

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

M0006/05B

Mémoire de Magister

Présenté par :

Mme BOZETINE née BELKHODJA Isma
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique (ENP)

Intitulé:

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

*Optimisation de la formulation d'une lessive liquide
à base d'alkylpolyglucosides*

Membres du Jury :

Président :

M. H. GUÉMOUCHE

Professeur USTHB

Examineurs:

E. H. BENYOUSSEF

Maître de Conférences ENP

S. CHARCHARI

Professeur ENP

A. MEFTI

Chargée de Cours ENP

Rapporteurs:

C.E. CHITOUR

Professeur à l'ENP

T. AHMED ZAÏD

Maître de Conférences à l'ENP

invite

2005

Liste des abréviations

- AES:** (Alcohol Ether Sulfate)
AOS: (Alfa Olefine Sulfonate)
APG: (Alkyl Poly Glucoside)
C : concentration de la solution
CMC : concentration micellaire critique
dl : nombre de degrés de liberté
EA: (Ethoxylated Alcohols)
G: tension superficielle
HLB : balance Hydrophile – lipophile
HLB_A : valeur du HLB du tensioactif lipophile
HLB_B : valeur du HLB du tensioactif hydrophile
HLB_m : valeur du HLB du mélange des tensioactifs
LAS: (Linear alkylbenzenesulfonate)
LES: (Lauryl Ether Sulfate)
MC : moyenne des carrés des écarts = SC/dl
P : indice décroissant de la fiabilité d'un résultat
PAS: (Primary Alcohol Sulfates)
R: constante molaire du gaz
R² : coefficient de corrélation multiple
SAS: (Secondary Alkyl Sulfonates)
SC : somme des carrées des écarts
T : température absolue
X : quantité exprimée en grammes du surfactif lipophile

Liste des figures

Figure 1 : Structure d'un tensioactif.....	4
Figure 2 : a) Micelle Sphérique, b) Micelle Cylindrique, c) Bicouche.....	6
Figure 3 : Variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du surfactif	7
Figure 4 : Mécanisme de la déterision	10
Figure 5 : Adhésion d'une salissure à un substrat	33
Figure 6 : Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces	34
Figure 7a : Diagramme de Pareto pour le nombre d'assiettes nettoyées (seuil $\alpha = 5\%$).....	62
Figure 7b : Diagramme de Pareto pour le nombre d'assiettes nettoyées (seuil $\alpha = 15\%$).....	63
Figure 8 : Valeurs observées pour le PDVSL en fonction des valeurs prévues.....	63
Figure 9 : Surface de réponse pour le nombre d'assiettes nettoyées (Plates)	64
Figure 10 : Diagramme des effets pour le pouvoir détergent (Plates)	67
Figure 11 : Diagramme de pareto pour la viscosité	68
Figure 12 : Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour la viscosité.....	68
Figure 13 : Surface de réponse pour la viscosité	69
Figure 14 : diagramme de pareto pour la turbidité.....	70
Figure 15 : Valeurs prévues pour la turbidité en fonction des valeurs observées.....	71
Figure 16 : Surface de réponse pour la turbidité	71
Figure 17 : diagramme de pareto pour le point de trouble.....	72
Figure 18 : valeurs prévues du point de trouble en fonction des valeurs observées.	73
Figure 19 : Surface de réponse pour le point de Trouble	74

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle	32
Tableau 2 : formule typique de détergent liquide structuré.....	40
Tableau 3 : Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules.....	43
Tableau 4 : Premières lignes de départ pour chaque nombre de facteurs à étudier.	50
Tableau 5 : Matrice d'expériences de Doehlert pour 6 facteurs.	53
Tableau 6 : Niveaux de concentrations utilisées pour chaque composant :	57
Tableau 7 : Plan composite central et résultats expérimentaux	61
Tableau 8 : Table ANOVA pour le PDVSL	63

SOMMAIRE

INTRODUCTION	
I STRUCTURES ET PROPRIETES DES AGENTS DE SURFACE	4
I.1 Structure amphiphile :	4
I.2 Propriétés physicochimiques	4
I.2.1 Tension superficielle	4
I.2.2 Concentration critique pour la formation des micelles :	5
I.2.3 Balance lipophile-hydrophile :	7
I.2.4 Phénomène de solubilisation :	9
I.2.5 Mécanisme de la détertion :	9
I.2.6 Phénomène de synergisme :	11
I.2.7 Point de Kraft – point de trouble	11
I.3 Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques des tensioactifs	12
I.3.1 Influence de la nature des molécules Sur les tensions interfaciales ou superficielles :	12
I.3.2 Influence de la température	13
I.3.3 Influence des électrolytes	14
II CLASSIFICATION DES AGENTS DE SURFACE	16
II.1 Les agents de surface anioniques :	16
II.2 Agents de surface non ioniques :	18
II.3 Agents de surface cationiques :	19
II.4 Agents de surface amphotères :	20
III PROPRIETES SPECIFIQUES DES AGENTS DE SURFACE	21
III.1 Pouvoir moussant :	21
III.2 Pouvoir mouillant :	22
III.3 Pouvoir dispersant :	23
III.4 Pouvoir émulsionnant :	23
III.5 Pouvoir détergent :	25
III.6 Pouvoir antiredéposition :	26
III.7 Pouvoir séquestrant :	26
IV LES ALKYL POLYGLUCOSIDES (APG) :	27
IV.1 Historique :	27
IV.2 Caractéristiques des alkylpolyglucosides :	27
IV.3 Utilisations actuelles des alkylpolyglucosides :	27
V SURFACES DURES ET SALISSURES :	30
V.1 Introduction :	30
V.2 Les surfaces dures et les salissures :	31
V.2.1 Vaisselle à la main :	31
V.2.2 Vaisselle à la machine :	34
VI FORMULATION DES DETERGENTS LIQUIDE VAISSELLE	36
VI.1 Généralités sur la formulation :	36
VI.2 Principes de formulation des détergents liquides :	38
VI.3 Détergents liquides structurés :	39
VI.4 Détergents liquides non structurés :	40
VI.4.1 Formulation des détergents liquides non structurés :	40
VI.4.2 Les différents ingrédients et leurs rôles :	40
VI.5 Directives et exemples :	45
VII PLANS D'EXPERIENCES	48
VII.1 Définition :	48
VII.2 Objectif final du plan d'expérimentation :	49

VII.3 Les types de plan ou matrices d'expériences :	49
VII.3.1 Les matrices d'HADAMARD :	49
VII.3.2 Les matrices factorielles :	50
VII.3.3 Les surfaces de réponse :	52
VIII PARTIE EXPERIMENTALE	54
VIII.1 Approche Méthodologique :	54
VIII.2 La démarche et outils utilisés :	56
VIII.3 La démarche adoptée :	56
VIII.4 Préparation des formules :	57
VIII.5 Mesure des propriétés :	58
VIII.5.1 Test de lavage (PDVSL) :	58
VIII.5.2 Mesure de la viscosité :	59
VIII.5.3 Pouvoir émulsionnant :	59
VIII.5.4 Point de trouble et point d'éclaircissement :	59
VIII.6 RESULTATS ET DISCUSSIONS :	61
VIII.6.1 Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL ou Plates) :	62
VIII.6.2 Modélisation de la viscosité :	67
VIII.6.3 Modélisation de la Turbidité :	70
VIII.6.4 Modélisation du point de trouble :	72
IX ETUDE TECHNICO-ECNOMIQUE :	75
CONCLUSION	76
BIBLIOGRAPHIE	78

المخلص:

وضعت منهجية مساحات الإجابة لتقييم كفاءات التنظيف، اللزوجة ونقطة ظهور أو زوال الاضطراب لسائل غسيل متكون أساسا الكيل متعدد الغلوكوسيد. صنعت المادة المنظفة ب 5 مركبات حصلنا عليها من طرف شركة هنكل و هي - مادة فعالة غير أيونية غلوكوبون الذي هو الكيل متعدد الغلوكوسيد.
- مادتين فعاليتين ايونيتين مرانيل و تيكسابون، الأول هو سيلفونات الكيل بنزين خطي و الثاني لوريل ايثر سولفات.
- مادة فعالة امفوتيرية و هي الديهيتون، كوكاميدوبروبيل بوتانين، و هو مشتق نشائي من حمض دسم.
- الملح
استعملنا برنامج لإعداد أساس المساحة و دراسة تأثير تركيب سائل الغسيل. ظهرت المقاربة فعالة لإيجاد مجالات تركيز المركبات أين الخاصيات التي يتم البحث عنها قد وجدت.
المفاتيح: سائل غسيل الأواني، التقييم، التركيب، منهجية مساحات الإجابة، كفاءة الغسيل، نقطة الاضطراب، اللزوجة، الكيل متعدد الغلوكوسيد.

RESUME :

La Méthodologie des Surfaces de Réponse a été mise en oeuvre pour optimiser les performances de nettoyage, la viscosité, le point de trouble et la turbidité d'une lessive liquide à base d'alkylpolyglucosides (APG). La lessive est formulée à partir de cinq ingrédients gracieusement fournis par Henkel GmbH :

- un tensioactif non ionique : GlucoPON® 600 CS UP qui est un alkylpolyglucoside en $C_{12} - C_{14}$;
- deux tensioactifs anioniques : Maranil® A55 et Texapon® NSO, le premier étant un sulfonate d'alkylbenzene linéaire, le second un lauryl éther sulfate ;
- un tensioactif amphotère : Dehyton® K (Cocamidopropyl Betaine, un dérivé amide d'acide gras) ;
- un électrolyte : NaCl.

Un logiciel a été utilisé pour élaborer un plan de surface et étudier l'influence de la composition de la lessive sur les propriétés étudiées. L'approche s'est révélée efficace pour situer les domaines de concentrations des ingrédients où les propriétés recherchées sont atteintes.

MOTS CLES : lessive liquide, optimisation, formulation, Méthodologie des surfaces de réponse, performances de lavage, turbidité, point de trouble, viscosité, alkylpolyglucoside.

ABSTRACT:

Surface response methodology has been used to optimize the washing performance of an alkylpolyglucoside based dishwashing detergent. In addition to the plate test, other properties were investigated such as the cloud point and clear point, viscosity, and emulsion stability.

The liquid detergent was formulated with five ingredient of industrial origin supplied by Henkel GmbH :

GlucopON® 600 CS UP which is a $C_{12}-C_{14}$ alkylpolyglucoside ;

Maranil® A55 (Linear alkylbenzene sulfonate, Na-Salt);

Texapon® NSO (lauryl ether sulfate, Na-Salt) ;

Dehyton® K (fatty acid amide derivative with betaine structure);

NaCl for viscosity control;

Statistical analysis software was used to generate a central composite experimental design and to investigate the effects of the five components on the selected properties.

The method proved to be efficient to sketch out the domains of concentrations where the desired properties were met.

KEYWORDS: Dishwashing detergent, optimization, formulation, response surface methodology, washing performance, turbidity, cloud point, viscosity, alkylpolyglucoside.

INTRODUCTION



Depuis une vingtaine d'années environ, un terme nouveau est apparu dans la littérature professionnelle qui définit un ensemble d'activités présentant des caractéristiques communes malgré des domaines d'applications extrêmement divers : **La formulation**. On peut la définir comme l'ensemble des connaissances et des opérations nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial, caractérisé par sa **valeur d'usage** : un dentifrice, un médicament, un détergent, une colle, une peinture, un mortier ou un béton, un produit phytosanitaire (pesticide, herbicide). Ces produits répondent à un **cahier des charges** préétabli qui représente l'ensemble des contraintes qui définissent la valeur d'usage du produit formulé.

L'histoire des civilisations et des techniques montre clairement que la formulation est une activité ancestrale. En fonction des matières premières et des technologies disponibles, l'humanité a pratiqué et pratique toujours d'ailleurs l'art du mélange. Très tôt, nos ancêtres ont eu recours à la formulation pour satisfaire leurs besoins essentiels. Poterie crue dès le néolithique, terres cuites ou amphores ensuite – pour conserver et transporter huiles et graines – et faïences et porcelaines, vernissées ou émaillées – pour décorer habitations et tables – jalonnent l'évolution des expériences acquises dans le domaine des céramiques.

A titre d'exemple, en France, à partir du second empire (1852-1870), la demande de produits de substitution entraîne l'essor de l'industrie chimique. Les industries métallurgiques et textiles se développent. Le formulateur type de cette période mélange pigments, charges, liants, modificateurs de rhéologie et solvants pour fabriquer des peintures décoratives.

A partir de 1975, l'offre de service est privilégiée. A l'initiative des industries de grande consommation en contact direct avec les marchés – pharmacie, détergence ménagère ou produits de soins, matériaux de construction etc. – des offres nouvelles sont proposées aux consommateurs :

- tantôt des formulations très spécifiques qui traitent de manière ciblée maux ou défauts bien identifiés : médicaments, produits de traitement des façades ou des sols hydrofugeants ou anti-mousses ;
- tantôt des formulations à fonctions multiples, qui nettoient et traitent simultanément.

Sous le nom générique « 2 en 1 », des formulations de plus en plus élaborées sont

mises au point : des poudres lessivielles qui nettoient et entretiennent les textiles, des shampoings anti-pelliculaires en passant par les dentifrices antitartre ou les pâtes gingivales ;

- tantôt des formulations qui s'utilisent et s'appliquent facilement : une bouillie de traitement de printemps, des céréales ou un mortier auto lissant.

L'industrie est à présent entrée dans l'ère de service et du client roi. Avec l'obligation impérieuse de bien connaître le mode d'action des formulations qu'elle vend et de s'assurer qu'elles répondent à un vrai besoin. Durant cette dernière période, les technologies innovantes apparaissent. La mise en émulsion fait appel aux homogénéiseurs HP ou UHP, aux membranes etc., de nouvelles technologies – atomiseur, foisonneur, encapsulation, etc., ou de nouvelles présentations – microémulsions, mousses ou aérosols, nanoparticules, sont mises en œuvre.

Dans la formulation, on utilise quelques espèces chimiques fondamentales qui se trouvent dans la plupart des formulations en tant qu'auxiliaires de formulation.

Les plus importants d'entre eux constituent la classe des **agents de surfaces**, encore appelés **tensioactifs** ou **surfactants** (de l'anglais *surface active agents*). Ces molécules, qui peuvent être naturelles ou synthétiques ont la particularité de comporter une portion polaire ou ionique qui possède des affinités chimiques avec l'eau et plus généralement avec tout composé polaire et une portion apolaire, formée le plus souvent d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées, ayant des affinités chimiques avec les huiles ou d'une manière plus générale avec des surfaces peu polaires. Un exemple de tensioactif naturel est celui de la lécithine, une protéine utilisée dans la fabrication d'une émulsion assez connue, le chocolat.

La plupart des tensioactifs utilisés sont des composés synthétiques dérivés des industries pétrolières ou, plus récemment, obtenus aussi à partir de plantes (soja, tournesol, arachide, betterave). **Les détergents** font partie de cette classe de composés.

Concernant notre travail, il s'agit de formuler un détergent du type liquide vaisselle ménager dont les ingrédients ont été gracieusement fournis par HENKEL. L'objectif essentiel est d'établir une relation entre la composition du détergent et les performance du lavage.

Notons que la formule comprend cinq ingrédients qui sont :

- un tensioactif non ionique : Glucopon® 600 CS UP qui est un alkylpolyglucoside en $C_{12} - C_{14}$;
- deux tensioactifs anioniques : Maranil® A55 et Texapon® NSO, le premier étant un sulfonate d'alkylbenzene linéaire, le second un lauryl éther sulfate ;
- un tensioactif amphotère : Dehyton® K (Cocamidopropyl Betaine, un dérivé amide d'acide gras) ;
- un électrolyte : NaCl.
- Et de l'eau distillée.

La Méthodologie des Surfaces de Réponse a été mise en oeuvre pour optimiser :

- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses ;
- La viscosité ;
- Le point de trouble ;
- La turbidité.

Le logiciel **STATISTICA** a été utilisé pour élaborer un plan de surface et étudier l'influence de la composition de la lessive sur les propriétés étudiées.

Plusieurs facteurs ont une importance dans le processus du nettoyage ont été maintenu constants, il s'agit de :

- La température de lavage, voisine de 25°C ;
- La concentration en détergent liquide dans la solution nettoyante (0.8 ml/l) ;
- La quantité de salissure appliquée par assiette (100 μl d'huile végétale) ;
- La dureté de l'eau (eau de ville d'Alger est une très dure > à 40 degrés français).

I STRUCTURES ET PROPRIETES DES AGENTS DE SURFACE

I.1 Structure amphiphile :

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part, un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) comme illustré sur la figure 1. Ces composés sont dits amphiphiles

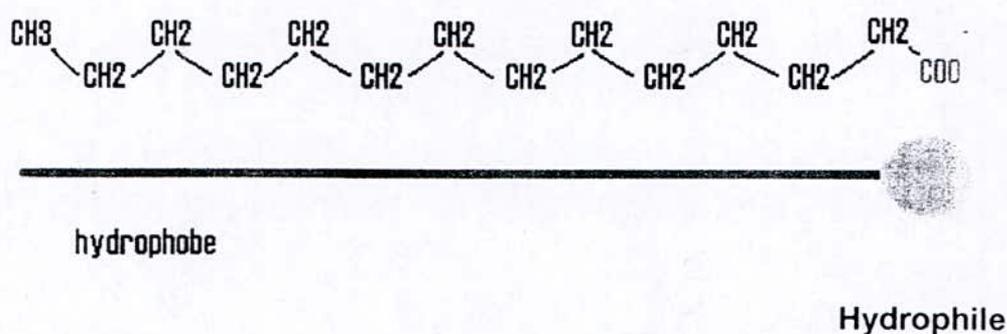


Figure 1 : Structure d'un tensioactif.

Ces produits sont doués de propriétés particulières, mis en solution dans l'eau, ils se rassemblent aux interfaces, pour une raison de minimisation de l'énergie, en s'orientant pour que la partie hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur [1].

I.2 Propriétés physicochimiques

I.2.1 Tension superficielle

La tension superficielle, qui est une énergie par unité de surface, a pour origine la différence d'énergie d'une molécule suivant qu'elle est au sein de la phase liquide ou à la surface.

En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide; son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter

la surface d'un liquide. L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile, qui diminue l'énergie superficielle, se traduit par la concentration de ce produit à la surface, par minimisation de l'énergie. Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations.

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

$$G = (-1/RT) (d g/d \ln c) \quad [2]$$

Avec :

- g : Tension superficielle
- C : concentration de la solution.
- R : constante molaire de gaz.
- T : température absolue.

Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration.

Lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de concentration.

1.2.2 Concentration critique pour la formation des micelles :

Les molécules d'agents de surface sont associées d'une façon dynamique en solution aqueuse.

Au dessus d'une certaine concentration critique dite CMC; ces molécules forment de grands agrégats moléculaires de dimensions colloïdales appelées micelles, à une concentration plus faible que la CMC, le surfactant existe généralement sous forme de monomères. Au dessous de la CMC, il existe un équilibre dynamique entre les monomères et les micelles.

Quand la concentration du surfactant est voisine de celle de la CMC, un phénomène d'agrégation se produit, il donne des micelles sphériques ou ellipsoïdes, où les groupements hydrophiliques sont dirigés pour être en contact avec la solution aqueuse et former une surface polaire, les chaînes hydrocarbonées étant dirigées vers l'intérieur pour former le cœur de la micelle et qui est apolaire [2].

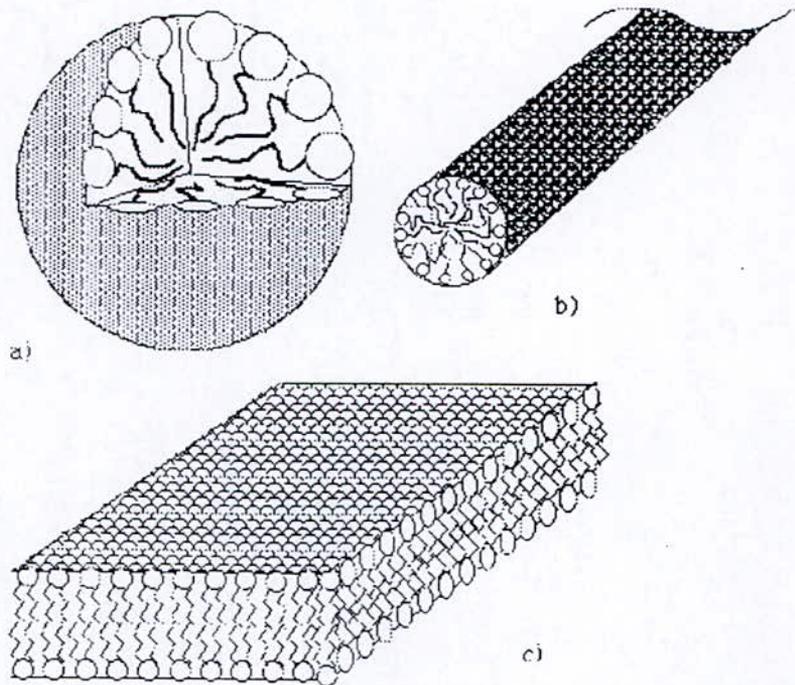


Figure 2 : a) Micelle Sphérique, b) Micelle Cylindrique, c) Bicouche.

Lors d'une contamination, le tensioactif a tendance à s'adsorber sur cette contamination jusqu'à former une micelle, mais il faut noter que même en l'absence de contaminant le détergent aura tendance en solution aqueuse, à s'agréger au-delà de sa concentration micellaire critique, et qui correspond à l'abaissement maximal de la tension superficielle. Il n'est pas économiquement rentable de dépasser la CMC dans une opération de nettoyage. La figure 3 met en relief graphiquement les diverses propriétés d'un agent tensioactif, la variation brusque des différentes propriétés se fait quand la concentration micellaire critique est atteinte, on remarque par exemple que le pouvoir détersif se stabilise, les gains supplémentaires de propriétés importantes du point de vue industriel (pouvoir détersif accru..) ne sont plus significatifs quand la CMC est dépassée, celle-ci représente donc l'option à atteindre et à ne pas dépasser [2].

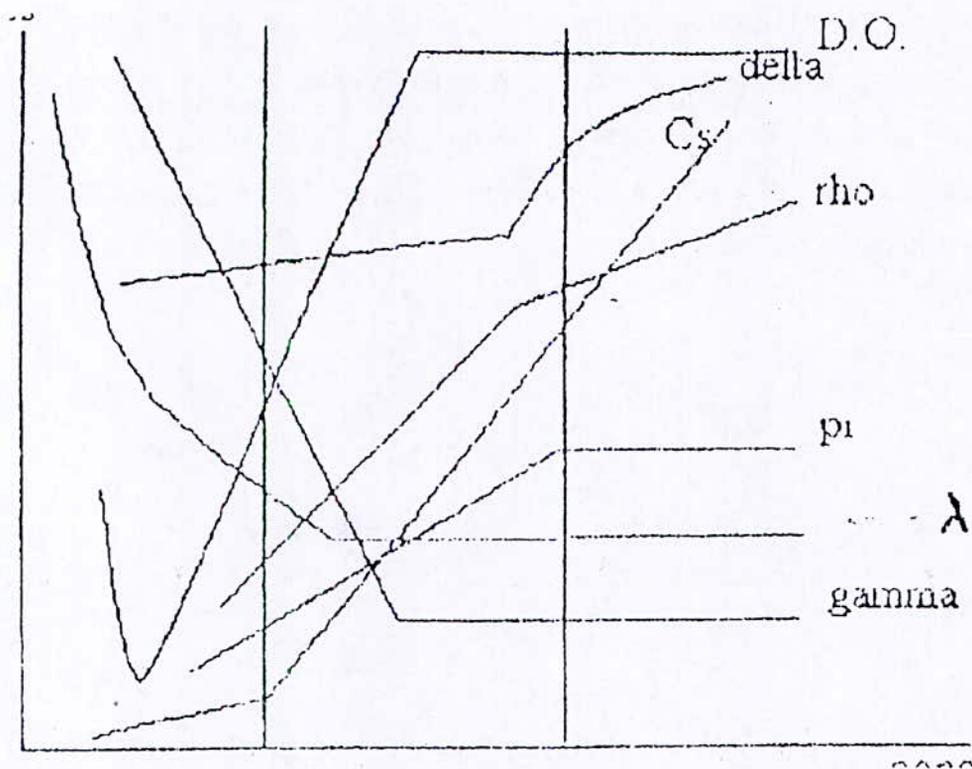


Figure 3 : Variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du surfactif [3]

Avec :

Cs : concentration d'une substance solubilisée

p : pression osmotique.

l : conductance équivalente.

g : tension inter faciale.

r : masse volumique.

DO : densité optique.

D : coefficient de diffusion.

d : déplacement chimique.

1.2.3 Balance lipophile-hydrophile :

La balance hydrophile - lipophile (H.L.B) est une caractéristique des surfactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949 [3].

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

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

Aux environs de la valeur 10 il y'a équilibre entre les caractères lipophiles et hydrophiles, les valeurs inférieurs à 10 donnent des surfactifs à prédominance lipophile. L'intérêt de cette classification, fondée sur le HLB, est, qu'il est aisé de connaître, d'emblée, les principales propriétés des agents de surface.

Selon GRIFFIN, les valeurs H.L.B. sont additives. Lorsque deux surfactifs sont mélangés, la H.L.B du mélange prend une valeur intermédiaire entre les HLB des deux surfactifs. Cette valeur peut être calculée en tenant compte du taux respectif des deux produits et en faisant appel à la formule suivante [3] :

$$HLB_m = [HLB_A \cdot X + HLB_B \cdot (1-X)]/100$$

Avec :

HLB_m : valeur du HLB du mélange des tensio-actifs

HLB_A : valeur du HLB du tensio-actif lipophile

HLB_B : valeur du HLB du tensio-actif hydrophile

X : quantité exprimée en grammes du surfactif lipophile

Enfin, notons que la détermination de la valeur HLB peut se faire à l'aide de deux types de méthodes :

- des méthodes par calcul,
- des méthodes expérimentales.

1.2.4 Phénomène de solubilisation :

La solubilisation est décrite comme l'aptitude des solutions aqueuses amphiphiles à agir comme solvant de composés chimiques divers, tels que les hydrocarbures, les acides gras, les alcools supérieurs et les colorants qui sont très peu solubles dans l'eau pure.

Dans les solutions aqueuses de tensioactifs, à partir d'une concentration donnée, les chaînes hydrophobes de ces derniers sont orientées vers l'intérieur, et les groupements hydrophiles s'arrangent pour être en contact avec l'eau ; une micelle se forme quand la CMC est atteinte, il faut remarquer que la solubilisation n'a en fait lieu qu'au dessus de la CMC.

Le composé solubilisé est dissous par les micelles. Si on ajoute à un colorant cationique un détergent anionique, un changement de couleur se produit quand on atteint la CMC ceci est dû à la solubilisation qui ne peut apparaître avant la formation de micelles.

HARLEY et Mc BAIN proposent une structure lamellaire consistant en couches alternées d'eau et de molécules doubles, c'est-à-dire des molécules amphiphiles, orientées de telle sorte que les groupements non polaires soient face à face, et placés côte à côte laissant ainsi à des molécules d'hydrocarbures, la possibilité d'être solubilisées entre les plans définis par les parties non polaires.

Dans une série homologue d'agent de surface, la quantité de la substance organique dissoute augmente avec la chaîne hydrocarbonée, elle est aussi proportionnelle à la concentration du surfactif, enfin, la solubilité diminue lorsque la masse moléculaire de la substance dissoute augmente [2].

1.2.5 Mécanisme de la déterction :

Dès l'origine des travaux modernes sur la détergence, on a reconnu que le pouvoir émulsifiant du bain et son effet colloïde protecteur pour les particules de salissure en suspension étaient très importants. De même, on a reconnu explicitement que l'action peptisante ou dispersante était un facteur primordial de la détergence; on peut ajouter aussi la formation de films adsorbés aux surfaces et aux interfaces.

La déterision est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse de toutes sortes de contaminations graisseuses généralement rencontrées à la surface des tissus, des métaux, de la peau, de la céramique et du verre.

Le détergent doit :

- permettre à la solution de mouiller la surface solide,
- déplacer la contamination,
- permettre d'enlever facilement la contamination sous forme de suspension sans redéposition sur le solide.

Les conditions ci-dessus sont remplies par la substance si elle est capable de diminuer les tensions interfaciales solide eau et liquide eau. C'est le cas généralement des agents mouillants ou des agents tensioactifs.

Il n'y a pas de différence fondamentale entre un agent mouillant et un tensioactif si ce n'est que ce dernier a un caractère lipophile très prononcé (longueur de la chaîne hydrocarbonée plus longue). L'adhésion au solide de la solution détersive produit le déplacement du contaminant et sa conversion sous forme de globules, ce déplacement est favorisé par une agitation mécanique, ensuite les groupements lipophiles du détergent s'adsorbent sur la surface de la graisse en orientant les groupements polaires vers l'extérieur produisant ainsi une micelle hydrophile, ce qui facilite sa suspension dans la solution [2].

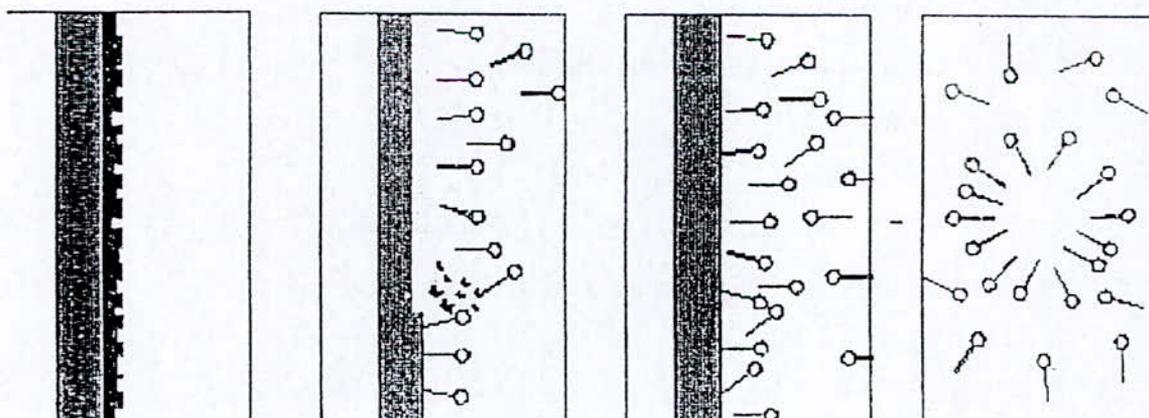


Figure 4 : Mécanisme de la déterision

1.2.6 Phénomène de synergisme :

Le concept de synergisme est plus important dans l'étude des effets pratiques des agents tensioactifs.

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

Le synergisme doit être distingué de l'effet produit par l'adjuvant, parce que dans ce cas, chaque constituant possède une tensio-activité propre. Pour mieux le comprendre considérons deux détergents X et Y ; on mesure séparément leurs pouvoirs détergents dans des conditions bien déterminées sur un tissu souillé étalon et on exprime les résultats en pourcentage de souillure éliminée.

Supposons que X à la concentration 0.1% donne un taux d'élimination de 20% et aussi Y à la même concentration, si le mélange X+Y ; 50 /50 ; à la concentration de 0.1% (soit 0.05%de x et 0.05%de y) donne un taux supérieur à 20%, alors X et Y sont synergiques. Considérons maintenant un adjuvant B avec X ; le taux pour X à 0.1% est 20% pour B à toute concentration. Si l'on atteint un taux supérieur à 20% avec un mélange de X à 0.1% avec une certaine concentration en B, alors B est un véritable adjuvant ou détergent additionnel [28].

1.2.7 Point de Kraft –point de trouble

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

on appelle point de Kraft la température à laquelle la solubilité est égale à la CMC ou encore, la température à laquelle les micelles deviennent solubles [4].

Ce point de kraft peut être estimé en mesurant la température à laquelle on obtient une solution claire avec une quantité donnée de tensioactifs dans l'eau. Ceci n'est qu'une estimation car la température obtenue dépend quelque peu de la quantité de tensioactifs mise en œuvre.

En ce qui concerne les non ioniques, la solubilité est due aux liaisons hydrogène de la chaîne polyoxyéthylénée. Cependant, l'énergie du pont hydrogène est telle qu'en chauffant il y a déshydratation, ce qui a pour effet de diminuer la solubilité.

Ce comportement est à l'opposé de celui des anioniques dont la solubilité augmente avec la température. On appelle *point de trouble* la température à laquelle le non ionique en question devient insoluble (ceci se traduit par un trouble) [5].

1.3 Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques des tensioactifs

1.3.1 Influence de la nature des molécules Sur les tensions interfaciales ou superficielles :

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

Pour les anioniques, Traube [6] a montré que, dans une série homologue, chaque radical CH_2 ajouté à la chaîne grasse réduit au tiers la concentration nécessaire pour obtenir une tension superficielle donnée. En d'autres termes, pour une concentration déterminée, la tension superficielle diminue quand on augmente la longueur de la chaîne carbonée.

Hartley [7] a trouvé que si l'on empêche les micelles de se former, on continue à abaisser fortement la tension superficielle avec des concentrations supérieures à la CMC initiale. Et l'on peut s'opposer à la formation de micelles en diminuant la symétrie de la molécule. Pour cela, il faut ramifier la chaîne hydrophobe ou bien substituer deux chaînes plus courtes à une longue chaîne unique (par exemple en déplaçant le groupement ionique vers l'intérieur, mais non au milieu de la chaîne grasse). Des essais pratiques sur le pouvoir mouillant (qui est relié à la tension superficielle) ont confirmé ultérieurement l'hypothèse de Hartley.

En ce qui concerne les non- ioniques, pour une chaîne hydrophobe donnée, des mesures ont montré que l'abaissement de la tension superficielle croît avec l'éthoxylation, passe par un maximum, puis décroît. D'autre part, pour un degré d'éthoxylation donné, l'augmentation de la chaîne carbonée produit le même effet [8].

Sur l'adsorption aux différentes interfaces

En général, l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe. Pour les non-ioniques, l'adsorption diminue quand le nombre d'oxydes d'éthylène (partie hydrophile) augmente [9].

Sur la CMC

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

pour les anioniques, la CMC :

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

Pour les non ioniques, la CMC :

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

1.3.2 Influence de la température

Sur les tensions superficielles et interfaciales

La température a une faible influence sur les tensions superficielles et interfaciales. En général, l'augmentation de la température diminue légèrement les tensions superficielles et interfaciales. Pour les non-ioniques, elles ne varient pas beaucoup au-delà du point de trouble.

Sur l'adsorption

L'adsorption des non-ioniques augmente avec la température. Elle devient très importante aux alentours du point de trouble.

Sur la CMC

L'effet de la température sur la CMC des anioniques est faible et assez complexe. Certains travaux ont montré que la courbe de la CMC en fonction de la température présente un minimum [10].

Avec les non ioniques, l'augmentation de la température diminue la CMC. Il y a lieu de noter que le nombre de micelles ainsi que leur taille augmentent avec la température, surtout aux alentours du point de trouble [11].

1.3.3 Influence des électrolytes

Sur l'adsorption

L'addition des électrolytes diminue la solubilité des agents tensioactifs (effets de sel). Ceci a pour effet d'augmenter l'adsorption aux interfaces.

Sur la CMC

Avec les anioniques, l'addition des électrolytes diminue leur CMC suivant la relation [12] :

$$\text{Log CMC} = A - B \cdot \log C^+$$

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

Pour les non-ioniques, l'addition d'électrolytes produit l'effet de sel, donc diminue la CMC. Il faut noter cependant que l'effet des électrolytes sur la formation de micelles n'est réel que pour des non-ioniques ayant un nombre d'oxydes d'éthylène inférieur à 15 [13].

On peut résumer en disant que la solubilisation est très étroitement liée au nombre des micelles et à leurs taille : tout ce qui peut diminuer la CMC (chaîne hydrophobe, électrolyte), augmente le nombre et la taille des micelles et accroît par là même la solubilisation.

L'adsorption a pour effet de modifier les propriétés aux interfaces, notamment une réduction des tensions interfaciales, ce qui se traduit par une augmentation du pouvoir mouillant de la solution des tensioactifs.

II CLASSIFICATION DES AGENTS DE SURFACE

Les agents de surfaces sont repartis en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupement hydrophile :

- les agents de surface anioniques
- les agents de surface non-ioniques
- les agents de surface cationiques
- les agents de surface amphotères.

II.1 Les agents de surface anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés, et représentent actuellement le plus grand volume de production mondiale. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présente en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C₁₅ à C₂₀, ramifiée ou linéaire. Les tensioactifs anioniques possèdent un pouvoir détersif important et sont particulièrement efficaces contre les particules (les substrats rencontrés étant souvent chargés négativement, les terminaisons anioniques favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique). Ils sont également utilisés comme agents hydrotropes pour favoriser la solubilisation dans la solution détergente d'autres agents peu solubles dans l'eau (notamment certains tensioactifs non ioniques).

Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution nettoyante. *Ils sont bien appropriés aux verres céramiques, mais pas aux surfaces métalliques.* Parmi les plus importantes classes de tensioactifs anioniques on peut citer :

- Les sulfonates :

Ce sont principalement les alkylbenzènesulfonates obtenus par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alkylbenzènes.

Exemple : Le dodécylbenzènesulfonate de sodium, principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers en poudre.

Les autres sulfonates sont représentés par les alcanes sulfonates obtenus par sulfonation avec un mélange de trioxyde de soufre et d'air, d'alcanes linéaires activés par les radiations ultraviolettes.

- les alcènesulfonates :

Obtenues par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alpha-oléfines.

- les sulfosuccinates :

Tels que le di(éthylhexyle) sulfosuccinate de sodium obtenu par sulfonation au bisulfite de sodium du maléate de di (éthyl-hexyle).

- Les sulfates :

Parmi lesquels :

- Les sulfates d'alcools gras qui sont obtenus par sulfatation en continu au trioxyde de soufre, des alcools gras naturels ou synthétiques.
Exemple : le laurylsulfate de sodium.
- Les sulfates d'alcools gras éthoxylés qui sont préparés par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras, puis sulfatation au trioxyde de soufre gazeux de l'éthoxylat. Exemple : le lauryléthoxyéthersulfate de sodium
- Les alkylphénols éthoxylés et sulfatés qui sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alkylphénol, puis sulfatation de l'éthoxylat à l'acide sulfamique.
Exemple : le sel d'ammonium de tertioctylphénoléthoxyéther sulfate.

- Les carboxylates et savons :

Parmi les détergents (du latin déterger signifiant nettoyer), le savon est le plus ancien puisque déjà fabriqué et utilisé dès l'antiquité. Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates et de cations métalliques (ions sodium ou potassium). Ils sont obtenus par saponification à l'aide d'agents alcalins ou graisses naturelles.

Exemple : Le lauréate de sodium

- Les dérivés des aminoacides :

Résultant de la réaction d'un chlorure d'acide gras sur un aminoacide.

Exemple : le sel de sodium du sarcoside laurique.

- Les phosphates et phosphonates :

Exemple: le monolaurylphosphate disodique.

En Europe, les savons ne sont plus utilisés dans les poudres détergentes que comme antimousse. Ils sont employés dans les lessives liquides ou les gels douche à base savon. Dans les pays en voie de développement, ils sont utilisés en général pour tous usages.

II.2 Agents de surface non ioniques :

Les tensioactifs non ioniques constituent la catégorie des agents de surface qui connaît le plus fort développement actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de poly glycol ((CH₂-CH₂-o)_n), qui permet en milieu neutre ou alcalin la formation de liaisons hydrogène avec l'eau. Le caractère polymérique de la partie hydrophile permet notamment d'ajuster l'importance relative des parties hydrophiles et hydrophobes (en particulier de modifier la HLB). A titre d'illustration, la partie éthoxylée doit représenter 60 à 70 % en masse de la molécule entière pour assurer une solubilité totale dans l'eau à température ambiante.

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH, ainsi que de faibles CMC, permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin. Certains d'entre eux, de faible HLB (inférieur à 8), nécessitent la présence dans la solution nettoyante d'agents hydrotropes pour permettre leur solubilisation.

Le pouvoir détergent des tensioactifs non ioniques est considéré optimal lorsque la température est juste en dessous du point de trouble. La valeur de ce paramètre peut être modifiée par la présence dans la solution nettoyante d'électrolytes ou d'autres agents tensioactifs, notamment les anioniques.

Les surfactifs non ioniques sont de bons détergents, agents mouillants et émulsifiants.

Certains ont d'excellentes propriétés moussantes. Aujourd'hui on trouve des surfactifs non ioniques dans une grande quantité de produits d'usage domestique ou industriel, conditionnés sous forme de poudre ou de liquide.

Les deux tiers des agents de surface non ioniques sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs : alcools gras, acides gras, alkyl phénols, amines grasses, propylène glycols, etc.

Exemples :

- Alcool stéarique éthoxylé
- Acide stéarique éthoxylé.
- Nonylphénoléthoxylé.
- Amine laurique éthoxylée.

Les autres produits tensio-actifs non ioniques sont :

- des esters de polyols (par exemple les esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol de sucres, etc.) obtenus par réaction d'un acide gras sur le polyol correspondant ;
- des éthers du polyols (par exemple les éthers du glucose) synthétisés par réaction entre un alcool gras et le glucose ;
- des alcanolamides, par exemple les alkylmonoalkylolamides ou les alkylodialkylolamides résultant de la condensation d'un ester méthylique d'acide gras avec une alcanolamine monoéthanolamine, diéthanolamine, etc).

II.3 Agents de surface cationiques :

Les tensioactifs cationiques sont surtout utilisés comme adoucissants des textiles, ils peuvent faciliter la contamination d'une surface de verre, mais sont de bons détergents pour les surfaces métalliques, car ces dernières sont positivement chargées, ce qui implique une répulsion avec la partie cationique du tensioactif.

Ils comprennent les sels d'amines grasses et d'ammonium quaternaire. Ces agents de surface ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface (flottation des minerais par exemple). Les amines grasses sont préparées à partir d'acides gras naturels qui sont d'abord transformés en nitriles :

Ces nitriles sont ensuite hydrogénés catalytiquement sous pression :

A partir de ces amines primaires, il est possible de synthétiser :

- les amines secondaires ;
- les amines tertiaires ;
- les diamines ;
- les sels d'ammonium quaternaires ;
- les oxydes d'amines ;
- les imidazolines qui sont fabriquées par condensation d'acides gras avec les polyamines légères comme par exemple une diéthylènetriamine.

II.4 Agents de surface amphotères :

Les surfactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est à dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle. Ces surfactifs sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres surfactifs et dans la plupart des cas, ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutiques ou cosmétiques. Presque tous les amphotères possèdent un groupe cationique de type amine ou ammonium, lequel peut être éventuellement bloqué par une quaternisation.

III PROPRIETES SPECIFIQUES DES AGENTS DE SURFACE

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les surfactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par des différents pouvoirs, tous définis en 1972 par le comité international des dérivés tensioactifs.

III.1 Pouvoir moussant :

La principale propriété de l'interface solution - air est le pouvoir moussant.

La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

Le degrés d'aptitude à former une mousse est caractéristique des solutions possédant une surface organisée ; les liquides purs ne moussent pas. La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité sont directement dépendantes des caractéristiques mécaniques du film superficiel. La stabilité des mousses est maximale quand les films sont dans un état mésomorphe, ni trop solide, ni trop liquide ; un film trop rigide casse facilement lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques ; un film liquide s'écoule très rapidement.

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

- méthode par battage ;
- méthode par secouage ;
- méthode par agitation –méthode par insufflation d'air ;
- méthode par chute de liquide (voir partie expérimentale).

On peut citer ici qu'une eau douce donne par agitation une mousse importante et persistante, une eau dure ne mousse dans les même conditions, qu'après précipitation, de sels de Ca et de Mg sous formes de savons insolubles

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

III.2 Pouvoir mouillant :

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

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

- 1- l'aire réelle est plus grande que l'aire mesurée
- 2- le phénomène est d'autant moins réversible que la rugosité est plus grande.

Le phénomène de mouillage est irréversible.

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude d'un produit à favoriser la mouillance, cette dernière étant la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.

Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillance ; l'étalement est le mouillage qui correspond à un angle de raccordement nul.

Lorsque le solide à mouiller a une surface lisse, le pouvoir mouillant est directement fonction de la tension d'adhésion, en fait, les techniciens des agents de surface utilisent le terme pouvoir mouillant surtout lorsque le solide à mouiller a une structure tourmentée ou poreuse comme celle du coton ou de la laine.

Le pouvoir mouillant, défini par les normes françaises (NF T 73 406), concerne le pouvoir mouillant des solutions aqueuses vis-à-vis du coton écreu. Ce pouvoir mouillant n'est pas seulement lié à la tension d'adhésion, mais également à :

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

Ce pouvoir mouillant est mis à profit à chaque fois que des corps poreux doivent être traités par une solution aqueuse ; teinture ou blanchiment des textiles, travail du cuir et des peaux etc.

III.3 Pouvoir dispersant :

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

La tendance à la floculation est d'autant plus grande que le caractère hydrophile ou hydrophobe des particules solides est opposé à celui du liquide ; les pigments hydrophiles floculent en milieu solvant, tandis que les pigments hydrophobes floculent en milieu aqueux.

Les agents de surface sont utilisés pour modifier ce caractère hydrophobe ou hydrophile des particules en s'y adsorbant.

L'industrie utilise de très nombreuses dispersions : boues de forage ; colorants pour teinture ; poudre et produit phytosanitaires ; pigments pour peinture ; ciment.

Parmi les agents de surface à propriété dispersante importante, nous pouvons citer les lignosulfonates.

III.4 Pouvoir émulsionnant :

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

On peut définir l'émulsification, ou formation d'une émulsion, comme étant la dispersion d'un liquide dans un autre liquide dans lequel il n'est pas soluble, sous forme de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. L'agitation mécanique est capable de maintenir une

émulsion mais celui ci doit être stabilisée par l'action des agents tensioactifs migrants à l'interface gouttelette/solution de nettoyage. Les salissures huileuses peuvent ainsi être maintenues en suspension dans la solution de nettoyage après avoir été détachées du substrat.

Le phénomène d'émulsification augmente avec la concentration en agents tensioactifs et se stabilise lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte. Kaler définit les différences existant entre l'émulsion et la microémulsion : la microémulsion, caractérisée notamment par de plus fines gouttelettes, forme une seule phase (eau/huile/tensioactifs) en équilibre thermodynamique stable alors que l'émulsion est constituée de deux phases thermodynamiques (eau et huile) stabilisées de façon cinétique par agitation et / ou action des tensioactifs.

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion. Ce pouvoir émulsionnant, ainsi défini, n'est pas une valeur absolue liée à chaque agent de surface, il n'a de sens que pour un système de phases liquides déterminé et ne s'applique qu'à ce système. La modification d'un des éléments du système (type de phase en présence, rapport des phases, température...) se traduit par un changement tel que le produit ne peut plus être émulsionnant dans ces nouvelles conditions.

Les émulsions sont des préparation thermodynamiquement instables et toute leur technologie est dominée par le souci de réunir les conditions les plus favorables à l'obtention d'une stabilité satisfaisante ; le choix de l'agent de surface, la détermination de son pouvoir émulsionnant sont basés sur l'examen de la stabilité des émulsions obtenues.

Toutes les méthodes décrites font appel à l'examen de la stabilité de l'émulsion, qu'il s'agisse de méthodes d'usage général comme les méthodes normalisées françaises (AFNOR T 73-409) ou des méthodes concernant des applications très particulières comme les méthodes de contrôle des émulsions de bitume par applications routières (DIN52042, 25043 et 52044), les méthodes de contrôle des émulsions de produits phytosanitaires (U.S 0-1-558) ou les méthodes de contrôle des huiles de coupe (A.S.T.M D 157-271).

III.5 Pouvoir détergent :

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

Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage ou lavage des surfaces solides.

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

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

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

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

- nature du support solide
- nature de la salissure
- conditions de lavage : température, durée, agitation, pH...,
- présence d'additifs : sels, agents, complexants, etc.

Comme dans le cas du pouvoir mouillant, les méthodes utilisées pour la mesure du pouvoir détergent sont directement liées à la nature de l'objet souillé, on distingue :

Le pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles,

Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.

A côté de ces différentes propriétés, le C.I.D a défini d'autres pouvoirs qui sont:

III.6 Pouvoir antiredéposition :

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

III.7 Pouvoir séquestrant :

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

IV LES ALKYL POLYGLUCOSIDES (APG) :

IV.1 Historique :

Les alkylpolyglucosides (APG) sont obtenus par glucosidation de Fisher entre un alcool gras et le glucose (ou un de ses polymères). Bien que leurs propriétés tensioactives soient connues depuis le début du siècle, leur commercialisation n'a véritablement débuté que dans les années 1980. Ce décalage s'explique en particulier par la complexité du procédé industriel nécessaire à l'obtention d'un produit à la fois de bonne qualité et économiquement performant (environ 30 F/kg actuellement). En outre, ces composés possèdent de nombreux avantages, tels que leur biodégradabilité et leur très faible toxicité. Par exemple, le décylpolyglucoside, qui présente une biodégradabilité de 95 % au bout de 25 jours, est parfaitement toléré par la peau. De plus, combiné avec le lauryléthersulfate de sodium, il permet d'en améliorer la compatibilité avec la peau.

IV.2 Caractéristiques des alkylpolyglucosides :

Les alkylpolyglucosides sont synthétisés par condensation d'un alcool gras avec du glucose. Les APG sont non toxiques, ils se caractérisent par une résistance exceptionnelle aux agents alcalins et aux sels, enfin, ils sont bien tolérés par la peau. Les APG à chaîne moyenne (C₁₂ et C₁₄) sont moussants et détergents. Ceux préparés à partir d'alcools gras en à 8 et 10 atomes de carbone possèdent un bon pouvoir mouillant. Leur résistance en milieu fortement alcalin leur ouvre des débouchés dans le domaine du nettoyage professionnel et leur résistance aux sels a entraîné leur utilisation dans les formulations de détergents ménagers. Peu agressifs et non toxiques, ils servent également de bases pour shampooings et solutions démaquillantes. Actuellement, le volume mondial de production s'élève à 60 000 de tonnes.

IV.3 Utilisations actuelles des alkylpolyglucosides :

Selon leur nature et leurs propriétés, on peut considérer qu'il existe trois générations d'alkylpolyglucosides.

Ainsi les alkylpolyglucosides de première génération sont étudiés et utilisés principalement pour leurs propriétés moussantes. Ils sont notamment caractérisés par une chaîne alkyle comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 14 atomes de

carbone. Leur utilisation est très répandue, on les retrouve principalement dans des formulations cosmétiques (shampooing, gel douche, bain moussant...) et des produits d'entretien (liquide vaisselle...).

Les alkylpolyglucosides de seconde génération sont obtenus en jouant sur le rapport entre les parties hydrophile et lipophile des alkylpolyglucosides. Le procédé industriel de synthèse imposant un degré de polymérisation compris entre 1,3 et 1,6 la partie hydrophile des alkylpolyglucosides peut être considérée comme constante. Les variations des propriétés des alkylpolyglucosides sont donc essentiellement dues à la longueur de la chaîne alkyle et par conséquent, à la nature de l'alcool utilisé pour la réaction d'acétalisation.

Par exemple, les alkylpolyglucosides produits à partir d'un alcool à chaîne courte (de 4 à 6 atomes de carbone) possèdent des propriétés fluidifiantes intéressantes. De tels composés peuvent notamment remplacer des composés fluidifiants plus toxiques tels que les sulfonates de cumène ou de xylène.

En partant d'un alcool à chaîne moyenne (de 6 à 8 atomes de carbone), on obtient des alkylpolyglucosides solubilisants à pouvoir moussant réduit.

Ainsi, le 2-éthylhexylpolyglucoside ne produit en solution aqueuse qu'une très petite quantité de mousse alors qu'en solution alcaline la mousse a totalement disparu au bout de 30 secondes.

A l'inverse, les alkylpolyglucosides obtenus à partir d'alcool gras à chaîne plus longue que les alkylpolyglucosides de première génération (de 16 à 18 atomes de carbone) sont intéressants pour leur pouvoir émulsifiant. Ces composés, dont le développement commercial est très avancé, notamment avec le cétéarylpolyglucoside, sont par exemple capables d'émulsionner des phases lipidiques telles que les huiles végétales ou de silicone.

La troisième génération d'alkylpolyglucosides est constituée par les dérivés cationiques et anioniques des alkylpolyglucosides. Toutefois, le développement des alkylpolyglucosides cationiques est freiné par leur relative difficulté d'obtention à l'échelle industrielle contrairement aux alkylpolyglucosides anioniques dont certains représentants sont déjà commercialisés. Il reste que le potentiel de cette nouvelle génération est encore largement inexploité. De plus, il

semble actuellement difficile de dire dans quelle mesure et dans quelles applications ces dérivés anioniques pourront se substituer aux surfactants anioniques classiques.

En conclusion, la chimie des polyglucosides d'alkyle offre de nombreuses perspectives pour l'industrie des surfactants, grâce à la diversité de leurs propriétés ainsi qu'à leur impact sur l'environnement. Ainsi, alors que les APG de première génération sont toujours en cours de développement [38], certains chercheurs s'intéressent déjà aux applications de nouvelles générations d' APG. Il reste à savoir si les résultats seront bien à la hauteur des espérances, notamment en ce qui concerne les dérivés ioniques des APG.

V SURFACES DURES ET SALISSURES :

V.1 Introduction :

S'il est facile de parler des textiles ou de la peau, il semble par contre plus compliqué d'évoquer les autres surfaces, notamment à cause de leur diversité. Les fabricants ont pris l'habitude de les dénommer surfaces dures par opposition à la souplesse de la peau ou du linge.

Les produits pour laver la vaisselle font partie de cette catégorie qui regroupe des détergents destinés à nettoyer les surfaces dures : la vaisselle, certaines pièces de la maison comme la salle de bains (baignoire, lavabo, robinetterie, douche, carrelage mural), la cuisine (revêtements modernes, évier en inox, en faïence, en résine...), les toilettes, les vitres... et les sols de toute nature.

Pour compliquer « un peu » la tâche du formulateur, les produits doivent s'attaquer à différents types de salissures selon les pièces ou surfaces où ils sont utilisés, ce qui implique des compositions adaptées à chaque utilisation.

Dans une cuisine par exemple, il sera nécessaire de disposer d'un produit efficace contre la graisse (nettoyage des hottes... carrelages muraux), les salissures brûlées (plaques de cuisson, gazinières...), efficace contre les traces de calcaire (robinetterie, éviers...).

Un produit spécifique pour les toilettes sera axé « hygiène » (eau de Javel ou produit similaire) ou anticalcaire (à base d'acides). Un produit pour vitres devra nettoyer et surtout ne pas laisser de traces, etc.

S'il est relativement simple pour la ménagère de choisir un produit adapté au lavage de la vaisselle, il est par contre plus compliqué de choisir un produit adapté à la fois à la cuisine et à la salle de bains par exemple.

Bien sûr des « produits tous usages » existent mais bien souvent ils ne sont pas efficaces à 100 % sur toutes les surfaces. Le choix de la ménagère se fera d'abord en fonction de la tâche à réaliser et, en second lieu, en fonction des habitudes et pratiques liées au style de vie. Ainsi,

pour le même type de travail à effectuer, les ménagères américaines préféreront utiliser une poudre abrasive (salle de bains), alors que les européennes préféreront une crème récurante ou une mousse...

Mais, dans l'ensemble, toutes les consommatrices ont les mêmes désirs :

- réduire la "corvée" du nettoyage,
- disposer de produits efficaces, pratiques, sûrs à utiliser (sans risque pour la santé), respectant les surfaces, d'un prix raisonnable.

V.2 Les surfaces dures et les salissures :

On distingue deux cas :

- 1- Vaisselle à la main
- 2- Vaisselle à la machine

V.2.1 Vaisselle à la main :

Les « surfaces dures » :

Les surfaces concernées par le lavage de la vaisselle à la main sont simples à imaginer puisqu'elles consistent en tout article ménager utilisé dans la cuisine, par exemple, assiettes, verres, plats divers, casseroles, couverts, ...

La composition de ces articles est, elle aussi, très variée et va nécessiter plus ou moins d'attention selon sa qualité. Ainsi des verres en cristal seront traités avec plus de précaution que des verres ordinaires; des assiettes en porcelaine précieuse seront mieux soignées que des assiettes en porcelaine ordinaire; même constat pour les couverts en argent par rapport à des couverts en acier inoxydable...

C'est l'une des difficultés importantes entre le lavage de la vaisselle à la main et le lavage en machine (le lave-vaisselle est «aveugle» et traite tous les articles de la même façon !).

Le tableau 1 précise les principaux types de surfaces soumis au lavage.

Tableau 1 : Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle [5].

Verre	Tous types (sodo-calciques, fluoro-calciques, borosilicatés, cristal...). Les articles peuvent être en verre non décoré ou décoré.
Porcelaine	Décorée sous émail, sur émail, décoration fondue dans l'émail, ou encore peinte à la main.
Faïence céramique	Généralement décorée sous émail.
Argent	Soit en argent massif (7-8 % de cuivre), soit en métal argenté (couche superficielle).
Acier inoxydable	Couverts
Aluminium	
Cuivre	
Plastique	Polycarbonates, polypropylènes...
Bois	...

Les salissures :

Dans tout processus de nettoyage, les caractéristiques des salissures rencontrées représentent un déterminant important des conditions d'opération. Les différentes variables importantes pour la détergence et caractérisant le type de salissure rencontré comprennent la forme physique (liquide, solide, sous forme de particules de granulométries différentes), la polarité (qui détermine notamment le degrés d'adhérence aux surfaces métalliques), ou encore l'état chimique (degré de polymérisation, de décomposition, nature « carbonisée »). Un facteur de complexité supplémentaire dans la caractérisation des différentes salissures vient du fait qu'elles sont souvent formées de plusieurs composés sous différentes phases et

disposées de façon irrégulière sur le substrat. Des interactions entre les différents composants peuvent également survenir, facilitant ou non le nettoyage.

Il s'agit principalement de salissures alimentaires (à part quelques exceptions comme le rouge à lèvres, les traces métalliques...), dont les composants de base sont :

- les glucides (sucres, féculents, hydrates de carbone, etc.) ;
- les lipides (graisses végétales ou animales, etc.) ;
- les protides (viande, lait, poisson, etc.) ;
- des sels minéraux ;
- des additifs divers (colorants, etc.) ;

et bien souvent les salissures se trouvent sous forme de combinaisons.

Les difficultés d'enlèvement de salissures d'une surface dépendent de l'énergie que l'on apporte : la somme des énergies thermiques (eau chaude), chimique (le détergent) et mécanique doit être supérieure aux énergies qui assurent la cohésion de la salissure et son adhésion aux surfaces (schéma de la figure 5).

Le degré de difficulté d'enlèvement dépend des énergies mises en œuvre :

- dans A (cohésion : par exemple beurre, sucre) ;
- entre A et B (cohésion : colles...).

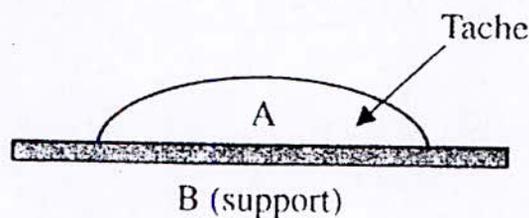


Figure 5 : Adhésion d'une salissure à un substrat [5].

Ces forces sont variables selon la nature des aliments en présence et le traitement qu'ils ont subi (cuisson, nature de l'eau, séchage).

On peut représenter d'une manière simple la difficulté d'enlèvement avec le graphe de la figure 6.

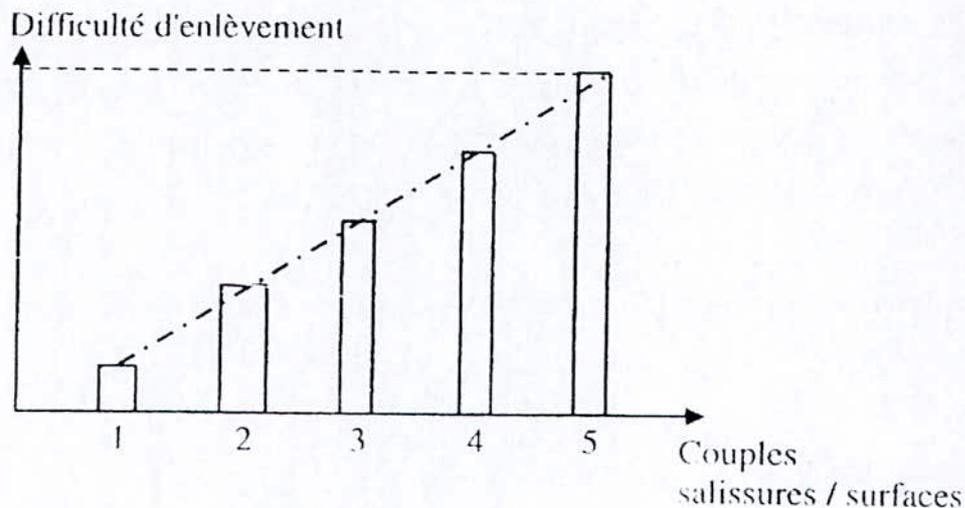


Figure 6 : Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces [5].

Dans ce graphe, le couple 1 pourrait être par exemple du sirop (sucre) sur du verre, le couple 3 des pâtes collées sur du pyrex et le couple 5 du lait cuit sur de l'inox.

En cas de mauvais résultat, c'est la ménagère qui fera la différence en augmentant l'énergie mécanique (en utilisant au besoin des tampons plus ou moins abrasifs) ou/et en faisant tremper les articles très fortement tachés dans une solution à haute température de produits vaisselle (énergies chimiques et thermiques).

Par habitude, la ménagère sait aussi qu'il vaut mieux laver immédiatement des articles qui risquent de présenter des difficultés si les salissures ont eu le temps de sécher [5].

V.2.2 Vaisselle à la machine :

Surfaces dures :

Les surfaces lavables en machine sont grosso modo les mêmes que celles décrites dans le lavage à la main à quelques exceptions près.

Citons en particulier les articles qui ne supporteraient pas les solutions détergentes à pH élevé et hautes températures pour les lavages en lave-vaisselle : les métaux sensibles (cuivre ou aluminium qui noircit par exemple), les plastiques (déformations, décolorations), articles en bois, ou les porcelaines dorées et/ou décorées à la main.

Certaines consommatrices n'introduisent pas de cristal dans leur machine, davantage par peur d'une casse « mécanique » ou thermique plus que par peur de l'agressivité des détergents. D'autres refusent d'y placer leurs couverts en argent alors que, bon nombre de produits sont aujourd'hui tout à fait adaptés.

Citons encore le cas des articles trop imposants pour être lavés en machine (certaines poêles ou fait-tout...).

Les salissures :

Là encore, il s'agit des mêmes salissures que celles évoquées dans le cas du lavage à la main mais la ménagère prendra davantage de précautions. Elle va par exemple assez souvent faire un nettoyage sommaire des assiettes (papier essuie-tout ou autre), ne pas laisser les salissures sécher trop longtemps, voire ne pas introduire du tout d'articles trop souillés.

En général, elle connaît parfaitement les limites de sa machine et de son produit. Elle sait aussi que la machine traite toute la charge d'articles de la même façon (malheureusement elle ne peut pas « insister » sur les endroits les plus sales, comme pourrait le faire une consommatrice en lavage à la main).

Dans les cas « désespérés », il faut bien souvent faire appel un pré-lavage à la main. On aura compris que le choix de laver la vaisselle en machine sera un choix réfléchi mais, pour les articles que la ménagère aura décidé de mettre en machine, elle exigera un résultat impeccable à la fois en termes de *performances* et de *respect* des surfaces.

VI FORMULATION DES DETERGENTS LIQUIDE VAISSELLE

VI.1 Généralités sur la formulation :

Depuis une quinzaine d'années environ, un terme nouveau est apparu dans la littérature professionnelle qui définit un ensemble d'activités présentant des caractéristiques communes malgré des domaines d'applications extrêmement divers : la Formulation. On peut la définir comme l'ensemble des connaissances et des opérations nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa **valeur d'usage** : un dentifrice, un médicament, un détergent, une colle, une peinture, un mortier ou un béton, un produit phytosanitaire (pesticide, herbicide). Ces produits répondent à un **cahier des charges** préétabli qui représente l'ensemble des contraintes qui définissent la valeur d'usage du produit formulé.

Un produit formulé résulte de l'association d'une ou plusieurs matières actives qui remplissent la fonction principale, et d'auxiliaires de formulation qui assurent des fonctions secondaires permettant la préparation et facilitant la longévité du produit. Le produit final peut être sous une forme gazeuse, c'est le cas d'un aérosol ou d'une mousse, sous une forme liquide, pâteuse (crème) ou gélifiée, ou encore sous une forme solide (un comprimé).

Au delà de cette série de définitions de la formulation, cet art ou cette science, sont très anciens. Ainsi l'encre de Chine a été inventée il y a 4000 ans par un scribe égyptien qui eut l'idée d'ajouter de la gomme arabique (une substance sécrétée par un type d'acacia que l'on a trouvé d'abord en Arabie) à du noir de carbone et de l'eau. C'est la gomme arabique qui, en se collant aux grains de noir de carbone, permet à ceux-ci de rester en suspension dans l'eau. Sans elle, le noir de carbone tombe au fond du récipient : il sédimente. La taille des grains est de l'ordre de quelques microns ; on appelle ces solutions hétérogènes constituées de grains ou d'agrégats de molécules dispersés dans un milieu liquide, des solutions colloïdales. On pourrait ajouter beaucoup d'exemples anciens de formulation pour les céramiques et les poteries ou les crèmes et onguents utilisées par les égyptiennes dans leurs si belles cuillères à fard.

La formulation : l'art de rendre compatibles des substances qui ne « s'aiment » pas

Les matières premières utilisées dans une formulation sont souvent incompatibles. Par conséquent leur mélange ne se fait pas de manière spontanée, c'est-à-dire sans apport d'énergie mécanique. Un exemple typique est celui d'une émulsion comme la mayonnaise obtenue en ajoutant du jaune d'œuf et de la moutarde à de l'huile tout en agitant fortement le mélange. L'énergie fournie sous la forme de l'agitation est utilisée par le système chimique pour former des structures organisées à l'échelle moléculaire. Si l'on examine une crème avec un microscope puissant, on peut voir de fines gouttelettes d'eau dispersées dans une huile, ou encore une structure ressemblant à des pelures d'oignons : une organisation est apparue. C'est elle qui induit les propriétés particulières à la formulation. Toutefois l'émulsion obtenue est un système thermodynamiquement instable. Trois minutes, six mois ou 3 ans plus tard, l'émulsion cassera. Tout système organisé obtenu en fournissant de l'énergie est instable dans le temps. Il est donc de l'intérêt d'une formulation tant pour des raisons fondamentales que de coût d'être obtenue en fournissant le minimum d'énergie.

Une conséquence importante de l'instabilité thermodynamique des émulsions est que l'ordre de l'addition des composants de l'émulsion peut avoir une influence décisive sur la formulation. Pour une **bonne mayonnaise** avec agitation manuelle, on ajoute l'huile goutte à goutte à la moutarde, au jaune d'œuf et au vinaigre. Des procédés mécaniques permettent parfois de s'affranchir d'un ordre donné (cela fait partie de ce que l'on appelle le « Génie des Procédés » qui est une branche industrielle de la formulation).

Le comportement des solutions colloïdales se distingue totalement de celui de mélanges liquides monophasiques. La solution d'éthanol dans l'eau a les mêmes propriétés finales que l'éthanol ait été ajouté à l'eau ou au contraire, l'eau à l'éthanol.

Les composants primordiaux d'une formulation :

Les exemples de formulation donnés plus haut appartiennent à des domaines d'application complètement différents, mais ils utilisent tous quelques espèces chimiques fondamentales qui se retrouvent dans la plupart des formulations en tant qu'auxiliaires de formulation.

Les plus importants d'entre eux constituent la classe des **agents de surface**. Un exemple de tensioactif naturel est celui de la lécithine, une protéine utilisée dans la fabrication d'une émulsion bien connue, le chocolat.

Le tensioactif ne rend pas l'eau et l'huile miscibles mais permet, sous l'effet de l'agitation, l'apparition de structures de type gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile ou de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau.

Un exemple extrême est constitué par les émulsions explosives qui comprennent une huile et une espèce tensioactive incorporés à un explosif (nitrate d'ammonium par exemple). Le sel d'ammonium, composé ionique, ne se « mélange » évidemment pas à l'huile, mais par suite du procédé d'agitation utilisé, il forme des agrégats séparés les uns des autres par un film constitué par l'huile et le tensioactif, le film assurant la stabilité de l'explosif qui peut ainsi être transporté sans risque d'explosion. La prise en masse (accidentelle) du nitrate d'ammonium peut provoquer la déflagration. Une part importante de la physico-chimie des milieux colloïdaux s'intéresse à ces questions.

Un autre type de substance chimique impliquée dans nombre de formulations est représenté par des **polymères solubles** dans l'eau qu'on appelle hydrosolubles. Ils sont caractérisés sur le plan moléculaire par des groupements chimiques qui se répètent sur un squelette hydrocarboné. Suivant leur masse moléculaire, ces substances ajoutées à une solution aqueuse peuvent augmenter considérablement la viscosité du milieu (la rhéologie) ce qui permet de contrôler la fluidité d'une formulation. On en voit l'application dans les peintures par exemple. Certains polymères ont d'ailleurs la particularité d'être également tensioactifs et peuvent donc occuper une double fonction : dispersant et épaississant.

VI.2 Principes de formulation des détergents liquides :

L'idéal serait de savoir formuler un produit liquide contenant tous les ingrédients d'une formule en poudre classique pour obtenir des performances équivalentes. La réalité est un peu différente. Le formulateur doit faire face à deux problèmes essentiels :

- la nécessité d'adoucir l'eau pour obtenir une bonne efficacité du lavage ;
- l'impossibilité d'introduire un agent blanchissant dans une formule contenant de l'eau.

Les effets néfastes du calcaire sur les performances de lavage ont montré la nécessité d'utiliser des «builders». Trois possibilités de choix s'offrent au formulateur qui peut opter pour :

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

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

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

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

VI.3 Détergents liquides structurés :

Bien que leur place soit faible dans le marché européen, ces produits sont promis à un bel avenir car leur activité et leur composition les rapprochent des poudres.

Devant la difficulté de réaliser des formulations limpides ou seulement très liquides, les producteurs s'orientent de plus en plus vers des suspensions stables plus ou moins visqueuses. Une formule type de détergent liquide structuré, est la suivante :

Tableau 2 : formule typique de détergent liquide structuré

- Produits tensioactifs	6 à 10 %
- oléate de potassium	1,25 à 2 %
- monoéthanolamide d'acide gras de coprah	1 à 1,25 %
- tripoliphosphate de sodium	20 à 30 %
- complexant et hydrotrope	0 à 5 %
- carboxyméthylcellulose	0,05 à 0,1 %
- azurants optiques	0,1%
Enzyme, colorant, parfum, etc	q.s p. 100%

VI.4 Détergents liquides non structurés :

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

VI.4.1 Formulation des détergents liquides non structurés :

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

VI.4.2 Les différents ingrédients et leurs rôles :

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

Les tensioactifs :

Le paramètre de base dans la formulation d'un liquide vaisselle concerne la mousse.

La mousse doit être abondante, stable et présente tout au long de l'opération de lavage. Pour la ménagère, le premier signe d'un bon produit est la quantité de mousse qu'il développe lorsqu'il est mis en solution dans l'eau. Puis au fil du lavage (c'est-à-dire au fil de l'introduction d'une quantité de salissures de plus en plus importante), il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage. Le produit n'a plus d'effet.

C'est donc bien, aux yeux de la consommatrice, ce critère qui va déterminer son efficacité (les autres paramètres étant moins importants, comme par exemple la viscosité, la vitesse avec laquelle le produit se mélange à l'eau). Le développeur doit donc tenir compte de ce facteur en tout premier lieu avant de formuler un produit vaisselle. C'est la raison pour laquelle les compositions contiennent en général des niveaux élevés d'anioniques (moussants).

Les non-ioniques (peu moussants) ne sont utilisés qu'en faible quantité, principalement pour contrôler et stabiliser la mousse et faciliter le drainage de l'eau sur les articles.

Les différentes combinaisons :

Les liquides vaisselle traditionnels (les non structurés) ont des formules basées sur des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) généralement associés à des alcools de sulfates éthoxylés (LES : *Lauryl Ether Sulfate* moins sensible à la dureté de l'eau) permettant un effet de synergie avec les LAS.

Parmi les LAS généralement employés, les chaînes en C₁₁-C₁₂ procurent à la fois en eau douce et en eau dure de bonnes performances associées à une bonne qualité de mousse.

Les LES, aux points de Kraft très bas, sont très solubles dans l'eau. En général, les LES en C₁₂ - C₁₄ (2-3 OE environ) donnent des résultats optimums de synergie avec les LAS. Le ratio LAS/LES peut varier entre 80/20 à 70/30 suivant le coût de la formule. Le ratio 70/30 est généralement recommandé [5].

En cas de liquides vaisselle de faible concentration (moins de 20 % de matière active), on utilise en général un stabilisateur/contrôleur de mousse pour en augmenter l'efficacité vis-à-vis de la graisse. Les alcanolamides sont les plus couramment employés pour cette fonction.

Les autres systèmes de tensioactifs :

les systèmes α -oléfine-sulfonate/alkyléthersulfate AOS/LES sont efficaces (mais plus coûteux). Associés à l'oxyde d'amine, ils permettent l'obtention de produits très doux pour la peau. Parmi les AOS, les chaînes en C₁₄ sont les plus performantes (de plus peu sensibles à la dureté de l'eau) [14].

Les mélanges d'alkylaryl sulfonates secondaires (SAS, par exemple Hostapur®, C₁₄ - C₁₇) et LES ont de très bonnes propriétés de pouvoir moussant en eau dure comme en eau douce. Ils présentent en outre une bonne compatibilité avec la peau, autorisant une utilisation fréquente [15].

Les mélanges alcool-sulfates PAS/LES sont très performants mais plus chers que les combinaisons classiques LAS/LES : on les associe généralement à des alcanolamides et au toluènesulfonate.

La présence du sulfate de magnésium permet une synergie dans des systèmes LAS/LES/PAS si le niveau de Mg²⁺ est maintenu à environ 0,5 fois la concentration molaire en alcool sulfates, les pourcentages d'alcanolamides peuvent être limités à 3-4 % et les formules obtenues sont à la fois plus actives et douces pour la peau [16].

Le tableau 3 permet de résumer les principales matières premières utilisées ainsi que leurs propriétés les plus importantes.

Ingrédients complémentaires :

Pour obtenir un produit stable au cours du stockage, il est nécessaire d'ajouter des agents qui vont faciliter la solubilisation des ingrédients et également permettre de contrôler la viscosité. La stabilité d'un liquide à froid est très importante. En effet, dans les pays froids durant l'hiver, les produits sont transportés et stockés dans les dépôts à des températures inférieures à 0°C. Si le produit n'est pas bien formulé, il se trouble et redevient très lentement clair dans les rayons des magasins, ce qui le rend peu attrayant pour les consommateurs.

Tableau 3 : Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquide vaisselle à la main [5].

Anioniques	Propriétés
LAS (Linear alkylbenzenesulfonate)	Prix bas Mousse abondante sauf en eau dure Bonne détergence en général
AES (Alcohol Ether Sulfate) ou LES (Lauryl Ether Sulfate)	Synergie avec LAS (mousse) Bonne tolérance à la dureté de l'eau Bonne solubilité dans l'eau Bonne compatibilité avec la peau
AOS (Alfa Olefine Sulfonate)	Bonne détergence Très bonne compatibilité avec la peau Propriétés moussantes faibles
PAS (Primary Alcohol Sulfates)	Bon pouvoir moussant Solubilité et détergence acceptables Moins sensible à la dureté de l'eau
SAS (Secondary Alkyl Sulfonates)	Bonne détergence Bonne solubilité Bonne compatibilité avec la peau Bon pouvoir moussant
Non ioniques	Propriétés
EA (Ethoxylated Alcohols)	Performants sur salissures grasses Insensibles à la dureté de l'eau peu de mousse
APG (AlkylPolyGlucoside)	Bonne performance Bon comportement. vis-à-vis de la peau Meilleure biodégradabilité

La viscosité joue aussi un rôle essentiel dans ce domaine puisque le dosage que va utiliser la ménagère lui est directement lié : un produit trop visqueux est difficile à doser, généralement par pression sur le flacon (un produit trop liquide paraîtra par contre peu économique à l'utilisatrice).

On contrôle la stabilité et la viscosité en utilisant des hydrotropes tels que le XSS (xylène sulfonate de sodium), l'urée ou l'éthanol. Les chlorures de sodium, potassium ou magnésium sont utilisés pour augmenter la viscosité.

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

Glycérol (cas de Noor Vaisselle fabriqué par l'ENAD) ;

Additifs protéiniques ;

Additifs, à base de lanoline ou ses dérivés [17] ;

Tensioactifs émoullissants.

Dans le domaine des détergents ménagers, les consommateurs n'attendent pas uniquement des produits qu'ils soient efficaces, ils désirent en plus qu'ils s'adaptent au monde moderne. Ainsi, depuis de nombreuses années, les produits pour la vaisselle à la main en poudre ont été remplacés par des « liquides vaisselle » plus pratiques à doser et rapides à mettre en solution.

Le facteur de réussite des lessives liquides, mis à part cet aspect nouveau et original, fut d'abord sa grande facilité d'utilisation. La ménagère est maîtresse de son dosage : elle peut effectivement doser « à la goutte près ».

De plus, les taches représentent l'un des problèmes majeurs des consommateurs. Un produit liquide permet un traitement local du tissu taché, ce qui est difficile avec un détergent en poudre (il faut le transformer en pâte avec l'eau, ce qui nécessite une opération supplémentaire).

La mise en solution est quasi immédiate, ce qui permet aux divers ingrédients d'entrer en action dès le début du cycle de lavage.

En dernier lieu, il est en plus pratique de ranger un flacon de 1,5 litre ou même 3 litres qu'un baril de poudre de 5 kg ou de 8 kg.

VI.5 Directives et exemples :

VII-5-1 Formulation pour un nettoyage efficace :

La plus importante performance attribuée à une lessive liquide vaisselle est le nettoyage. Le nettoyage des assiettes pour un bon détergent compte essentiellement sur les propriétés interfaciales fournies par les tensioactifs. Plusieurs tensioactifs exposent de différentes propriétés interfaciales et donc de variables aptitudes dans l'enlèvement des différentes salissures de plusieurs surfaces.

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

VII-5-2 formulation pour une mousse persistante :

Il est bien reconnu que la mousse est le signal le plus visuel aux consommateurs pour juger la performance d'une lessive liquide vaisselle. Par conséquent, il est important que les formulateurs mettent au point un détergent produisant une mousse abondante et qui dure longtemps.

Une mousse abondante nécessite d'habitude l'utilisation de tensioactifs de grand moussage, typiquement anionique ou amphotérique [18,19,20] ou leur mélange. Une mousse durable nécessite aussi des stabilisateurs de mousse [21] et ce en ajoutant le mélange de tensioactifs adéquats.

VII-5-3 Formulation pour la douceur :

Pour certains consommateurs, la douceur de la peau est un facteur très important, plus particulièrement pour ceux qui ont une peau sensible.

Il y a deux approches pour formuler une lessive liquide vaisselle douce :

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

VII-5-4 formulation pour un bon esthétique :

Les attributs esthétiques pour un bon détergent sont importants comme leurs performances. Cela inclut la couleur, le point de trouble, le point d'éclaircissement, la viscosité et la stabilité du produit.

La couleur, le parfum et la viscosité sont généralement choisis par rapport aux préférences du consommateur.

Le point de trouble et le point d'éclaircissement doivent être adéquats à la température de lavage.

a- le point de trouble est la température à laquelle le produit tend à devenir flou, lorsqu'il est refroidi, le « point d'éclaircissement » (clear point) est la température à laquelle le produit redevient clair lorsque le produit est graduellement réchauffé. En Europe par exemple, il est souhaitable que le point de trouble soit inférieur à 5°C et le point d'éclaircissement inférieur à 10°C [23].

Le point de trouble et le point d'éclaircissement peuvent être ajustées en utilisant les hydrotropes [18,22] comme le sodium xylène sulfonate, sodium cumene sulfonate et les alcools.

b- la viscosité : la viscosité d'une lessive liquide vaisselle est très importante pour le consommateur [25] elle se situe dans le domaine allant de 100 à 500 cPs. Dans certaines régions, comme la malaysie et Hong Kong, les consommateurs préfèrent les produits épais avec une viscosité de 2000-3000 cPs. La viscosité d'un détergent dépend fortement du taux de sa matière active, de la distribution isométrique dans le tensioactif, de la quantité relative des différents tensioactifs et des taux de sel utilisés. Le sel peut à la fois augmenter la viscosité ou la réduire.

Les alkanolamides sont principalement utilisés comme stabilisateurs de mousse, mais ils peuvent aussi avoir aussi un effet important sur la viscosité d'un bon détergent, d'autres modificateurs de viscosité comprennent les hydrotopes, tels que les alcools, SXS, SCS, urée et les polymères hydrosolubles.

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

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

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

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

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

VII PLANS D'EXPERIENCES

VII.1 Définition :

Le scientifique qui étudie un phénomène cherche à en faire une description par un modèle mathématique. La connaissance parfaite des mécanismes intervenant dans le phénomène permet l'élaboration de « lois » (modèles déterministes), telles que les lois thermodynamiques. Toutefois, certains phénomènes sont très complexes ou leurs mécanismes sont inconnus. Dans de pareil cas, la méthode des plans d'expériences s'avère un outil efficace. Le modèle obtenu est empirique et l'écart entre les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle permet de tester sa validité.

La conséquence induite par un phénomène observé est appelée « réponse » (exemple : taux de conversion d'une réaction). Les causes du phénomène supposées avoir un effet sur la réponse sont appelées « facteurs » et leurs différents états « niveaux ». Les facteurs peuvent être quantitatifs (exemple : température) ou qualitatifs (exemple : type de catalyseur) et leurs niveaux peuvent s'exprimer avec des valeurs naturelles (exemple : 100°C) ou codées (exemple : +1).

Le domaine expérimental est le sous-ensemble des points du domaine des facteurs pour lequel les expériences présentent un intérêt. Le plan expérimental est l'ensemble des expériences à réaliser dans lequel les niveaux des facteurs sont structurés de manière à obtenir le maximum d'informations sur la réponse mesurée avec la meilleure précision possible.

L'étude des mélanges implique la variation de la teneur de deux ou plusieurs constituants et l'observation des changements produits sur les propriétés du mélange obtenu. La planification de l'expérimentation sur les mélanges implique les étapes suivantes [48] :

- 1- définition du but de l'expérimentation.
- 2- Sélection des constituants du mélange à étudier.
- 3- Définition du domaine expérimental.
- 4- spécification des réponses à mesurer.
- 5- Proposition d'un modèle mathématique décrivant la dépendance de la réponse avec les constituants.
- 6- Sélection d'un plan d'expériences.

VII.2 Objectif final du plan d'expérimentation :

L'objectif final du plan est de permettre l'élaboration d'un modèle mathématique moyennant le minimum d'essais. Ce modèle mathématique peut être à vocation explicative et donc la détermination de la valeur de ses coefficients sert à expliquer le phénomène étudié, ou à caractère prévisionnel, dans ce cas, il sera utilisé ultérieurement pour connaître la valeur (estimée) de la réponse sans effectuer l'expérience, cette utilisation est apparentée à une simulation, elle permet par exemple de rechercher un extremum. Toute fois, il ne faut pas perdre de vue l'intérêt financier à tirer par l'utilisation de tel plan puisque l'élaboration d'un nombre restreint de manipulation, nous fait gagner et le temps et les produits.

VII.3 Les types de plan ou matrices d'expériences :

Les matrices d'expériences existent sous différentes formes.

VII.3.1 Les matrices d'HADAMARD :

Le nombre d'expériences N qui les composent est toujours un multiple de 4. Ce sont les matrices d'expériences dont les niveaux de chaque facteur ne prennent que deux états distincts (-1 et +1), où (-1) et (+1) correspondent respectivement aux valeurs limites inférieure et supérieure du domaine expérimental d'étude.

a) objectif d'utilisation :

la matrice d'Hadamard constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour rechercher les facteurs influents dans un domaine expérimentale donné. Cependant, ces matrices doivent être utilisées pour séparer les facteurs suivants leurs influence dur la réponse. Ainsi seront distingués des facteurs importants, moyens ou négligeables.

Ce type de matrice permet de calculer les effets de K facteurs avec $K < N-1$, où N est le nombre d'expériences.

b) construction de la matrice d'Hadamard :

Le tableau ci-dessous donne les lignes de départ pour chaque nombre de facteur à étudier.

Tableau 4 : Premières lignes de départ pour chaque nombre de facteurs à étudier.

Nombre de facteurs	Nombre d'expériences	Ligne de départ
$K \leq 3$	4	++-
$4 \leq K \leq 7$	8	+++--+
$8 \leq K \leq 11$	12	+++----+-
$12 \leq K \leq 15$	16	++++-+--+----
$16 \leq K \leq 19$	20	+++-----+-
$20 \leq K \leq 23$	24	++++-+--+----

VII.3.2 Les matrices factorielles :

a) Matrices factorielles complexes 2^k :

Définition :

Une matrice factorielle complète notée 2^n est une matrice d'expérience obtenue en formant toutes les combinaisons des deux niveaux (-1) et (+1) de chacun des K facteurs à étudier.

Objectif :

Ce type de matrice permet de calculer l'effet moyen, les effets principaux, leurs interactions deux à deux, trois à trois, jusqu'à l'interaction générale entre les K facteurs.

Construction : ce type de matrice est très facile à mettre en œuvre en formant toutes les combinaisons de -1 et +1 pour chaque facteur. Graphiquement, une telle matrice peut être représentée par les sommets d'un cube ou d'un hypercube à k dimensions.

b) Définition des effets principaux et des interactions :

L'effet principal :

L'effet principal appelé aussi l'effet simple est défini comme la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce facteur.

Il caractérise l'influence individuelle de ce facteur, et se calcule en faisant la moyenne entre les valeurs obtenues par la différence entre la moyenne des réponses et les valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (-1) ou (+1).

Les interactions :

Elles correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs facteurs.

Interactions deux à deux : l'interaction entre les deux variables x_1 et x_2 a lieu si l'effet du changement de x_1 n'est pas le même pour les deux niveaux (-1) et (+1) de x_2 ; cette interaction est notée x_{12} .

Ces interactions se calculent en faisant d'abord leurs produits, puis par la différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (-1).

Interaction de plusieurs facteurs :

Ce type d'interaction se traduit par les différentes combinaisons des variables associées.

c) Matrices factorielles fractionnaires 2^{k-r} :

Définition :

L'étude de k facteurs par une matrice factorielle complète à deux niveaux conduit à 2^k expériences. Il est possible de n'en choisir qu'un seul sous-ensemble homogène possédant de nombreuses qualités, une matrice fractionnaire, qui est une fraction de la matrice complète.

Objectif :

Le but est d'utiliser une matrice d'expérience qui reste capable de résoudre le problème spécifique donné tout en réduisant le nombre d'expériences, ce qui s'accompagne d'une prise de risque calculée, certains effets sont volontairement confondus dans une seule et même estimation.

Construction :

La construction est assez complexe ; la matrice est formée de k colonnes correspondant aux k variables, pouvant prendre chacune 2 niveaux distincts, notés -1 et $+1$, et de $N=2^{k-r}$ lignes correspondant aux 2^{k-r} expériences possibles. Elle représente la fraction $1/2^r$ de la matrice complète 2^k , c à d $2^{k-r}=2^k/2^r$. elle peut être construite à partir d'une matrice factorielle complète 2^m avec $m=k-r$ variables indépendantes, les structures des colonnes des $k-m$ variables restantes étant parmi les variables produites entre les m premières variables.

VII.3.3 Les surfaces de réponse :

a) Matrice de Dohert :

Définition :

Les matrices d'expérience de Dohert sont des mailles élémentaires d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées.

Objectifs :

La matrice permet d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynomial du second degré dont l'intérêt essentiel est de pouvoir prédire en tout point du domaine expérimental les valeur de la réponse Y . les prévisions doivent être aussi proche que possible de l'expérimentation.

Construction :

Cette matrice est constituée de deux parties :

- les sommets d'un simplexe régulier, figure régulière de $k+1$ sommets dans un espace à k dimensions
- les points complémentaires

L'un des sommets du simplexe initial est le centre du domaine expérimental, l'orientation est quelconque. Le tableau 5 donne les coordonnées (en variables codées) des sommets du simplexe de départ. Si le nombre de facteurs k est inférieur à 6, il suffit de conserver les k premières variables (colonnes) et les $k+1$ premières expériences (lignes).

Tableau 5 : Matrice d'expériences de Doehlert pour 6 facteurs.

EXPERIENCES	X1	X3	X2	X4	X5	X6
1	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0	0
3	0.5	0.866	0	0	0	0
4	0.5	0.288	0.816	0	0	0
5	0.5	0.288			0	0
6	0.5	0.288				0
7	0.5	0.288				

VIII PARTIE EXPERIMENTALE

VIII.1 Approche Méthodologique :

La plupart des problèmes de recherche expérimentale peuvent être rangés dans l'un des types suivants [24] :

- *La recherche exploratoire,*
- *Le Criblage des facteurs,*
- *Les études quantitatives des facteurs,*
- *Les études quantitatives des réponses,*
- *L'optimisation*

La **recherche exploratoire** est utilisée quand l'expérimentateur ignore souvent presque tout du phénomène qu'il va étudier. Il conduit alors des expériences préliminaires destinées à cerner un ou plusieurs domaines expérimentaux, à s'assurer la maîtrise du phénomène, à choisir les grandeurs qui lui serviront ultérieurement de réponses et à contrôler la reproductibilité. Il existe pour cela des méthodes simples qui permettent de rationaliser un peu cette phrase : *maillage, réseaux de Doehlert, répartition uniformes de points, méthode de Monte-Carlo.*

Le **criblage des facteurs** souvent située chronologiquement après la recherche exploratoire, cette phrase consiste à rechercher de façon très grossière et très rapide quels sont, parmi un ensemble de facteurs potentiellement influents, ceux qui le sont effectivement dans un domaine fixé. Les matrices d'expériences utilisées sont les matrices d'*Hadamard*, les matrices supersaturées ou les techniques de *criblage par groupe, matrices orthogonales et matrices factorielles fractionnaires symétriques et asymétriques.*

Les **études quantitatives des facteurs** regroupent les problèmes de recherche expérimentale qui ont pour objectif l'établissement d'un modèle mathématique explicatif (théorique ou empirique), dont on cherchera à donner une signification physico-chimique et/ou mécanistique des coefficients. Les matrices d'expériences habituellement utilisées sont les *matrices factorielles.*

L'**optimisation** doit être distinguée de l'amélioration. Une optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales correspondant à un optimum (Max ou Min) de la réponse étudiée. Elle doit permettre d'affirmer, avec un risque d'erreur raisonnable, qu'il n'existe pas d'autres conditions conduisant à une meilleure valeur de réponse dans le domaine exploré. Bien que beaucoup de problèmes soient présentés comme des optimisations, ils devraient, sur le fond, être rattachés à l'objectif précédent. En effet, non seulement les résultats obtenus en cours d'optimisation n'ont pratiquement plus aucun intérêt un fois l'optimum atteint, mais l'expérimentateur n'a aucune autre information, en particulier au voisinage de l'extremum trouvé. Par exemple, il ne sait pas si d'autres conditions expérimentales pourraient donner un même optimum, plus économique.

Dans les **études quantitatives des réponses** l'expérimentateur cherche à avoir la possibilité de **prévoir en tout point intérieur au domaine expérimentale**, et si possible au voisinage de la valeur de la réponse sans être obligé d'effectuer l'expérience. Ce caractère prévisionnel est souvent recherché dans différentes circonstances par l'expérimentateur :

- Il cherche à remplacer des tableaux de résultats ou des abaques par un modèle mathématique,
- Il cherche à connaître le comportement du phénomène au voisinage d'un point de fonctionnement,
- Il cherche un optimum de plusieurs réponses simultanément, ou un compromis. C'est le cas de la présente étude qui se propose de rechercher la composition (ensemble des facteurs étudiés) de la lessive liquide sur les propriétés (réponses) étudiées.

Les **modèles** les plus utilisés sont des polynômes et les matrices correspondantes appartiennent à la démarche connue sous le nom de **méthodologie des surfaces de réponses**. Les matrices d'expériences les plus utilisées sont les **matrices composites** et les matrices de Doehlert.

Les **plans composites** sont des plans souvent utilisés car il se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude [26, 27, 28].

VIII.2 La démarche et outils utilisés :

Les plans pour surface de réponse constituent une méthodologie puissante, 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 [29].

La construction des plans d'expériences est facilitée par l'utilisation de logiciels spécifiques. Parmi ces nombreux logiciels, nous avons utilisé **STATISTICA** (ver. 5.5, 2000) aussi bien pour la construction que pour l'interprétation des plans d'expériences grâce à son module spécialisé « Plans d'Expériences ».

VIII.3 La démarche adoptée :

Dans ce travail nous avons formulé un détergent ménager pour laver la vaisselle. Le but est d'étudier l'influence des différents ingrédients sur les performances du lavage.

Le tableau suivant donne les différents niveaux de concentrations utilisés pour chacun des ingrédients composant la formule.

Nous avons maintenu constant 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 lavante (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 »).

Tableau 6 : Niveaux de concentrations utilisées pour chaque composant :

Facteur	Niveau inférieur (% poids)	Niveau moyen (% poids)	Niveau supérieur (% poids)
Anionique maranil	7	10	13
Anionique Texapon	6	8	10
Non ionique Glucopon	2	4	6
Amphotere Dehyton	1	2	3
NaCl	0.3	0.6	0.9

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

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

Notons que les plans composites centrés consistent en une partie étoile. La position des points étoiles détermine si le plan est orthogonal (c à d, 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. à d 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.

Dans notre cas nous avons pris $k=4$, le nombre de points au centre est égal à 4, ce qui donne 30 essais effectués dans un ordre aléatoire.

VIII.4 Préparation des formules :

Les ingrédients sont ajoutés à de l'eau distillée dans un ordre bien précis. On complète avec de l'eau distillée jusqu'à une masse de 100g. La composition centésimale massique de chaque formule est donnée sur le tableau 6.

VIII.5 Mesure des propriétés :

VIII.5.1 Test de lavage (PDVSL) :

La détermination des performances de lavage est évaluée par la mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL). La méthode est décrite par la norme AFNOR T 73-802 [31] qui donne les principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance. Notons que le PDVSL ou encore « Dishwashing test » est le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution de détergent avant la disparition totale de la mousse à la surface du bac de lavage.

Principaux paramètres de lavage :

- 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 lavante. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette de dimensions 6,5 x 8,5 x 3 cm.
- Nature de la souillure et mode d'application : Les assiettes sont au préalable souillées à l'aide d'huile végétale (FRIDOR commercialisée par CEVITAL : mélange d'huiles de tournesol et de palme). 150 µl de cette huile sont prélevés en utilisant une micropipette et étalés uniformément avec l'indexe 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 lavante : Une quantité de 2.4 ml de détergent liquide soigneusement mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 ml 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 est voisine de 40 degrés français, ce qui nous permet de qualifier cette eau de « très dure ». L'influence de la dureté de l'eau sur les performances de lavage n'a pas été recherchée.
- Lavage des assiettes : Une fois la solution lavante 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 environ 15 à 20 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet. Le nombre d'assiettes 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 graisseuse à la surface de la solution lavante ;
- L'assiette reste nettement souillée après l'opération de lavage. La propreté des assiettes après le lavage est appréciée visuellement.

VIII.5.2 Mesure de la 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.

VIII.5.3 Pouvoir émulsionnant :

Il est déterminé par la mesure de la stabilité d'une émulsion obtenue dans des conditions normalisées. Cette stabilité est évaluée en effectuant trois mesures de turbidité à 1, 3 et 5 min après formation de l'émulsion [32]. La plus grande valeur de turbidité correspond à la plus grande stabilité d'émulsion.

VIII.5.4 Point de trouble et point d'éclaircissement :

On mesure deux points : le point de trouble (Cloud point) et le point d'éclaircissement (Clear point) en utilisant un tube à essai plongé dans un Becher rempli de glace et de sel pour diminuer graduellement la température au dessous de 0°C. Le point de trouble est la température d'apparition du trouble notée lors du refroidissement de la solution, tandis que le point d'éclaircissement est la température de disparition du trouble lorsqu'on laisse la solution réchauffer à température ambiante. En Europe et Amérique du nord, des valeurs inférieures à 5°C pour le point de trouble et inférieures à 10 °C pour le point d'éclaircissement sont recommandées [22].

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.

VIII.6 RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Un plan composite central a été mis en œuvre pour étudier l'influence des cinq ingrédients sur les propriétés étudiées. La méthodologie des plans de surface est particulièrement efficace pour les problèmes d'optimisation [28,29].

Tableau 7 : Plan composite central et résultats expérimentaux

2**(5-1) composite centré, nc=16 ns=10 n0=1 Essai27						Réponse				
Essai N°	Facteurs étudiés					PLATES	VISCOSIT	TURBIDIT	CLOUD_PT	CLEAR_PT
	MARANIL	TEXAPON	GLUCOPON	DEHYTON	NACL					
1	-1	-1	-1	-1	1	15	11	23	2	8
2	-1	-1	-1	1	-1	18	8	13	0	6
3	-1	-1	1	-1	-1	25	15	16	-1	7
4	-1	-1	1	1	1	25	581	10	-2	9
5	-1	1	-1	-1	-1	19	9	18	0	5
6	-1	1	-1	1	1	36	24	11	-1	5
7	-1	1	1	-1	1	35	112	13	-3	8
8	-1	1	1	1	-1	42	35	18	-4	7
9	1	-1	-1	-1	-1	24	10	16	2	15
10	1	-1	-1	1	1	29	46	17	-3	6
11	1	-1	1	-1	1	28	169	17	0	9
12	1	-1	1	1	-1	33	45	15	-1	7
13	1	1	-1	-1	1	32	18	11	0	16
14	1	1	-1	1	-1	29	12	16	-2	6
15	1	1	1	-1	-1	43	20	17	-3	7
16	1	1	1	1	1	47	442	13	-2	7
17	-2	0	0	0	0	25	19	17	-1	8
18	2	0	0	0	0	28	32	23	-1	7
19	0	-2	0	0	0	22	23	12	-1	7
20	0	2	0	0	0	33	22	15	-2	6
21	0	0	-2	0	0	39	10	17	-2	14
22	0	0	2	0	0	29	419	13	0	7
23	0	0	0	-2	0	31	12	15	0	7
24	0	0	0	2	0	35	135	8	-1	7
25	0	0	0	0	-2	22	10	18	-4	6
26	0	0	0	0	2	23	63	14	-3	6
27	0	0	0	0	0	31	24	13	-2	6
(C)										
28	0	0	0	0	0	30	26	14	-3	8
(C)										
29	0	0	0	0	0	27	23	13	-2	6
(C)										
30	0	0	0	0	0	26	24	13	0	6
(C)										

Les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau 7 ci-dessus où les facteurs sont exprimés en variables réduites. Notons que l'ordre des essais a été randomisé.

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

VIII.6.1 Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL ou Plates) :

Au seuil de signification de 5%, seul le terme linéaire du Texapon a un effet significatif sur le PDVSL comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous (figure 7a). Ce diagramme donne les effets de chacun des facteurs étudiés classés par ordre décroissant. En portant le seuil α à 15%, les termes linéaires des deux autres tensioactifs sont significatifs (figure 7b) et le modèle (linéaire) décrivant le PDVSL est :

$$\text{Plates} = 29,367 + 4,50 \text{ Texapon} + 2,333 \text{ Glucopon}$$

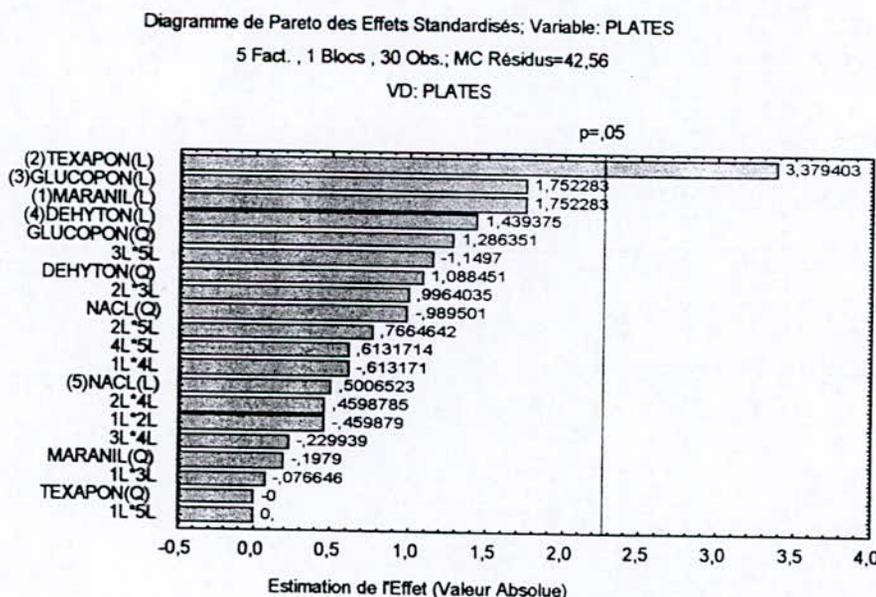


Figure 7a : Diagramme de Pareto pour le nombre d'assiettes nettoyées (seuil $\alpha = 5\%$)

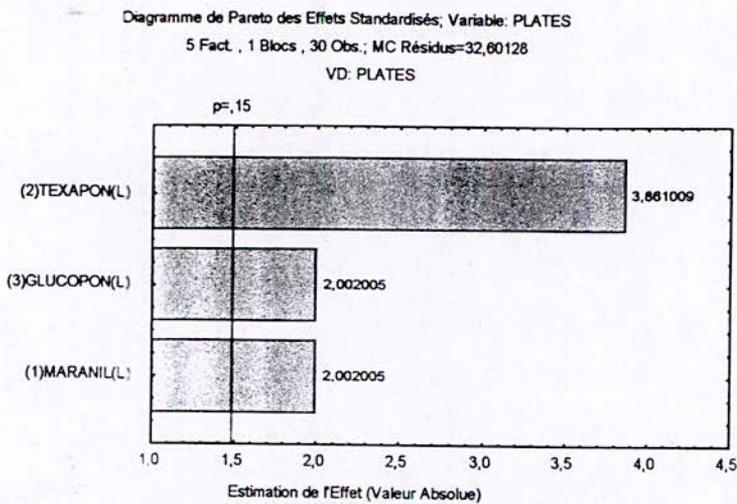


Figure 7b : Diagramme de Pareto pour le nombre d'assiettes nettoyées (seuil $\alpha = 15\%$)

La précision, assez médiocre, du modèle du pouvoir nettoyant est appréciée par la figure 8, avec un coefficient de détermination multiple R^2 égal à 0,469.

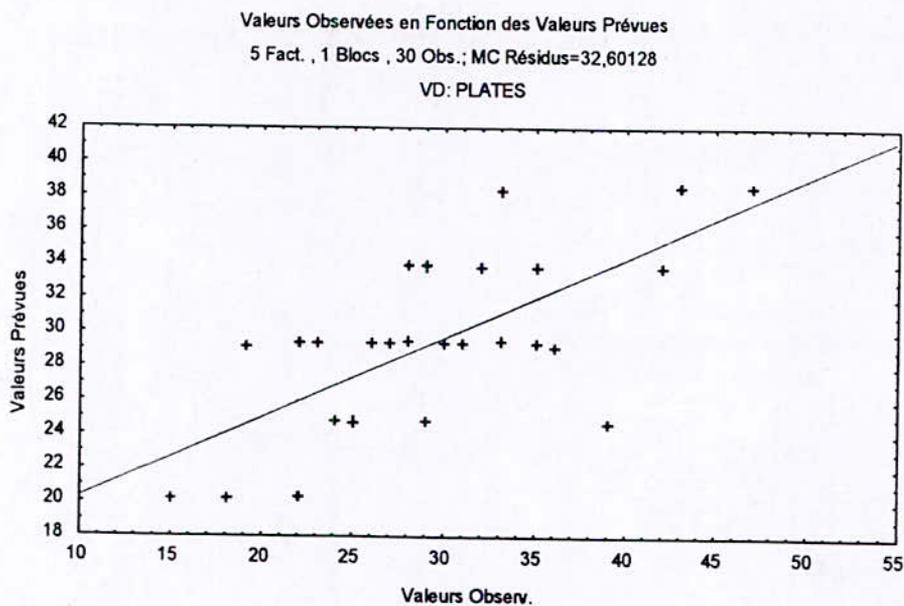


Figure 8 : Valeurs observées pour le PDVSL en fonction des valeurs prévues

La surface de réponse est donnée par la figure 9 ci-dessous :

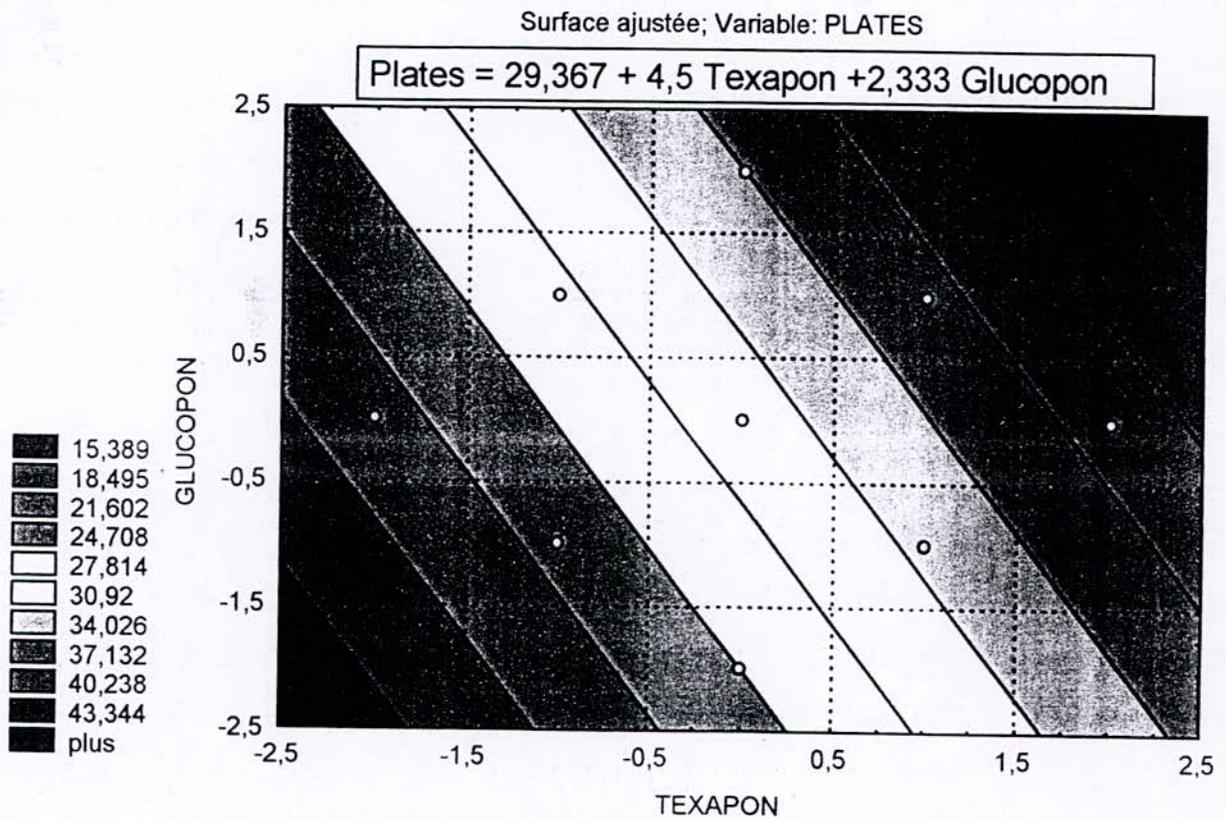


Figure 9 : Surface de réponse pour le nombre d'assiettes nettoyées (Plates)

Pour la surface ajustée ci-dessus, le Maranyl a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

Cette surface ne fait pas apparaître d'optimum, mais on peut décider de choisir des concentrations judicieuses pour chaque ingrédient en considérant d'autres critères d'optimalité tel que le coût de la formule (chaque ingrédient a un coût donné) tout en garantissant une performance minimale. Dans le cas présent, on peut se contenter d'une valeur de 20 à 30 assiettes nettoyées par la formule, valeur jugée satisfaisante par les professionnels et les utilisateurs.

Il convient de préciser ici le rôle des différents ingrédients dans la formule. La base d'un liquide vaisselle repose toujours sur un mélange de tensioactifs associés souvent à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse [5]. Nous ne devons pas

perdre de vue que le paramètre de base dans la formulation d'un liquide vaisselle concerne la mousse. Or, le pouvoir détergent repose précisément sur la mesure du nombre d'assiettes nettoyées avant disparition totale ou partielle de mousse (norme AFNOR T 73-802 [32]).

Le pouvoir nettoyant est donc étroitement lié avec l'aptitude du tensioactif à former une mousse abondante et stable. Le Texapon (Lauryl Ether Sulfate) est l'ingrédient qui a l'effet le plus important parmi les tensioactifs utilisés. Il a une bonne tolérance à l'eau dure contrairement au Maranyl (Alkylbenzène sulfonate de Na) dont il renforce, par effet de synergie, le pouvoir moussant [5]. Notons que l'effet du Glucocon, tensioactif non ionique, est identique à celui de l'alkylbenzène sulfonate vis-à-vis du pouvoir nettoyant. Le Glucocon est surtout sélectionné pour son bon comportement vis-à-vis de la peau (produit moins agressif) et surtout pour sa meilleure biodégradabilité.

Une façon très pratique de visualiser la différence entre les effets des différents facteurs consiste à les porter sur un même graphique. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 10 le diagramme des effets pour le pouvoir détergent. La valeur 29,367 qui est la constante du modèle précédent, représente la valeur moyenne des assiettes nettoyées sur l'ensemble des essais. Les tirés de part et d'autre de cette moyenne représente l'intervalle de confiance à $p = 0,05$ autour de cette moyenne. Rappelons que l'effet d'un facteur est significatif au seuil de signification $\alpha = 5\%$ veut dire qu'il y a un risque de 5 chances sur 100 que la variation de la propriété étudiée (variable dépendante ou réponse) soit due au hasard ou aux erreurs d'expériences et non pas à la variation de ce facteur entre les niveaux spécifiés. En termes statistiques, nous dirons qu'un facteur A est significatif lorsque sa variance V_A (variance entre échantillons) est significativement plus importante que la variance résiduelle V_r , qui elle, est due à des facteurs non contrôlés.

Les effets non significatifs du Dehyton et du NaCl ont été regroupés dans le terme d'erreur et n'apparaissent donc pas sur ce graphique.

Les diagrammes des effets pour les autres propriétés étudiées sont donnés dans l'Annexe B.

Analyse de variance (Anova) :

La qualité globale de la modélisation est en générale contrôlée par une analyse de variance (*analysis of variances* ANOVA) [47]. Une méthode qui a été publiée pour la première fois par (adrien-marie Legendre en 1805).

La variance est la différence entre les valeurs observées et les valeurs correspondantes qui sont prévues.

Le tableau 8 représente la table ANOVA pour le pouvoir détergent.

Tableau 8 : Table ANOVA pour le PDVSL

ANOVA; Var.:PLATES; R ² = 0,46856; Aj.= 0,40724				VD: PLATES	
5 Fact. , 1 Blocs , 30 Obs.; MC Résidus = 32,60128					
	SC	dl	MC	F	p
(1)MARANIL (L)	130,667	1,000	130,667	4,008	0,056
(2)TEXAPON (L)	486,000	1,000	486,000	14,907	0,001
(3)GLUCOPON(L)	130,667	1,000	130,667	4,008	0,056
Erreur	847,633	26,000	32,601		
SC Tot.	1594,967	29,000			

Le terme p de la table ANOVA représente la significativité statique, c'est un indice décroissant de la fiabilité d'un résultat. Plus le niveau p est élevé, et moins on peut croire que la relation observée entre les variables est un bon indicateur.

Le terme F de la table (F de Fisher) est significatif si $p < \alpha$ (seuil), par conséquent, l'effet correspondant est significatif.

Dans la table anova ci-dessus, les trois valeurs de p sont inférieures à 0.15, donc les trois ingrédients ont un effet significatif sur la formule.

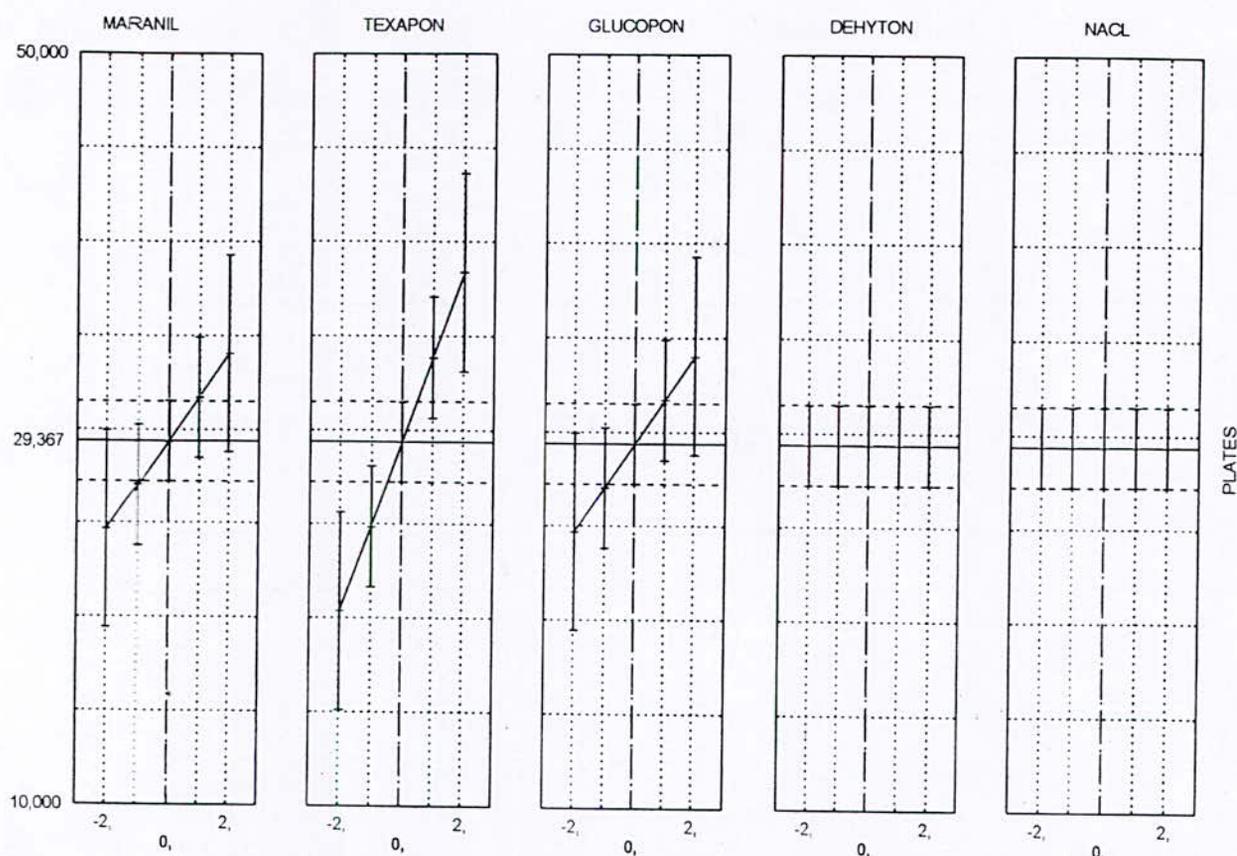


Figure 10 : Diagramme des effets pour le pouvoir détergent (Plates)

VIII.6.2 Modélisation de la viscosité :

La viscosité joue aussi un rôle essentiel dans l'appréciation de la qualité d'un détergent liquide puisque le dosage que va utiliser la ménagère lui est directement lié : un produit trop visqueux est difficile à doser, généralement par pression sur le flacon. En revanche, un produit trop liquide paraîtra peu économique à l'utilisateur. Une valeur comprise entre 300 et 600 mm²/s est souvent recherchée.

Le nombre de facteurs ayant un effet significatif sur cette propriété est de 8, au seuil de signification de 5% comme le montre le diagramme de pareto sur la figure 11. Le modèle, qui fait apparaître ces facteurs, est le suivant :

$$\begin{aligned} \text{Viscosité} = & 42,345 + 87,437 \text{ Glucopon} + 46,939 \text{ Glucopon}^2 + 56,32 \text{ NaCl} \\ & + 46,58 \text{ Glucopon} \cdot \text{Dehyton} + 70,55 \text{ Glucopon} \cdot \text{NaCl} + 46,07 \text{ Dehyton} \cdot \text{NaCl} \\ & + 44,823 \text{ Dehyton} + 41,055 \text{ Maranil} \cdot \text{Texapon} \end{aligned}$$

Diagramme de Pareto des Effets Standardisés; Variable: VISCOSITE

5 Fact. , 1 Blocs , 30 Obs.; MC Résidus=3225,355

VD: VISCOSITE

p=,05

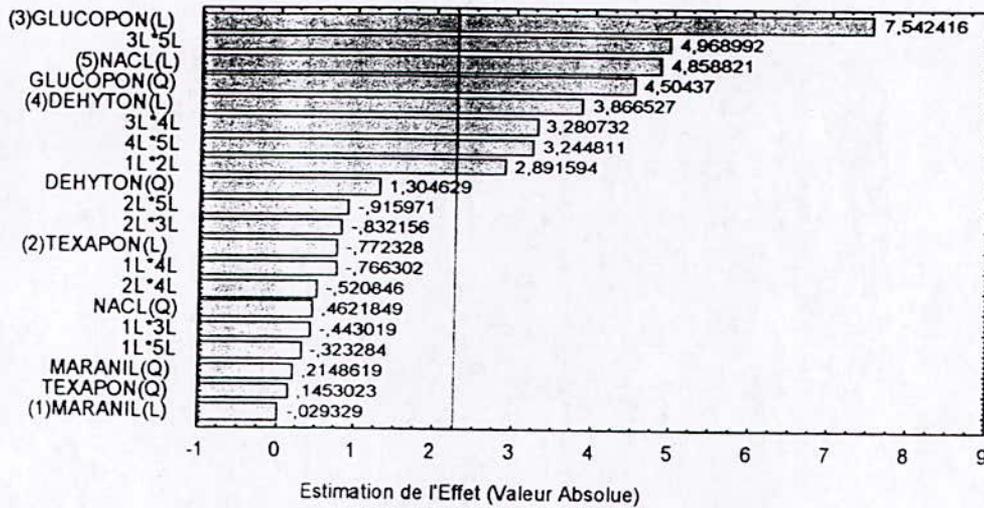


Figure 11 : Diagramme de pareto pour la viscosité

Avec un $R^2=0.92$, la précision du modèle est appréciée par la figure 12

Valeurs Observées en Fonction des Valeurs Prévues

5 Facteurs , 1 Blocs , 30 Observations; MC Résidus = 2160,135

VD: VISCOSITE

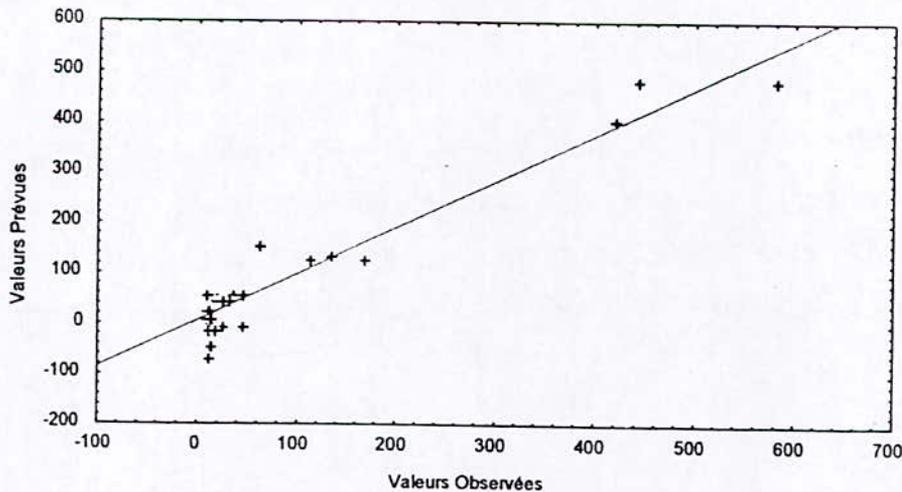


Figure 12 : Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour la viscosité

La surface de réponse est donnée par la figure 12 ci-dessous :

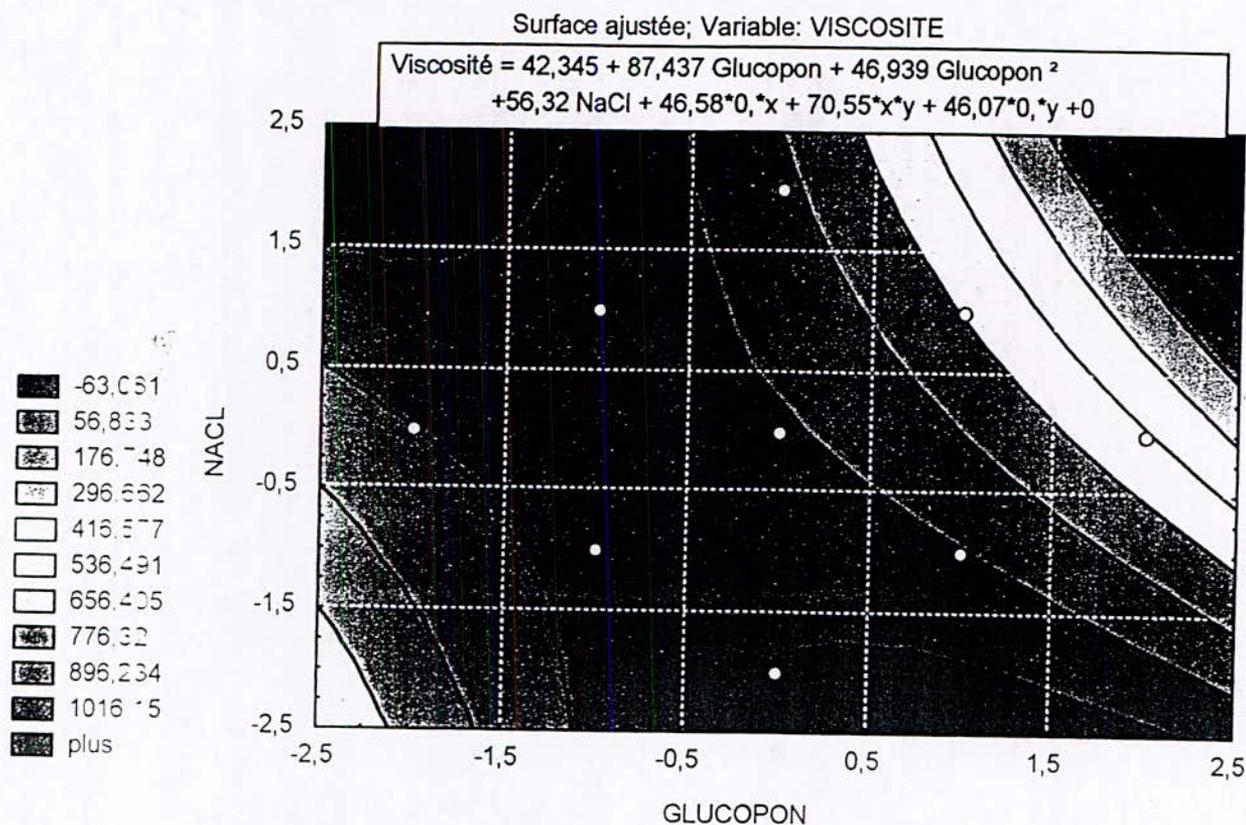


Figure 13 : Surface de réponse pour la viscosité

Avec un coefficient de détermination multiple égal à $R^2 = 0,92$.

A noter l'influence prépondérante du GlucoPON devant celle du NaCl avec lequel il est infiniment plus économique d'ajuster la viscosité. Une viscosité de quelques centaines de centistokes (entre 300 et 600) est désirable pour un meilleur dosage du produit par l'utilisateur. Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié (figure11).

VIII.6.3 Modélisation de la Turbidité :

La stabilité d'une émulsion préparée selon un protocole normalisé [Brevet] est une indication de l'aptitude du tensioactif à mettre en suspension les gouttelettes de matières grasses en vue de leur élimination durant le rinçage. La stabilité de l'émulsion est évaluée par mesure de la turbidité de la solution à des intervalles réguliers de temps suivant la formation de l'émulsion. Une valeur élevée de la turbidité au bout de trois minutes traduit cette stabilité. L'objectif est donc d'obtenir une turbidité maximale.

Au seuil de signification de 5%, tous les ingrédients ont un effet significatif sur cette propriété, comme c'est représenté sur le diagramme de pareto sur la figure 14.

Modèle obtenu :

$$\begin{aligned} \text{Turbidité} = & 13,820 + 1,551 \text{ Maranyl}^2 - 1,348 \text{ Dehyton} + 1,087 \text{ Maranyl.Dehyton} \\ & + 1,083 \text{ Dehyton. Texapon} - 0,94 \text{ NaCl} - 1,857 \text{ Texapon.NaCl} \\ & + 1,044 \text{ Texapon. Glucopon} \end{aligned}$$

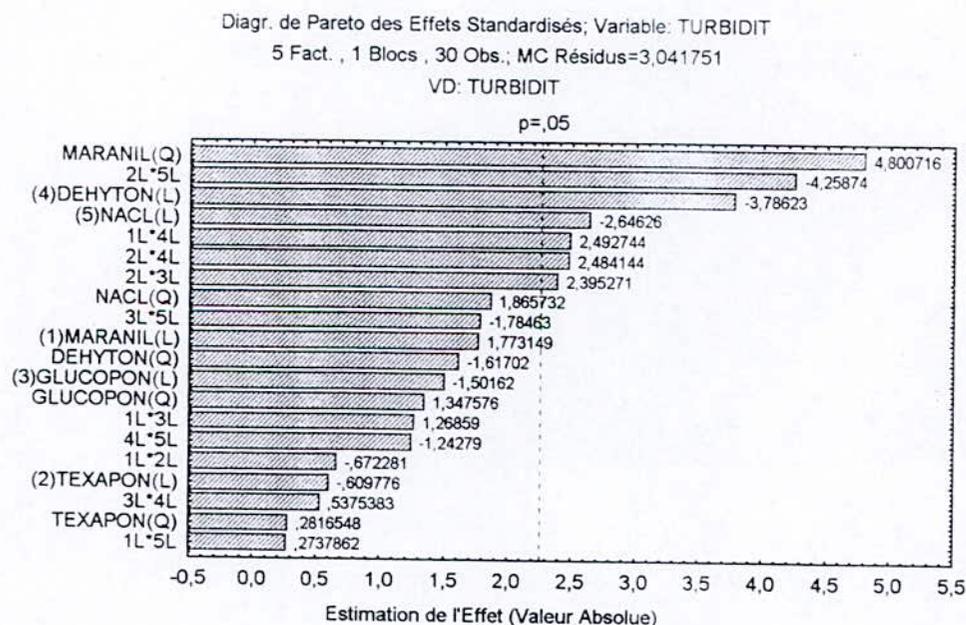


Figure 14 : Diagramme de pareto pour la turbidité

Avec un coefficient de détermination multiple égal à $R^2 = 0,72$, les valeurs observées sont reportées sur la figure 15 en fonction des valeurs prévues.

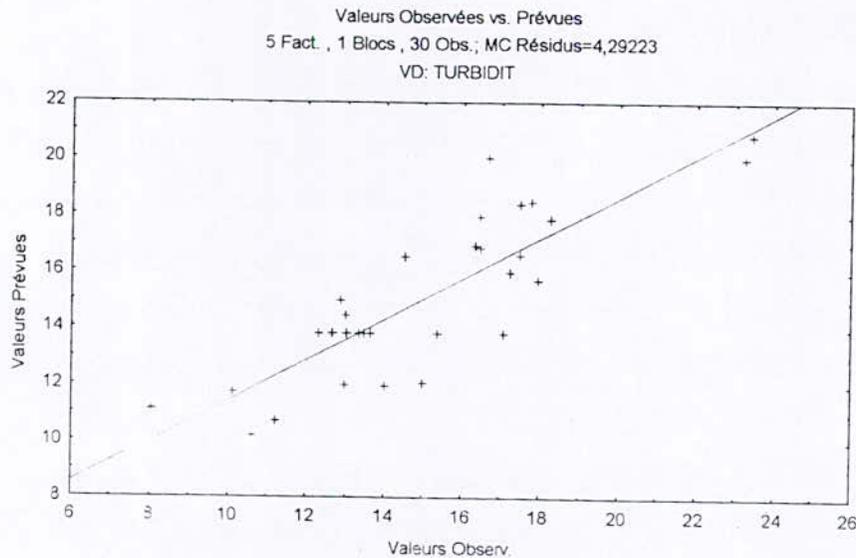


Figure 15 : Valeurs prévues pour la turbidité en fonction des valeurs observées.

La surface de réponse est donnée par la figure 16 ci-dessous :

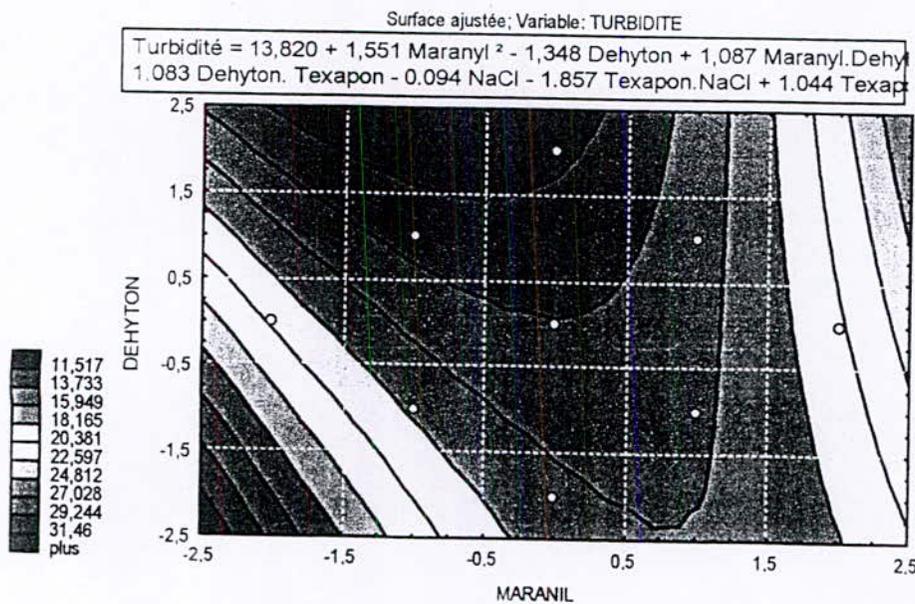


Figure 16 : Surface de réponse pour la turbidité

La turbidité maximale est recherchée puisqu'elle correspond à la meilleure stabilité de l'émulsion, condition indispensable pour un lavage efficace (entraînement aisé des matières grasses durant le rinçage). Les plus fortes valeurs de la turbidité sont obtenues en bas et à gauche du cadran, c'est-à-dire pour de faibles valeurs de la concentration en Maranyl et en Déhyton, résultat quelque peu surprenant et difficile à interpréter.

VIII.6.4 Modélisation du point de trouble :

Pour obtenir un produit stable au cours du stockage, il est nécessaire d'ajouter des agents qui vont faciliter la solubilisation des ingrédients. La stabilité d'un liquide à froid est très importante. En effet, et plus particulièrement durant l'hiver, les produits sont transportés et stockés dans les dépôts à des températures qui peuvent tomber au dessous de 0°C. Si le produit n'est pas bien formulé, il se trouble et redevient très lentement clair dans les rayons des magasins, ce qui le rend très peu attrayant pour les consommateurs. Un point de trouble de 0°C et si possible inférieur à 0°C est l'objectif recherché.

Au seuil de signification de 8 %, seuls deux ingrédients ont des effets significatifs sur cette propriété. Il s'agit du Dehyton et du Texapon (figure 17).

MODELE :

$$\text{Cloud Point} = - 1.33 - 0.58 \text{ TEXAPON} - 0.58 \text{ DEHYTON}$$

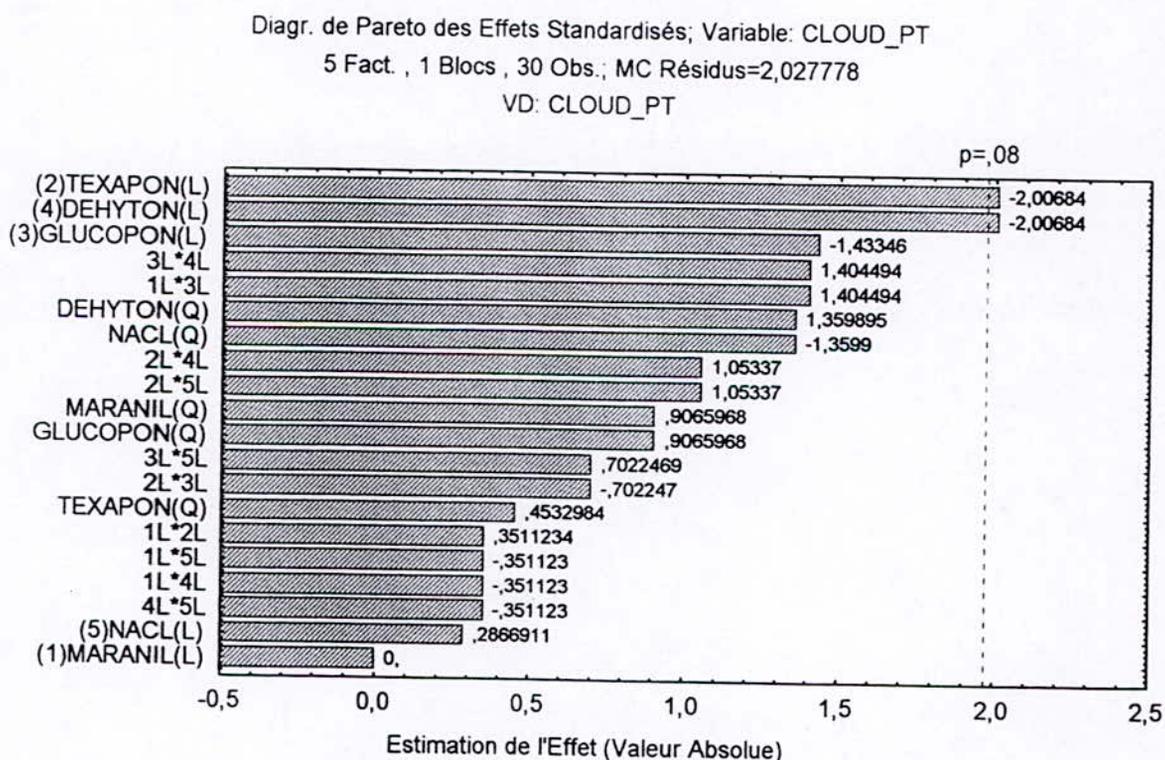


Figure 17 : Diagramme de pareto pour le point de trouble

Avec un coefficient de détermination multiple égal à $R^2 = 0,726$, la précision du modèle est représentée sur la figure 18 ci-dessous :

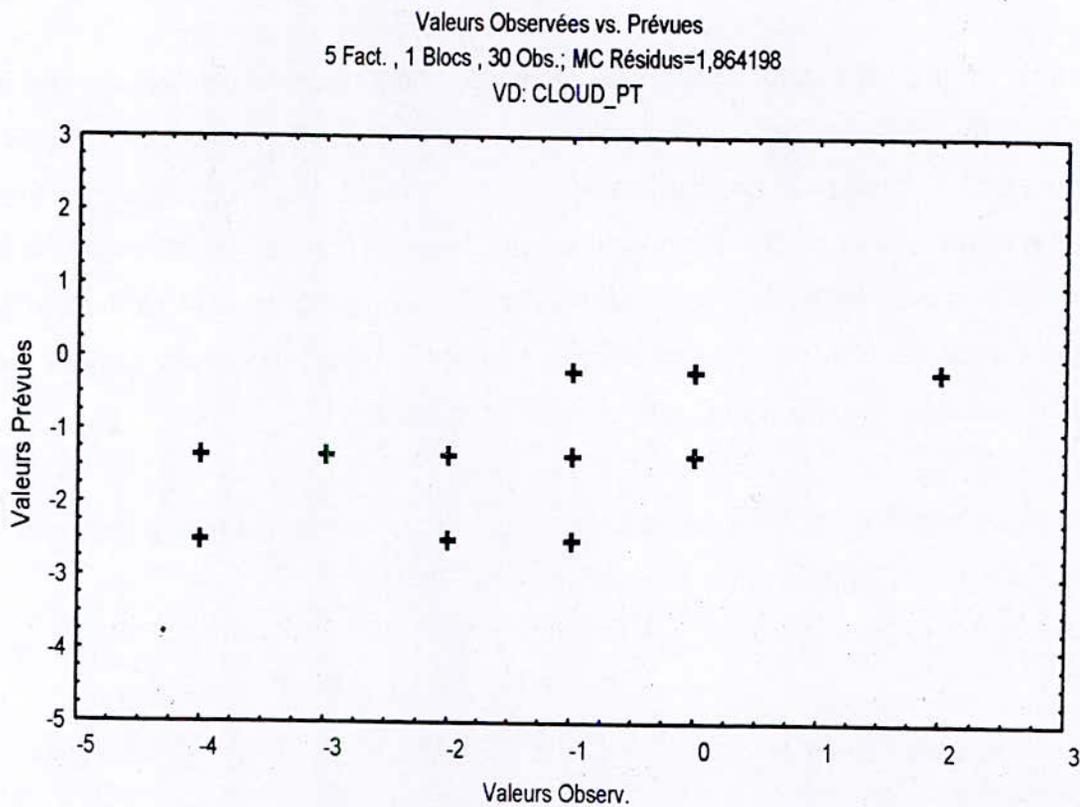


Figure 18 : Valeurs prévues du point de trouble en fonction des valeurs observées.

Notons que les points de trouble obtenus sont tous inférieurs à 0 °C, ce qui est un indicateur d'une bonne tenue au froid.

La surface de réponse est donnée par la figure 19 ci-dessous .

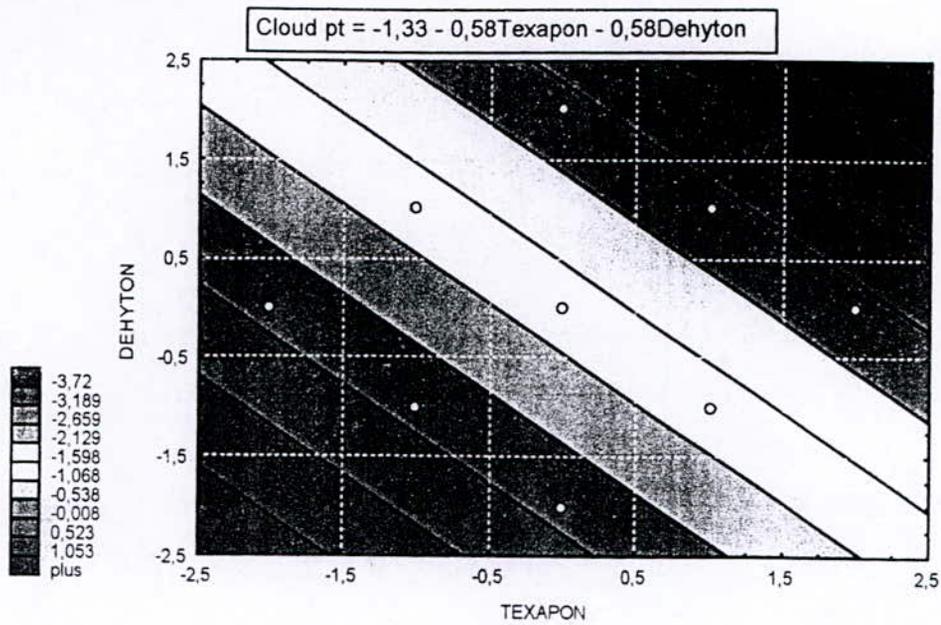


Figure 19 : Surface de réponse pour le point de Trouble

IX ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE :

L'obtention de la solution optimale d'un problème linéaire à par elle-même une importance limitée.

La solution optimale du programme linéaire est une solution « isolée » laissant tout ignorer des solutions voisines générées par le paramètre de la fonction économique.

Les paramètres (coût unitaire des matières premières) varient généralement avec le temps. Leur modification peut obliger à la recherche d'une nouvelle composition optimale.

Dans nôtre cas d'étude, n'ayant pas de chiffres réels sur les coûts des tensioactifs utilisés, il nous est difficile de faire une étude technico-économique exhaustive. Tout ce qui est possible d'affirmer est que le tensioactif principal utilisé qui est l'APG est relativement plus cher que les autres (les APG coûtent à peu près cinq fois plus cher que les autres tensioactifs. Il vient que dans la formulation, il faut prendre en considération ce paramètre c'est-à-dire arriver à une bonne formule avec une quantité minimale d'APG.

CONCLUSION

Face à l'ouverture du marché aux grandes firmes internationales dans le domaine des produits d'entretien et des cosmétiques, les producteurs locaux n'ont d'autres choix que d'affiner leur stratégie s'ils espèrent encore conserver une part de ce marché. Dans une situation où la loi du marché l'emportera sur toute autre considération, certaines fonctions jusque là jugées superflues comme la recherche-développement ou le marketing doivent être réhabilitées. En effet, les cycles de produits consommables deviennent de plus en plus courts, les activités de promotion de plus en plus fortes et les produits eux-mêmes de plus en plus actifs.

Cette étude a permis d'entrevoir les possibilités d'ajustement des propriétés d'une lessive à base d'alkylpolyglucosides.

Dans la recherche d'un optimum pour la formulation du produit, il est à noter que l'ensemble des propriétés doivent être considérées afin de dégager un compromis qui tienne compte à la fois des performances globales et du coût du produit qui doit être compétitif.

Les profils de réponse et de désirabilité peuvent être avantageusement utilisés pour situer cet optimum. Ils peuvent être utilisés pour produire le profil de prévision d'une variable dépendante, mais aussi un graphique composé de profils de prévisions donnant les profils de réponses de plusieurs variables dépendantes.

Nous pouvons ainsi voir si les niveaux des variables indépendantes maximisant les réponses d'une variable dépendante, maximisent aussi les réponses des autres variables dépendantes. Les Intervalles de Confiance ou intervalles de prévisions des valeurs prévues peuvent aussi être représentées, pour aider à évaluer la fiabilité de la prévision.

Il peut aussi être intéressant d'étudier les valeurs prévues des variables dépendantes, uniquement pour les véritables niveaux des variables indépendantes lors de l'expérimentation. Nous pouvons aussi nous intéresser à l'étude des valeurs prévues des variables dépendantes à des niveaux différents des niveaux des variables indépendantes utilisés pendant l'expérience, pour voir si des niveaux intermédiaires des variables indépendantes peuvent produire des réponses plus désirables.

Dans le cas de la présente étude, l'analyse de ces profils de réponse nous suggère de proposer la formule suivante pour le détergent liquide :

Texapon : 0.5	soit	9%	m/m
Glucopon : 0.5	soit	5%	m/m
Maranyl : 0	soit	10%	m/m
dehyton : 0	soit	2%	m/m
NaCl : 1	soit	0.9%	m/m

Cette solution ne tient pas compte du coût des ingrédients et devra être modifiée si l'objectif était de produire un rapport qualité coût optimal.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Lucien MARCOU, Agents de surface, Techniques de l'ingénieur, A7610.
- [2] C.E.CHITOUR, Physicochimie des surfaces, vol 1, OPU, Alger 1992.
- [3] PUISIEUX et M.SEILER, Agents de surface et émulsions, techniques et documentation, Lavoisier, 1983.
- [4] GOTTE, Kolloïd Z, 1933, 64, 222-237.
- [5] L. Ho Tan Tai, *Détergents et Produits de Soins Corporels*, Dunod (1999)
- [6] TRAUBE, Ann., 1891, 265, 27, J. paakt. Chem., 1895, 31, 177.
- [7] HARTLEY, Trans Faraday Soc., 1941, 37, 130.
- [8] BALDACCI R., Ann. Chim., Rome, 1950, 40, 358, 372.
- [9] GORDON B.E., Proc; Inv. Cong. Suif Activity, 5th WT Shebs, Bruxelles, 1968--- SCHOT H., J; Coll; Int. Sci., 1967, 23, 46.
- [10] FLOCHARD B.D., J. Colloïd Sci., 1966, 16, 484.
- [11]CORKILL J.H. et coll., Trans. Far. Soc., 1964, 60, 202.
- [12] GODMAN E.D. et coll., Trans. Far. Soc., 1953, 49, 980;
- [13] BECKER P., J. Coll.Sci., 1962, 17, 325.
- [14] MORI & OKUMA, international surfactant Congress, Munich, 1984
- Littérature hoescht, Hostapur SAS
- [15] Littérature hoescht, Hostapur SAS
- [16] GERRITSEN J, ATKINSON R.E., MARTIN A.F, brevet P&G, US 4 435 317-A
- Welsh J.b. brevet P&G EP34 039-B1, etc.
- [17] REILLY J.T., HOBSON R.B., ABDEY G.J., brevet Unilever, CA 1 109 756-A1
- [18] J. C. Drozd, Chemical Times & Trends 8 :49 '1985).
- [19] B. R. Bluestein and C. L. Hilton (eds), in Amphoteric surfactants, Surfactant Science Series, Vol;12, Marcel Dekker, New York, 1982.
- [20] M. Rosen, Surfactant and Interfacial Phenomena, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1989, Chap. 7.
- [21] Formulation Traité « Génie des procédés ». Techniques de l'ingénieur J.M. Aubry, G . Schorsch, J2-110 pp. 1-20, (1999).
- [22] T. P. Matson and M. Berretz, Soap Cosmet. Chem SDpec. 55 (12): 41. (1979).
- [23] Kuo-Yann Lai, *Liquid Detergents*, Surfactant Science Series, volume 67, Marcel Dekker (1997)

- [24] PERRIN, R et SCHARFF, J. P. Chimie industrielle. Ed Masson Paris, (1995).
- [25] J. C. Drozd and W. Gorman, J. Am. Oil Chem. Soc. 65:398 (1988).
- [26] BOX, G.E.P., DRAPER, N.R., Empirical Model-Building and response Surface. John Wiley and Sons, New-York, 669 pages, 1987.
- [27] DROESBEKE J.J. SAPORTA G., Plan d'expériences. Applications à l'entreprise, Ed Technip, 509 pages, 1997
- [28] techniques de l'ingénieur p 230, plans de surfaces, J. GOUPY, Analyse des plans d'expériences
- [29] Jaques Goupy, Plans d'Expériences pour Surfaces de Réponse, Dunod (1998 ?)
- [30] Douglas C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Wiley (1984)
- [31] Recueil de normes françaises : Agents de surface, détergents, savons, AFNOR, Paris-la-Défence (1986)
- [32] J. A. Dye, P. R. Foley, *International Application WO 92/06171*, Procter & Gamble (1992)
- [33] Gilbert SCHORSCH, la formulation : de l'art à la science du compromis, l'actualité chimique, (décembre 2000)
- [34] Logiciel STASTICA, kernel version 5.5, éd. StatSoft France (1984-2000).
- [35] A.N.SCHWARTZ et A.W.PERRY, Chimie et technologie des agents tensioactifs, Dunod 1955.
- [36] M.MOUSSAOUI, L. SACI, optimisation des formulations d'un détergent liquide, projet de fin d'études, ENP (1994).
- [37] L. BENSARI, optimisation de la formulation d'un détergent liquide, projet de fin d'études, ENP (2002)
- [38] N.BENZAGHOU et N.GUELAÏ, Optimisation de la formulation d'un détergent pour machine à laver, ENP (1995).
- [39] Erik KISSA Dispersions, Characterization, Testing, and Measurement. Surfactant science series volume 84
- [40] H.GHERBI, formulation d'un détergent liquide vaisselle, ENP (2003).
- [41] W.M. Linfield, Ed., in Anionic Surfactants, Surfactant Science Series, Vol;7, Marcel Dekker, New York, 1976
- [42] 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.
- [43] S. E. Friberg and C. Brancewitz, in Liquid Detergents, Surfactant Science Series, Vol. 2 (K. Y. Lai, ed.), Marcel Dekker, New York, 1996.
- [44] D. L. Smith, J. Am. Oil Chem. Soc. 68:629 (1991)

- [45] G. J. Jakubicki and D. Warschewski, European Patent Application 0487169 AI to Colgate-Palmolive Co. (1991).
- [46] Parfums Cosmétiques Actualités n°131, novembre 1996, p 49-61.
- [47] DRAPER N., SCHMITT H., « Applied Regression Analysis », John Wiley and Sons, New York, 708 pages, (1981).
- [48] PIEPEL G.F., CORNELL J.A. Mixture experiments approaches: Examples, discussion and recommendations. Journal of quality technology, 26, 3 (1994), 177-196.

ANNEXE A : FICHES TECHNIQUES DES INGREDIENTS UTILISES

MARANIL® PASTE A 55

Product name

MARANIL® PASTE A 55

Function/substance class

Anionic surfactant

Chemical name

Linear sodium dodecylbenzene sulphonate

INCI name

Sodium dodecylbenzene-sulphonate

Quality control data

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

Additional product descriptive data

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

Form of delivery

Pasty

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® NSO

Product name

TEXAPON® NSO

Function/substance class

Anionic surfactant

Chemical name

Sodium C 12 - C 14 + 2 EO sulphate

INCI name

Sodium laureth sulphate, Formaldehyd

Quality control data

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

Additional product descriptive data

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

Form of delivery

Liquid

Properties/Characteristics/Comments

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

GLUCOPON® 600 CS UP

Product name

GLUCOPON® 600 CS UP

Function/substance class

Nonionic surfactant

Chemical name

C 12 - C 14 alkyl polyglycoside

Quality control data

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

Additional product descriptive data

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

Form of delivery

Pasty

Properties/Characteristics/Comments

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

DEHYTON® K

Product name

DEHYTON® K

Function/substance class

Amphoteric surfactant

Chemical name

Fatty acid amide derivative with betaine structure

INCI name

Cocamidopropyl Betaine

Quality control data

Active substance (%)	29 - 32	Henkel method Q-C-1300.0
Water content (%)	63 - 65	DGF H - III 3 a
pH value (as is)	6.0 - 7.5	DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-1205.2
Na-Chloride (%)	5.0 - 6.0	DGF H - III 9

Additional product descriptive data**Form of delivery**

Liquid

Properties/Characteristics/Comments

DEHYTON® K is compatible with anionic as well as with cationic surfactants and shows excellent foam properties in soft and hard water. Due to its structure, it also has a good alkali and acid resistance.

ANNEXE B- DIAGRAMME DES EFFETS POUR LES PROPRIETES ETUDIEES

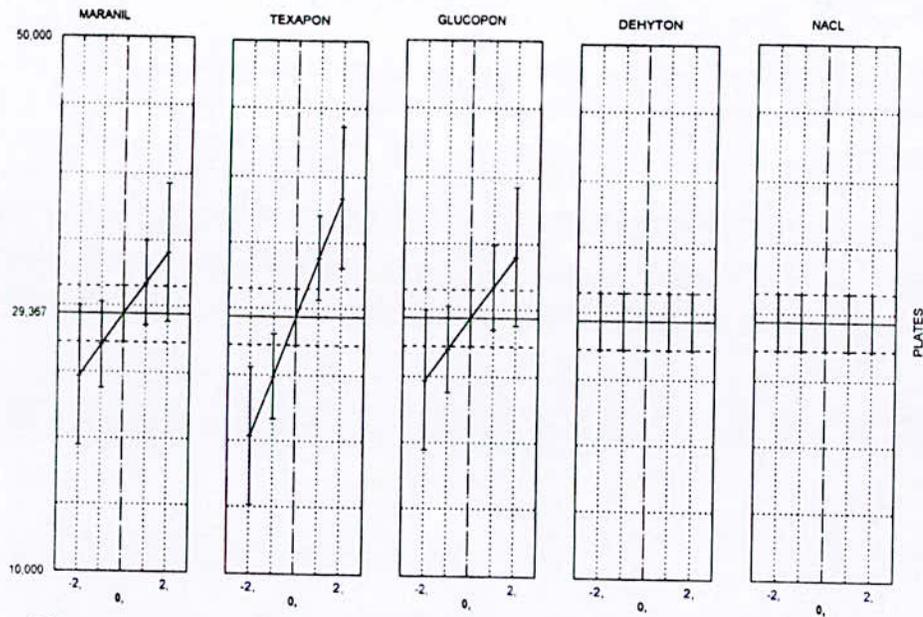


Diagramme des effets pour le pouvoir détergent

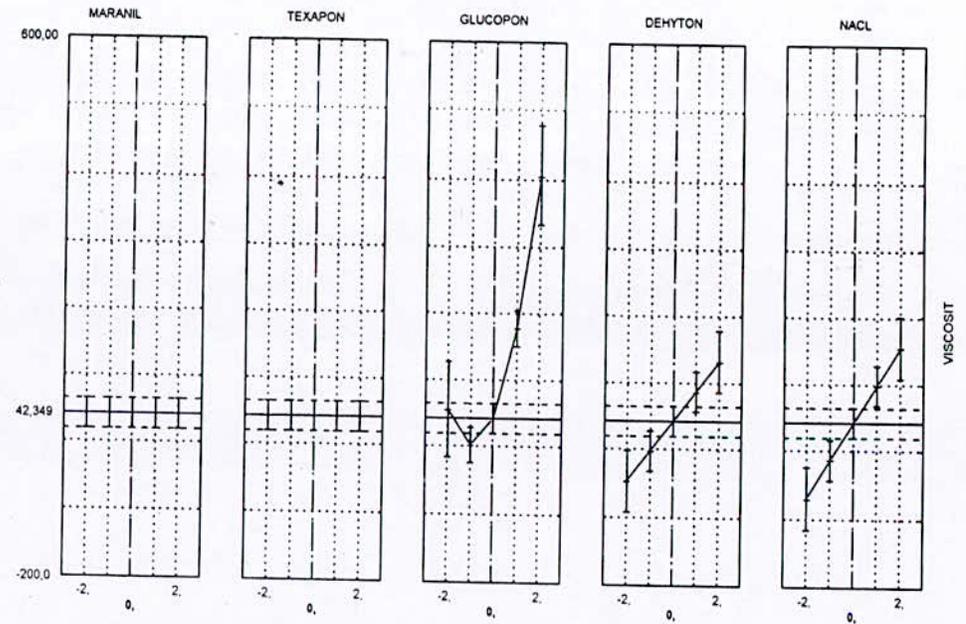


Diagramme des effets pour la viscosité

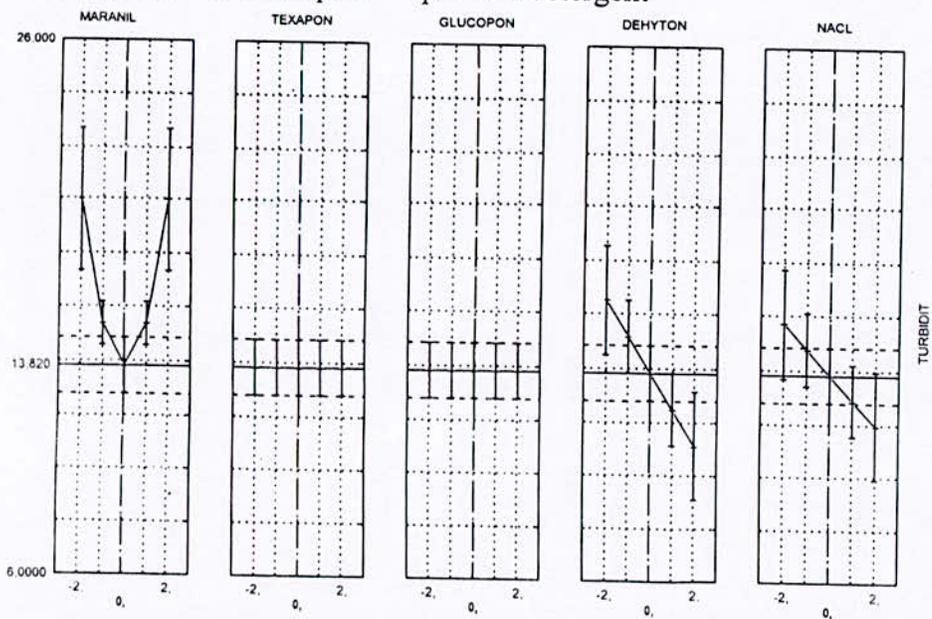


Diagramme des effets pour la turbidité

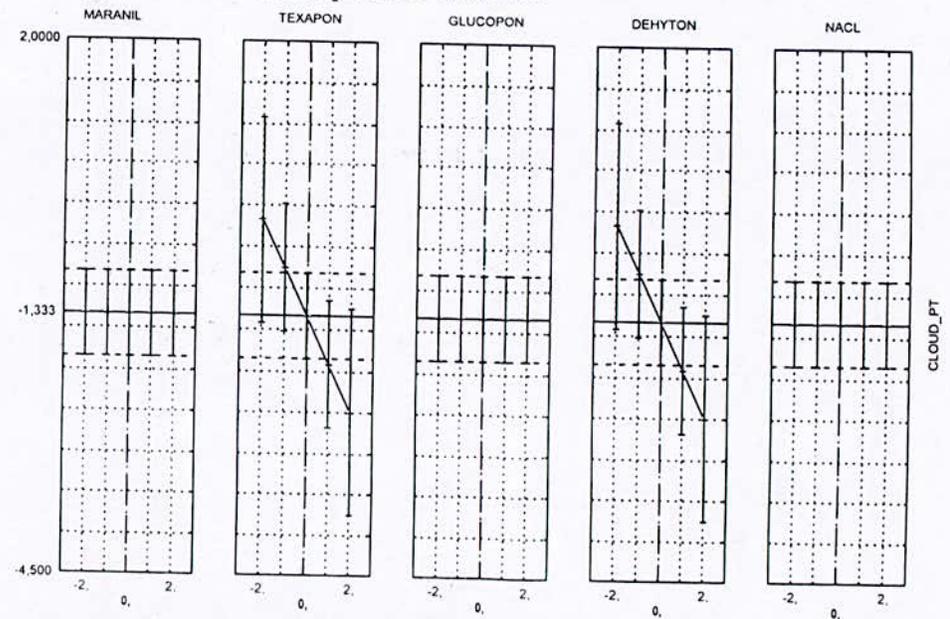
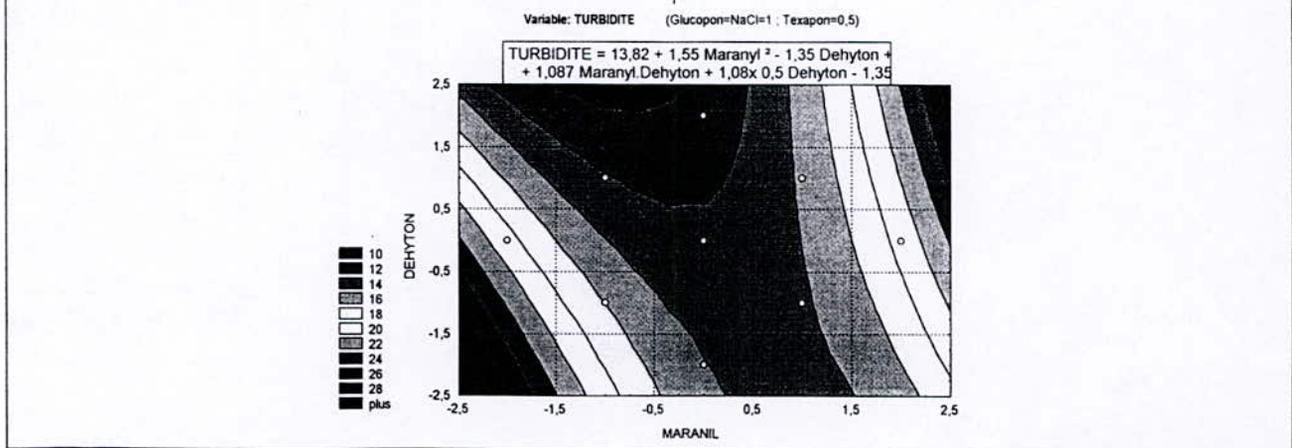
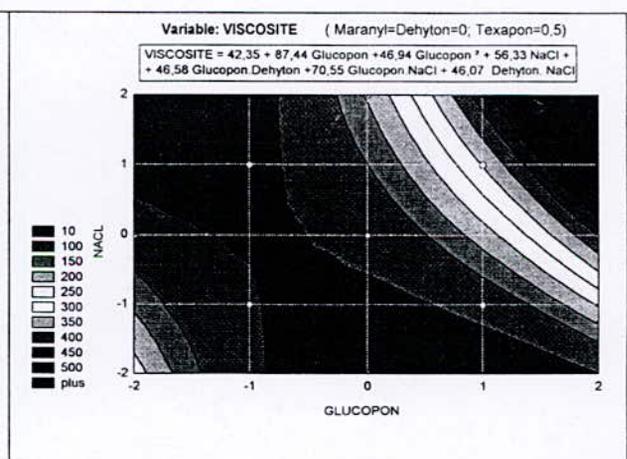
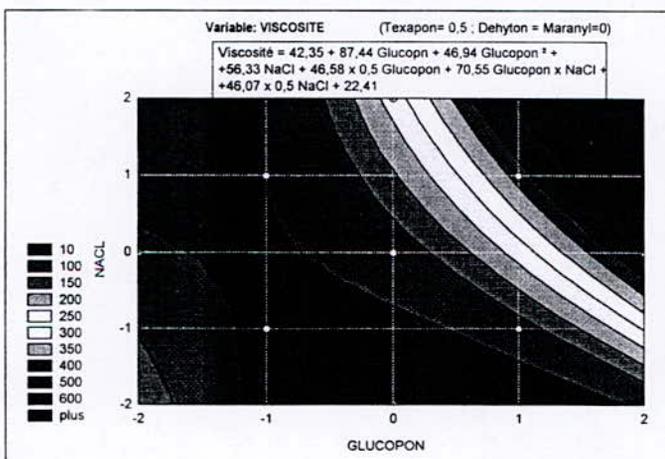
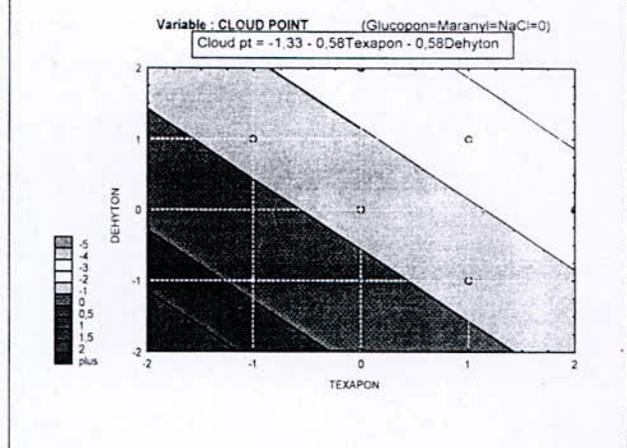
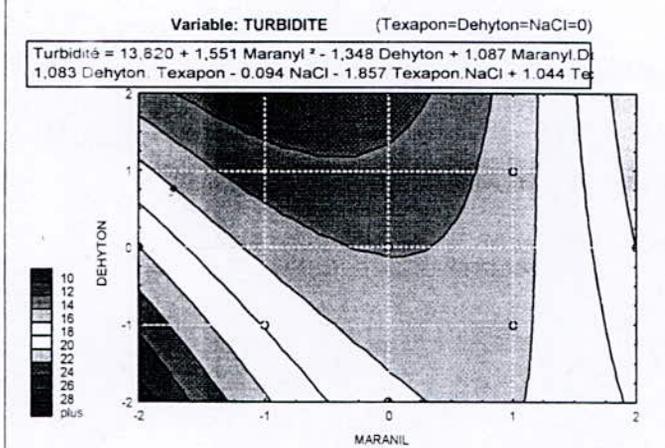
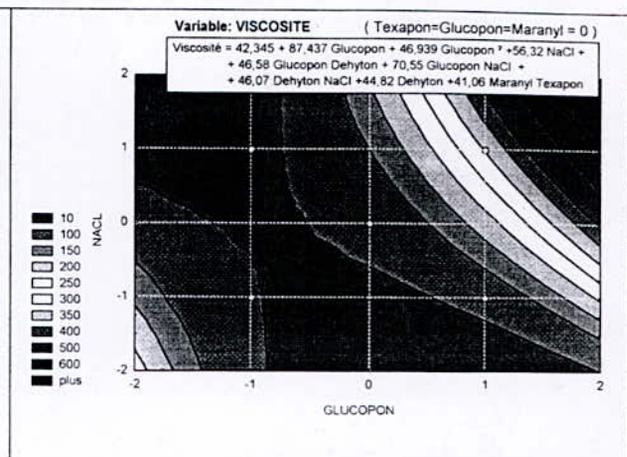
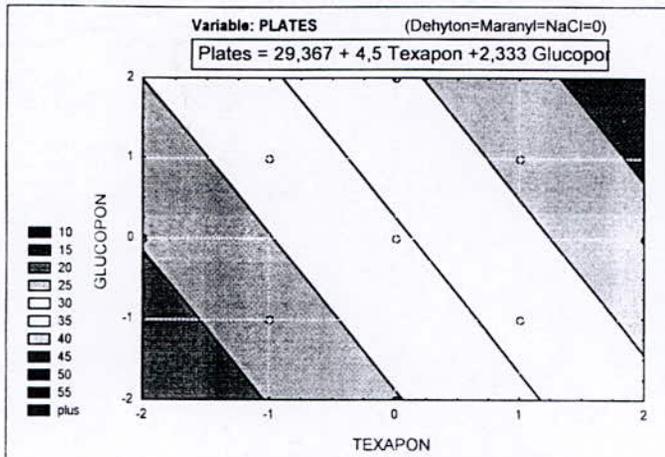


Diagramme des effets pour le point de trouble

ANNEXE C- SURFACES DE REPONSE POUR LES PROPRIETES ETUDIEES



ANNEXE D

NORME INTERNATIONALE 2271

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ - ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Agents de surface – Détergents – Détermination de la teneur en matière active anionique (méthode par titrage direct dans deux phases)

Première édition – 1972-09-01

CDU 661.185 : 543

Réf. N° : ISO 2271-1972 (F)

Descripteurs : agent de surface, détergent, analyse chimique, dosage, analyse volumétrique, anion.

Prix basé sur 4 pages

Agents de surface — Détergents — Détermination de la teneur en matière active anionique (méthode par titrage direct dans deux phases)

1 OBJET

La présente Norme Internationale fixe une méthode de détermination de la teneur en matière active anionique dans les détergents.

2 DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est applicable à l'analyse des alkylbenzène sulfonates, alkylsulfonates, sulfates et hydroxysulfates, alkylphénol sulfates, éthoxysulfates d'alcool gras et dialkylsulfosuccinates, et à la détermination de la teneur en matières actives contenant un groupe hydrophile par molécule.

NOTE — Les sulfonates à faible masse molaire, présents sous forme d'hydrotrope (toluène, xylène) n'interfèrent pas si leur teneur par rapport aux matières actives est inférieure ou égale à 15 % (m/m). A une plus grande teneur, leur influence doit être étudiée pour chaque cas particulier.

Le savon, l'urée et les sels de l'acide éthylène diamine tétracétique n'interfèrent pas.

Les composants minéraux typiques des détergents tels que le chlorure de sodium, sulfate, borate, tripolyphosphate, perborate, silicate etc., n'interfèrent pas; mais les agents blanchissants, autres que le perborate, doivent être détruits avant l'analyse.

3 RÉFÉRENCES

ISO/R 385, *Burettes*.

ISO/R 648, *Pipettes à un trait*.

ISO/R 1042, *Fioles jaugées à un trait*.

4 PRINCIPE

Détermination, dans un milieu composé de deux phases eau-chloroforme, de la teneur en matière active anionique, par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonée de matière active cationique, (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu de disulfine VN 150).

NOTE — Le processus chimique est le suivant: la matière active anionique forme, avec le colorant cationique, un sel qui se dissout dans le chloroforme, auquel il confère une coloration rouge-rosée.

Au cours du titrage, le chlorure de benzéthonium déplace de ce sel le bromure de dimidium, et celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chloroformique qui perd sa coloration rose. Un

excès de chlorure de benzéthonium conduit à la formation, avec le colorant anionique, d'un sel qui se dissout dans le chloroforme, auquel il confère une coloration bleue.

5 RÉACTIFS

L'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté au moins équivalente;

Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques suivantes:

5.1 Chloroforme, $\rho_{20} = 1,48$ g/ml, distillant entre 59,5 et 61,5 °C.

5.2 Acide sulfurique, solution 5 N.

Ajouter avec précaution 134 ml d'acide sulfurique, $\rho_{20} = 1,83$ g/ml, à 300 ml d'eau et diluer à 1 l.

5.3 Acide sulfurique, solution 1,0 N.

5.4 Hydroxyde de sodium, solution titrée 1,0 N.

5.5 Laurylsulfate de sodium (dodécylsulfate de sodium) [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$] solution titrée 0,004 M.

Contrôler la pureté du laurylsulfate de sodium et simultanément préparer la solution étalon.

5.5.1 Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium

Peser, à 1 mg près, $5 \pm 0,2$ g du produit dans un ballon de 250 ml à fond rond, muni d'un col rodé. Ajouter exactement 25 ml d'acide sulfurique (5.3), et porter à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. Pendant les premières 5 à 10 min, la solution s'épaissit et tend à mousser fortement; y remédier en arrêtant le chauffage, et en agitant le ballon.

Pour éviter la formation abondante de mousse, au lieu de porter à l'ébullition, laisser sur un bain d'eau bouillante pendant 60 min.

Après une nouvelle période de 10 min, la solution se clarifie et la mousse disparaît. Chauffer de nouveau à reflux pendant 90 min.

Arrêter ensuite le chauffage, refroidir le ballon, puis rincer soigneusement le réfrigérant, d'abord avec 30 ml d'éthanol, puis avec de l'eau.

ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine (5.7), titrer la solution avec l'hydroxyde de sodium (5.4).

effectuer un essai à blanc, en titrant 25 ml d'acide sulfurique (5.3) par l'hydroxyde de sodium (5.4).

la pureté du laurylsulfate de sodium, exprimée en pourcentage, est égale à

$$\frac{28,84 (V_1 - V_0) T_0}{m_1}$$

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour l'essai à blanc;

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour l'échantillon;

m_1 est la masse, en grammes, du laurylsulfate de sodium à contrôler;

T_0 est la normalité exacte de la solution d'hydroxyde de sodium.

2. Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0,004 M

Peser, à 1 mg près, 1,14 à 1,16 g de laurylsulfate de sodium, faire dissoudre dans 200 ml d'eau. Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, et compléter le volume avec de l'eau.

Calculer la molarité, T_2 , de la solution, à l'aide de la formule

$$T_2 = \frac{m_2 \times \text{pureté (\%)}}{288,4 \times 100}$$

m_2 est la masse, en grammes, du laurylsulfate de sodium.

Chlorure de benzéthonium ¹¹, solution titrée 0,004 M. Structure de benzyldiméthyl [(*p*-tétraméthyl-1,1,3,3-phénoxy)-2 éthoxy] - 2 éthyl] ammonium, monovalent.

$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$

Peser, à 1 mg près, 1,75 à 1,85 g de chlorure de benzéthonium, et faire dissoudre dans de l'eau.

Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, et ajuster au volume avec de l'eau.

Pour obtenir une solution 0,004 M, peser, à 1 mg près, 1,792 g de chlorure de benzéthonium, séché auparavant à 105 °C, faire dissoudre dans de l'eau, et diluer à 1 l.

Les essais effectués conduisent à penser que d'autres réactifs similaires, tels que le bromure de céthyl triméthyl ammonium et le chlorure de benzalkonium, mènent à des résultats identiques à ceux qu'on obtient avec le chlorure de benzéthonium. Toutefois, ces

autres noms commerciaux de ce produit est : «Hyamine 1622».

L'indicateur mixte est livré dans le commerce sous forme de solution basique, qui doit être acidifiée et diluée avant son utilisation.

Les autres noms commerciaux de ce produit sont : «Bleu VS» ou «Bleu disulfine VN 150».

essais n'ont pas été conduits en nombre suffisant pour qu'il soit possible d'affirmer que les résultats seront identiques quel que soit le produit analysé; c'est pourquoi, si l'on ne dispose pas de chlorure de benzéthonium, il est possible d'utiliser un autre réactif, à condition de le préciser dans le procès-verbal d'essai. En outre, en cas de doute, et dans tous les cas s'il y a contestation, seule la méthode au chlorure de benzéthonium fera foi.

5.7 Phénolphthaléine, solution éthanolique à 10 g/l.

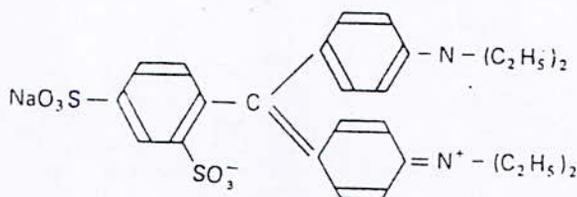
Dissoudre 1 g de phénolphthaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (V/V)

5.8 Solution d'indicateur mixte. 2)

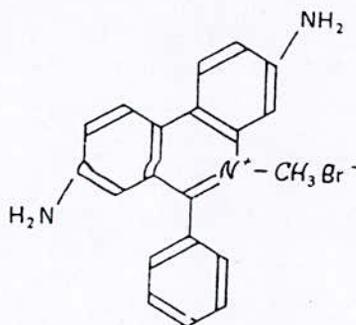
5.8.1 Solution mère

Cette solution doit être préparée à partir de l'acide bleu 1, et du bromure de dimidium.

5.8.1.1 Acide bleu ¹³⁾ (C.I. 42045) (Sel disodique) de l'acide disulfonique-2,4 diaminodéthyl-4',4'' triphénylméthane)



5.8.1.2 Bromure de dimidium (Bromure de diamino-3,8-méthyl-5 phényl-6 phénanthridinium)



5.8.1.3 Préparation de la solution mère

Peser, à 1 mg près, 0,5 ± 0,005 g de bromure de dimidium (5.8.1.2) dans un bécher de 50 ml, et 0,25 ± 0,005 g de bleu disulfine (5.8.1.1) dans un second bécher de 50 ml.

Ajouter 20 à 30 ml d'une solution chaude d'éthanol à 10 % (V/V), dans chaque bécher.

Faire dissoudre et transvaser les solutions dans une fiole jaugée de 250 ml. Rincer les béchers avec la solution d'éthanol, introduire le liquide de rinçage dans la fiole jaugée puis ajuster au volume avec une solution d'éthanol à 10 % (V/V).

5.8.2 Solution acide d'indicateur mixte

Ajouter, à 20 ml de solution mère (5.8.1), 200 ml d'eau dans une fiole jaugée de 500 ml. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique 5 N (5.2), mélanger et ajuster au volume avec de l'eau. Conserver à l'abri de la lumière.

6 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

6.1 Flacons de 200 ml, munis d'un bouchon rodé, ou éprouvettes graduées de 100 ml, munies d'un bouchon rodé.

6.2 Burettes de 25 ml et 50 ml, conformes à ISO/R 385, classe A.

6.3 Fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, conforme à ISO/R 1042.

6.4 Pipette à un trait, de 25 ml, conforme à ISO/R 648, classe A.

7 MODE OPÉRATOIRE

7.1 Étalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium

Préparer, à l'aide de la pipette (6.4), 25 ml de solution 0,004 M de laurylsulfate de sodium (5.5), les introduire dans un flacon ou une éprouvette (6.1), ajouter 10 ml d'eau, 15 ml du chloroforme (5.1) et 10 ml de solution acide d'indicateur (5.8).

Titrer, à l'aide de la solution 0,004 M de chlorure de benzéthonium (5.6); après chaque addition, boucher le flacon ou l'éprouvette et bien agiter. La couche inférieure est rose. Continuer le titrage, en agitant vigoureusement. Lorsqu'on approche du virage, les émulsions formées pendant l'agitation tendent à se briser facilement. Continuer le titrage, goutte à goutte, et en agitant après chaque addition, jusqu'au point final. Celui-ci est atteint lorsque la couleur rose a complètement disparu du chloroforme, qui prend alors une teinte gris-bleu pâle.

La molarité, T_1 , de la solution de chlorure de benzéthonium est donnée par la formule

$$T_1 = \frac{T_2 \times 25}{V_2}$$

où

T_2 est la molarité de la solution de laurylsulfate de sodium;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium utilisé.

7.2 Prise d'essai

Peser, à 1 mg près, une prise d'essai contenant 3 à 5 milliéquivalents de matière active anionique.

NOTE — Le tableau ci-dessous, qui a été calculé sur la base d'une masse molaire de 360, peut être utilisé comme guide approximatif.

TABLEAU — Masse de la prise d'essai

Teneur en matière active de l'échantillon	Masse de la prise d'essai
% (m/m)	g
15	10,0
30	5,0
45	3,2
60	2,4
80	1,8
100	1,4

7.3 Détermination

Dissoudre la prise d'essai dans de l'eau. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine (5.7), et neutraliser jusqu'à teinte rose pâle, soit par l'hydroxyde de sodium (5.4), soit par l'acide sulfurique (5.3), selon le cas.

Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l (6.3), compléter au volume avec de l'eau. Bien mélanger et prélever, à l'aide d'une pipette (6.4), 25 ml de la solution ci-dessus, les introduire dans un flacon ou une éprouvette (6.1), ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme (5.1) et 10 ml de solution acide d'indicateur mixte (5.8). Titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium (5.6), selon le processus indiqué en 7.1.

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1 Mode de calcul

La teneur, en pourcentage en masse, de matière active anionique est égale à :

$$\frac{V_3 \times T_1 \times 1000 \times M \times 100}{25 \times 1000 \times m_0} = \frac{4 \times V_3 \times T_1 \times M}{m_0}$$

La quantité de matière active anionique, en milliéquivalents par gramme, est égale à :

$$\frac{40 \times V_3 \times T_1}{m_0}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

M est la masse molaire de la matière active anionique;

T_1 est la molarité de la solution de chlorure de benzéthonium (5.6);

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium (5.6) utilisée pour le titrage d'une partie aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

2 Répétabilité

La différence maximale, trouvée entre les résultats de deux terminations effectuées simultanément ou rapidement l'une après l'autre sur le même produit, par le même analyste, utilisant le même appareillage, ne doit pas dépasser 1,5 % de la valeur moyenne.

3 Reproductibilité

La différence entre les résultats obtenus sur le même échantillon, dans deux laboratoires différents, ne doit pas dépasser 3 % de la valeur moyenne.

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

- a) tous renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon;
- b) la méthode utilisée;
- c) les résultats obtenus;
- d) les conditions de l'essai;
- e) tous détails opératoires non prévus dans la présente Norme Internationale, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

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

AVANT-PROPOS

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

Les documents mentionnés au chapitre 2 « Références » font respectivement l'objet des normes françaises NF T 73-009 et NF T 73-000.

SOMMAIRE

	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

Introduction

Il est nécessaire de tenir compte de plusieurs paramètres liés les uns aux autres ou apparaissant indépendamment. 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.

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.

Connaissant l'importance et la valeur de l'information apportée par les 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 d'une grande variété de souillures sur toutes sortes d'ustensiles ménagers souillés par les nourritures et les boissons.

Il doit être reconnu que l'odeur, la douceur, l'apparence et le prix peuvent influencer le choix, ces facteurs, ainsi que les aspects toxicologiques et écologiques, bien que reconnus d'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 des méthodes satisfaisantes de tests comparatifs, en tenant compte de la complexité des habitudes différentes des consommateurs. Cependant ni un seul essai, ni les séries d'essais effectués en 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.

¹⁾ Définition dans l'ISO 882.

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) pré-rinçage;
- d) recurage (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.
	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.
	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 grasses) 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 ou 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.	La pression entre le dispositif et les articles souillés doit être constante.

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 baignoire 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 graisseuse 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 trainées 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.

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 Hand Surface Cleaning.

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

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:

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 ± 1.5°C (120 ± 3°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 ± 1.5°C (108°F ± 3°F) and maintain at this temperature during soiling. A small amount of an oil-soluble dye³, can be added to the warm shortening before soiling to provide visual evidence of soil residue.

6.1.4 Soil D:

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

United States Patent [19]

Simion et al.

[11] Patent Number: **4,923,635**

[45] Date of Patent: **May 8, 1990**

[54] **LIQUID DETERGENT COMPOSITION CONTAINING ALKYL BENZENE SULFONATE, ALKYL ETHANOL ETHER SULFATE, ALKANOLAMIDE FOAM BOOSTER AND MAGNESIUM AND TRIETHANOLAMMONIUM IONS**

[75] Inventors: **F. Anthony Simion, Hazlet; Dirk Warscjewski, Spotswood; Leonard A. Zzyck, Somerset, all of N.J.**

[73] Assignee: **Colgate-Palmolive Company, Piscataway, N.J.**

[21] Appl. No.: **283,034**

[22] Filed: **Dec. 5, 1988**

Related U.S. Application Data

[23] Continuation of Ser. No. 69,679, Jul. 6, 1987, abandoned.

[51] Int. Cl.⁵ **C11D 1/83; C11D 3/02; C11D 3/30; C11D 11/00**

[52] U.S. Cl. **252/545; 252/89.1; 252/133; 252/153; 252/173; 252/544; 252/548; 252/551; 252/553; 252/559; 252/DIG. 14**

[58] Field of Search **252/89.1, 153, 173, 252/545, 548, 551, 553, 558, 559, DIG. 5, DIG. 13, DIG. 14, 133**

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,766,212	10/1956	Grifo	252/152
2,908,651	10/1959	Grifo	252/153
3,998,750	12/1976	Payne	252/108
4,056,113	11/1977	Johnson	134/40
4,087,518	5/1978	Smith	424/70
4,129,515	12/1978	Foster	252/117
4,133,779	1/1979	Hellyer	252/547
4,235,758	11/1980	Dawson et al.	252/594
4,435,317	3/1984	Gerritsen	252/547
4,671,894	6/1987	Lamb	252/545

4,681,704 7/1987 Bernardino 252/546

Primary Examiner—Dennis Albrecht

Attorney, Agent, or Firm—Richard J. Ancel; Marta E. Delsignore; Robert C. Sullivan

[57] ABSTRACT

An aqueous light duty liquid detergent composition consisting essentially of, by weight, 10% to 50% of a mixture of a water-soluble alkylbenzene sulfonate detergent salt and a water-soluble alkyl ethenoxy ether sulfate detergent salt in a weight ratio of sulfonate to sulfate in the range of about 0.8:1 to 2:1; about 1% to 8% of an alkanolic acid mono- or di-ethanolamide foam booster; at least about 0.5% to 1.8% of magnesium ions; triethanolammonium ions in an amount to provide a weight ratio of magnesium ion to triethanolammonium ion of 2:1 to 1:2.4; and the balance an aqueous medium, said composition having a pH of 5 to 8 and exhibiting improved oily soil removal and oily solid emulsification properties at a temperature of 18° C. to 26° C. as compared to the same composition without the magnesium and triethanolammonium ions. A method of making said composition comprising the steps of neutralizing alkylbenzene sulfonic acid with magnesium hydroxide to a pH of about 1.5 and thereafter adding sodium hydroxide to increase the pH to the range of 5 to 7, neutralizing the alkyl ethenoxy ether sulfuric acid with a mixture of triethanolamine and ammonium hydroxide, admixing the sulfonate salt with the sulfate salt and thereafter adding said alkanolic acid alkanolamide in liquid form with agitation to form a homogeneous liquid detergent composition. Also described is a method of cleaning articles having oily or greasy soil or a metal or glazed surface comprising contacting said soiled article with water having dissolved therein from 0.5% to 5% by weight of the subject light duty liquid detergent composition.

3 Claims, No Drawings

grease soil emulsification effects. From a practical standpoint, however, it is desirable to use the highest ratio of magnesium ion to triethanolammonium ion because such a ratio results in a lower cost due to the addition of a smaller proportion of triethanolamine or the corresponding triethanolammonium ion.

Usually, the balance of the liquid composition will be an aqueous medium comprising water and about 0% to 15%, preferably 2% to 10%, by weight (based upon the weight of the liquid detergent composition) of a solubilizer selected from the group consisting of C₂-C₃ monohydric and polyhydric alcohols, water-soluble C₁-C₃ alkyl substituted benzene sulfonates, urea and mixtures thereof. Suitable monohydric alcohols are ethanol and isopropanol, with ethanol being preferred; and suitable polyhydric alcohols include propylene glycol and glycerol. Suitable C₁-C₃ alkylbenzene sulfonates are sodium, potassium and ammonium salts, e.g., sodium xylene sulfonate, potassium toluene sulfonate and sodium isopropylbenzene or cumene sulfonate. Typically, the solubilizer is selected to provide clarity and/or a low-temperature cloud point and/or to control viscosity. Since the alcohol and sulfonate solubilizers do not exhibit the same effects, usually the liquid compositions herein will contain a mixture of alcohol and hydro-tropic sulfonate solubilizers. Furthermore, urea may be included as a solubilizer where the desired low-temperature cloud temperature or viscosity cannot be achieved in its absence. The proportion of water will be in the range of about 25% to about 88%, preferably about 36% to about 80.5%, by weight of the liquid detergent composition.

The described liquid compositions are essentially unbuilts liquids, i.e., do not contain proportions of organic or inorganic builder salt in the detergent building proportions, and, therefore, are particularly suitable for use as liquid, hand dishwashing detergents. Thus, these inventive compositions can contain any of the usual adjuvants found in those compositions provided that they do not interfere with the performance properties of the inventive liquids. Such additional ingredients include minor proportions of perfumes and colors for aesthetic purposes, opacifiers such as ethylene glycol distearate or polystyrene, thickening agents such as natural gums or hydroxypropyl methyl cellulose, sequestering agents such as citrate or ethylene diamine tetraacetate, preservatives such as formaldehyde or Dowicil® 200 or monomethyloldimethyl hydantoin, and inert salts such as sodium sulfate. The total concentration of added ingredients usually will be less than 5%, preferably less than 3%, by weight of the total composition.

Generally, the viscosity of the liquid compositions will be variable over the range of about 20 centipoises (cps) to 2000 cps., and preferably from 75 cps. to 1500 cps. Viscosity is measured using a Brookfield Viscometer, Model LVF, with a #1 spindle rotating at 12 r.p.m. (The #1 spindle covers the viscosity range of 0-500 cps. and higher numbered spindles are employed for liquids of higher viscosity, e.g., #2 spindle covers the range of 500-2500 cps.) The most preferred viscosity range is 150 cps. to 1200 cps. based upon current consumer preferences. However, it will be recognized by one skilled in the art that liquids of even higher viscosity can be achieved by including up to 2% by weight of a known thickening agent in the inventive compositions.

Generally, these liquid compositions are prepared by admixing the individual detergent ingredients with the

formula weight of water with agitation at a temperature in the range of about 24° C. to 65° C. Usually, the individual detergents are added in the form of aqueous solutions or dispersions of the anionic detergent salts. Typically, the alkanolic acid alkanolamide is added in liquid form as one of the last ingredients at a temperature below about 55° C. Additionally, it is desirable to add any solubilizing agent to the formula weight of water prior to the addition of the essential anionic detergent ingredients in order to avoid formation of gels. Any additional ingredients, such as color and perfume usually are added with agitation after the alkanolamide while cooling the mixture to a temperature of 25° C. to 32° C. The pH is usually adjusted, if necessary, to a pH in the range of 5-8, preferably 6.5-7.5, for dishwashing products by addition, for example, of either sulfuric acid or citric acid or sodium hydroxide, potassium hydroxide or triethanolamine. Further, any adjustment of viscosity may be achieved by adding additional amounts of the appropriate solubilizers or thickening agents.

In the manufacture of the preferred compositions, the method of making includes the steps of neutralizing a C₁₀-C₁₆ linear alkyl benzene sulfonic acid with magnesium hydroxide to a pH of about 1.5 and thereafter adding sodium hydroxide to increase the pH to the range of 5 to 7, neutralizing a C₁₀-C₁₆ alkyl ethenoxy ether sulfuric acid with a mixture of triethanolamine and ammonium hydroxide, admixing said sulfonate salt with said sulfate salt and thereafter adding said alkanolic acid ethanolamide in liquid form with agitation to form a homogeneous liquid detergent composition. Furthermore, where a solubilizer is present in the liquid detergent, desirably the mixture of said sulfonate salt and said sulfate is prepared in the presence of a solubilizer selected from the group consisting of C₂-C₃ alcohols, C₁-C₃ alkyl-substituted benzene sulfonates, urea and mixtures thereof.

When the inventive liquid detergent compositions are prepared, for example, by adding a magnesium organic or inorganic salt and triethanolamine to a liquid detergent composition which contains the mixture of anionic detergents and the alkanolamide foam booster, it is preferred that the amine be added prior to the source of magnesium ions in order to produce a clear solution.

The grease emulsification characteristics of the inventive liquid compositions are illustrated using an Emulsion Stability Test wherein twenty (20) grams of the test solution of the test composition at the test temperature are filled into a thirty milliliter vial (2.5 cm. x 9.5 cm.) and 0.2 grams of corn oil soil is added to the vial. A stopper is inserted into the vial and the vial is rotated through an arc of 180° twenty five times at an approximate rate of one rotation per second. The vial then is permitted to stand at rest for a period of five minutes, with readings being taken using either (a) a Hack Model 2100 Turbidimeter or (b) a Brinkman PC 800 Colorimeter with a one centimeter light probe and a 490 nm filter after one, three and five minutes. The results are then regressed based upon the predicted readings for three minutes. Higher turbidity values indicate more stable emulsions and lower colorimetry values indicate more stable emulsions.

Based upon the foregoing analysis of a 1.0% weight concentration of the inventive compositions, the Emulsion Stability Test values based on turbidity values for a liquid detergent composition containing, by weight, 17% of sodium linear C₁₀-C₁₃ alkyl benzene sulfonate,

13% by weight of ammonium C₁₂-C₁₅ alkyl triethenoxy ether sulfate and 4% by weight of lauric-myristic monoethanolamide at varying product concentrations of magnesium ion and triethanolammonium ion are set forth in Tables I-IV below:

TABLE I

Conc of Mg ⁺⁺	Conc of TEA ⁻	Predicted Emulsion Stability Value After 3' at 21° C.
0	0	12
.1	0	32
.2	0	49
.3	0	62
.4	0	72
.5	0	78

TABLE II

Conc of TEA ⁻	Conc of Mg ⁺⁺	Predicted Emulsion Stability Value After 3' at 21° C.
0	0	12
0.1	0	9
0.2	0	6
0.5	0	3
0.7	0	5
0.9	0	10
1.0	0	14

TABLE III

Conc of Mg ⁺⁺	Conc of TEA ⁺	Predicted Emulsion Stability Value After 3' at 21° C.
0	0	12
0.1	0.2	27
0.2	0.4	43
0.2	0.5	43
0.25	0.5	51
0.3	0.6	59
0.4	0.8	77
0.4	1.0	86
0.5	1.0	95

TABLE IV

Conc of Mg ⁻ +	Conc of TEA ⁺	Predicted Emulsion Stability Value After 3' at 21° C.
0.4	0.2	69
0.4	0.4	68
0.4	0.6	71
0.4	0.7	73
0.4	0.8	77
0.5	0.2	75
0.5	0.4	75
0.5	0.6	79
0.5	0.7	82
0.5	0.9	90
0.5	1.0	95
0.6	1.2	114

Table I shows that addition of magnesium ions to the test composition results in an improvement in emulsion stability, with stability being greatest at 0.5% concentration of magnesium ion. Further, the results show that the incremental improvement in stability for each 0.1% by weight of magnesium ion diminishes above the initial 0.1% concentration of magnesium ion. More specifically, addition of 0.1% by weight of magnesium ion increases emulsion stability by 20 units—a 166% increase—whereas the increase in magnesium ion concentration from 0.4% to 0.5% by weight increases emulsion stability by 6 units—a 6.5% increase. Table II shows

that the addition of triethanolammonium ion to the test composition does not improve emulsion stability at triethanolammonium ion concentrations in the range of 0 to 1% by weight and, in fact, has an adverse effect on stability in the 0-0.9% weight concentration range. However, Tables III and IV clearly show that the addition of magnesium ion and triethanolammonium ion in a weight ratio of about 1:2 results in an unexpected improvement in emulsion stability at magnesium concentrations of at least about 0.5% by weight, with an emulsion stability value of 95 being obtained at a weight concentration of 0.5% magnesium ion and 1.0% triethanolammonium ion as compared to a value of 78 for the same composition containing 0.5% by weight of magnesium ion and no triethanolammonium ion or a value of 14 for the same composition containing 1% by weight of triethanolammonium ion and no magnesium ion. Furthermore, Table IV points out that emulsion stability is particularly enhanced at magnesium ion to triethanolammonium weight ratios of 1:1.4 and below. Clearly, such improvement in emulsion stability is surprising. Additionally, similar enhanced emulsion stability is shown at 40° C. in the same test.

When the foregoing compositions are evaluated for soil removal using the Cup Method wherein 0.5 grams of lard is coated on the side of a 250 ml beaker between the bottom and the 150 ml mark and then contacted with 250 ml of a stirred concentration of the test composition in water for five minutes, with the degree of removal being based upon the transmission reading using the Brinkman PC 800 colorimeter with a one centimeter probe and a 490 nm filter, the soil removal results are similar to the emulsion stability results. For example, incremental soil removal of magnesium disappears at about 0.5% by weight of magnesium ion and triethanolammonium ion does not remove soil at a concentration of 0-1% by weight. In addition, concentrations 0.5% and 0.6% by weight of magnesium and 1% and 1.2% by weight of triethanolamine result in enhanced soil removal.

Soil removal characteristics of the liquid detergent compositions of this invention also are determined using a static screen soak test. In this test a wire mesh screen (16 mesh) measuring one inch by one inch which is covered with hamburger grease which has been dyed red with 0.08% Sudan Red dye is suspended in 100 milliliters of a test concentration of the liquid detergent composition being tested at the test temperature and the rate at which the hamburger grease is emulsified off is qualitatively assessed using the following scale:

0: No emulsification observed

1: Emulsification rate equal to a good commercial light duty liquid

2: Emulsification rate intermediate the good commercial liquid and a good laboratory liquid composition

3: Emulsification rate equal to said laboratory liquid

4: Emulsification rate superior to said laboratory liquid.

Table V sets forth the soil removal results that are obtained when a 3% weight concentration of a liquid detergent composition containing 17% by weight of sodium linear dodecylbenzene sulfonate, 13% by weight of ammonium C₁₂-C₁₅ alkyl triethenoxy ether sulfate, 4% by weight of lauric-myristic monoethanolamide, 4.3% by weight of ethanol, 2.4% by weight of sodium xylene sulfonate, 0.9% by weight of sodium cumene sulfonate, varying proportions of magnesium sulfate heptahydrate, varying proportions of triethanol-

Éditée par L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR) — Tour EUROPE CEDEX 7 92080 PARIS LA DÉFENSE — Tél. (1) 788.11.11

NORME EXPÉRIMENTALE	AGENTS DE SURFACE PRÉPARATION D'UNE ÉMULSION ÉTUDE DE SES PROPRIÉTÉS ÉVALUATION DU POUVOIR ÉMULSIFIANT	T 73-409 Additif 1 Décembre 1977
<p>ADDITIF 1 À LA NORME T 73-409 (décembre 1976)</p> <p>1 OBJET</p> <p><i>Ajouter le paragraphe suivant :</i></p> <p>- Elle décrit en outre en annexe une méthode simple et rapide qui peut se substituer à celle du chapitre 6 lorsque l'on a à préparer simultanément une série d'émulsions. Elle permet alors de comparer, en une seule opération, divers émulsifiants ou de déterminer la teneur à utiliser pour un agent émulsifiant donné.</p> <p>ANNEXE A</p> <p><i>Ajouter l'annexe A suivante :</i></p> <p>A.1 PRINCIPE Préparation d'une émulsion par agitation rotationnelle, après introduction des phases à émulsionner (la phase contenant l'émulsifiant et l'autre phase) dans une éprouvette modifiée pour favoriser la mise en émulsion.</p> <p>A.2 APPAREILLAGE</p> <p>A.2.1 Éprouvette graduée, 100, NF B 35-302, munie d'un joint conique rodé et de quatre pointes Vigreux en son milieu (voir figure). Il est conseillé de prévoir des ergots permettant de bloquer le bouchon rodé de l'éprouvette avec un élastique ou un ressort.</p> <p>A.2.2 Seringue hypodermique de 10 ou 20 ml.</p> <p>A.2.3 Moteur électrique à vitesse réglable, permettant d'entraîner les éprouvettes à (10 ± 1) tr/min.</p> <p>A.2.4 Montage approprié permettant de faire tourner à 10 tr/min une série d'éprouvettes.</p>		
		© AFNOR 1977 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays

Afnor 77622

T 73-409 Add. 1 1^{er} Tirage 77-12

Surface active agents — Preparation of emulsion — Study of its properties
Evaluation of emulsifying power

Oberflächenaktiven Substanzen — Vorbereitung einer Emulsion, seine Eigenschaften
Messung des Emulgiervermögens

A.3 MODE OPÉRATOIRE

A.3.1 Préparation des phases avant mise en émulsion

Les phases seront préparées suivant le mode opératoire décrit en 6.4.1.1.

A.3.2 En vue de préparer 100 ml d'émulsion :

- Vérifier que les phases à émulsionner sont chacune à la température ambiante ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). D'autres températures peuvent être choisies suivant les impératifs d'emploi, mais devront être précisées dans le procès-verbal d'essai.
- Choisir le rapport des volumes de phase aqueuse et de phase huileuse (V_H/V_L). Le volume total V_H/V_L doit être de 100 ml.
- Introduire dans l'éprouvette graduée (A.2.1) le volume V_H d'eau (on opérera éventuellement par pesée).
- À l'aide de la seringue, introduire très lentement le volume V_L de phase huileuse en évitant autant qu'il se peut toute mise en émulsion.
- Boucher soigneusement l'éprouvette.
- Fixer chaque éprouvette par son milieu sur le système tournant. Mettre le moteur (A.2.3) en marche et déclencher le chronomètre.

NOTE : Les observations suivantes peuvent aider à définir la fin de la mise en émulsion :

- absence d'agrégats huileux nageant au sein du mélange,
- absence de traces huileuses collées aux parois de l'éprouvette.

A.4 APPLICATION DE LA MÉTHODE

A.4.1 Mesure du temps de mise en émulsion

Pour chaque émulsifiant on mesure le temps nécessaire à la mise en émulsion. Les émulsifiants peuvent alors être classés suivant la facilité qu'ils ont à former une émulsion homogène.

A.4.2 Choix d'un émulsifiant pour une phase à émulsionner donnée

Dans ce cas, on limite le temps de rotation des éprouvettes (5 min par exemple). Au bout de cette durée, l'évolution des émulsions est suivie dans le temps conformément au chapitre 7.

Le choix de l'émulsifiant découle des résultats obtenus.

A.4.3 Détermination de la concentration optimale en agent émulsifiant

Procéder comme en A.4.2 avec une série de concentrations différentes du même agent émulsifiant.

A.5 COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS DE LA MÉTHODE DU CHAPITRE 6

Des essais comparatifs sur 3 émulsions identiques à celles du chapitre 9 effectués dans 6 laboratoires ont donné les résultats suivants :

A.5.1 Détermination du type (voir 7.1)

Cinq laboratoires sur six trouvent, par cette méthode et après une agitation de 5 min, les mêmes résultats que ceux obtenus après étude des émulsions préparées selon le chapitre 6.

A.5.2 Observations macroscopiques (voir 7.2)

Après 24 heures à $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ les observations donnent :

	Séparation en pourcentage	Crémage en pourcentage	Rupture en pourcentage
Émulsion A Type H/L Méthode chapitre 6 7 résultats	6 observations de 3 à 12 %	7 observations de 0 %	6 observations de 0 % 1 observation de 2 %
Méthode A.3 6 résultats	5 observations de 14 à 24 % 1 observation de 0 %	5 observations de 0 % 1 observation de 23 %	5 observations de 30 à 75 % 1 observation de 9 %
Émulsion B Type H/L Méthode chapitre 6 8 résultats	8 observations de 12 ± 1 %	8 observations de 0 %	8 observations de 0 %
Méthode A.3 6 résultats	6 observations de 20 à 38 %	5 observations de 0 % 1 observation de 40 %	5 observations de 73 à 80 % 1 observation de 22 %
Émulsion C Type L/H Méthode chapitre 6 8 résultats	8 observations de 0 %	5 observations de 21 à 29 % 3 observations de 0 %	8 observations de 0 à 1 %
Méthode A.3 6 résultats	6 observations de 0 %	5 observations de 22 à 25 % 1 observation de 0 %	8 observations de 0 à 0,5 %

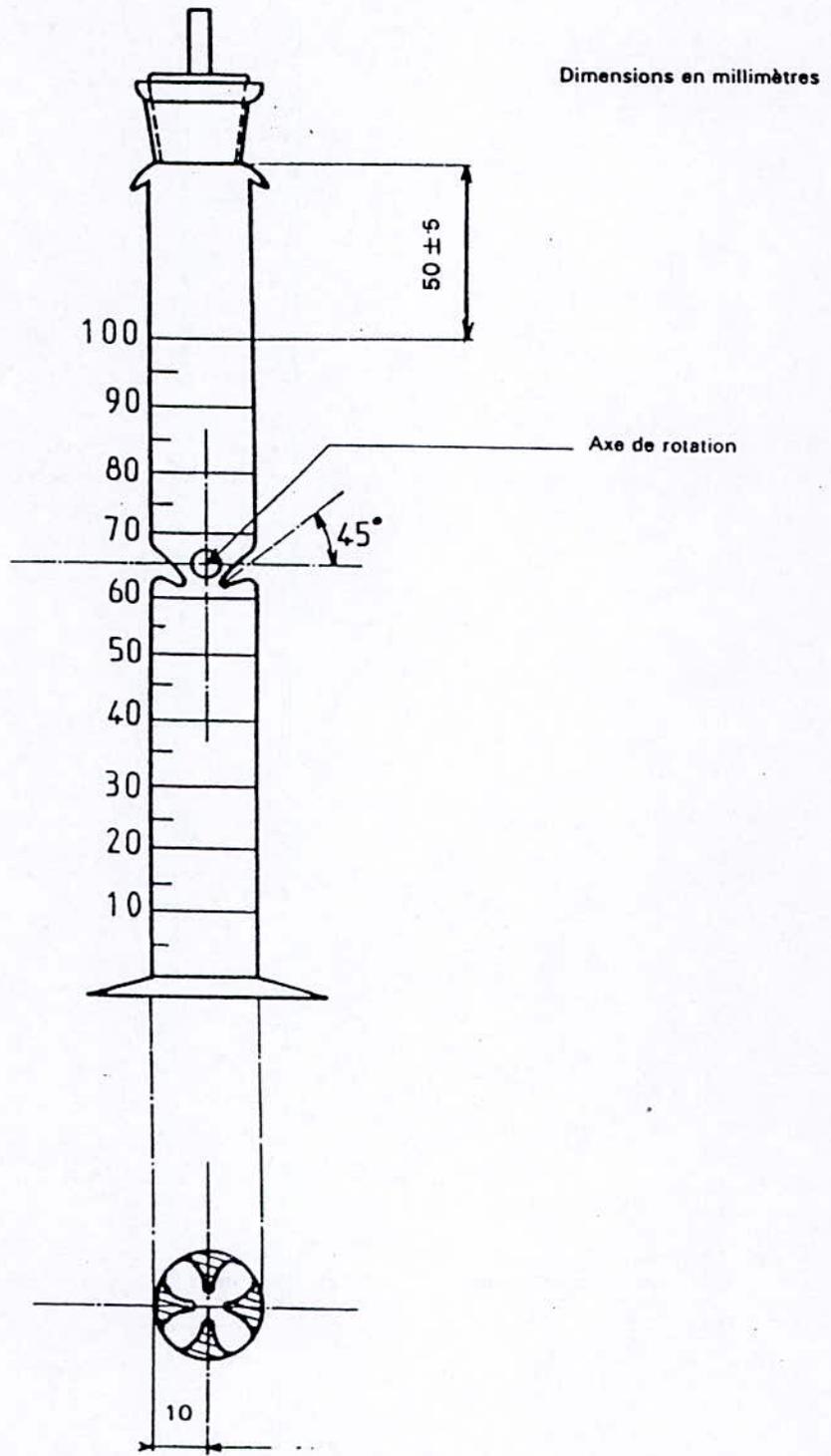


Figure — Éprouvette graduée modifiée