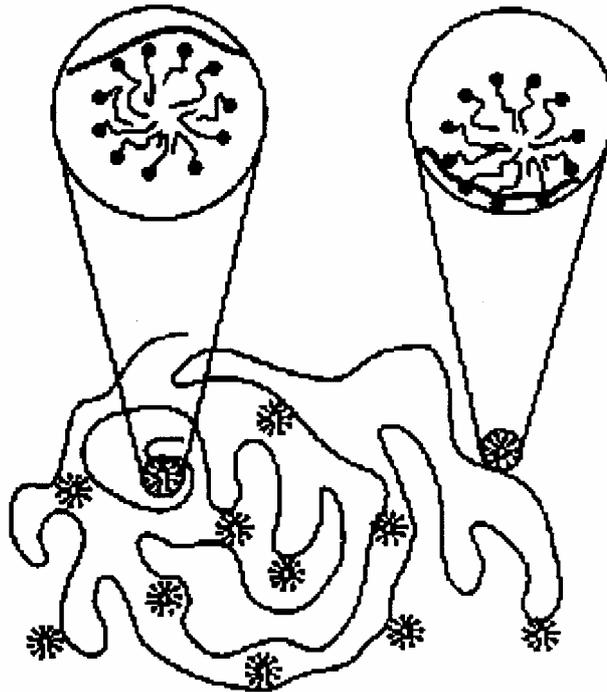


Fig.13- Représentation schématique du modèle « Collier de Perles » pour les complexes polymère-tensioactif [97].

Ce modèle semble maintenant bien admis. On peut alors expliquer le processus d'interaction comme suit : Après la liaison d'une molécule sur le site de liaison du polymère, cette molécule devient un centre pour la formation d'un regroupement (cluster) en forme de micelle. Mentionnons que la nature du site actif de liaison peut être variée, cela peut être le groupement chargé d'un polyélectrolyte ou un site hydrophobe sur la chaîne du polymère.

IV.5 Interactions entre polymères ioniques et tensioactifs portant des charges opposées.

Ce sont les systèmes qui offrent le plus d'applications et d'intérêt comme nous allons le voir ci-dessous. Lorsqu'on considère un polymère ionique et un tensioactif de charges opposées, l'attraction électrostatique joue un rôle prépondérant dans l'interaction entre les deux espèces. Ici, c'est la tête polaire du tensioactif qui se lie avec le site chargé du polymère. Le rôle des forces hydrophobiques ne devient perceptible que dans les compositions riches en tensioactif et dans quelques cas

spécifiques tels que les systèmes multicomposants ou dans le comportement aux interfaces [104].

Un phénomène spécifique des interactions dans les systèmes polymère-tensioactif de charges opposées est la formation de précipités insolubles décrite dès 1970 par Goddard et coll. [et plus tard par Yamagushi et coll [105-112] et aussi par d'autres auteurs dans d'autres systèmes du type S+P- comme le CTAB/polyvinylsulfate [113,114].

Le phénomène de précipitation a lieu lorsque l'égalité stoichiométrique entre les charges du mélange est atteinte et que la charge du polyélectrolyte est neutralisée. L'intensité de l'interaction électrostatique entre les deux composés provoque la précipitation en dessous que la cmc du tensioactif. Lorsque le rapport stoichiométrique entre les composants n'est pas proche de l'unité, la solution est claire. La figure 14 illustre un tel comportement.

L'interaction entre le polymère (JR 400 dans le cas étudié) et le tensioactif anionique (SDS) peut être décrite comme suit. A concentration en polymère constante (ligne en pointillée, fig 14), une addition ultérieure de tensioactif conduit à des variations de la viscosité du système : soit une augmentation rapide aux fortes concentrations en polymères (1% et plus) soit une légère diminution à plus faibles concentrations. La raison de ce comportement est expliquée plus bas. Le phénomène est accompagnée d'une augmentation de la turbidité de la solution qui aboutit finalement à la formation d'un précipité, puis, après addition davantage de tensioactif, il y a resolubilisation.

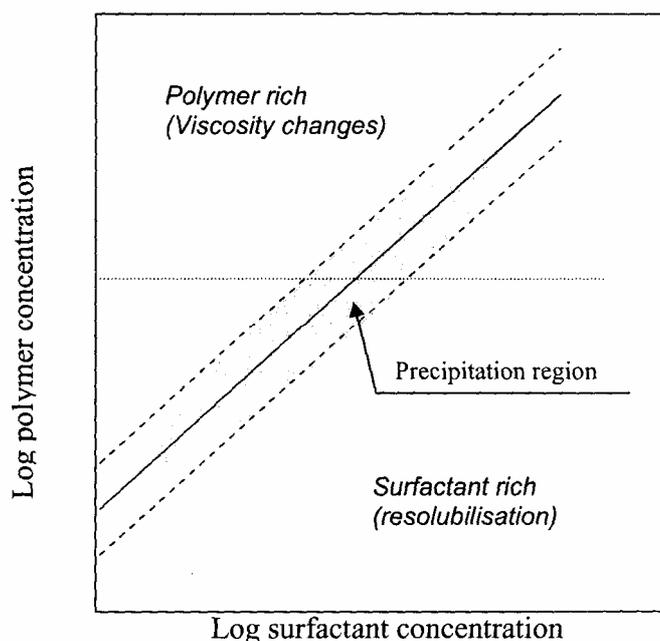


Fig.14- Diagramme simplifié décrivant l'interaction entre un polymère et un tensioactif de charges opposées [100].

Ce processus a été expliqué par Goddard [100, 105] en termes d'adsorption en deux étapes du SDS sur le polymère. La première étape implique essentiellement des interactions électrostatiques à l'issue desquelles le SDS s'adsorbe sur les sites positivement chargés du polymère, la tête anionique du tensioactif étant dirigée vers le polymère. Comme conséquence, une couche hydrophobe composée des chaînes hydrocarbonnées du tensioactif se forme autour du polymère lorsque les charges portées par le tensioactif et le polymère s'équilibrent. Cette étape correspond aux conditions de précipitation maximale du mélange. L'addition supplémentaire de tensioactif conduira à la formation d'une deuxième couche de molécules de tensioactif dans laquelle les chaînes hydrocarbonnées du tensioactif seront dirigées vers la chaîne polymérique. Puisque les têtes polaires du tensioactifs font face maintenant à la solution, la resolubilisation peut avoir lieu.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les complexes polymère-tensioactif formés à la concentration de précipitation sont de nos jours assimilés à des structures sphériques (clusters micellaires) liées à la chaîne polymérique. Cette conformation peut expliquer les changements de viscosité cités précédemment. Ces changements

sont de nos jours considérés comme étant dûs à l'attraction hydrophobique entre les chaînes hydrocarbonnées des molécules de tensioactif liées. A des concentrations plus élevées en polymère, les associations intermoléculaires (tail-to-tail), c'est-à-dire les associations entre les molécules de tensioactif liées à des chaînes différentes de polymère, jouent un rôle prépondérant. Ce phénomène (figure 15), à l'origine de la formation de complexes reliés en réseaux, explique l'augmentation considérable de la viscosité qui est constatée. Si la concentration en polymère est plus faible, la probabilité d'association « tail-to-tail » entre les molécules de tensioactif liées à la même chaîne polymérique est plus importante (association intramoléculaire), par conséquent les interactions entre différentes chaînes polymériques seront moins nombreuses que celles d'une solution où il n'y aurait pas de tensioactif.

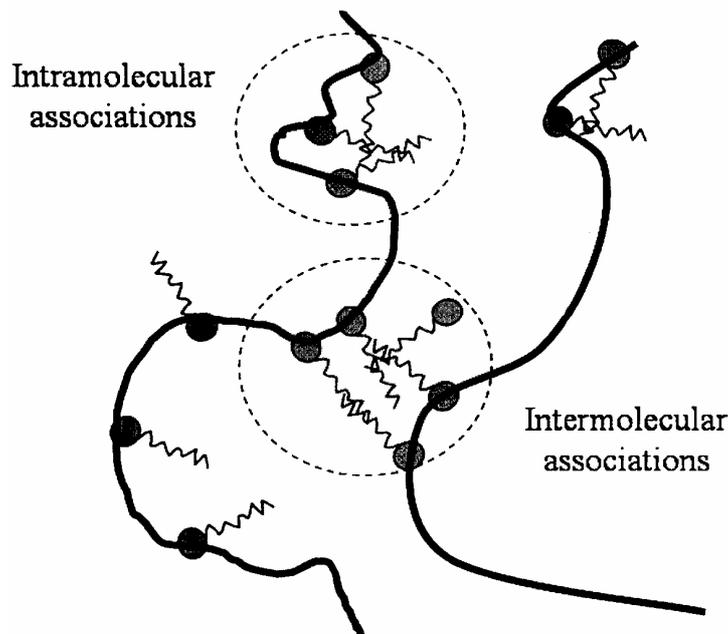


Fig.15- illustration schématique des associations inter- et intramoléculaires entre les chaînes hydrophobes des molécules de tensioactif liées au polymère
Enfin, pour conclure ce chapitre sur la nature des interactions polymère-tensioactif, il nous paraît utile de présenter brièvement une nouvelle classe de substances émergentes porteuses de nouvelles applications : les détergents polymères qui sont des polymères hydrophobes (HB-P) modifiés chimiquement.

IV.6 Les détergents polymériques

Cette nouvelle classe de substance est au centre d'une attention particulière puisqu'elles combinent les propriétés des tensioactifs et celles des polymères. De plus en plus de publications sont consacrées à ce sujet. Nous citerons le rapport dressé par Hermann G. Hauthal [115] à l'issue du 2^{ème} Congrès Européen sur les Détergents qui s'est tenu en Allemagne en octobre 2006.

De nombreuses propriétés des HB-P telles que les propriétés épaississantes, gélifiantes, moussante, émulsifiantes etc., peuvent être améliorées par addition de tensioactifs. En particulier, les deux premières propriétés ont récemment retenu beaucoup l'attention des chercheurs [116-118]. La figure 16 ci-dessous donne une vue schématique des structures associatives des polymères hydrophobiquement modifiés.

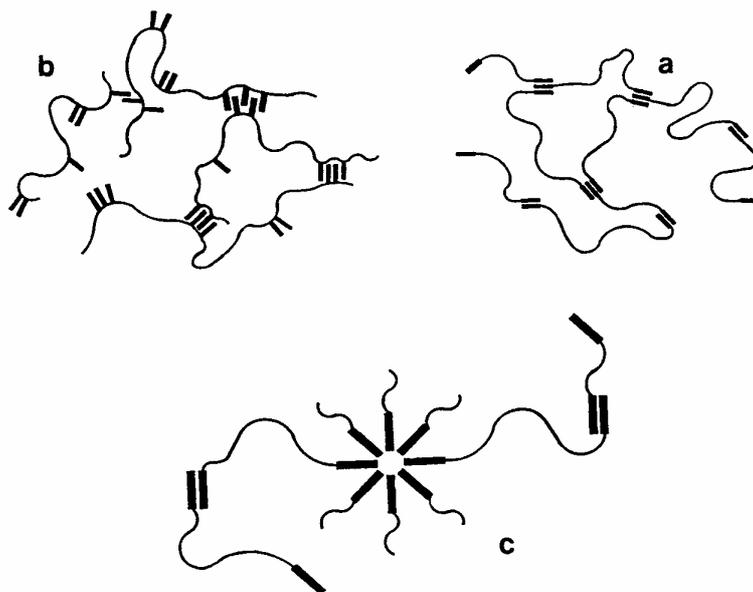


Fig.16- Schéma illustrant les structures d'association dans les HB-P. (a) substitution terminale, (b) configuration en « peigne », (c) substitution terminale montrant une association HB-P- une micelle de tensioactif [116].

Il existe beaucoup d'exemples d'utilisation de ces HB-P dans les produits commerciaux tels que les peintures, les produits émoullissants, détergents etc.

Dans le domaine des détergents liquides, des polymères amphotères hydrophobiquement modifiés peuvent réduire de manière significative l'angle de contact particulièrement sur les surfaces polaires telles que celle du verre ou de la

céramique. Ceci conduit à un meilleur pouvoir mouillant et améliore les performances globales de nettoyage des articles ménagers (vaisselle).

Il a été montré par des mesures de charges de surface et par spectroscopie de fluorescence qu'un polymère nonionique améliore sensiblement l'élimination des salissures en favorisant la formation de micelles à de plus faibles concentrations tout en empêchant la redéposition des salissures grasses. Dans un autre exemple, des titrations basées sur des mesures de turbidité et de diffraction de la lumière, ont été appliquées pour identifier un polymère qui améliore la tolérance à l'eau dure.

Nous citerons enfin une autre classe de produits amphiphiles : les tensioactifs « **Gemini** ». Ces derniers sont décrits comme étant des dimères de tensioactifs, une structure intermédiaire entre les tensioactifs monomériques et les détergents polymériques [119]. Ils sont formés de deux molécules de tensioactifs dont les têtes polaires sont chimiquement liées par l'intermédiaire d'un troisième groupement (appelé spacer group) dont la longueur et le nature chimique peuvent être modulées, ce qui leur confère des propriétés améliorées ou des combinaisons de propriétés particulières [120]. Deux nouveaux tensioactifs Gemini cationiques présentant de bas points de Krafft et construits sur des motifs de chlorure de trialkyldodécylammonium ont été caractérisés récemment par des chercheurs de l'Université de Postdam [121-123] du point de vue des propriétés tensioactives et moussantes. L'influence de la dimérisation et du « groupement espaceur » sur les propriétés étudiées a été recherchée pour établir des corrélations structure-propriétés. L'étude a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- La dimérisation abaisse fortement la cmc ;
- Des groupements espaceurs plus courts réduisent la tension de surface à la cmc ;
- Des groupements plus hydrophobes ont tendance également à réduire la cmc ;
- Pour les propriétés moussantes, la longueur du groupement espaceur joue un rôle clé pour régler la stabilité de la mousse des solutions de tensioactif. Des groupements plus courts produisent plus de mousse stable ;

- L'addition de sels organiques (hydrotropes) modifie profondément les propriétés de la solution : la tension de surface et la cac peuvent être réduites dans une plus grande proportion comparativement à ce qui est observé avec les tensioactifs à l'état pur (monomères) ;

Ces résultats rendent de telles compositions avantageuses pour les processus de mouillage et de solubilisation de composés hydrophobes à des faibles concentrations en tensioactif. En outre, combinés avec des hydrotropes, le phénomène de synergisme est nettement plus prononcé pour les tensioactifs Gemini qu'avec les tensioactifs monomères analogues.

Des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ces tensioactifs Gemini seraient de considérer des mélanges avec des tensioactifs conventionnels de charge opposée. Par exemple, il a été rapporté que des mélanges avec le SDS ont produit des agrégats vésiculaires [115], ce qui n'est pas observé lorsqu'on utilise les tensioactifs monomériques analogues et le SDS dans les mêmes conditions.

Cette nouvelle gamme de substances que sont les tensioactifs Gemini ouvre donc un champ très vaste d'investigation et d'applications potentielles qui restent à découvrir.

PARTIE EXPERIMENTALE

VI- Partie expérimentale

VI.1 Introduction

L'opération de nettoyage d'un article ménager, qui implique l'enlèvement de toute forme de salissures de sa surface, est un processus complexe qui jusqu'à nos jours n'est pas entièrement appréhendé dans toute ses dimensions. A partir du moment où il existe une grande variété de salissures et de substrats possibles, il n'y a pas qu'un seul mécanisme de « détergence » mais plutôt plusieurs en fonction de la nature du substrat – textile, verre, métal, matière plastique, céramique – et de celle de la salissure.

La formulation d'un produit détergent s'avère donc un art qui exige non seulement des connaissances théoriques, mais aussi une expérience pratique et une intuition des besoins des utilisateurs.

Pour répondre rapidement aux besoins exprimés par les consommateurs l'industrie trouve souvent plus avantageux et plus sécurisant de formuler différemment des produits déjà commercialisés plutôt que de développer de nouveaux produits. Toutefois, dans le domaine de la recherche-développement, les fabricants essaient de trouver de nouvelles molécules, de nouveaux additifs pour améliorer les performances des produits existants et, très souvent, pour répondre à de nouvelles exigences (tendances du marché, réglementation, nouveaux besoins des consommateurs, etc.). Les activités de formulation sont ainsi régulièrement relancées et elles constituent, de surcroît, le champ de compétition privilégié des fabricants et des industries en aval de la chimie.

Intégrer une nouvelle substance dans une formule déjà existante n'est pas toujours chose aisée. La compatibilité des produits à mélanger constitue le facteur critique à prendre en compte. Aussi le formateur procède-t-il par des essais préalables en essayant de déterminer les niveaux de concentration compatibles avec l'application et les effets potentiels introduits par la substance sur les propriétés d'usage de la formule. D'autres considérations feront également partie de ses préoccupations : coût du produit, impact sur l'environnement, toxicité pour ne citer que ceux-là.

Dans le champ des nouvelles possibilités offertes au formateur pour la mise au point de produits novateurs, les polymères se sont imposés depuis quelques décennies comme des adjuvants incontournables pour apporter des solutions élégantes aux besoins exprimés. Ces substances utilisées à des niveaux de concentration relativement faibles sont connues pour modifier profondément les propriétés physicochimiques des solutions ou dispersions qui en contiennent. En particulier, l'association de toute une gamme de polymères avec les tensioactifs existants ont donné lieu à des apports considérables dans nombre de domaines d'applications industrielles. En examinant le nombre de brevets déposés durant une période de 5 années (période allant 1995-2000), des auteurs ont répertorié plus de 200 exemples de compositions qui utilisent une combinaison de polymères et tensioactifs, ce qui attestent de l'intérêt croissant accordé par l'industrie à ces substances lorsqu'elles sont utilisées ensemble [68].

Notre modeste contribution dans ce domaine a été de formuler un détergent liquide vaisselle contenant des tensioactifs anioniques courants et d'évaluer l'effet de l'addition de petites quantités d'un polymère anionique de la famille des carbomères, le carbopol 934© (à base de polyacrylate de sodium) sur les propriétés macroscopiques de la formule.

En particulier, les performances de nettoyage ont été évaluées par divers protocoles disponibles. Utilisant des méthodes statistiques éprouvées, les résultats ont permis de conclure que bien qu'améliorant sensiblement la viscosité du produit, le polymère a un effet préjudiciable sur les diverses propriétés mesurant la performance du liquide vaisselle. Une interprétation de ces résultats a été formulée sur la base des interactions possibles entre le polymère et le tensioactif en termes de phénomènes d'adsorption compétitive du tensioactif qui est ainsi « partagé » entre le substrat à nettoyer et les divers sites d'attraction des chaînes de polymère.

VI.2 Le système étudié

Produits :

A l'exception du polymère, tous les produits utilisés dans cette étude sont gracieusement fournis par la firme HENKEL GmbH et ont été utilisés tels quels.

Tensioactifs anioniques : MARANYL© PASTE A55 ayant une teneur en matière active anionique de 54-56 % (Dodécylbenzène sulfonate de sodium - Abbréviation : **SDS**) et TEXAPON© LS35 ayant une teneur en matière active anionique de 34-35 % (C₁₂-C₁₄ sulfate de sodium – abbréviation **LES**)

Polymère : Acide polyacrylique (MM= 1 250 000, pureté : 99% min. fabriqué par Aldrich, abbréviation : **SPA**)

Les fiches techniques de ces produits sont données dans l'annexe A.

Un plan d'expériences composite central a été mis en œuvre pour étudier l'influence des cinq ingrédients utilisés sur les réponses étudiées. Celles ci, au nombre de quatre, sont :

- le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (test classique de lavage des assiettes) ;
- la viscosité de la formule, propriété ayant une incidence sur la plus ou moins grande facilité du dosage du produit par l'utilisateur ;
- la stabilité de l'émulsion basée sur la mesure de la turbidité d'un mélange d'huile végétale et de solution détergente à des intervalles donnés de temps ;
- Le point de trouble qui donne une évaluation du comportement à froid de la formule ;

VI.3 Protocoles opératoires

VI.3.1 Préparation des formules

Des quantités de 100 g d'échantillon sont préparées comme suit :

La quantité nécessaire de polymère est ajoutée à de l'eau distillée sous agitation modérée. On laisse reposer une heure avant de procéder à la neutralisation à l'aide d'une solution de NaOH 0,1 N. Les agents tensioactifs sont ensuite ajoutés et 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 100g.

Ce protocole opératoire est compatible avec la procédure 1A décrite dans la section II.5.1.1.

La composition centésimale massique de chaque formule est donnée sur le tableau 7 ci-dessous.

Nous avons maintenu constant d'autres facteurs connus pour avoir également une influence significative sur le processus de nettoyage de la vaisselle. Parmi ceux-ci :

- La température de lavage voisine de 25°C ;
- La quantité et la nature de salissure par assiette (200µl d'huile végétale) ;
- La concentration du détergent dans la solution lavante (3,3 mL/L) ;
- La dureté de l'eau de ville utilisée au moment des essais (305 ppm).

Tableau 7 : Niveaux de concentrations utilisés pour chaque composant :

facteur Nom commercial (Abréviation)	Niveau inférieur (% poids)	Niveau moyen (% poids)	Niveau supérieur (% poids)
Anionique Maranil© Paste A55 (SDS)	5	10	15
Anionique Texapon© LS 35 (LES)	2	4	6
Polymère (SPA)	0.2	0.4	0.6

VI.3.2 Mesure des propriétés

VI.3.2.1 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 [124] et ASTM D 4009-92 [125] qui donnent les principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance. Notons que la performance de lavage désignée par NP est le nombre d'assiettes (Plates) 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 principale phase du nettoyage et des paramètres de lavage sont décrits ci-dessous.

- Lot de vaisselle souillée et auxiliaires de lavage : Nous avons effectué tous les tests sur des assiettes plates en céramique de 20 cm de diamètre et utilisé une bassine carré en matière plastique de 35 cm de longueur pouvant contenir le volume nécessaire (3 litres) de solution de nettoyage. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette carré dimensions 7 x 10 cm.
- Nature de la souillure et mode d'application : Les assiettes sont au préalable souillées à l'aide d'huile de tournesol de marque Fleurial© commercialisée par CEVITAL. 200 µL de cette huile sont prélevés en utilisant une micropipette et étalés uniformément 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 nettoyage : Une quantité de 10 mL de détergent liquide soigneusement mesurée à l'aide d'une éprouvette graduée est introduite dans la bassine. Puis on y verse 3 litres d'eau de ville à l'aide d'une fiole jaugée de 1 litre maintenue à 30 cm au-dessus du bord de la bassine et ce pour favoriser la formation de

mousse. La dureté de l'eau utilisée pour le lavage et sa température sont respectivement de 350 ppm (eau « très dure ») et 25°C.

- Procédure de lavage des assiettes : Une fois la solution de nettoyage préparée, on y introduit la lavette et on commence à nettoyer les assiettes souillées une par une 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 15 à 20 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet. Le pouvoir détergent de la solution, mesuré par le nombre d'assiettes lavées (NP) est arrêté lorsque les trois observations suivantes sont notées :

- 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 nettoyage ;
- L'assiette reste nettement souillée après l'opération de lavage. La propreté des assiettes après le lavage est appréciée visuellement.

La performance des détergents pour le lavage de la vaisselle à la main variant 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.

VI.3.2.2 Viscosité

La viscosité a été mesurée à température ambiante (voisine de 25°C) à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde de constante viscosimétrique égale à 1,36 cSt/sec, appareil qui convient pour la mesure des viscosités dans le domaine allant de 60 à 600 cSt.

VI.3.2.3 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 un brevet [126] de Colgate-Palmolive. 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, manuellement, 25 rotations de 180° à raison d'une rotation par seconde. On laisse reposer la cellule pendant 5 minute. On effectue ensuite trois mesures de turbidité à 1, 3 et 5 min après formation de l'émulsion. Les résultats de ces enregistrements sont utilisés pour effectuer une régression linéaire afin de prendre la valeur « prédite » à trois minutes comme valeur de la turbidité. Le turbidimètre utilisé pour cette détermination est un turbidimètre de marque WTW, modèle 555 qui permet de mesurer des valeurs de turbidité (exprimées en NTU) pouvant aller jusqu'à 10 000 NTU.

La plus grande valeur de turbidité correspond à la plus grande stabilité d'émulsion.

VI.3.2.4 Point de trouble

Le point de trouble (Cloud point, CP) 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. 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 [9].

VI.4 Méthodologie et outils de travail

Afin d'étudier l'influence du polymère sur les quatre propriétés citées plus haut, nous avons mis utilisé une démarche expérimentale basée sur les plans d'expériences. L'objectif est également d'élaborer des modèles propriété-composition en vue d'une optimisation de la formule.

Les plans de surface du type composite central constituent une méthodologie puissante - dénommée Méthodologie des Surfaces de Réponse -, qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels, en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précises des paramètres de l'étude [127, 128]. Les éléments de statistiques utiles pour une bonne compréhension des notions développées dans cette partie sont donnés dans l'annexe B.

La construction du plan d'expériences est facilitée par l'utilisation de logiciels spécifiques. Parmi ces nombreux logiciels, nous avons utilisé *STATISTICA* [129] et *MODDE 6* [130] aussi bien pour la génération du plan que pour l'interprétation des résultats.

Le tableau 7 précédent donne les différents niveaux de concentrations utilisés pour chacun des ingrédients composant la formule. Nous avons maintenu constants d'autres facteurs tels que :

- La température de lavage voisine de 24°C ;
- La quantité et la nature de salissure par assiette (100µl d'huile Cevital) ;
- La concentration du détergent dans la solution de nettoyage (0.8ml/l) (elle a été optimisée après plusieurs essais préliminaires afin d'avoir un nombre raisonnable d'assiettes à laver) ;
- La dureté de l'eau (eau de ville de dureté supérieure ou égale à 40 degrés français, ce qui permet de qualifier notre eau de lavage de « très dure »).

VI.5 Résultats et discussions

Le tableau 8 représente le plan composite centré donnant la composition de chaque échantillon ainsi que les valeurs des réponses mesurées pour chaque propriété.

Ce plan est constitué par une matrice de 2^k observations (où k est le nombre de facteurs, ici égal à trois), à laquelle sont ajoutés $2k$ points axiaux et un certain nombre de points centraux (pour le calcul de l'erreur expérimentale).

Notons que les plans composites centrés comportent aussi une partie étoile. La position des points étoile détermine si le plan est orthogonal (c'est-à-dire, si les effets de facteurs sont orthogonaux) ou isovariant par rotation. L'isovariance par rotation signifie que le plan peut extraire la même quantité d'information (c'est-à-dire faire des prévisions avec la même précision) dans toutes les directions de la surface ajustée. Un plan est orthogonal si les estimations de tous les termes du modèle du 2^{ème} ordre ne sont pas corrélées.

Table 8 - Composition des échantillons préparés et réponses obtenues

Essai N°	SPA	SDS	LES	NP	v (cSt)	Turb (NTU)	CP (°C)
1	-1	-1	-1	12	533	38	-6
2	-1	-1	+1	5	550	25	0
3	-1	+1	-1	16	582	36	1
4	-1	+1	+1	19	675	41	1
5	+1	-1	-1	6	1900	18	-3
6	+1	-1	+1	7	1660	15	1
7	+1	+1	-1	9	2120	10	1
8	+1	+1	+1	17	2228	38	3
9	-1.682	0	0	20	495	35	0
10	+1.682	0	0	3	3802	14	-3
11	0	-1.682	0	5	628	15	-2
12	0	+1.682	0	30	72,8	14	3
13	0	0	-1.682	8	755	12	-5
14	0	0	+1.682	13	812	26	3
15 (C)	0	0	0	15	795	35	-2
16 (C)	0	0	0	9	710	28	-4
17 (C)	0	0	0	10	1015	38	-5
18 (C)	0	0	0	15	911	41	-5
19 (C)	0	0	0	11	985	37	-3

Dans notre cas, avec $k=3$, 6 points étoile et un nombre de réplifications au centre égal à 5, nous avons au total 19 essais effectués dans un ordre aléatoire.

Dans le tableau 8 ci-dessus, les facteurs sont exprimés en variables réduites. Les résultats sont analysés à l'aide du Logiciel Statistica qui permet de modéliser les propriétés étudiées (variables dépendantes) en fonction des facteurs (variables indépendantes) qui sont ici les concentrations des différents ingrédients de la formule. Des surfaces de réponse pour chaque propriété sont ainsi obtenues afin de déterminer les solutions optimales. Les modèles élaborés ne tiennent compte que des facteurs ayant des effets significatifs au seuil de signification spécifié (généralement $\alpha = 5\%$).

VI.5.1 Pouvoir détergent (mesuré par NP, le nombre d'assiettes nettoyées)

Au seuil de signification de 5%, le SDS et le SPA ont un effet significatif sur NP comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous (figure 17). Ce diagramme donne les effets de chacun des facteurs étudiés classés par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs du modèle, ce dernier est donné par l'équation du premier degré :

$$NP = 12,072 + 5,348 \text{ SDS} - 3,045 \text{ SPA} \quad (1)$$

Avec un coefficient de détermination multiple de 0,835.

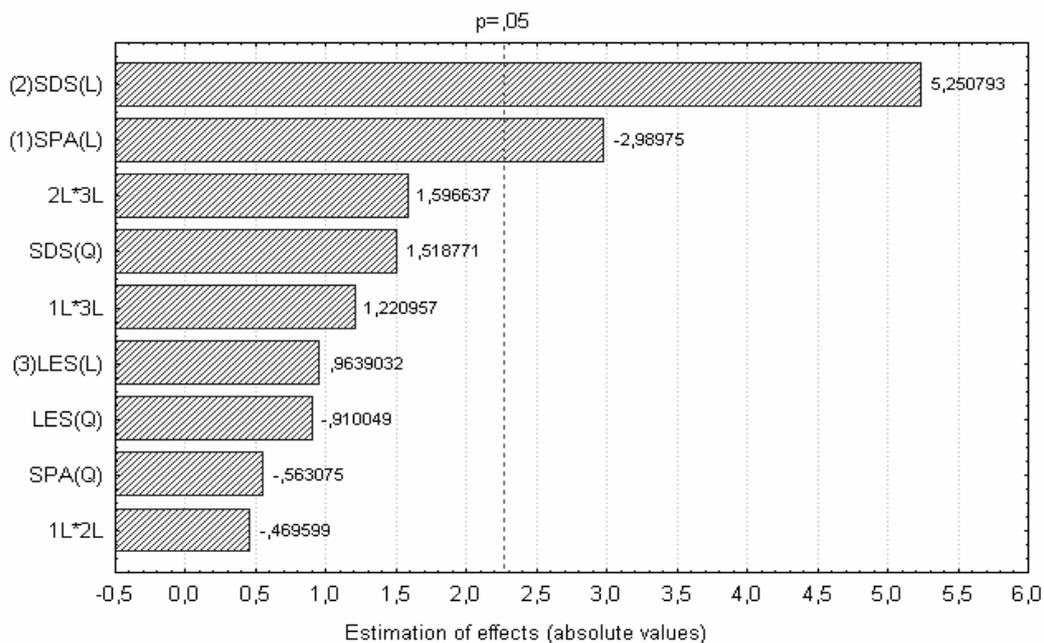


Fig 17- Diagramme de Pareto pour le pouvoir détergent (L et Q désignent respectivement les termes linéaires et quadratiques du modèle)

Nous pouvons voir clairement à partir de ce modèle que le polymère a un effet négatif sur le pouvoir détergent (coefficient de SPA négatif), ce qui laisse supposer qu'une partie des tensioactifs anionique est complexée avec les chaînes de polymère et ne sont donc plus disponibles pour l'action détergente. Une autre interprétation possible consiste à admettre des phénomènes d'adsorption compétitive du polymère sur la surface solide, ce qui peut gêner l'accès du tensioactif à la saleté déposée sur la surface du substrat et, par voie de conséquence, son action détersive.

En maintenant le LES à son niveau moyen (0 en variable réduite), nous obtenons la surface de réponse donnée sur la figure 18.

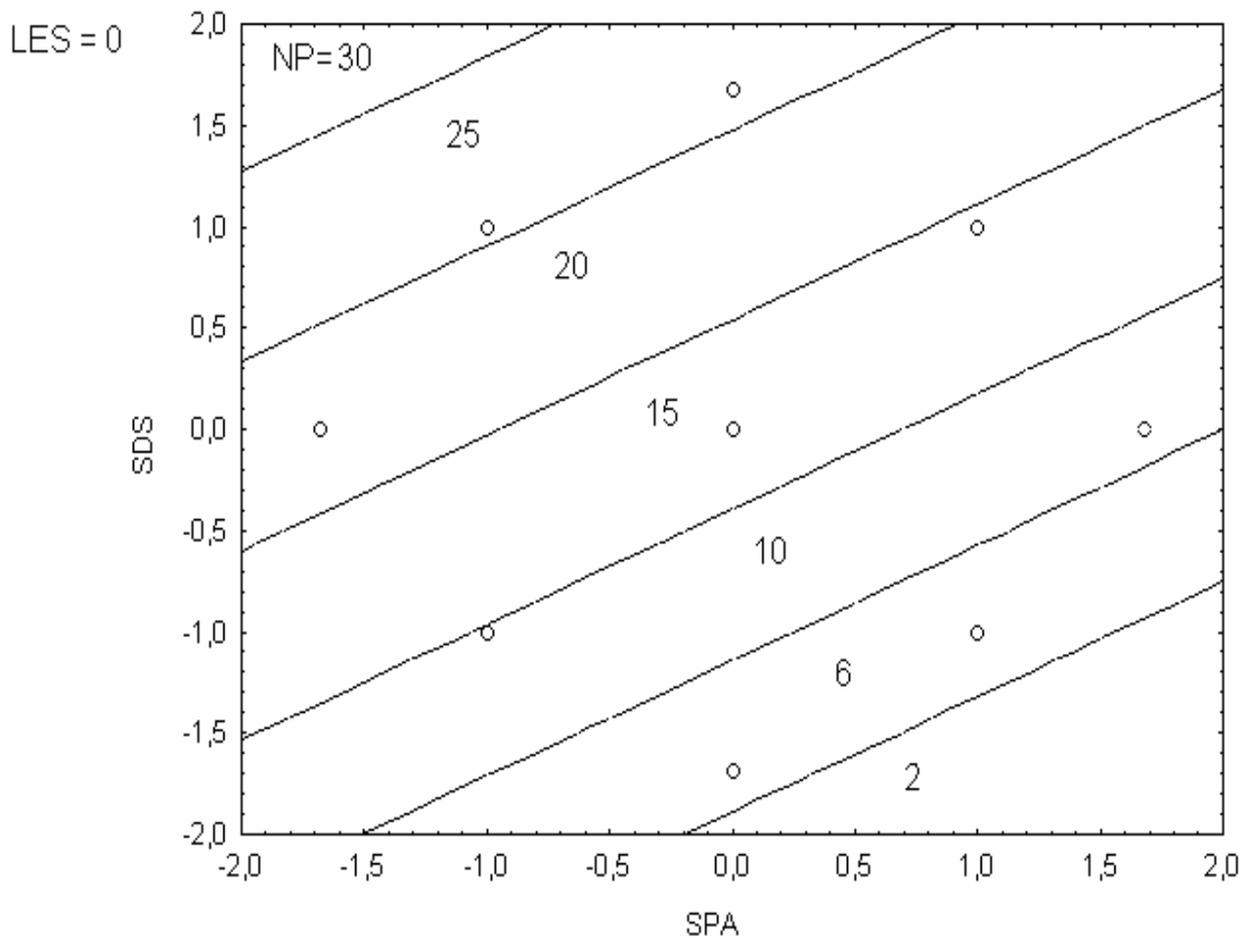


Fig.18- Surface de réponses pour NP en fonction de SDS et SPA (LES=0)

Nous pouvons voir sur cette figure que le nombre d'assiettes nettoyées augmente avec la concentration du tensioactif mais diminue avec une augmentation de celle du polymère.

Afin de montrer les interactions possibles entre ingrédients, il est utile de rappeler brièvement le sens des coefficients d'interactions et la façon de contrôler s'il y a ou non interaction entre deux facteurs donnés. La figure 19 ci-dessous en explique le principe [131].

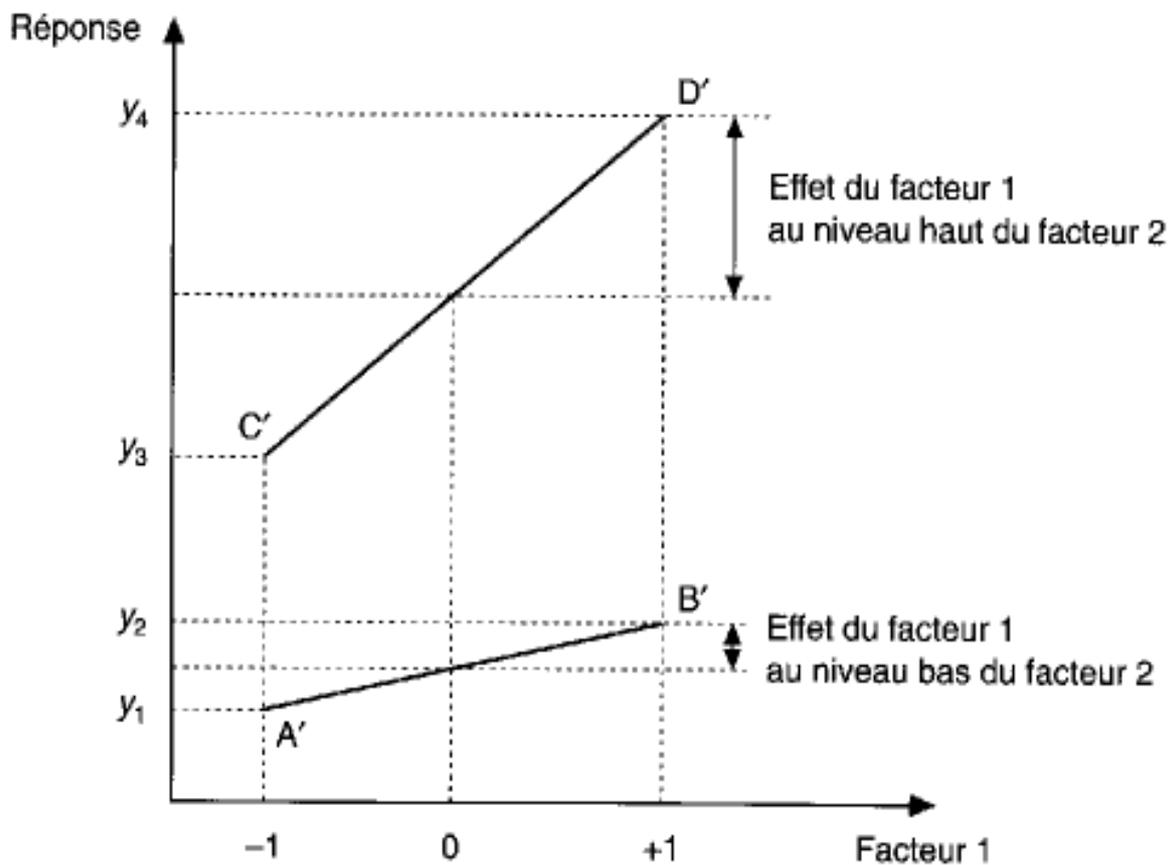


Fig. 19- Illustration d'une interaction entre deux facteurs [131]

S'il n'y a pas d'interaction entre deux facteurs, les pentes des droites $A'B'$ et $C'D'$ sont les mêmes. S'il y a interaction entre deux facteurs, les pentes des deux droites précédentes ne sont pas les mêmes. L'interaction est d'autant plus forte que les pentes sont différentes.

Ainsi, bien que l'effet du LES ne soit pas significatif au seuil de signification considéré (5 %), il est intéressant de noter qu'il y a une forte interaction entre ce dernier et le SDS (effet de synergie) comme le montre la figure 20. Le graphique, obtenu avec le logiciel Modde© 6 montre les changements de la réponse lorsque l'un des facteurs varie et que le second est fixé à son niveaux inférieur puis supérieur. Les deux lignes du graphique se coupent, ce qui signifie qu'il existe une forte interaction entre les deux facteurs. Cette interaction traduit l'effet de synergie entre les deux tensioactifs.

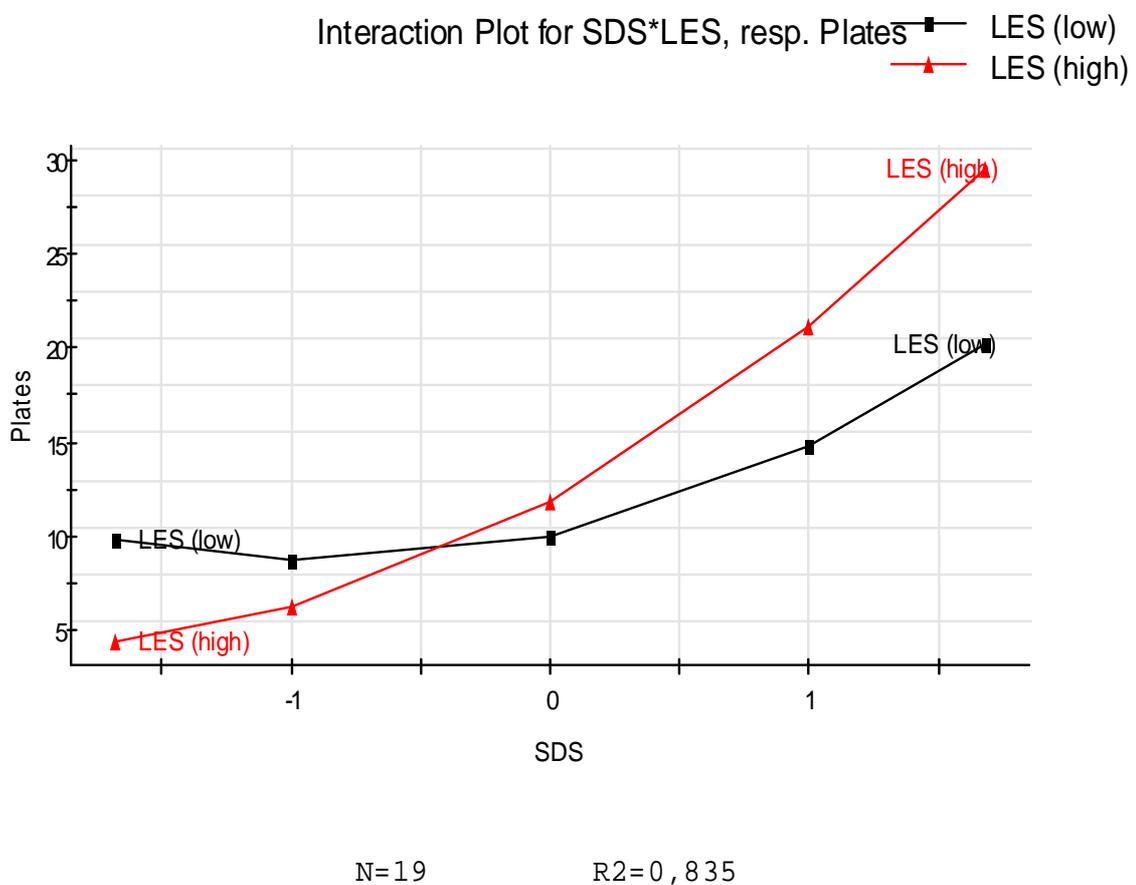


Fig. 20- Courbe montrant l'interaction entre les deux tensioactifs

VI.5.2 Viscosité

Au seuil de signification de 5%, seul le SPA a un effet significatif sur la viscosité (figure 21). En excluant tous les autres termes du modèle (qui passent ainsi dans le terme d'erreur, nous obtenons) le modèle ci-dessous :

$$\text{VISC} = 830,8 + 814,8 \text{ SPA} + 460,6 \text{ SPA}^2 \quad (2)$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0.952$

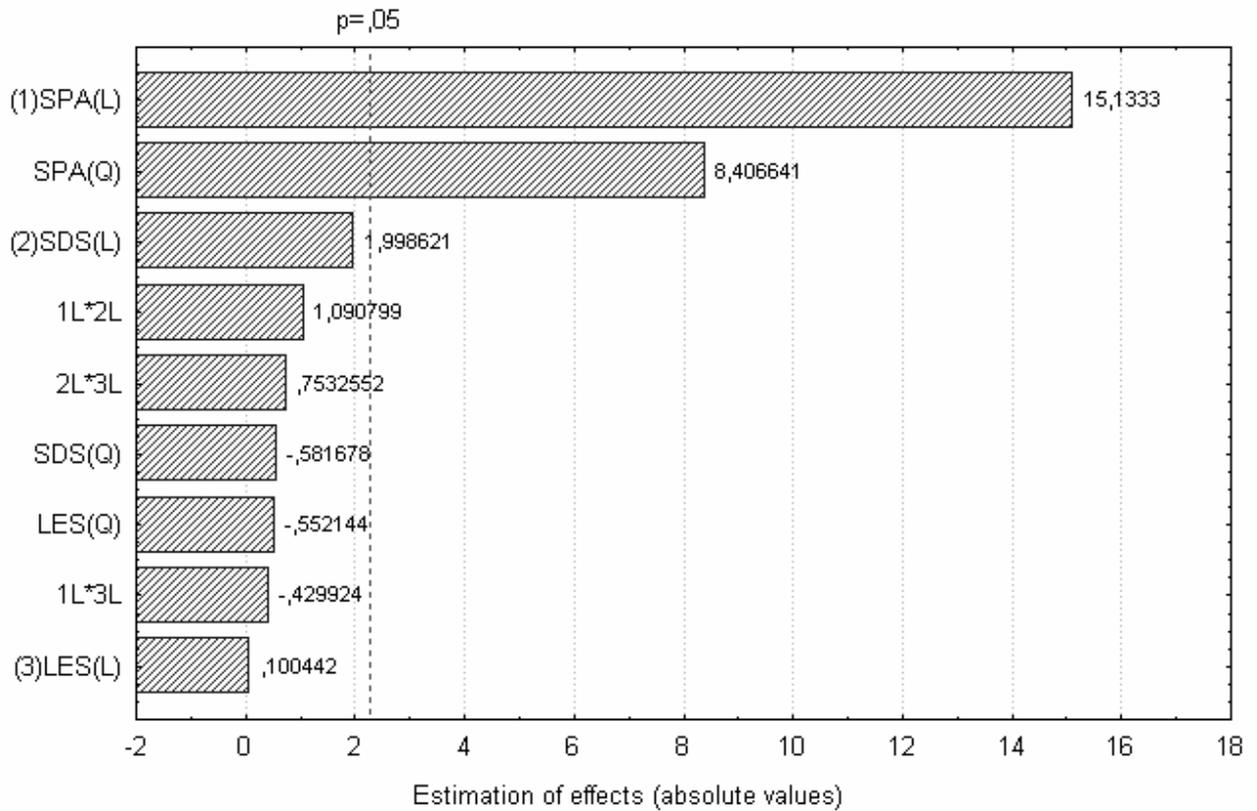


Fig.21 – Diagramme de Pareto des effets pour la viscosité

La figure 22 donne l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en polymère. La viscosité croît très vite en fonction de la concentration du polymère qui confère au produit un comportement non Newtonien dès les faibles concentrations. A partir des concentrations voisines de 1%, la solution peut même se gélifier.

Les valeurs ciblées pour la viscosité de nos formules sont dans l'intervalle 300 - 1000 cSt, préférentiellement aux alentours de 500 cSt. Le polymère est incorporé pour son effet viscosifiant et l'objectif de notre étude est de quantifier l'effet de ce composé sur les autres propriétés étudiées.

L'action viscosifiante du polymère est expliquée en termes de gonflement à l'issue de l'«ouverture» des chaînes lors de la neutralisation, les atomes (Na^+ , K^+) ou groupes d'atomes (NH_4^+) venant s'associer avec les fonctions carboxyliques COO^- présentes sur ces chaînes (figure 23).

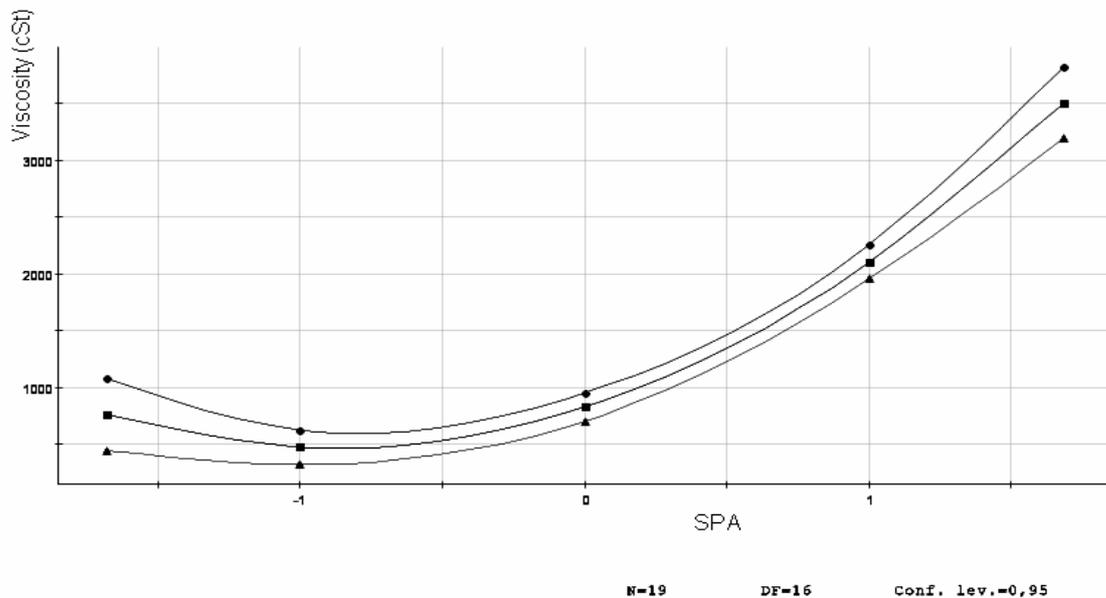


Fig. 22 - Evolution de la viscosité en fonction de la teneur en polymère

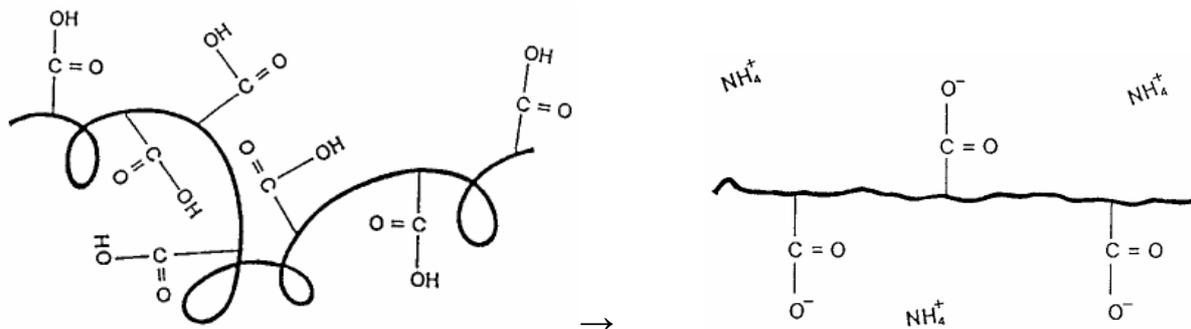


Fig. 23- Phénomène de gonflement/viscosification d'une carbomère carbomère [132]

VI.5.3 Stabilité de l'émulsion

Des mesures de turbidité ont été effectuées pour évaluer l'aptitude du produit à émulsifier un corps gras. La stabilité de l'émulsion est observée durant les dix

premières minutes qui suivent le mélange d'une solution de tensioactif et de polymère et d'une quantité donnée d'huile végétale. Les échantillons qui forment des émulsions stables (petites tailles des gouttelles de corps gras) sont celles où la turbidité la plus élevée est observée.

Au seuil de signification de 5 %, le diagramme de Pareto montre que tous les ingrédients de la formule ont un effet significatif sur cette propriété (figure 24). En excluant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\text{Turb} = 32,513 - 6,906 \text{ SPA} + 6,433 \text{ SDS} - 4,813 \text{ LES}^2 + 6,125 \text{ LES.SDS} \quad (3)$$

Avec un coefficient de détermination multiple égal à $R = 0,718$

Comme cela était prévisible, l'effet du polymère est préjudiciale pour l'aptitude du mélange à former une émulsion stable. L'effet du polymère est, ici, le plus important comme le montre la figure 24.

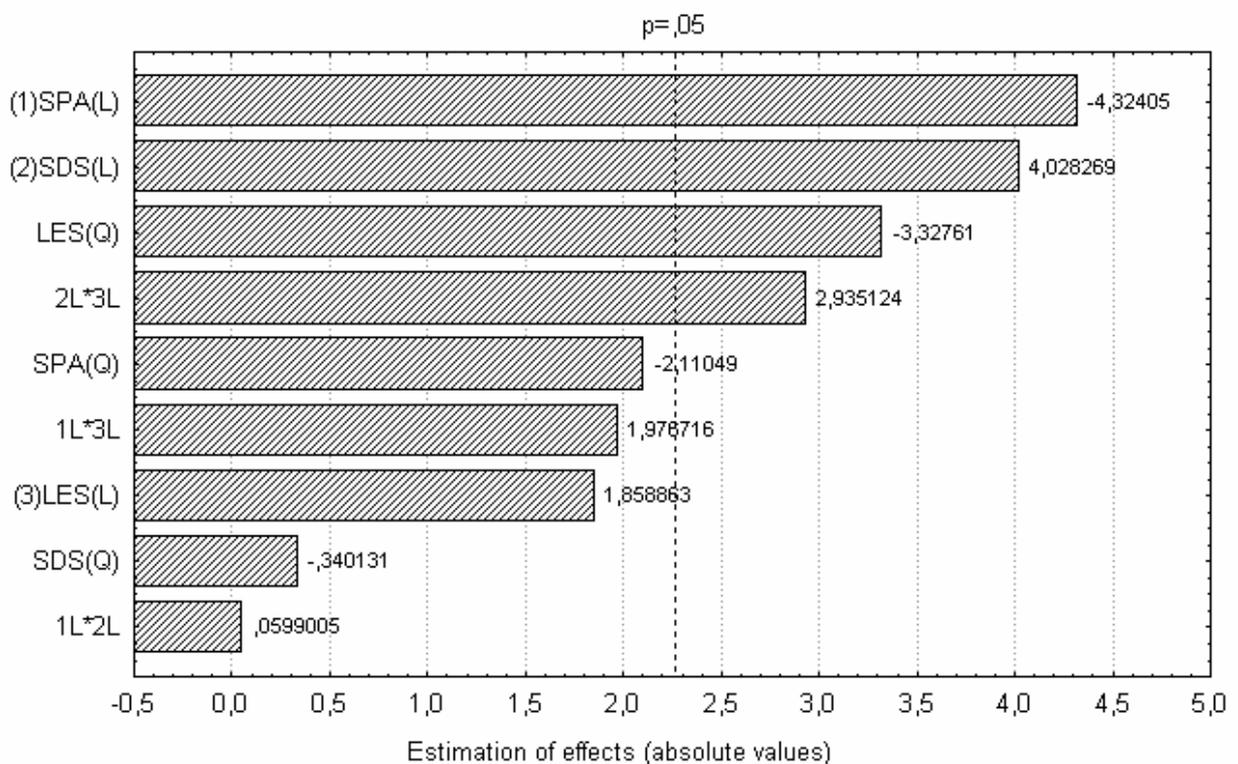


Fig. 24- Diagramme de Pareto pour la turbidité (mesure de la stabilité de l'émulsion)

L'aptitude à émulsionner les graisses est une propriété fondamentale pour le processus de nettoyage, le phénomène de détergence incluant cette étape : une salissure grasse émulsionnée sera éliminée lors du rinçage de l'article. Le fait que le polymère réduise l'aptitude à former une émulsion stable porte préjudice à la performance du lavage, ce qui a été observé précédemment avec son effet négatif sur NP.

La courbe d'iso-réponse pour la turbidité est donnée sur la figure 25. Nous voyons que les valeurs faibles de la turbidité (aptitude médiocre à émulsionner les graisses) se retrouvent dans le quart inférieur gauche du domaine exploré qui correspond aux fortes concentrations en polymère.

Il est intéressant de noter l'interaction forte qui existe entre les tensioactifs SDS et LES (figure 26) de manière similaire à celle qui a été mentionnée pour le pouvoir détergent (NP) et surtout celle plus intéressante qui existe entre le polymère (SPA) et le tensioactif anionique LES (à base de laurylsulfate de sodium) comme le montre la figure 27.

Cela laisse supposer que le LES s'associe plus facilement que le SDS avec lequel ce comportement n'est pas observé. Notons que le coefficient d'interaction entre SPA et LES n'apparaît pas dans le modèle, ce dernier n'est significatif qu'à partir d'un certain seuil.

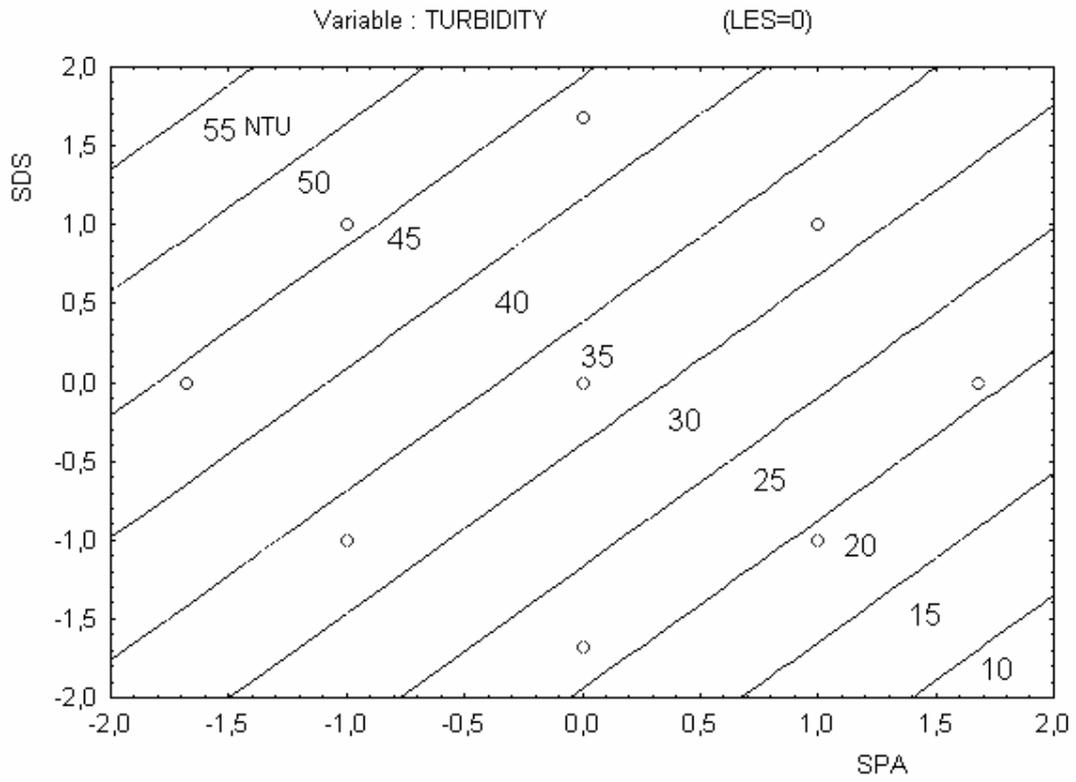


Fig. 25- Courbe de réponse pour la turbidité (LES = 0)

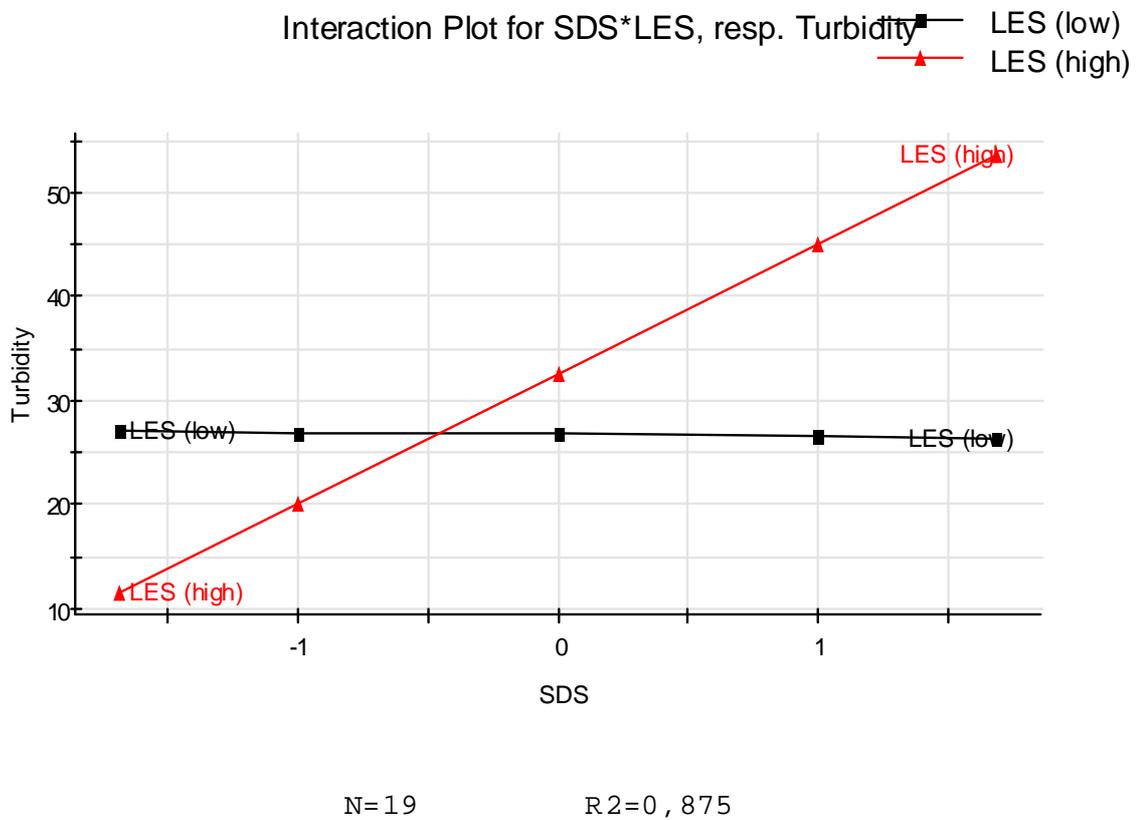


Fig. 26- Effet d'interaction entre le LES et le SDS

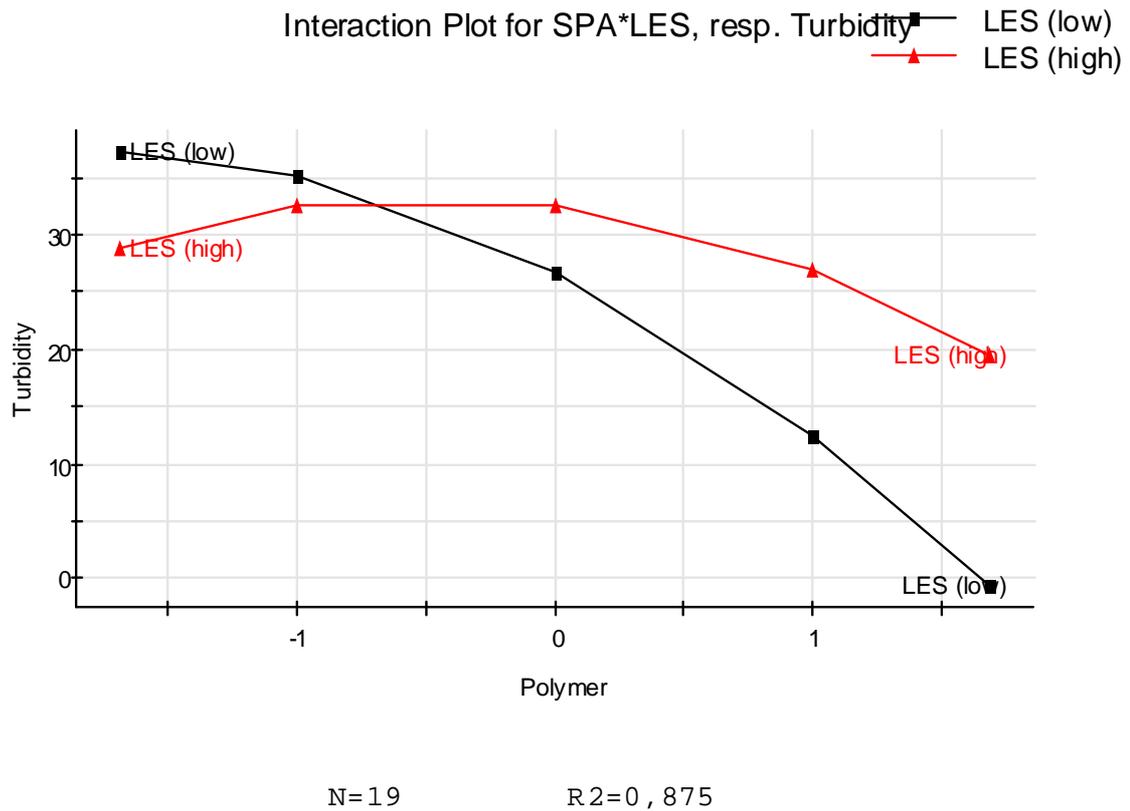


Fig. 27- Effet d'interaction entre le LES et le SPA

VI.5.4 Point de trouble

Le point de trouble nous renseigne sur la stabilité physique du produit, ils doit être adéquat et adapté pour que les opérations de transport et stockage dans les magasins se déroulent en toute aisance. Les consommateurs n'accepteraient pas d'acheter un produit qui se trouble et change d'aspect ou de couleur.

Au seuil de signification de 5 %, seuls les agents tensioactifs ont des effets significatifs sur cette réponse (figure 28).

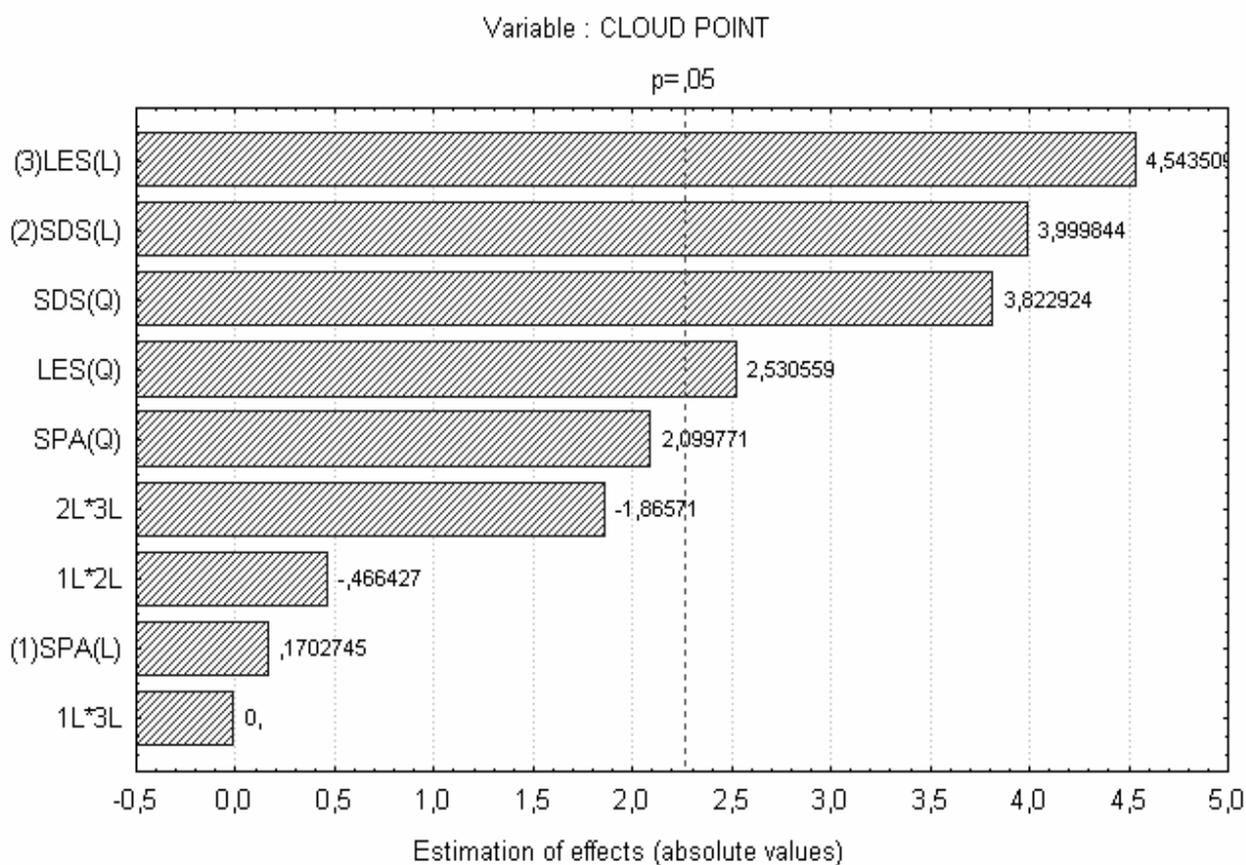


Fig.28- Diagramme de Pareto des effets pour la viscosité

Le modèle quadratique pour cette réponse est donné par la relation :

$$CP = - 3,007 + 1,641 SDS + 1,442 SDS^2 + 1,864 LES + 0,9116 LES^2 \quad (4)$$

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,754$

La figure 29 suivante illustre la surface de réponse pour le point de trouble. On voit clairement que les points troubles les plus bas sont situés dans le quart inférieur gauche du domaine étudié, c'est-à-dire aux faibles concentrations en agents tensioactifs. Le polymère n'a aucune influence sur cette réponse contrairement aux sels inorganiques (utilisés fréquemment pour viscosifier les formules) qui ont une fâcheuse tendance à accroître le point de trouble dès les faibles concentrations (1%).

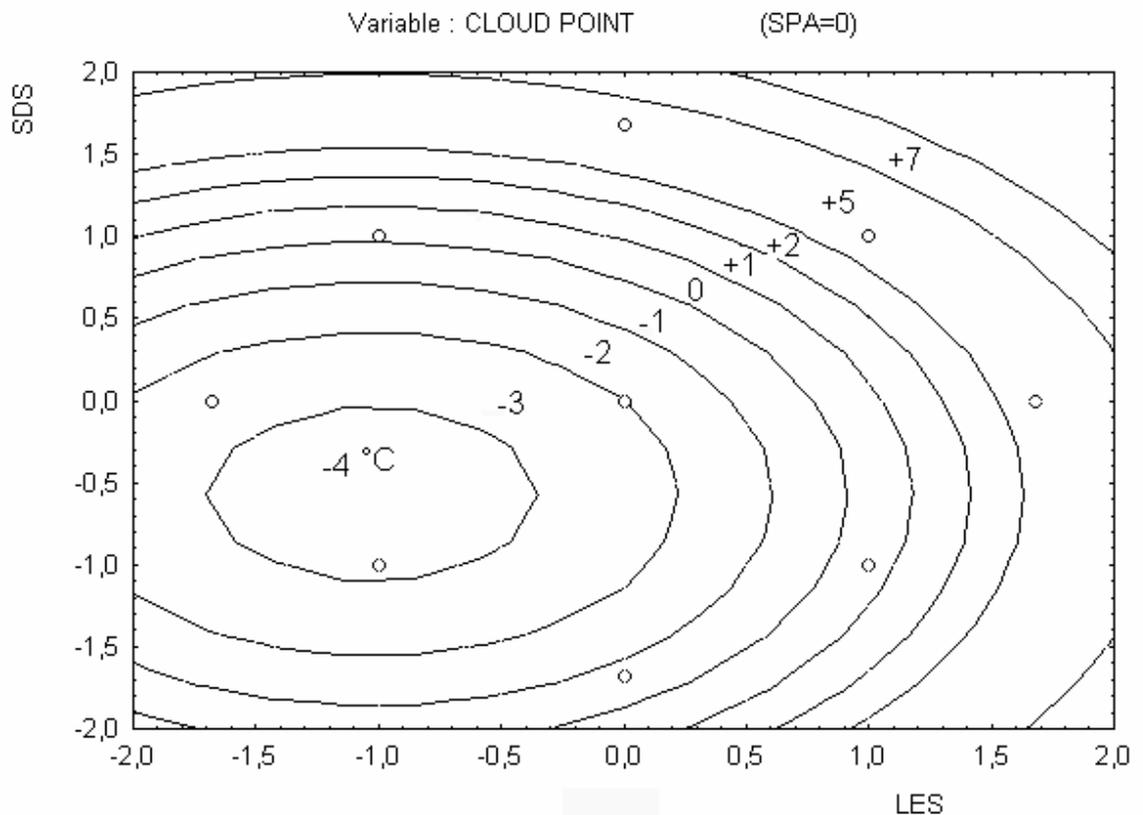


Fig. 29- Courbe iso-réponse pour le point de trouble (SPA=0)

Notons que toutes les valeurs enregistrées pour le point de trouble sont acceptables puisqu'elles tombent toutes dans un domaine de températures inférieures à 10°C.

VI.5.5 Résumé des effets

Les effets du polymère et des autres ingrédients sur les propriétés étudiées sont résumés dans le tableau 9 ci-dessous.

Dans ce tableau, les effets représentent la variation de la réponse lorsqu'un facteur passe de son niveau inférieur (-1) à son niveau supérieur (+1), tous les autres facteurs étant fixés à leur niveau moyen (0).

La figure 30 présente les coefficients de corrélation pour toutes les réponses et montre sur un seul graphique de quelle manière les différents facteurs affectent les réponses. Afin de rendre les coefficients comparables lorsque les réponses sont dans des domaines différents, ces coefficients ont été « normalisés », c'est-à-dire qu'ils ont été divisés par l'erreur quadratique (standard deviation) de leurs réponses respectives.

Tableau 9- Effets des ingrédients sur les propriétés du détergent liquide. Les effets significatifs au seuil de 5% sont indiqués en caractère gras

	Effets sur NP	Effets sur VISC	Effets sur TURB	Effets on CP
SDS	10,49	242,02	12,27	3,48
SPA	-6,03	1607,54	-14,06	0,35
SDS*LES	4,37	28,61	12,69	-2,35
SDS*SDS	3,56	-115,09	- 0,05	2,95
SPA*LES	3,28	-93,44	8,42	-0,17
LES*LES	-2,012	-91,08	- 10,77	1,85
LES	1,92	2,35	5,88	3,68
SPA*SDS	-1,18	125,01	0,44	-0,61
SPA*SPA	-1,12	918,28	- 5,99	1,24

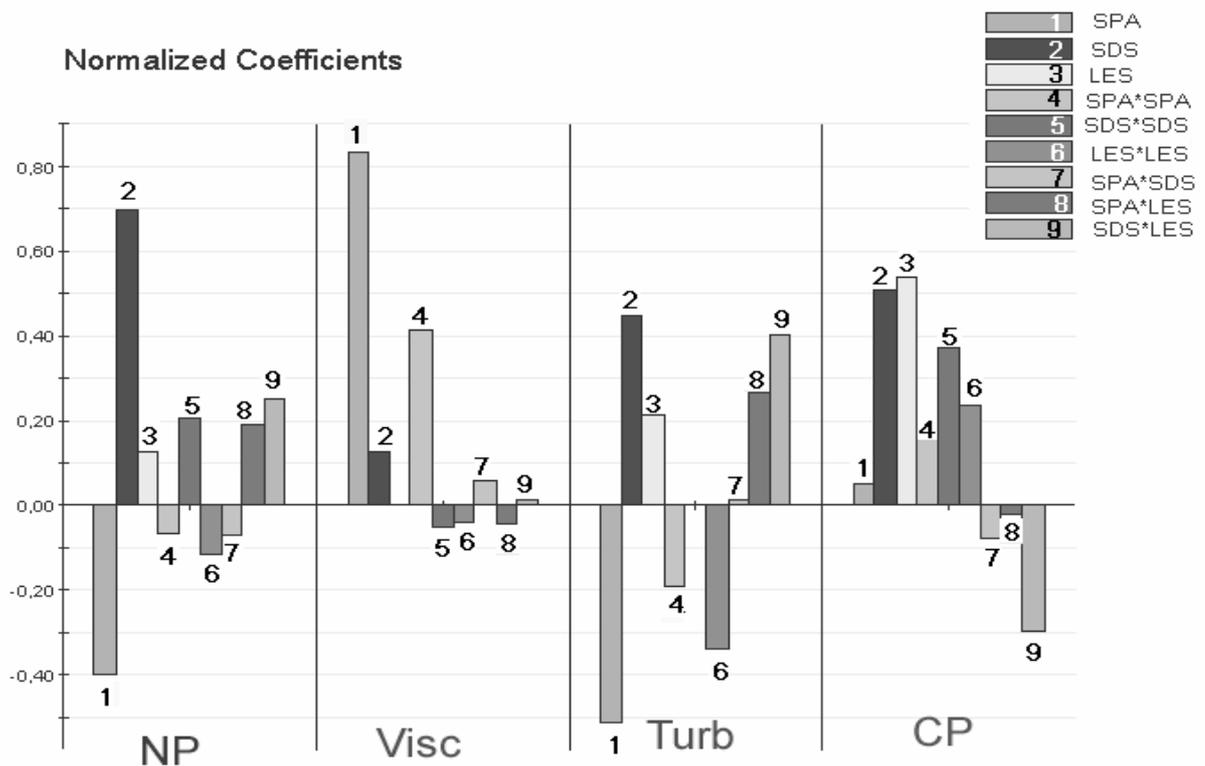


Fig. 30- Représentation groupée des coefficients de corrélation normalisés.

VI.5.5 Phase d'optimisation

En utilisant les options offertes par le module d'optimisation du logiciel Modde© 6, une procédure complète de l'analyse multi-objectifs a été entreprise.

Les propriétés désirées (objectifs assignés ou encore désirabilité) pour le produit à formuler sont les suivantes :

- une bonne performance de nettoyage, avec $NP \geq 20$;
- une viscosité entre 500 et 1000 cSt, préférentiellement proche de 700 cSt ;
- une stabilité maximale pour l'émulsion formée avec $Turb \approx 50$ NTU ;
- et un point de trouble CP n'excédant pas $+5^{\circ}C$.

La désirabilité globale est une moyenne pondérée des désirabilités individuelles. Les « poids » de chaque désirabilité vont de 0,1 à l'unité et sont fixés par le formulateur en fonction de l'importance relative accordée aux réponses.

Une fois ces poids choisis, le module d'optimisation fournit un ensemble de solutions possibles précisant un paramètre (Log D) qui mesure la distance (ou l'écart) globale avec la réponse ciblée (Target).

L'optimiseur de ce module utilise une procédure simplexe de Nelder Mead avec les modèles calculés pour chaque réponse pour optimiser la fonction désirabilité globale en tenant compte des désirabilités individuelles de chaque réponse (contraintes du système).

Le tableau 10 donne les solutions possibles en tenant compte des valeurs des poids associés à chaque désirabilité ainsi que les critères d'optimisation choisis (max, min ou valeurs cibles).

Tableau 10- Critères d'optimisation et possibles solution du problème.

Réponse	Critère	poids	Min	Cible	Max
NP	Maximize	1	20	27	
VISC	Target	0,5	300	700	800
TURB	Maximize	0.3	30	47	
CP	Target	0.2	-5	0	+5

SPA	SDS	LES	NP	VISC	TURB	CP	iteration	Log(D)
-098	1,00	0,23	22	573	46	0,7	13	-0,89
-0,90	1,00	0,28	22	574	46	0,6	16	-0,88
-0,99	0,99	0,43	22	580	46	0,9	18	-0,91
-0,97	0,99	0,31	22	576	46	0,7	31	-0,89
-0,10	0,99	0,26	22	576	46	0,7	41	-0,89

La solution est à choisir parmi celles qui présente un Log (D) le plus négatif, c'est-à-dire qui correspond à la plus faible distance à la désirabilité globale.

Sur le tableau précédent nous avons mis en gras l'optimum qui donnent les valeurs les plus proches de la désirabilité et les valeurs que doivent prendre les différents facteurs, ici, les niveaux de concentrations (en variables réduites) des différents ingrédients.

VI.6 Conclusion et perspectives

Nous voyons clairement que l'optimum est à chercher du côté des fortes concentrations en tensioactifs et des faibles concentrations en polymère, démontrant ainsi l'effet préjudiciable de ce dernier sur les performances globales d'un liquide vaisselle à base d'agents anioniques.

Les différents mécanismes d'interaction n'ont pas été abordés dans cette partie expérimentale. Ces derniers font appels à des techniques et des outils qui ne sont pas disponibles dans notre Laboratoire. De plus, la mise en évidence de ces mécanismes sur des produits industriels comme ceux que nous avons utilisés n'est pas aisée en raison de possibles effets d'impuretés toujours présentes dans ces produits et qui peuvent modifier profondément l'états des surfaces et les mécanismes d'interactions. Les études portant sur les interactions polymère-tensioactifs, comme celles que nous avons signalées dans la partie bibliographiques (notamment les travaux de Goddard), sont conduites avec des molécules modèles de grande pureté et les interprétations, comme l'ont rapporté de nombreux auteurs sont toujours difficiles et à prendre avec précaution.

En conclusion, les objectifs assignés à notre travail ont été, dans leur grandes lignes atteints. Nous avons présenté l'essentiel des connaissances dans le domaine très restreint certes, des détergents liquides vaisselle en mettant l'accent sur le rôle des ingrédients habituels. Notre apport dans ce travail fut celui d'incorporer de nouvelles substances pour conférer à ces produits des propriétés encore plus intéressantes, de

mettre en évidence de possibles effets de synergie avec les autres composés présents dans la formule. Les polymères font partie de ces nouvelles applications y compris dans d'autres domaines d'intérêt industriel.

Dans notre partie expérimentale, nous avons testé l'efficacité d'un polymère dans une composition liquide formulée à base d'anioniques. Nous avons mis l'accent sur l'étude des effets de chaque ingrédient sur les propriétés étudiées et insisté sur la mise en évidence d'effets croisés (interactions des facteurs) pour pouvoir interpréter les effets de synergie et/ou d'antisynergie qui ont été constatés. Les méthodes utilisés reposent sur l'utilisation d'outils statistiques éprouvés.

Les résultats ont montré que l'incorporation de polymère du type polyélectrolyte comme celui que nous avons testé (carbomère 934) doit être limitée au domaine des faibles concentrations, voisines de 0,2 % qui représente le niveau inférieur dans le cas de notre étude.

Les perspectives de recherches sont en revanche nombreuses, à commencer par l'utilisation de tensioactifs et de polymères de charges opposées qui fournissent les interactions plus prononcées. En raison des phénomènes d'association encore fort peu connus, des résultats plus bénéfiques peuvent toujours être mis en évidence en combinants les nombreux classes de tensioactifs et de polymères disponibles.

Références bibliographiques

- [1] T. Ahmed Zaïd, C.E. Chitour, Contribution à l'étude de la fabrication de détergents à partir du pétrole et de ses dérivés", Journal de la Société Chimique de Tunisie, n° 9 VOL II (1989).
- [2] M. Moussaoui, L. Saci, T. Ahmed Zaïd, C.E. Chitour, "Formulation d'un détergent liquide : optimisation." Journal de la Société Chimique de Tunisie. Volume III - N° 11- (Juin 1996)
- [3] A.M. Benazou, L. Louzri, T. Ahmed Zaïd, C.E. Chitour, J.P. Canselier, Optimisation de la formulation d'une poudre à laver ménagère." Cahiers "Formulation et formation" volume 6. Société Française de Chimie, (1996).
- [4] N. Benzaghoul, N. Guelai, A.M. Benazou, T. Ahmed Zaïd, C.E. Chitour, J.P. Canselier, Optimization of household powdered detergent formulations, Chimica Oggi - Chemistry Today, vol.16, N.5, May 1998.
- [5] T. Ahmed Zaïd , L. Bensari , K. Benmaza , C. E. Chitour, J. P. Canselier, C. Pierlot, Response Surface Methodology as an approach to optimization of a dishwashing detergent, Tenside Surf. Det. 44 (2007) 2 pp 94-101
- [6] Benmaza K., Ahmed Zaïd T., Chitour C.E, Effect of polymer in a dishwashing detergent, Tenside Surf. Det. 44 (2007) 2 pp 102-109
- [7] J.M. Aubry, G. Schorsch, Formulation, Présentation générale, Techniques de l'Ingénieur, J2 110 (1999)
- [8] Kuo-Yann Lai, Elizabeth F.K. McCandlish, Harry Aszman, Light-Duty Liquid Detergent in Liquid Detergents, Surfactant Science Series, volume 67, Kuo-Yann Lai ed., Marcel Dekker (1997)
- [9] Kuo-Yann Lai, Liquid Detergents, Surfactant Science Series, volume 67, Marcel Dekker (1997)
- [10] C. Kaiser, in Detergent in-Depth '80, Symposium Series by the Soap and Detergent Association, San Francisco, CA, 1980, pp. 30-33.
- [11] W. Chirash, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58:362A (1981).
- [12] J. C. Drozd, *Chemical Times & Trends* 7:29 (1984).
- [13] J. C. Drozd, *Chemical Times & Trends* 7:41 (1984).
- [14] J. C. Drozd, *Chemical Times & Trends* 8:49 (1985).
- [15] K. M. Fernee, in *Proceeding of the Second World Conference on Detergents* (A. R. Baldwin, ed.), Amer. Oil Chem. Soc., 1986.
- [16] P. Berth, P. Jeschke, K. Schumann, and H. Verbeek, in *Proceedings of the Second World Conference on Detergents* (A. R. Baldwin, ed.), American Oil Chemists Society, 1987, pp. 113-117.
- [17] H. Heitland and H. Marsen, in *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application* (J. Falbe, ed.), Springer-Verlag, Heidelberg, 1987, Chap. 5.
- [18] C. Kaiser, in Detergent in-Depth '80, Symposium Series by the soap and Detergent Association, San Francisco, CA, (1980), pp.30-33
- [19] M.J. Schick (ed.) in *Nonionic Surfactants- Physical Chemistry*, Surfactant Science Series, Vol.23, Marcel Dekker, N.Y. (1987)
- [20] H. Andree, B. Middelhaue, in *Proceedings of the 3rd World Conference on*

- Detergents : Global Perspectives* (A. Cahn, ed.), AOCS Press, Illinois, (1994), pp.95-98
- [21] K.Y. Lai, U.S. Patent 4595 526 to Colgate Palmolive CO. (1986).
- [22] C. F. Putnik and N. F. Borys, *Soap Cosmetics Chemical Specialties* 86(6):34 (1986).
- [23] B. Brancq, in *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives* (A. Cahn, ed.), AOCS Press, Illinois, 1994, pp. 147-150.
- [24] B. Fabry and J. E. Drach, *HAPPI* 31(8):111 (1994).
- [25] Y. C. Fu and J. J. Scheibel, International Application WO 92/06157 to Procter & Gamble Co. (1992).
- [26] J. A. Dyet and P. R. Foley, International Application WO 92/06171 to Procter & Gamble Co. (1992).
- [27] M. Hsiang-Kuen Mao, International Application WO 92/06161 to Procter & Gamble Co. (1992).
- [28] R. T. Rolfes, International Application WO 92/06156 to Procter & Gamble Co. (1992).
- [29] B. R. Bluestein and C. L. Hilton (eds.), in *Amphoteric Surfactants*, Surfactant Science Series, Vol. 12, Marcel Dekker, New York, 1982.
- [30] K. Y. Lai and N. Dixit, in *Foams: Theory, Measurements and Applications* (R. K. Prud'homme and S. A. Khan ed.), Marcel Dekker, New York, 1995, Chap. 8.
- [31] *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, North American and International Editions, 1994.
- [32] Kitchener J.A., Cooper C.F., Rey Q., 1959, 13, 71.
- [33] L. Ho Tan Tai, *Détergents et Produits de Soins Corporels*, Dunod (1999)
- [34] Kondo T. et coll., *Yukagaku S.*, 1960, 9, 63.
- [35] Schick M.J., Fowkes F.M., *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 159.
- [36] Schick M.J., Fowkes F.M., *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 1062.
- [37] Stig E. Friberg, Chris Brancewicz, *Hydrotrophy*, in *Liquid Detergents, Surfactant Science Series, volume 67*, Kuo-Yann Lai ed., Marcel Dekker (1997)
- [38] J. C. Drozd, *Chemical Times & Trends* 8:50 (1985).
- [39] R. A. Marsh, G. J. Mackic, and P. Hale, U.S. Patent 4,195,077 to Procter & Gamble (1980).
- [40] W. Chirash, H. E. Crosier, and C. R. Prouix, U.S. Patent 4,772,425 (1988).
- [41] K. Schumann, O. Guirr, P. Schulz, and F. Foerg, U.S. Patent 4,797,231 (1989).
- [42] K. Deguchi, K. Saito, and H. Saijo, U.S. Patent 5,230,835 to Kao Corp. (1993).
- [43] *Soap, Cosmetic, Chemical Specialties* 70(10):82 (1994).
- [44] Madkkara K. Nagarajan, Hal Ambuter, *Polymeric Stabilizers for Liquid Detergents in Liquid Detergents, Surfactant Science Series, volume 67*, Kuo-Yann Lai ed., Marcel Dekker (1997)
- [45] H. P. Brown, U.S. Patent 2,798,053 to The BFGoodrich Company (1957).
- [46] Z. Amjad, W. J. Hemker, C. A. Maiden, W. M. Rouse, and C. E. Saur, *Cosmetics & Toiletries* 107(5): 81 (1992).
- [47] R. K. Schlatter, U.S. Patent 3,940,351 to The BFGoodrich Company (1976).
- [48] C. C. Hsu, U.S. Patent 4,996,274 to The BFGoodrich Company (1991).
- [49] R. Y. Lochhead, J. A. Davidson, and G. M. Thomas, in *Polymers in Aqueous Media* (Adv. Chem. Ser. 223), (J. E. Glass, ed.), American Chemical Society,

- Washington, DC, 1989, Chapter 7, pp. 113-150.
- [50] C. J. Long, Z. Amjad, W. F. Masler, and W. H. Wingo, U.S. Patent No. 5,288,814 to The BFGoodrich Company (1994).
- [51] D. J. Adams, Z. Amjad, S. Lemma, and C. J. Long, U.S. Patent No. 5,468,797 to The BFGoodrich Company (1995).
- [52] *Carbopol Ultrez, The Polymer as Universal as Water*, (Technical Brochure), The BFGoodrich Company, Specialty Chemicals, Brecksville, OH.
- [53] R. J. Meyer and L. Cohen, *J. Soc. Cosmetic Chem.* 10(3):1-11 (1959).
- [54] A. Farooq, A. Mehreteab, G. Broze, N. Dixit, and D. Hsu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72:(7):843-852 (1995).
- [55] *Detergent Formulary* (Technical Brochure), The BFGoodrich Company, Specialty Chemicals, Brecksville, OH.
- [56] H. Lange, *Kolloid Z. Z. Polym.* 243: 102 (1971).
- [57] S. Saito, *Kolloid Z.*, 134: 19 (1957).
- [58] M.N. Jones, *J. Colloid Interface Sci.* 26: 532 (1968).
- [59] S. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* 24: 227 (1967).
- [60] E.D. Goddard, R.B. Hannan, and G.H. Matteson, *J. Colloid Interface Sci.* 60: 214 (1977)
- [61] K. Hayakawa, *Solubilization of Dyes by Polymer-Surfactant Complexes in Polymer-Surfactant Systems, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, vol 77 Jan C.T. Kwak ed.(1998).
- [62] E.D. Goddard and R.B. Hannan, *J. Colloid Interface Sci.* 55: 73 (1976).
- [63] M.J. Schwuger and H. Lange, *Proc. 5th Int. Conga Deterg. Barcelona (1968)*, Vol. 2, Ediciones Unidas S.A., Barcelona, 1969, p. 955.
- [64] T. Isemura and A. Imanishi, *J. Polym. Sci.* 33: 337 (1958).
- [65] S. Saito and Y. Mizuta, *J. Colloid Interface Sci.* 23: 604 (1967).
- [66] B.H. Lee, S.D. Christan, E.E. Tucker, and J.F. Scamehorn, *Langmuir* 1: 1332 (1991).
- [67] J.F. Scamehorn, *Chemical Engineering. News (ACS)*, 3/10/1997.
- [68] E.D.Goddard, Ananthapadmanabhan, *Applications of Polymer-Surfactant Systems in Polymer-Surfactant Systems, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, vol 77 Jan C.T. Kwak ed.(1998).
- [69] G. Karlström, A. Carlsson, and B. Lindman, *J. Phys. Chem.* 94: 5005 (1990).
- [70] A. Carlsson, G. Karlström, and B. Lindman, *Langmuir* 2: 536 (1986).
- [71] A. Carlsson, G. Karlström, B. Lindman, and O. Stenberg, *Colloids Polym. Sci* 226: 1031 (1988)
- [72] R. Kjellander, E. Florin-Robertsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77:2053 (1981)
- [73] Leenart Piculell, Björn Lindman, Gunnar Karlström, *Phase Behaviour in Polymer-Surfactant systems*, in *Polymer-Surfactant Systems, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, vol 77 Jan C.T. Kwak ed.(1998).
- [74] R.F. Medacli Jr., M.O. Visscher, J.R. Knochel, and R.M. Dahgren, *US Patent* 4,820,447 (1989).
- [75] W. Jordan, W.M. Winkler, M.O. Visscher, S.A. Seaman, and O. McGuffey, *US Patent* 3,076,953 (1991).

- [76] K.P. Ananthapadmanabhan, P.S. Leung, and E.D. Goddard, in *Polymer Association Structures: Microemulsions and Liquid Crystals*, ACS Symp. Ser. 384, American Chemical Society, Washington, D.C., 1988, p. 297.
- [77] L.D. Rhein, C.R. Robbins, K. Fernee, and R. Cantore, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 37: 125 (1986).
- [78] F.J. Prescott, E. Hahnel, and D. Day, *Drug and Cosmet. Ind.* 93: 443 (1963).
- [79] J.B. Ward and G.J. Sperandio, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 15: 32 (1964).
- [80] R.F. Medacli Jr., M.O. Visscher, J.R. Knochel, and R.M. Dahgren, *US Patent* 4,820,447 (1989).
- [81] N.W. Jordan, W.M. Winkler, M.O. Visscher, S.A. Seaman, and O. McGuffey, *US Patent* 3,076,953 (1991).
- [82] E.A. Tavss, E. Eigen, V. Temnikow, and A.M. Kligman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 630: 574, 1986.
- [83] H. Jaeger, *Commun. Jorn. Com. Esp. Deterg.* 24: 165 (1993).
- [84] J. C. van de Pas, Th.M. Olsthoorn, F.J. Schepers, C.H.E. de Vries, and C.J. Buytenhek, *Colloids Surf* 85: 221 (1994).
- [85] E.M. Kirschner, *Chemical and Engineering News (ACS)* 1/27/1997, p. 30.
- [86] K.J. Mysels, K. Shinoda, and S. Frankel, *Soap Films-Studies of their Thinning*, Pergamon Press, New York, 1959.
- [87] K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.* 68: 3441 (1964).
- [88] K.J. Mysels, *J. Gen. Physiol.* 52: 113s (1968).
- [89] T.D. Miles, *J. Phys. Chem.* 49: 71 (1944).
- [90] L. Shedlovsky, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 49: 279 (1948).
- [91] *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed; Wiley, New York (1980).
- [92] Holmberg, C., Nilsson, S., Sundeloef, L.-O. *Langmuir* 1997, 13, 1392.
- [93] Ridell, A., Evertsson, H., Nilsson, S. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 247, 381
- [94] Lindman, B, Thalberg, K. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, Goddard, E.D. and Ananthapadmanabhan, K.P., Ed., CRC Press: Boca Raton, 1992.
- [95] Goddard, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 256, 228.
- [96] Goddard, E.D. *Colloids Surf* 1986, 19, 301.
- [97] Holmberg, K. *Surfactants and polymers in aqueous solution*; 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2003.
- [98] Fadnavis, N., Engberts, J. B. F. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2636.
- [99] Goddard, E.D., Hannan, R.B, *J. Colloid Interface Sci.* 1976, 55, 73.
- [100] Goddard, E.D. *Colloids Surf* 1986, 19, 301
- [101] Groot, R.D., *Langmuir* 2000, 16, 7493.
- [102] Cosgrove, T., Mears, S.J., Obey, T., Thompson, L., Wesley, R.D. *Colloids Surf A* 1999, 149, 329.
- [103] Lindman, B. In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*; Holmberg, K., Ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2002, Vol. 1.
- [104] Schnell, E. *Rasterkraftmikroskopie als Methode zur Charakterisierung amphiphiler Strukturen*, PhD Thesis; Regensburg University: Regensburg, 2002
- [105] Goddard, E.D., Hannan, R.B, *J. Colloid Interface Sci.* 1976, 55, 73.
- [106] Yamaguchi, Y., Inaba, Y., Uchiyama, H., Kunieda, H. *Colloid Polymer Sci.*

- 1999, 277, 1117.
- [107] Regismond, S.T.A., Winnik, F.M., Goddard, E.D. *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects* 1996, 119, 221.
- [108] Regismond, S.T.A., Winnik, F.M., Goddard, E.D. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 1998, 141, 165.
- [109] Regismond, S.T.A., Gracie, K.D., Winnik, F.M., Goddard, E.D. *Langmuir* 1997, 13, 5558.
- [110] Regismond, S.T.A., Heng, Y.-M., Goddard, E.D., Winnik, F.M. *Langmuir* 1999, 15, 3007.
- [111] Shubin, V., Petrov, P., Lindman, B. *Colloid Polymer Sci.* 1994, 272, 1590.
- [112] Shubin, V. *Langmuir* 1994, 10, 1093.
- [113] Aleksandrovskaya, S. A., Tret'yakova, A. Ya., Barabanov, V. P. *Vysokomol. Soedin., Ser. B* 1984, 26, 280.
- [114] Harada, A., I'akura, S. *Polym. Bull.* 1984, 11, 175.
- [115] Hermann G. Hauthal, Detergent Polymers, Other Ingredients, Basics, Tests, Assessment of Sustainability and Environmental Evaluation, *Tenside Surf. Det.* 44- 1, (2007)
- [116] E.D. Goddard, in *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, (E.D.Goddard and K.P.Ananthapadmanabhan, eds.) CRC Press, Boca Raton, 1993, p. 395.
- [117] K. Thalberg and B. Lindman, *Colloids Surf* 47: 147 (1990).
- [118] D.Danino, A.Kaplan, Y.Tahnon, and R.A.Zana, in *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, ACS Symp. Ser. 578: 105 (1994).
- [119] Laschewsky, A.: *Adv. Polym. Sci.* 124 (1995) 53.
- [120] Zona, R., and Xia, J. (Eds.): *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications*, New York: Dekker, 2004.
- [121] Laschewsky, A., Lunkenheimer, K., Rakotoaly, R. H., and Wattebled, L.: *Colloid Polym. Sci.* 283 (2005) 469.
- [122] Laschewsky, A., Wattebled, L., Arotçaréna, M., Habib-Jiwan, J.-L., and Rakotoaly, R. H.: *Langmuir* 21 (2005) 7170.
- [123] Wattebled, L., Laschewsky, M. A., and Habib-Jiwan, J.-L.: *Langmuir* 22 (2006) 2551.
- [124] Recueil de Normes Françaises: Agents de Surface, Détergents, Savons ; AFNOR, Paris-la- Défense, 1986.
- [125] ASTM D 4009-92, vol. 15.04, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1992).
- [126] F. Anthony Simio, Dirk Warscjewski, Leonard A. Zyzyck, US Patent 4,923,046 to Colgate-Palmolive Co, (1990).
- [127] Douglas C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Wiley, 1984
- [128] Jaques Goupy, *Plans d'Expériences pour Surfaces de Réponse*, Dunod, 1998
- [129]] STASTICA Software, kernel version 5.5, StatSoft France ed. (1984-2000)
- [130] MODDE Software, version 6, Umetrics AB (1993-2001)
- [131] J. Goupy, *Pratiquer les plans d'expériences*, Dunod (2005)
- [132] Manzer J. Durrani, P.A. Manji, *Polymers, Polymeric Materials Encyclopedia*, Joseph C. Salamone ED. CRC Press (1996)]

ANNEXES

ANNEXE A- FICHES TECHNIQUES DES PRODUITS UTILISES

Carbomère : Carbopol 934 p

[9003-01-4] société ALDRICHE chemical Company Inc

- **Formule chimique** : $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-]_n$ avec $n = 17361$
($\text{MM} = 1\,250\,000$, $T_g = 106^\circ\text{C}$, $d = 1,22\text{ g/cm}^3$)
- **Type de produit** : Polymère carboxy vinylique de haut poids moléculaire.
- **Dispersibilité dans l'eau** : Mouillage rapide si l'addition est faite lentement dans un vortex
- **Rhéologie** : Ecoulement plastique.
- **Stabilité en pH** : 5-II
- **Incompatibilités** :
Sensibles aux phénols, acides forts, certains adjuvants antimicrobiens, les niveaux élevés des électrolytes et aux polymères cationiques.
- **Solubilité**
Produit soluble dans l'eau, l'éthanol (95%), diméthylformamide et le méthanol.
Non soluble dans l'acétone, diétyl'éther, benzène.
- **Avantages** :
Bon agent de suspension à pH 5
Non sujet à l'hydrolyse et à l'oxydation.

MARANIL® PASTE A 55 (SDS)

Product name

MARANIL® PASTE A 55

Function/substance class

Anionic surfactant

Chemical name

Linear sodium dodecylbenzene sulphonate

INCI name

Sodium dodecylbenzene-sulphonate

International standard: [further information](#)

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.

TEXAPON® LS 35 (LES)

Product name

TEXAPON® LS 35

Function/substance class

Wetting agent

Chemical name

Sodium C 12 - C 14 sulphate

Quality control data

Anionic surfactant (%, MW 297)	34.0 - 35.0	DIN ISO 2271 mod. / Henkel method Q-C-3602.0
pH value (10 %)	10.5 - 11.5	DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-1044.0

Additional product descriptive data

Unsulphated matter (%)	< 1.5	Henkel method Q-C-1114.2
Sodium chloride (%)	max. 1	DGF H - III 9
Sodium sulphate (%)	max. 2	DGF H - III 8 a

Form of delivery

Liquid

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 38, R 41

Uses

Dishwashing agents, cleaners, detergents

Properties/Characteristics/Comments

TEXAPON® LS 35 has excellent detergent dispersing and foaming properties.

ANNEXE A- NORMES AFNOR T 73-802 et ASTM D 4009-92

Principes directeurs pour des essais de comparatifs d'évaluation de performance

AFNOR T 73-802 85 ■ 1012372 0160570 957 ■

Annexe 02

FASCICULE DE DOCUMENTATION	AGENTS DE SURFACE DÉTERGENTS POUR LE LAVAGE DE LA VAISSELLE À LA MAIN Principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance	T 73-802 Janvier 1985 ISO 4198																																				
<p>AVANT-PROPOS</p> <p>À sa date de publication, le présent fascicule de documentation reproduit la norme ISO 4198 éditée en 1984 par l'Organisation internationale de normalisation.</p> <p>Les documents mentionnés au chapitre 2 « Références » font respectivement l'objet des normes françaises NF T 73-009 et NF T 73-000.</p> <p style="text-align: center;">SOMMAIRE</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 5%;"></th> <th style="width: 85%;"></th> <th style="width: 10%; text-align: right;">Page</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0</td> <td>Introduction</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td>Objet</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2</td> <td>Domaine d'application</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3</td> <td>Références</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4</td> <td>Définition</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">5</td> <td>Généralités</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">6</td> <td>Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage</td> <td style="text-align: right;">3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">7</td> <td>Lot de vaisselle souillée</td> <td style="text-align: right;">4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">8</td> <td>Opération de lavage</td> <td style="text-align: right;">5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">9</td> <td>Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance</td> <td style="text-align: right;">7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">10</td> <td>Compte rendu des résultats et leur interprétation</td> <td style="text-align: right;">8</td> </tr> </tbody> </table>					Page	0	Introduction	2	1	Objet	2	2	Domaine d'application	2	3	Références	2	4	Définition	2	5	Généralités	2	6	Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage	3	7	Lot de vaisselle souillée	4	8	Opération de lavage	5	9	Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance	7	10	Compte rendu des résultats et leur interprétation	8
		Page																																				
0	Introduction	2																																				
1	Objet	2																																				
2	Domaine d'application	2																																				
3	Références	2																																				
4	Définition	2																																				
5	Généralités	2																																				
6	Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage	3																																				
7	Lot de vaisselle souillée	4																																				
8	Opération de lavage	5																																				
9	Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance	7																																				
10	Compte rendu des résultats et leur interprétation	8																																				
		© afnor 1985 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays																																				

édité par l'association française de normalisation (afnor) - tour europe cedex 7 92080 paris la défense - tél. (1) 778-13-28

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 un autre, en fonction

- 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 les nourritures 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 performance 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 d'essais comparatifs réalistes peuvent être établies.

2 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, *Agents de surface — Vocabulaire.*

4 Définition

détergent pour le lavage de la vaisselle à la main: Détergent¹⁾ à l'état de poudre ou liquide fabriqué pour être utilisé pour le nettoyage de la vaisselle à la main.

5 Généralités

L'essai de performance doit être effectué sur les produits disponibles (ou étant importés) 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 à 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).

À 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 la manière dont les résultats doivent être consignés et interprétés sont également développées.

6 Caractéristiques liées à la performance propres à chaque étape successive du 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 Étapes de l'opération de lavage

Le choix des opérations à effectuer doit être fait conformément aux habitudes des consommateurs car chaque étape a une influence sur le résultat final.

L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

- a) élimination 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) égouttage 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 influencée par 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 ou

- 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 ou de macules).

- f) Quantité 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 un 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, sont un aspect extrêmement important pour le choix du produit. Cependant, 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 générales

Dans les essais, il est préférable d'utiliser de la vaisselle normalement souillée provenant des familles ou des cantines. Étant 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.

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 de lots comparables de vaisselle artificiellement souillée lorsque les articles naturellement souillés ne sont pas disponibles.

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
Souillures	Type et composition	Les éléments de nourriture et de préparation de plats utilisés pour la souillure doivent correspondre à ceux qui sont habituellement rencontrés dans le pays ou la région où les produits sont destinés à être utilisés. Par exemple: corps gras, protéines, hydrates de carbone, résidus solides de nourriture et acide tannique du thé, du café et du vin; rouge à lèvres, taches de fruits et nourritures brûlées ou cuites, etc. Plusieurs types de souillures sont nécessaires pour évaluer correctement la performance des produits pour le lavage de la vaisselle.	Plusieurs souillures séparées peuvent être appliquées sur le même support, mais elles devraient être appliquées en des endroits distincts.
	État physique	Utiliser des souillures solides, liquides et en pâte. Pour la reproductibilité de la comparaison, il est recommandé que les composants de la souillure soient identiques et définis, si possible, par leurs propriétés physiques et chimiques.	Théoriquement, les souillures doivent être stables 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, grès) 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; en particulier, tout grattage et toute autre modification de la surface devraient être évités.
	Nature de la surface	Les lots de vaisselle pour essais comparatifs doivent être comparables dans la mesure où 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.

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres (fin)

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
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 et humidité relative.
	Application de la souillure sur le support	Appliquer les souillures uniformément et reproductiblement sur la vaisselle propre. Lorsque les souillures sont appliquées fondues (par exemple certaines graisses de cuisson), la température à laquelle la souillure est appliquée sur la vaisselle et celle à laquelle la souillure se solidifie doivent être contrôlées.	En pratique, c'est l'un des paramètres les plus importants.

8 Opération de lavage

8.1 Remarques générales

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 où 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 nourriture en contact avec eux, 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 de 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 fournie 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 sa 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 leurs 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 ne peut jamais donner une comparaison réelle. Chaque 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.

8.2 Opération de lavage — Paramètres

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
Matériel de lavage	Bassine à lavar 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 Ca/Mg. 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 où le produit est destiné à être utilisé.	Une eau dure synthétique peut convenir.
	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 contrôlés.	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	Ordre d'introduction des articles souillés dans la solution de lavage de la vaisselle	Laver les ustensiles souillés pièce par pièce et lorsque le lot souillé comprend différents articles, les laver dans l'ordre: verrerie, service de table et ustensiles de cuisson.	Quoique certains consommateurs commencent par introduire la totalité du lot de vaisselle et, ensuite, ils le lavent; cette méthode ne peut être recommandée pour des essais comparatifs à cause de son inconvénient et de son effet sur la reproductibilité.
	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.
		b) mécanique	Le dispositif mécanique travaille avec un mouvement constant pour un temps donné exactement défini.
	Durée du lavage	Laver chaque type d'article dans un temps donné et contrôler le temps qui s'écoule entre les articles. L'emploi d'un chronomètre est nécessaire.	En pratique, le consommateur fait varier la durée du lavage selon le degré et le type de souillure sur les articles à laver et les lave jusqu'à ce qu'ils soient propres.

8.2 Opération de lavage — Paramètres (fin)

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
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 séparée 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 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;
- à l'habitude de l'essai et, en particulier, du mode opératoire;
- à la fatigue;
- à 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 un 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 à être utilisés, il est recommandé qu'il fasse partie du mode opératoire prévu pour les essais comparatifs du produit. Cependant, il peut dissimuler des effets importants du produit et ceux de l'eau dure, et introduire 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 saleté 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 y a un nombre d'objectifs possibles pour une comparaison de produits pour le lavage de la vaisselle à la main, par exemple:

- comparer les quantités utilisées en fonction des habitudes du consommateur dans le pays ou la région concerné;
- comparer des masses ou volumes égaux;
- comparer des quantités à prix égal;
- déterminer des quantités donnant la performance optimale;
- 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'opérateur 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 où 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 peut être l'effet apparent de la non-efficacité de la solution de lavage de la vaisselle. Les critères pour déterminer la fin d'efficacité, qui sont basés 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 représentant 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 un autre, d'un consommateur à un autre et d'un article à un autre. Ainsi, certains consommateurs peuvent effectuer une suite d'opérations de lavage : rinçage, lavage, rinçage, égouttage; d'autres peuvent se contenter de laver et d'essuyer avec un torchon; d'autres encore acceptent 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 chacune de ces caractéristiques. Un nombre de comparaisons est alors obtenu et il est parfois possible de grouper ces estimations pour avoir une estimation unique globale.

Non seulement les estimations se rapportent 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 telles que l'odeur 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 change since the last revision or reapproval.

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 1/4 to 6 1/2 in.) indented bottom.

5.2 **Dishpan (conventional)**—Bottom diameter = 280 mm (11 in.), top diameter = 370 mm (14 1/2 in.), depth = 140 mm (5 1/2 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 (3/8-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
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:

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).

D 4009

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 $49 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ($120 \pm 3^\circ\text{F}$) while soiling dishes.

NOTE—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 $42 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ($108^\circ\text{F} \pm 3^\circ\text{F}$) 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 "as is" 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, depending on the operator's 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 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

² Wesson oil, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

³ Sudan Red 4BA, available from General Dyestuff, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

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

 D 4009

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.