

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



Département de Génie Chimique
Mémoire de Fin d'Etude Pour l'obtention des diplômes d'Ingénieur
d'Etat et Master en Génie Chimique

Thème
**Formulation d'un détergent liquide-
Vaisselle à base d'alkylpolyglucoside :**
Recherche l'optimum qualité/coût

Proposé et dirigé par :
S. HADDOUM
T. AHMED ZAID

Réalisé par :
Lamine LAOUCINE
Abderrazek DJOUAHRA

Soutenu le 25 Juin 2013 devant le jury composé de :

F.MEZIANI
A .MEFTI
S.CHARCHARI

Chargé de cours (ENP)
Maitre de conférences (ENP)
Professeur (ENP)

Présidente
Examinatrice
Examinatrice

Promotion : Juin 2013

Liste des figures

- Figure 1** : Exemple d'un Organigramme simplifié correspondant à la production d'un produit
- Figure2** : Comportement des tensions actives dans l'eau
- Figure3**: Structure simplifiée d'un tensioactif
- Figure4** : Les différents types de tensioactifs
- Figure 5**: Exemple de savon à base d'acide laurique
- Figure6** : Exemple de tensioactif anionique sulfoné : alkyl benzène sulfonate
- Figure7** : Exemple de tensioactif sulfate : le dodecyle sulfate de sodium
- Figure8** : Exemple de tensioactif cationique : bromure d'hexadécyle triméthylammonium
- Figure9** : Exemple de tensioactif amphotère : carboxybétaine
- Figure10** : Exemple de tensioactif non-ionique synthétisé par Paquot et coll
- Figure11** : Schéma d'un tensiomètre (haut) effet de la montée de l'anneau sur la surface du liquide (bas)
- Figure13** : Formation des micelles dans un milieu polaire
- Figure14** : Détermination de la CMC par mesure de tension superficielle
- Figure15** : Représentation schématique de tensioactifs à l'interface eau/air
- Figure16** : Solubilisation dans les micelles
- Figure17** : Mécanisme de la détertion
- Figure 18** : Effet de Gibbs-Marangoni(a). La mousse n'est pas stable.
- Figure19** : Effet «Gibbs-Marangoni»
- Figure 21** : Plan composite centré
- Figure 22**: Viscosimètre Brook Field LV
- Figure 23** Test de Ross-Miles
- Figure 24**: Mesure du point trouble
- Figure 25** : Turbidimètre de marque WTW
- Figure 26**: Diagramme de Pareto pour le PDVSL
- Figure27**: Valeurs observées pour le PDVSL en fonction des valeurs prévues
- Figure 28** : Surface de réponse pour le nombre d'assiettes nettoyées
- Figure 28'** : Diagramme de Pareto pour la viscosité
- Figure29** : Valeurs prévues pour la viscosité en fonction des valeurs observées
- Figure 30** : Surface de réponse pour la viscosité en fonction du TEXAPON et du GLUCOPON
- Figure 31** : Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant
- Figure 32** : Valeurs prévues pour le pouvoir moussant en fonction des valeurs observées
- Figure 33**: Surface de réponse pour le pouvoir moussant en fonction du TEXAPON et du GLUCOPON
- Figure 34** : Diagramme de Pareto pour la turbidité
- Figure 35** : Valeurs prévues pour la stabilité de l'émulsion en fonction des valeurs observées.
- Figure36**: Surface de réponse pour la turbidité
- Figure 37** : Diagramme de Pareto pour le point de trouble
- Figure 38**: Valeurs prévues pour le point de trouble en fonction des valeurs observées
- Figure 39** : Surface de réponse pour le point de Trouble
- Figure 40** : Diagramme de Pareto pour le point d'éclaircissement
- Figure 41** : Valeurs prévues pour le point d'éclaircissement en fonction des valeurs observées

Figure 42 : Surface de réponse pour le point de Trouble

Figure 43 : comparaison des performances

Figure44 : comparaison qualite cout des constituans

Liste des tableaux

Tableau1 : Applications des tensioactifs en fonction de la valeur HLB

Tableau 2: Définition de la dureté de l'eau

Tableau3 : Nom de valeur et unités de mesure

Tableau 4:Qualificatif des eaux selon leur degré de dureté

Tableau 5 : tensioactifs composant la formule

Tableau6 : Niveaux de concentrations utilisées pour chaque ingrédient (en % massique)

Tableau 7 : Matrice d'essais

Tableau8 : Plan composite central et résultats expérimentaux.

Tableau 9 : Table ANOVA pour le PDVSL.

Tableau10 : Récapitulation des résultats

Tableau 11 : Coût des matières premières (US\$/kg)

Tableau12: Les contraintes

Tableau13 : Les valeurs réduites

Glossaire des Acronymes

C

CMC : Concentration micellaire critique

CDCF : Cahier des charges fonctionnel

CCF : Composite centré a face centrée

D

DH : Dureté Hydrotimétrique

G

GLU : GLUCOPON

H

HLB : Hydrophile-Lipophile Balance)

M

MAR: MARANYL

P

PDVSL : Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses

Pt-tr: Point trouble

Pt-clear: Clear point

R

REACH : Application du règlement européen

T

TEX : TEXAPON

TH : Titre Hydrotimétrique

الموضوع : تركيب سائل غسيل الاواني

ملخص :

تم تنفيذ منهجية الاستجابة السطحية لتحسين أداء التنظيف، اللزوجة، وتعكر سحابة نقطة من المنظفات السائلة.

يتكون من اثنين من الغسول مجاملة من شركة هنكل أنيوني :

• مرانيل باست ® 55 : دوديسيل سلفونات البنزين.

• تكسابون ® 35 : لوريل سلفات الصوديوم.

• غليكوب® 600 CS UP مادة فعالة غير أيونية

استعمال برنامج (ستاتيسيتكا) سمح بتوضيح تأثيرات مختلف المكونات على الخواص المدروسة و بوضع نموذج لهاته الأخيرة.

استعمال برنامج (LINGO) للحصول علىنسبة الجودة / السعر أكثر ملائمة.

استغلال مساحات الإجابة يسمح باختيار أحسن الحلول التي هي في أغلب الأحيان تسويات بين مختلف الخواص مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف الضغوطات

الكلمات الرئيسية : صياغة، والنمذجة ، غسل الاطباق المنظفات السائلة، والتحسين، والاستجابة المنهجية السطح، والأداء التنظيف ، والتعكر، اللزوجة.

Sujet : formulation d'un détergent liquide.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de la formulation et des propriétés physiques de détergent liquide vaisselle. La composition générale des détergents liquides est présentée en mettant en relief le rôle de chaque ingrédient dans la formule.

Dans notre travail, nous avons choisi la formule **01 - 09.904** (Henkel-Cognis) dans la catégorie liquide vaisselle ménager.

Notons que cette formule contient quatre ingrédients qui sont :

- UN tensioactif anionique: Texapon NSO.
- UN tensioactif anionique: Maranyl Past A55.
- UN tensioactif non anionique: Glucopon 600 Cs up.
- Acide citrique.

Deux logiciels ont été utilisé : STATISTICA a été utilisés pour élaborer un plan de surface L'exploitation des surfaces de réponse permet de choisir les meilleures solutions qui sont le plus souvent des compromis entre les différentes propriétés en tenant compte de diverses contraintes et étudier l'influence de la composition de détergent.

LINGO pour recherche un rapport qualité/prix le plus favorable.

L'exploitation des surfaces de réponse permet de choisir les meilleures solutions qui sont le plus souvent des compromis entre les différentes propriétés en tenant compte de diverses Contraintes (qualité, prisetc.).

Mots-clés : Formulation, détergents liquides vaisselle, modélisation, optimisation, tensioactif, Méthodologie des surfaces de réponse, performance de nettoyage, viscosité, point de trouble, turbidité. Pouvoir moussant.

Subject: formulation of liquid detergent.

Abstract:

The response surface methodology has been implemented to optimize cleaning performance, viscosity, turbidity and cloud point of a liquid detergent.

Liquid soap is made from two anionic surfactant:

- MARANIL ® PASTE A55: dodecyl benzene sulfonate.
- TEXAPON ® NSO 90: mérestyl lauryl sulfate sodium.
- GLUCOPON ® 600Cs up: Lauryl glucoside

The use of software (Statistica) allowed developing a plan focused composite, to show the effects of different ingredients on the studied properties and model them.

LINGO search for a quality / price ratio is more favorable.

The exploitation of response surfaces to choose the best solutions are often trade-offs between different properties, taking into account various constraints.

Keywords: formulation, modeling, dishwashing liquid detergent, optimization, response surface methodology, cleaning performance, turbidity, cloud point, viscosity.

Sommaire

Introduction

Partie théorique

I. Généralité sur la formulation

I.1. Définition d'une formulation

I.2. Les Caractéristiques d'une formulation

I.3. Exemple d'un organigramme simplifié correspondant à la production d'un adhésif

II. L'histoire de la lessive

III. Détergents liquide

III.1. Définition

III.2. structure d'un détergent

III.3. Type de détergent liquide vaisselle

3.1. Liquides conventionnels

3.2. Liquides concentrés

III.4. Les différents produits entrant dans la composition des détergents

IV. Les conditions d'utilisation des détergents:

V. Tensions actifs

V.1. Définition

V.2. Structure et propriétés des agents de surfaces

V.3. Les différentes classes de tensioactifs

V.3.1. Les tensioactifs anioniques

V.3.3.2. Les tensioactifs cationiques

V.3.3.3. Les tensioactifs amphotères

V.3.3.4. Les tensioactifs non ioniques

V.4. Comportement des tensioactifs en solution

V.4.4.1 Tension superficielle

V.4.4.2 La concentration micellaire critique (CMC)

V.4.4.3 Emulsification

V.5. Phénomène de solubilisation

V.6. Point de Kraft –point de trouble

V.7. Mécanisme de la détertion

VI. Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

VI.1. Pouvoir moussant

VI.1.1 Formation de mousse

VI.1.2 Stabilité de la mousse

VI.1.3 Choix de tensioactifs moussants ou non moussant

VI.2. Pouvoir mouillant

VI.3. Pouvoir dispersant

VI.4. Pouvoir émulsionnant

VI.5. Pouvoir détergent

VII. Les surfaces dures et les salissures

VII. 1. Surfaces dures

- VII. 2. Les salissures
- VIII. Formulation pour un bon détergent
- IX. Influence des différents facteurs sur le lavage
- IX. 1. Influence de l'eau
- IX. 2. La température d'utilisation
- IX. 3. La durée du nettoyage
- IX. 4. L'action mécanique

X. Plan d'expériences

Partie expérimentale

- I. Objectif
- II. Le système étudié
- III. Méthodologie et outils de travail
- III. 1. Choix du plan d'essais
- III. 2. Réalisation de la matrice d'expériences
- III. 3. Préparation de la formule
- III. 4. L'analyse physico-chimique des échantillons
- III. 4.1. Test de lavage (PDVSL)
- III. 4.2. Mesure de la viscosité
- III. 4.3. Le Pouvoir moussant
- III. 4.4. La mesure du Point de trouble et point d'éclaircissement
- III. 4.5. mesure de la stabilité de l'émulsion
- IV. Résultats et discussions
- IV. 1. Modélisation du PDVSL
- IV. 2. Modélisation de la viscosité
- IV. 3. Modélisation de pouvoir moussant
- IV. 4. Modélisation de la turbidité
- IV. 5. Modélisation du Point de trouble et point d'éclaircissement
- IV. 7. Récapitulation des résultats
- V. Optimisation de la formule
- V. 1. La fonction objective
- V. 2. La réalisation

CONCLUSION GENERALE

Bibliographie

Annexe

Introduction

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 détergent. Ce produit répond 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 liquide, pâteuse (crème) ou gélifiée, ou encore sous une forme solide.

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. 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... Des procédés mécaniques permettent parfois de s'affranchir d'un ordre donné.

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 formation.

Les plus importants d'entre eux constituent la classe des agents de surface, encore appelés tensioactifs ou surfactants (de l'anglais surface active agent). Ces molécules, qui peuvent être naturelles ou synthétiques ont la particularité de comporter une portion polaire ou ionique qui possède des affinités 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. 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 savons font partie de cette classe de composés. Lorsqu'à deux liquides non miscibles, comme une huile et de l'eau est ajouté un composé tensioactif, celui-ci se place spontanément à l'interface entre les deux liquides, la partie polaire dans l'eau.

la partie apolaire dans l'huile. 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.

Le nombre de produits auxiliaires utilisé dans une formulation donnée peut être important. Un détergent typique peut comporter une quinzaine de composés dont la présence pour certains d'entre eux est liée au « marketing » du produit. Le tensioactif ne représente que 10 à 15 % en masse du détergent. On peut le considérer ici comme une substance active. Aux tensioactifs (mélanges de tensioactifs ioniques et non ioniques) sont ajoutés des zéolites (silicoaluminates de sodium) comme produit anticalcaire, qui complexent (on dit aussi qui séquestrent) des ions lourds, un agent de blanchiment, le perborate de sodium, des enzymes, un azurant optique pour donner un aspect bleuté au linge, des produits anti-mousses, du carbonate et du disilicate de sodium comme alcalinisants, de l'argile comme adoucisseur, des parfums et quelques autres additifs de moindre importance. Le mode d'action de ces différentes molécules est complexe car elles interagissent aussi entre elles. Aussi, lorsqu'une législation est modifiée, la formulation du détergent doit être revue en tout ou en partie. Ce fût le cas lors du remplacement des alkylbenzènesulfonates en 1965 qui formaient des mousses très abondantes polluant les cours d'eaux ou des polyphosphates remplacés par les zéolites dans les années 1990 car ils favorisaient la prolifération d'algues. Le remplacement pour des raisons de toxicité de solvants organiques par l'eau dans nombre de peintures, impose l'addition de composés tensioactifs indispensables pour disperser les pigments de couleur minéraux ou organiques. C'est dire que la formulation n'est pas simplement une discipline chimique nouvelle. La recherche en pharmacie dite Galénique travaille à la mise au point en fonction de la forme (la formulation) la plus adéquate pour administrer une molécule active donnée : ce peut être un comprimé, une solution liquide, un gel, une poudre, un aérosol, un suppositoire. Chaque formulation tient compte de la chimie de la molécule active mais aussi de la cible, de la partie du corps que l'on cherche à toucher. C'est la vectorisation du médicament. Chimistes, pharmaciens, physico-chimistes, médecins participent donc à cette recherche. La formulation est donc par essence une discipline ou la culture scientifique la plus large doit s'allier à de solides connaissances spécifiques.

Notre travail porte sur la formulation d'un liquide détergent pour laver la vaisselle à la main. Pour cela nous nous sommes inspirés d'une formule déjà conçue par le Groupe Henkel Cognis.

Ainsi, nous avons choisi la formule **01-09-904** (catalogue Henkel-Cognis) dans la catégorie liquide vaisselle ménager.

La formule contient quatre ingrédients qui sont :

- un tensioactif amphotère: **MARANYL**
- un tensioactif anionique: **TEXAPON NSO**.
- un tensioactif non anionique: **GLUCOPON 600 CS UP**
- acide citrique.

Partie théorique

I. Généralité sur la formulation [1]

I.1. Définition d'une formulation

La formulation est une activité industrielle consistant à fabriquer des produits homogènes, stables¹, non toxiques et possédant des propriétés finales spécifiques, répondant aux exigences d'un cahier des charges fonctionnel (CDCF)² en mélangeant différentes matières premières.

I.2. Les Caractéristiques d'une formulation

Cette activité concerne notamment les produits cosmétiques, pharmaceutiques, les parfums, les peintures, les matières plastiques, les produits phytosanitaires, les produits d'entretien, les produits de nettoyage, les adhésifs, les insonorisants, les bétons, les produits agroalimentaires, les explosifs, etc.

La formulation dans les industries chimique et parachimique comprend l'ensemble des savoirs et savoir-faire nécessaires au développement d'un produit commercial. Les personnels des industries chargés de formuler des produits pour un usage particulier sont appelés des formulateurs. La formulation est aujourd'hui une des branches les plus importantes de la chimie.

Une formulation comprend généralement un ou plusieurs *composés actifs* ou de base, des charges et différents additifs (colorants, parfums, solvants, plastifiants, stabilisants, etc.).

En phase finale d'optimisation, le formateur peut utiliser un plan d'expériences simple, nécessitant seulement quelques essais ; l'utilisation d'un logiciel de tableur est souvent suffisante.

Trois cas peuvent se présenter :

- amélioration d'une formule existante, exemples : le rapport performances/prix, la processabilité d'un mastic semi-fini ou le comportement à la mise en œuvre³, ou, en application du règlement européen REACH, supprimer un constituant (ingrédient) toxique ou réduire sa teneur afin d'obtenir un mélange « non étiquetable ». Dans le meilleur des cas, une dizaine d'essais permettent de trouver le « bon compromis » ;
- formulation avec une nouvelle base (invention) : ce travail de R&D peut demander plusieurs mois. Les exigences du CDCF peuvent, en cours d'étude, être modifiées/négociées avec le client qui apporte son aide, ou le responsable produits/production ;
- adaptation (« domestication ») d'une formule : par exemple, une formule est utilisée en production (passée en « marche courante ») dans une filiale étrangère, cependant une matière première n'est pas/plus disponible/autorisée, ou le CDCF est légèrement différent, dans le pays de destination intéressé.

Les caractéristiques du matériau sont vérifiées par des mesures sélectives (sur échantillons, éprouvettes ou sur parties de pièces) ou fonctionnelles (sur pièces ou structures).

Il faut autant que possible utiliser des matières existant déjà dans l'entreprise. Chaque matière ou mélange possède une date de péremption. Le *prix global (full cost)* d'une pièce doit être considéré. Il dépend notamment du « prix matière » et du « prix process ». Ce dernier peut être réduit en augmentant les cadences de production.

Concernant l'alimentarité, trois législations contiennent des listes d'ingrédients et leurs concentrations acceptables : le JO en France, le Bundesgesundheitsamt (BGA) en Allemagne et la FDA aux États-Unis.

Ce secteur très concurrentiel a développé des méthodes annexes telles que la veille concurrentielle et/ou technologique et plus particulièrement la déformulation ou *reverse engineering*, qui s'apparente à de l'espionnage industriel. Cette technique fait appel à la connaissance des formulations et matières premières et aux méthodes analytiques appropriées. La déformulation peut être pratiquée par toute entreprise disposant de moyens analytiques suffisants ou en faisant appel à des sociétés spécialisées. [1]

I.3. Exemple d'un Organigramme simplifié correspondant à la production d'un adhésif [2]

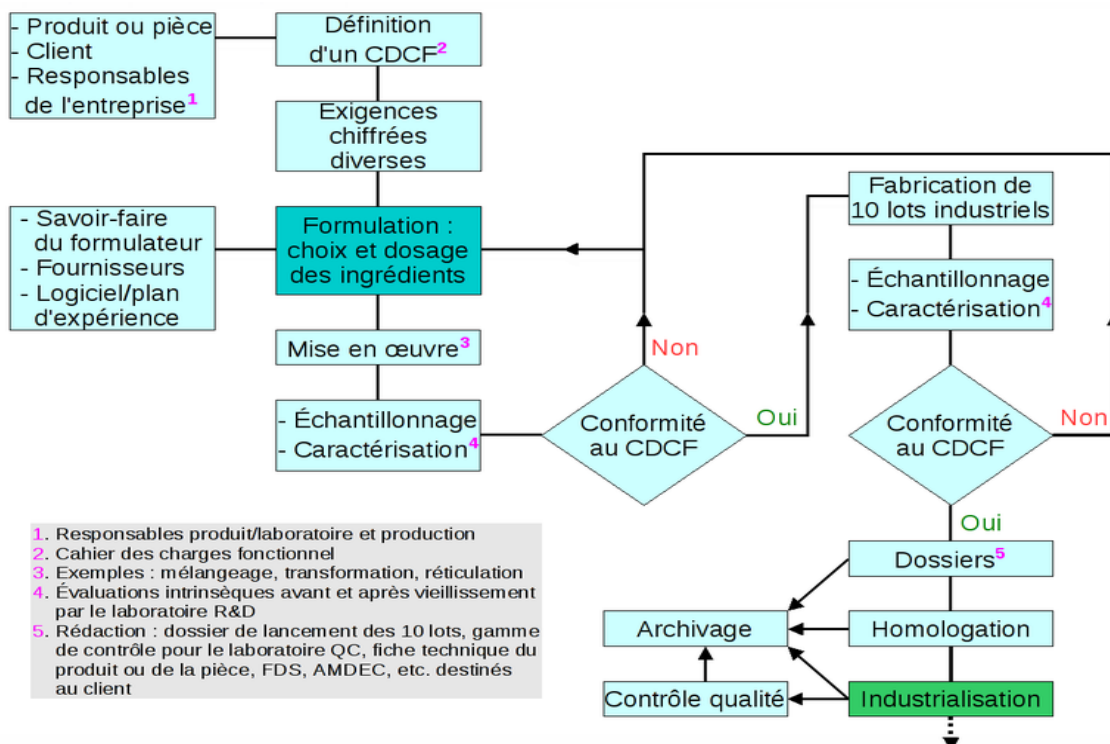


Figure 1 : Exemple d'un Organigramme simplifié correspondant à la production d'un adhésive

II. L'histoire de la lessive [3]

Il existe de nombreuses histoires racontant la découverte de la lessive. On sait que la notion d'hygiène personnelle remonte à la préhistoire, mais comment est-on passé du savon au détergent?

Tout a commencé avec le savon

Il existe de nombreuses histoires pour expliquer où et comment le savon a été découvert. On sait que la notion d'hygiène personnelle remonte à la préhistoire. Les premiers êtres humains habitaient toujours près de l'eau et l'utilisaient pour se laver. Les archéologues ont aussi découvert plusieurs substances qui ressemblent au savon et qui datent de l'an 2800 avant J.-C., mais personne ne sait si ces substances étaient utilisées comme on utilise le savon de nos jours.

Le mot « savon » (soap en anglais) ou « sapo » vient d'une ancienne légende romaine. Cette légende raconte que des animaux étaient sacrifiés sur le mont Sapo. Lorsque la pluie tombait, elle entraînait la graisse des animaux sacrifiés (aussi appelée « suif ») et les cendres de bois vers le sol argileux des berges du Tibre. Les femmes romaines ont découvert que cette argile rendait les articles qu'elles lavaient plus propres et qu'elles n'avaient donc pas besoin de travailler si fort.

Au dix-septième siècle, les savonniers de l'Espagne, de la France et de l'Italie utilisaient de l'huile d'olive pour fabriquer le savon. Plus tard, les savonniers ont commencé à ajouter des parfums à leur savon et à fabriquer des savons spécialisés pour le bain, le rasage, le lavage des cheveux et la lessive.

Avant 1930, on produisait de petites quantités de savon à l'aide d'une bouilloire. Les fabricants de savon commercial utilisaient d'énormes chaudrons hauts de trois étages pour produire des milliers de livres de savon en une semaine. Dans les années 1930, Procter & Gamble a mis au point un procédé qui a réduit le temps de fabrication du savon à moins d'une journée.

Le premier détergent

Bien que leur utilisation vise un but semblable, les savons et les détergents sont différents du point de vue de leur composition chimique, c'est-à-dire de leur contenu et de leur méthode de fabrication. Les détergents sont relativement récents.

Le premier détergent synthétique est apparu en Allemagne à la suite d'une pénurie de gras servant à la fabrication du savon déclenchée par la Première Guerre mondiale (1914-1918). Dans les années 1920, les Américains utilisaient du savon en paillettes pour laver leurs vêtements. Aux États-Unis, la production de détergent ménager a commencé au début des années 1930, mais ne s'est répandue qu'après la Deuxième Guerre mondiale (1945).

Les premiers détergents de Procter & Gamble

En 1933, Procter & Gamble a mis sur le marché un détergent appelé DreftMD, mais à l'époque ce produit n'arrivait pas à laver la lessive sale en profondeur. Après beaucoup de recherches et de dur labeur, Procter & Gamble a créé TideMD en 1943. Tide est un détergent qui combine des surfactifs synthétiques à des « adjuvants pour détergent » pour réussir à nettoyer les vêtements très sales.

Les adjuvants pour détergent aident les surfactifs synthétiques à pénétrer en profondeur dans les vêtements pour mieux déloger les taches. En 1946, P&G a soumis Tide à un marché-test et la clientèle en a fait le détergent le plus vendu en quelques semaines. [3]

III. Détergents liquide

III. 1. Définition

QU'EST-CE QU'UN DETERGENT ?

D'après le dictionnaire, il s'agit d'un produit « *qui nettoie en entraînant les impuretés* ». Nous allons nous attacher à expliquer ce processus.

III. 2. Structure d'un détergent

Les détergents sont des substances tensio-actives qui, ajoutées en petite quantité dans de l'eau, permettent de décoller, puis d'éliminer facilement, en les émulsionnant, les graisses et autres salissures fixées à la surface des matériaux divers.

Grâce à leur structure spécifique, les tensioactifs développent aux interphases (surface de contact air-eau par exemple) des actions particulières telles que l'abaissement de la tension superficielle des liquides.

L'utilisation généralisée, vers les années 1960, de ces produits s'accompagna très vite d'une dégradation de la qualité des eaux naturelles. Dans les années 1970, les réglementations en France et dans la très grande majorité des pays industrialisés, imposèrent que ces produits soient biodégradables au moins à 80 % dans un premier temps, puis à 90 %. Les mousses dues aux détergents et aux phosphates sont des obstacles à l'aération des eaux. Ces produits, en outre, et à cause de leur pouvoir mouillant, détruisent les revêtements des muqueuses respiratoires de invertébrés ou des vertébrés aquatiques et les fait se noyer rapidement. [4]

III. 3. Type de détergent liquide vaisselle

III. 3.1. Liquides conventionnels

Apparus en 1986 aux Etats-Unis (Bright Side de Colgate) et en 1987 en Europe, les liquides représentent aujourd'hui 30% du marché aux Etats-Unis et 15% en Europe. La technologie de base est la même que celle des poudres conventionnelles (avec toutefois un pH et une réserve d'alcalinité réduits); la forme liquide nécessite cependant la présence d'un agent structurant (argile par exemple ou polymères). De plus, ils doivent avoir un comportement rhéologique thixotropique pour qu'ils soient faciles à doser, mais suffisamment visqueux pour ne pas fuir dans les distributeurs des machines.

III. 3.2. Liquides concentrés

Il n'existe qu'un seul type de produit dans le commerce, dont la particularité consiste en la présence à la fois d'agents chlorés et d'enzymes.

Pour réussir ce défi technologique, l'idée a été d'introduire l'agent chloré sous forme de microcapsule de cire ayant un point de fusion aux alentours de 46. Cette technique permet de protéger les enzymes dans le produit au cours du stockage et à ces mêmes enzymes d'agir efficacement dans la machine.

III. 3.3 Composition d'un détergent liquide vaisselle :

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs en proportions variables :

- ✓ Produit économique : pourcentage d'actifs environ 20%
- ✓ Produit intermédiaire : pourcentage d'actif environ 30%
- ✓ Produit haut de gamme : pourcentage d'actif supérieur ou égal à 40% associé à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse.

III. 5. Les différents produits entrant dans la composition des détergents:

Les détergents sont des combinaisons de produits chimiques divers dont le rôle est d'aider à débarrasser une surface des souillures qui s'y sont déposées.

La liste des produits autorisés pour le nettoyage des surfaces susceptibles d'être en contact avec des denrées alimentaires généralement publiée par arrêté ministériel.

Les acides

Les acides sont utilisés pour leur pouvoir détartrant et désincrustant. Ils servent en effet essentiellement à dissoudre des dépôts minéraux provenant de l'eau (carbonate de calcium) et des substances alimentaires (phospholipides et calcium du lait, acide oxalique des végétaux, tannins des vins, etc.).

Les acides minéraux les plus couramment utilisés pour leurs propriétés détartrantes et désincrustantes sont l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide sulfamique. Tous ces acides sont corrosifs et oxydants même pour l'inox.

Les acides organiques sont aussi utilisés. Ils sont beaucoup moins corrosifs, souvent beaucoup moins dangereux, certains ont un pouvoir séquestrant (chélation des ions minéraux). Les plus utilisés sont l'acide succinique, l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide adipique et l'acide gluconique.

Les bases :

On utilise surtout la soude et la potasse. La soude est le produit le plus utilisé, en raison de son faible coût. La soude agit en saponifiant les souillures grasses et en les solubilisant. La potasse est plus chère, mais produit des savons plus solubles que la soude. On utilise peu l'ammoniac en raison des vapeurs toxiques qu'il émet.

Les adjuvants et autres activateurs (builders) :

Les adjuvants lessiviels sont surtout des sels minéraux dont le rôle est d'inactiver les ions responsables de la dureté de l'eau. Ils ont aussi un effet de correction du pH. Ils améliorent ainsi les propriétés dispersantes et émulsionnantes de la solution détergente. Ils agissent peu sur ses capacités d'antiredéposition. On utilise surtout :

Les agents oxydants : Les agents oxydants améliorent sensiblement les capacités de détergence d'une solution en libérant de l'oxygène ou du chlore actifs qui s'attaquent aux

souillures. Ces agents trouvent particulièrement leur utilité dans les cas des souillures issues de la cuisson des aliments.

Parmi les générateurs d'oxygène actif, l'hypochlorite de sodium (eau de javel) est le plus connu et le plus utilisé. Son efficacité est réduite aux températures élevées. Il est conseillé d'utiliser à froid les solutions détergentes qui contiennent du NaOCl. Les autres générateurs d'oxygène actif sont des peroxydes : eau oxygénée, perborate de Na, percarbonate de Na, etc.

Parmi les générateurs de chlore actif, on citera le phosphate trisodique chloré. Ce composé soluble dans l'eau demeure stable même à des températures relativement élevées et est un bon substitut de l'eau de Javel dans les pays chauds. D'autres composés générateurs de chlore actif ont une origine organique : Chloramine T ou Paratoluènechlorosulfamide sodé, sel sodique de l'acide dichloroisocyanurique. Ces produits sont très solubles dans l'eau. Ils sont aussi extrêmement irritants.

Les séquestrants :

Les agents séquestrants sont des composés organiques utilisés pour adoucir l'eau et capturer les ions métalliques susceptibles de précipiter et se déposer sur les surfaces. Parmi les agents séquestrants, le plus ancien et le plus connu est l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique) On peut aussi citer les dérivés de l'acide gluconique et ceux de l'acide glucoheptonique et de l'acide phosphonique .

Les dispersants :

Ils sont utilisés pour lutter contre la formation du tartre à partir des ions Ca et Mg des eaux dures ou des souillures calciques. Ces produits sont essentiellement des dérivés des acides polyacryliques.

Les solvants :

Les solvants les plus employés sont des alcools, des solvants chlorés, des solvants cétoniques, des esters de glycol, des acétates, lactates, des solvants aromatiques, etc. La plupart de ces produits ne sont pas autorisés dans le secteur agroalimentaire, mais on notera que certains esters de glycol le restent en dépit des dangers que ces produits présentent pour la reproduction.

Les enzymes :

Beaucoup de solutions détergentes possèdent des enzymes : protéases (subtilisine), lipases, amylases, etc. Ces enzymes agissent à basse température à la condition qu'elles ne soient pas hydrolysées du fait des conditions d'emploi de la solution détergente et des produits qui la composent.

Les agents tensioactifs : Ce sont les agents tensioactifs qui confèrent les propriétés

mouillantes, moussantes, émulsionnantes, dispersantes, solubilisantes, etc. aux solutions détergentes dont ils constituent le principal ingrédient. Ces agents sont de quatre natures : anioniques dont le pôle hydrophile est chargé négativement, cationiques dont le pôle hydrophile est chargé positivement, non ioniques où la molécule ne comporte pas de charges électriques et amphotères dont le pôle hydrophile porte à la fois une charge positive et une charge négative, ce qui fait que la charge globale est nulle.

Les désinfectants : Dans les processus de nettoyage des surfaces et des locaux, autant dans les industries agroalimentaires que dans les services hospitaliers, l'usage des détergents précède celui des désinfectants puisque les salissures organiques sont nécessairement colonisées soit par des microorganismes planctoniques, soit par des biofilms. [4] ; [5] ; [6].

Les désinfectants autorisés et les plus souvent utilisés sont :

Le chlore et les dérivés chlorés (hypochlorite de Na ou eau de Javel, acides chlorocyanuriques, dichloroglycoluryle, chloramines T, etc.). Tous ces produits forment, en présence d'eau, de l'acide hypochloreux dont les propriétés bactéricides sont établies pour des températures inférieures à 25° C, pour des pH compris entre 4 et 6. La lumière, les températures élevées, les matières organiques décomposent l'acide hypochloreux en ions ClO⁻ peu bactéricide. L'utilisation en milieu acide libère du chlore gazeux extrêmement toxique. Il est fortement déconseillé d'utiliser ces produits chlorés avec des tensioactifs cationiques, des sels d'ammonium et des produits libérant de l'oxygène actif. Les produits chlorés sont corrosifs y compris vis-à-vis de l'inox. Ce sont d'excellents bactéricides et de bons virucides. Ils ont une activité médiocre sur les champignons et incertaine sur les spores. Leur action est très diminuée dès lors qu'ils sont mis en présence de matières organiques pour lesquelles ils ont une forte affinité, ce qui les rend moins disponibles pour les microorganismes chez lesquels ils détruisent les protéines structurales et inhibent l'activité enzymatique. Tous ces produits sont toxiques, irritants et corrosifs.

IV. Les conditions d'utilisation des détergents:

Quand on utilise des détergents, c'est la plupart du temps en solution très diluée dans de l'eau. Autrement dit, le premier " solvant " d'une solution détergente, c'est l'eau qui ne doit être ni entartrante, ni corrosive. De ce point de vue, les eaux trop douces comme les eaux trop dures sont contraires à une bonne efficacité des détergents. On détermine le caractère corrosif ou au contraire le caractère entartrant d'une eau en fonction de la dureté de l'eau, de son pH, de la température et de l'alcalinité totale. Enfin la nature des salissures sera fondamentale pour décider de quelles solutions détergentes on fera usage.

Dans les industries agroalimentaires, on distingue principalement quatre types de salissures : les salissures pigmentaires (terre, sable, poussières, suie, etc.) ; les salissures blanchissables (vin, café, herbe, fruits, sirops, etc.) ; les salissures grasses (huiles, beurres, graisses, etc.) et

les salissures protéiques (sang, œuf, sauces, viandes, poissons, lait, crème, etc.). Certaines salissures sont solubles dans l'eau, d'autres sont émulsifiables, d'autres insolubles comme les composés albuminoïdes (caséine, albumine, globuline, etc.) peuvent être réduites par action des alcalis.

V. Tension actifs

V. 1. Définition

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

V. 2. Structure et propriétés des agents de surfaces

Quelle est la structure d'un composé tensioactif ?

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules synthétiques ou naturelles possédant une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) liée à un groupement à caractère hydrophile (appelée tête polaire) comme illustré sur la Figure 2 et 3. Ces molécules constituées de deux parties d'affinité opposée sont dites amphiphiles.

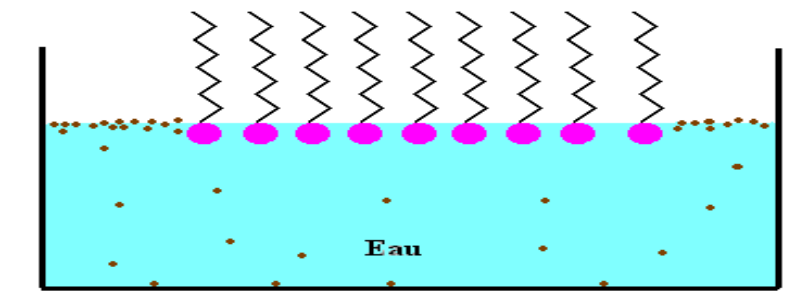


Figure2 : comportement des tensions actives dans l'eau

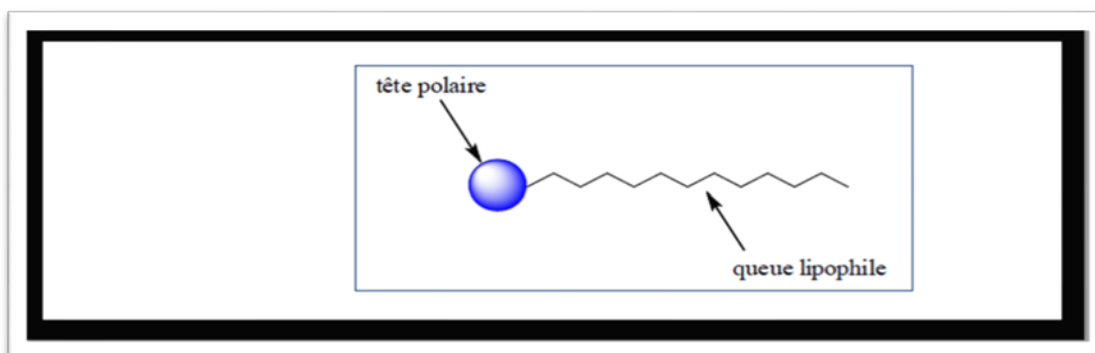


Figure3: structure simplifiée d'un tensioactif

Leur structure particulière permet aux agents de surface de se concentrer :

- aux interfaces liquide- liquide à cause de l'amphiphilie qui les caractérise. Chaque groupement se dirige vers le liquide pour lequel il a le plus d'affinité.

- aux interfaces liquide-gaz et liquide-solide, le liquide repoussant vers l'extérieur les groupements qui ont une affinité opposée.

L'ambivalence de la structure et la diversité des propriétés d'usage des tensioactifs font partie depuis 1950 de notre quotidien : tantôt comme matières actives pour notre hygiène corporelle, pour le nettoyage de nos vêtements et notre vaisselle, tantôt comme auxiliaire de formulation dans la fabrication du textile et des fibres, des peintures et plastiques, dans l'industrie du papier, des pesticides et dans d'autres secteurs variés, entre autres du cuir, de la métallurgie et pour la formulation des engrais. Leur intérêt intrinsèque, leur large production et leurs applications justifient la recherche sans cesse croissante de nouvelles structures, propriétés et performances, ainsi qu'une conscience accrue de leur impact sur l'environnement (procédés de synthèse à écotoxicité réduite, tensioactifs biodégradables, ...)

Dans la littérature, il est décrit plusieurs types de tensioactifs qui diffèrent selon leurs structures, en d'autres termes selon la disposition et le nombre de pôles hydrophiles et lipophiles au sein de la molécule. La figure (4) récapitule tous les types de tensioactifs rencontrés dans la littérature.

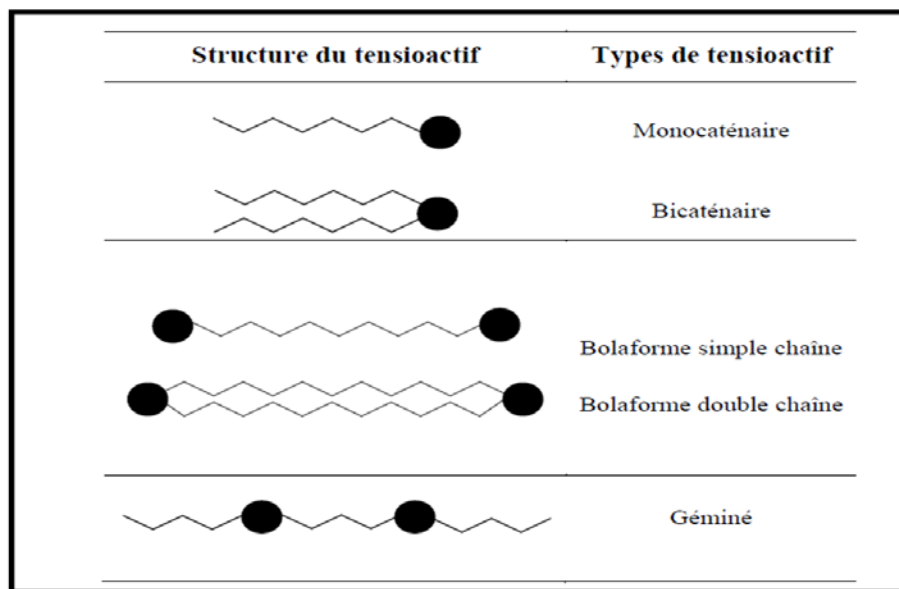


Figure4 : les différents types de tensioactifs

La structure la plus courante des tensioactifs est constituée d'une tête polaire et d'une, deux ou trois chaînes lipophiles. Ils sont conventionnellement connus sous les noms respectifs de tensioactifs mono-, bis- et tricaténaire. Les tensioactifs de type bola forme sont caractérisés par la présence de deux têtes polaires.

Elles sont espacées par une ou plusieurs chaînes carbonées, suffisamment longue pour éviter une grande hydro solubilité du composé. On en trouve alors des dits à *simple* ou à *double* chaîne.

V. 3. Les différentes classes de tensioactifs

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

V. 3.1. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces composés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, on les retrouve principalement dans les produits cosmétiques comme le savon, les shampooings et les gels de douche, Ils ont un fort pouvoir moussant et émulsionnant, mais leur efficacité diminue en eau dure. Ils peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. Ils sont obtenus par saponification des triglycérides d'origine animale ou végétale (figure5)

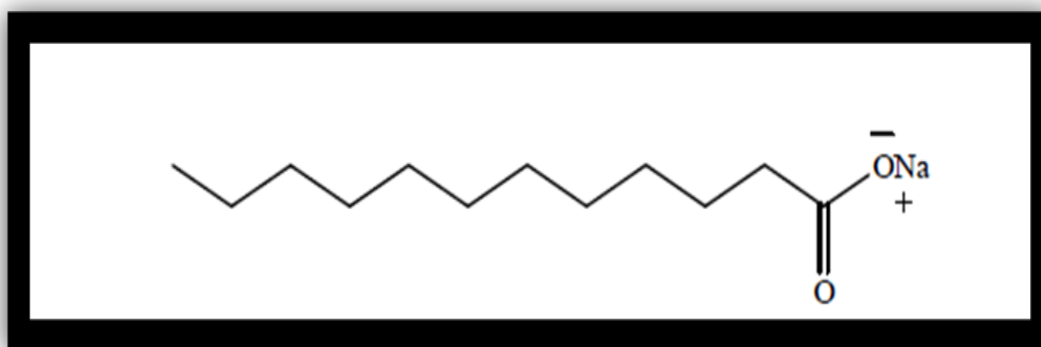


Figure 5: Exemple de savon à base d'acide laurique

Les composés sulfonés de formule générale $RSO_3^-Na^+$ qui constituent la matière première tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes. Les plus connus sont les alkylbenzène sulfonates linéaires ou ramifiés. Ils entrent dans la composition des pesticides en améliorant l'efficacité de traitement de lavage de sol.

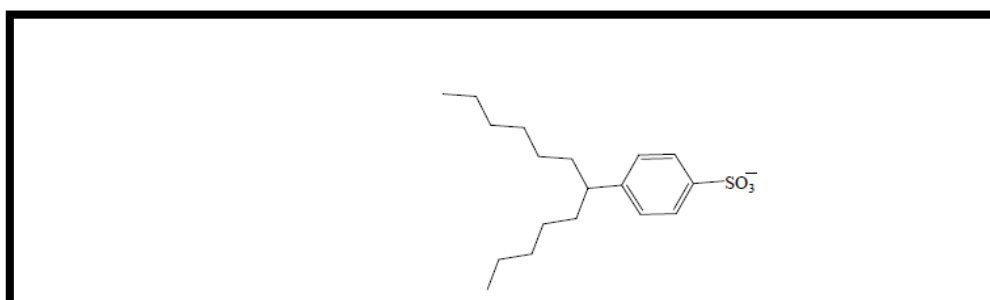


Figure6 : Exemple de tensioactif anionique sulfoné : alkyl benzène sulfonate

- Les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool (Figure7). Leur intérêt réside dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol. Ils ont

un pouvoir moussant très élevé, mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants.

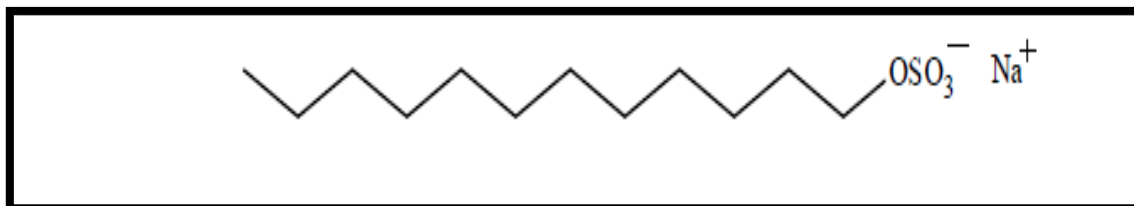


Figure7 : Exemple de tensioactif sulfate : le dodecyle sulfate de sodium

V. 3.2 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Les plus répandus sont les dérivés d'amines quaternaires aliphatiques.

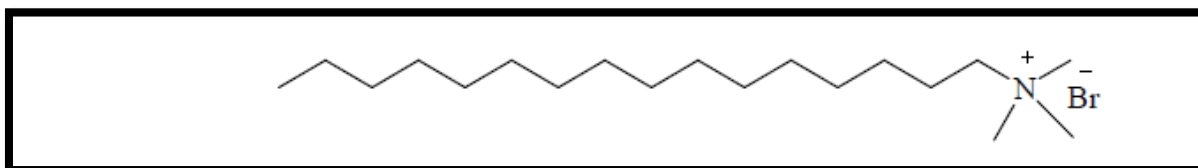


Figure8 : Exemple de tensioactif cationique : bromure d'hexadécyle triméthylammonium

D'un point de vue industriel, leur fabrication se fait à partir d'un acide gras sur lequel on opère des transformations pour obtenir un ammonium en passant par un amide et un nitrile. De nombreuses réactions chimiques étant nécessaires pour obtenir cette famille de tensioactifs, leur coût de fabrication est nettement plus élevé.

V. 3.3 Les tensioactifs amphotères

Connus aussi sous le nom de tensioactifs zwitterioniques, ils possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (Figure 9). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés.

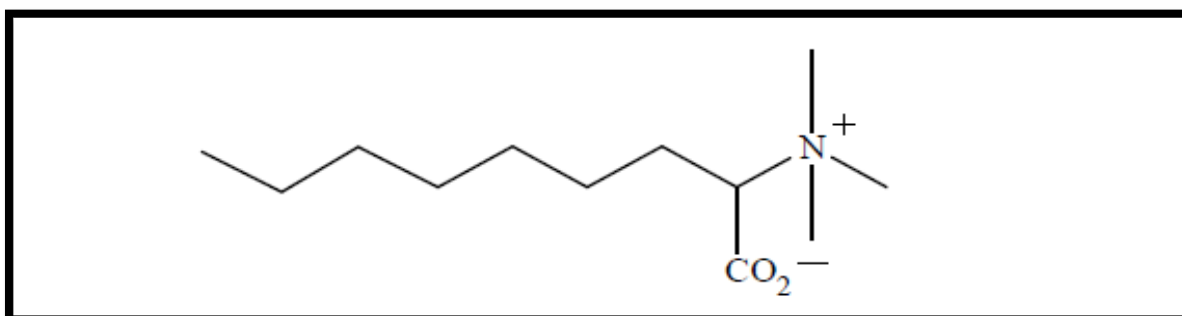


Figure9 : Exemple de tensioactif amphotère : carboxybétaine

V. 3.4 Les tensioactifs non ioniques

Ils constituent la classe la plus récente de tensioactifs. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, d'un groupement polaire de type éther, alcool ou même

amine. Les tensioactifs polyéthoxylés ou polypropylés dérivés des alcools ont été les premiers à être mis sur le marché dans les années 1950. Ils sont obtenus par condensation d'unités oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène sur des alcools gras.

De faible coût, ils sont utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants, ils rentrent dans la composition des lessives. Leur faible biodégradabilité et la persistance de certains composés toxiques pour l'environnement comme les alkylphénols polyéthoxylés, ont amené les instances gouvernementales à limiter leur utilisation. Les producteurs se sont, alors, orientés vers d'autres tensioactifs non ioniques moins toxiques voire biodégradables tels que: les APG, les éthers de polyol, les alcanolamines ou les esters de polyols (ester de sorbitan, de polyglycérols, de saccharose, ...) (Figure 10).

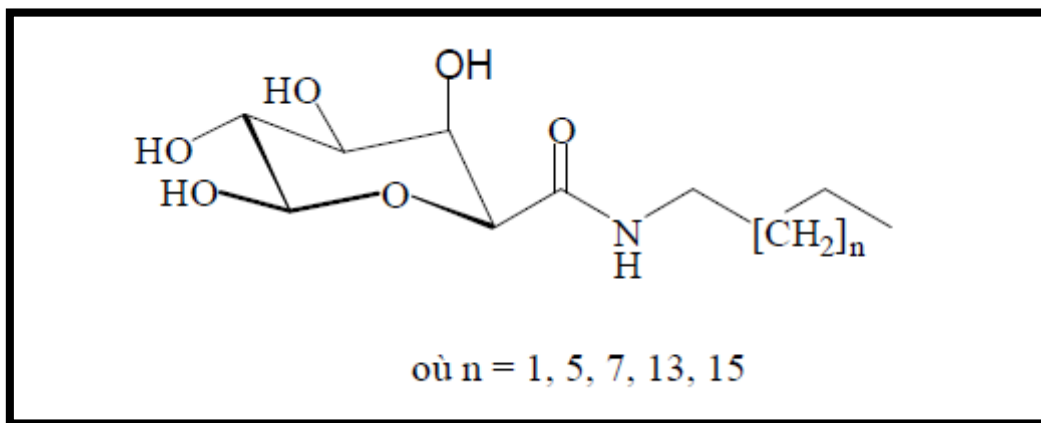


Figure10 : Exemple de tensioactif non-ionique synthétisé par Paquot et coll

V. 4. Comportement des tensioactifs en solution

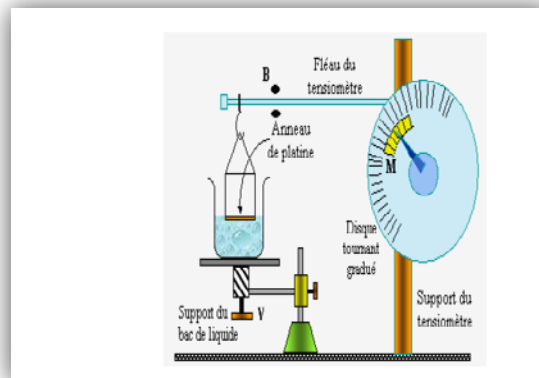
V. 4.1 Tension superficielle

La structure amphiphile des molécules tensioactives induit leur forte tendance à s'accumuler dans la zone inter-faciale entre l'eau (ou solvant organique) et l'air. On observe ainsi, la modification de la tension superficielle à la surface du liquide. On parle de tension de surface, cette force définie comme l'énergie libre F par rapport à l'aire inter-faciale A à la température (T), volume (v) et composition constants (n).

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

Expérimentalement, La tension superficielle peut être mesurée par différentes méthodes: lame de Wilhelmy (mesure de la force de mouillage qui s'exerce sur la lame), anneau de Du Noüy (mesure de la force de mouillage qui s'exerce sur l'anneau) (Figure II), tube de Jurin (par capillarité dans un tube), goutte pendante (mesure de la géométrie de la goutte de façon

optique), goutte tournante (mesure du diamètre d'une gouttelette dans une phase lourde lorsque les deux effectuent une rotation).



B : butées du fléau ; **V** : vis sans fin permettant le déplacement vertical de l'échantillon ; **M** : système de vernier pour une lecture fine de la tension.

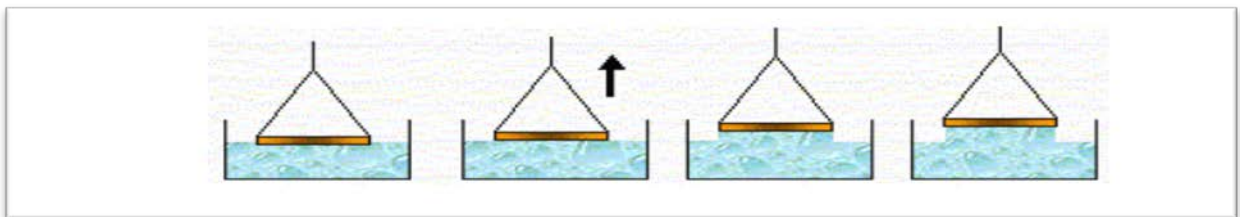


Figure11 : Schéma d'un tensiomètre (haut) effet de la montée de l'anneau sur la surface du liquide (bas)

V. 4.2 La concentration micellaire critique (CMC)

Des études réalisées sur une interface eau/air ont montré qu'en rajoutant progressivement du tensioactif dans une solution, les molécules tensioactives s'accumulent à la surface du liquide au fur et à mesure que l'on augmente la concentration. Ceux-ci s'organisent préférentiellement de façon à former des micelles sous forme de monocouches compactes pour atteindre la concentration micellaire critique au-delà de laquelle le liquide est saturé en tensioactifs monomères (Figure 13).

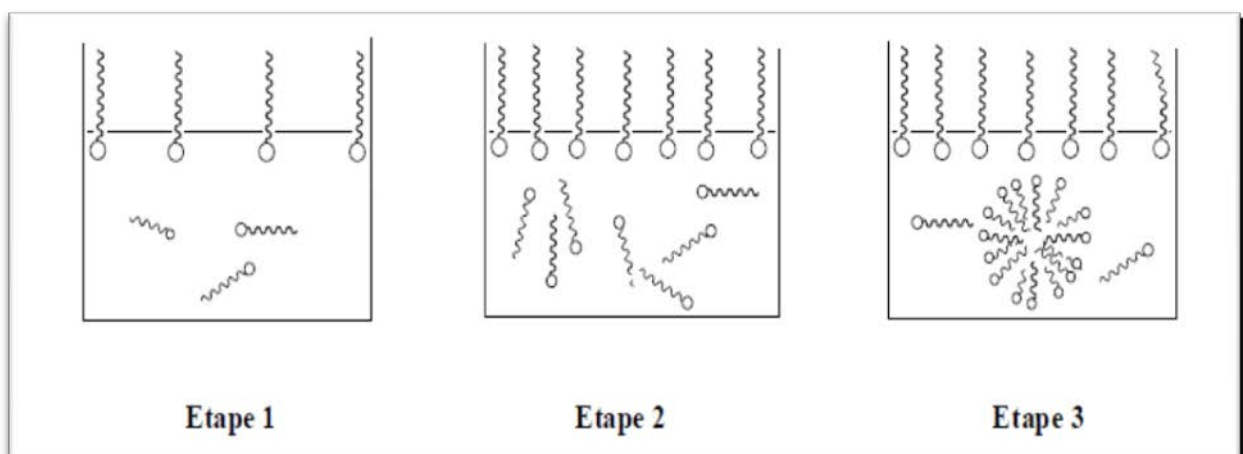


Figure13 : Formation des micelles dans un milieu polaire

Expérimentalement, la CMC peut être déterminée par plusieurs méthodes. La méthode la plus connue est la mesure de la tension superficielle en fonction de la concentration. La micellisation observée à partir de la CMC, correspond à une variation brutale traduite par la «cassure» sur les courbes expérimentales de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs. Au-delà de la CMC, la tension de surface γ n'est presque plus affectée par l'augmentation de la concentration (étape 3) (Figure 14)

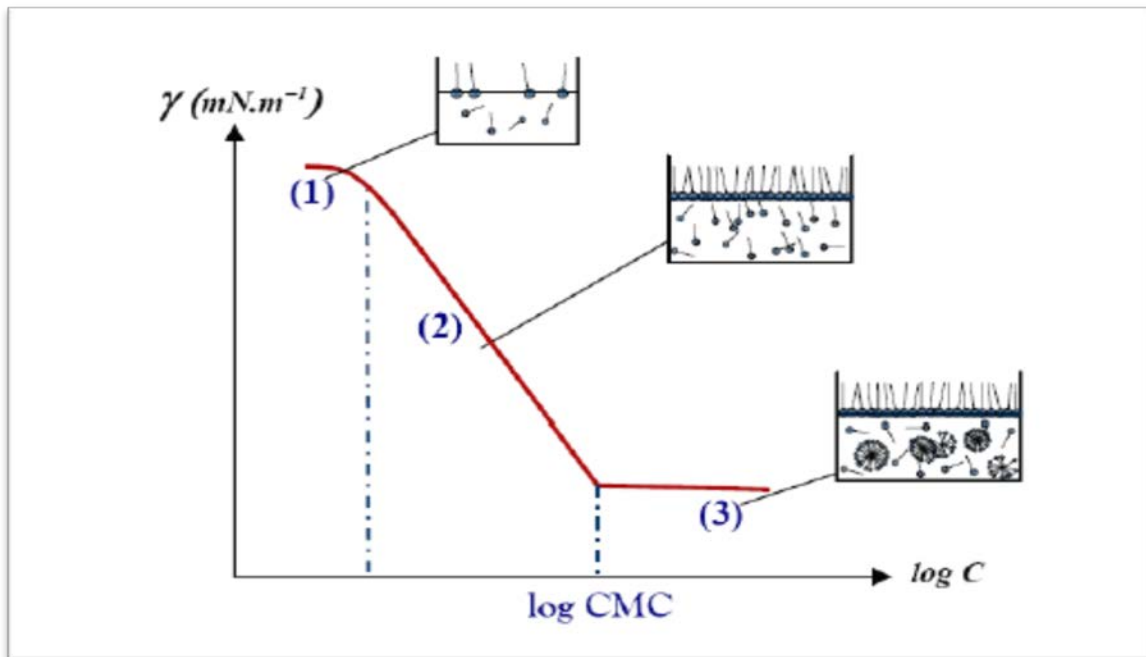


Figure14 : Détermination de la CMC par mesure de tension superficielle

V. 4.3 Emulsification


La nature des tensioactifs et la température du milieu sont des facteurs qui influencent la dispersion des particules tensioactives d'une phase liquide dans une autre phase liquide non miscible, ce qui permet de définir une émulsion qui est un système microscopiquement hétérogène constitué par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre formant une phase macroscopiquement homogène. Pour obtenir une bonne dispersion dans la phase continue, il est nécessaire d'ajouter un tensioactif qui modifie les propriétés de l'interface des deux liquides et permet l'obtention d'une phase fine dispersée en micelles. Les groupements polaires de l'émulsifiant s'orientent vers la phase aqueuse et les chaînes lipophiles vers le milieu organique. Ce phénomène permet de caractériser le pouvoir émulsionnant de la

molécule vis-à-vis de sa polarité. Cette dernière est définie par la balance hydrophile/lipophile (HLB) dont les valeurs représentent une échelle empirique. La HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) correspond à l'importance relative du (ou des) groupement(s) polaire(s) et de la partie apolaire d'un tensioactif. Elle conditionne les affinités respectives de cette molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires.

L'échelle empirique HLB de **Griffin22** permet de comparer, au sein d'une famille de tensioactifs, les capacités tensioactives d'un composé. La valeur HLB d'un tensioactif est liée à sa solubilité, par exemple, un émulsifiant de HLB faible (sucroester substitué par des chaînes longues) aura plutôt tendance à être soluble dans de l'huile. Par contre un sucroester peu substitué avec des chaînes courtes aura une hydrosolubilité élevée. Le Tableau 2 permet de situer un tensioactif d'une HLB connue en fonction de l'application recherchée.

Tableau1 : Applications des tensioactifs en fonction de la valeur HLB

Comportement après addition dans l'eau	Valeurs de HLB	Applications
Totalement insoluble	1,5 - 3	Anti moussant
Faiblement hydrodispersable	3 - 6	Emulsion eau dans huile
Dispersion laiteuse si agitation vigoureuse	7 - 9	Mouillage, moussant
Dispersion laiteuse stable	8 - 13	Emulsion huile dans eau
Dispersion translucide	13 - 15	Détergence
Solution limpide	15 - 18	Solubilisation



Un tensioactif lipophile a une HLB faible et inversement. On distingue deux types d'émulsion selon la nature de la phase dispersée :

- l'émulsion directe (huile dans l'eau) dont la phase continue est l'eau, vers laquelle les têtes polaires du tensioactif sont orientées

- l'émulsion inverse (eau dans l'huile) dont la phase continue est l'huile, vers laquelle les chaînes hydrophobes sont orientées et les têtes polaires sont dirigées vers l'intérieur au contact de l'eau.

On peut déterminer la nature directe ou inverse d'une émulsion par microscopie ou par conductivité. Le rôle de l'émulsifiant est de créer un film suffisamment résistant autour des micelles de la phase dispersée pour éviter la coalescence.

Le comportement classique des tensioactifs de type mono et bicaténaires consiste à s'organiser à la surface d'un liquide de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et la chaîne hydrophobe orientée vers l'extérieur de la solution. Lorsqu'ils sont concentrés en solution, ils adoptent la conformation la plus stable énergétiquement. Les composés monocaténaires forment alors des agrégats à l'intérieur d'un liquide (appelés micelles) (*Figure 15*) et les bicaténaires forment des bicouches membranaires.

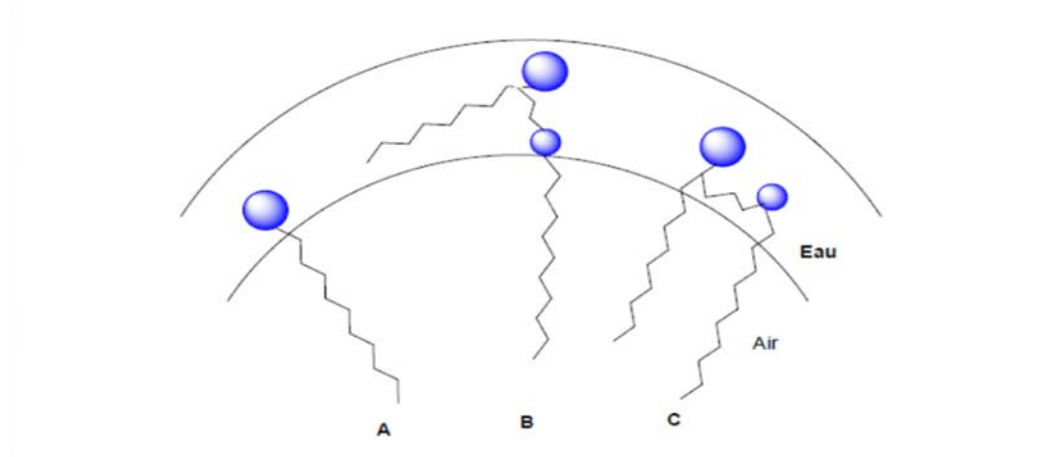


Figure 15 : représentation schématique de tensioactifs à l'interface eau/air

Contrairement à un tensioactif monocaténaire classique (A), un tensioactif géminé peut adopter plusieurs conformations en milieu aqueux. La première, linéaire (B), s'organise de sorte qu'une chaîne hydrophile se trouve en contact avec l'air tandis que la seconde est entièrement dans l'eau. Une autre organisation, en fer à cheval (C), fait émerger les deux chaînes hydrophobes au contact de l'air, séparée l'une de l'autre par la longueur du bras espaceur.

Les tensioactifs géminés présentent une activité de surface élevée ainsi qu'une capacité accrue de solubilisation vis-à-vis des substances organiques dans l'eau. Ces composés ont déjà été utilisés pour des applications à haute valeur ajoutée comme la transfection des gènes *in vitro*. . [7] ; [8] ; [9]

V. 5. Phénomène de solubilisation

Une autre propriété intéressante des solutions de tensioactifs est leur pouvoir d'augmenter la solubilité de certaines matières organiques qui sont pratiquement insolubles dans l'eau tels que les hydrocarbures, les acides gras, les alcools supérieurs et les colorants qui sont très peu solubles dans l'eau pure. Ce phénomène, appelé solubilisation, est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs.

Les molécules solubilisées sont incorporées dans les micelles de trois façons différentes, comme le montre la Figure 16.

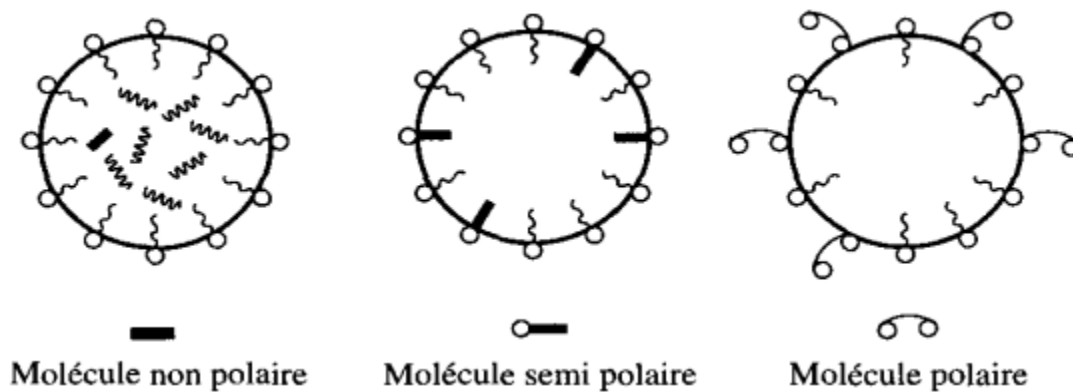


Figure16 : Solubilisation dans les micelles

Les molécules non polaires, par exemple l'heptane, sont à l'intérieur des micelles, sans aucun contact avec l'eau. Les molécules ayant un groupement polaire, par exemple l'heptanol, sont incorporées dans les micelles de la même façon que celles des agents tensioactifs. Les molécules polaires se trouvent sur la couche externe de la micelle.

La solubilisation dépend du nombre et de la taille des micelles. Plus il y a de micelles dans la solution, plus la solubilisation devient importante. D'autre part, on suppose que les micelles de grande dimension ont une capacité plus grande pour dissoudre les matières organiques. [10]

V. 6-Point de Kraft –point de trouble

Une des propriétés des tensioactifs anioniques est leur solubilité qui augmente 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. 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 tensioactive 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. On n'appelle point de trouble la température à laquelle le non ionique en question devient insoluble et ceci se traduit par un trouble. [10]

V. 7. Mécanisme de la déterision

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 dispersante était un facteur primordial de la détergence; on peut ajouter aussi la formation de films adsorbés aux surfaces et aux interfaces.

La détergence est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse de toutes sortes de contaminations grasses 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 inter faciales 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 détergente 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. [10]

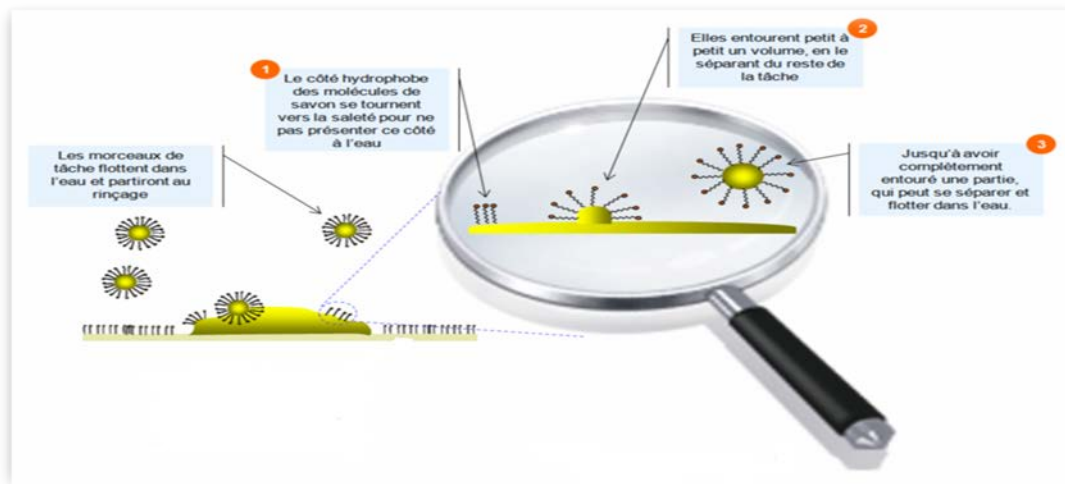


Figure17 : Mécanisme de la détergence

VI. Propriétés spécifiques 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.

VI. 1. Pouvoir moussant

VI. 1.1. Formation de mousse

La formation de mousses, dispersions d'un gaz (air) dans un liquide (eau), requiert la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air. Le choix du tensioactif et des

additifs est primordial pour contrôler le niveau de mousse et sa stabilité. Les paramètres responsables de la stabilisation des mousses sont :

- une viscosité importante de la phase liquide (rôle des additifs polymériques) ;
- une grande viscosité de surface (rôle du tensioactif) ;
- l'élasticité du film ;
- les répulsions électrostatiques et stériques entre les interfaces adjacentes (rôle des tensioactifs ioniques et non ioniques ou macromoléculaires).

La mousse constitue un attribut visuel important pour les liquides vaisselles. Bien qu'il n'y ait pas de corrélation directe entre le pouvoir moussant d'un produit et son efficacité de lavage, les utilisateurs jugent cette efficacité sur le volume et la persistance de la mousse formée durant le processus de lavage. [14]

VI. 1.2 Stabilité de la mousse

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

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

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

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

La stabilité ou l'instabilité de la mousse sont d'abord très étroitement liées à l'écoulement du liquide du film qui entoure le gaz. Dans un premier stade, où les films lamellaires sont relativement épais,

la gravité peut jouer un grand rôle dans le phénomène d'écoulement du liquide entre les bulles de mousse. Quand les films deviennent très fins, l'effet de gravité devient moins important. C'est alors que les interactions interfaciales commencent à jouer un rôle plus important. C'est ce qui va se passer avec une solution de tensioactifs.

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

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

Les deux effets mentionnés ci-dessus sont complémentaires et s'appellent effets Gibbs-Marangoni, parce qu'il y a l'impact, d'une part, de la concentration du tensioactif (Gibbs) et, d'autre part, de la vitesse de diffusion du tensioactif dans le film lamellaire de la mousse.

L'effet Gibbs-Marangoni sert de base pour décrire le mécanisme d'élasticité et la stabilité du film de la mousse, comme le montre la Figure 18 ci-dessous.

Considérons les deux bulles de mousse A et B représentées sur la figure.

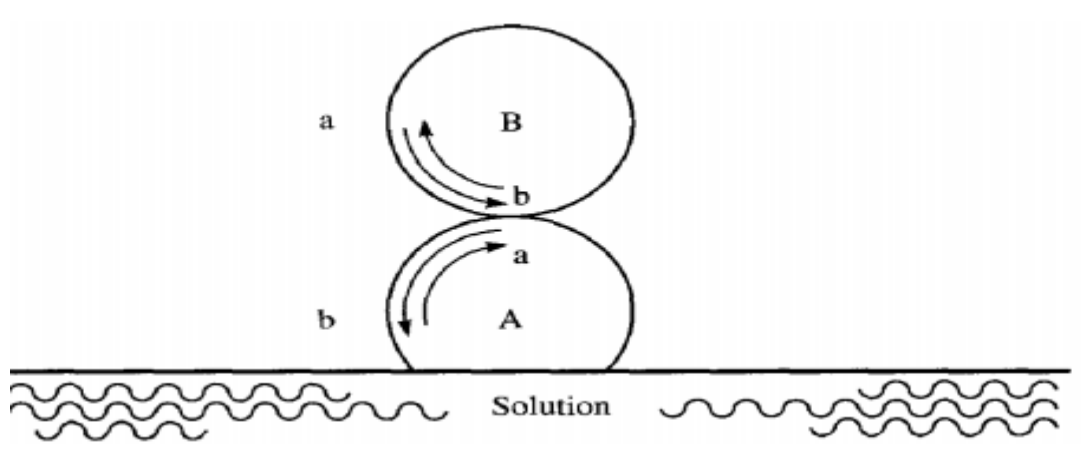


Figure 18 : Effet de Gibbs-Marangoni(a). La mousse n'est pas stable.

Lorsque le film lamellaire entre les bulles s'étend par écoulement (par exemple par effet de gravité), il y a formation d'une nouvelle zone où la concentration du tensioactif est faible et, par conséquent, la tension superficielle devient plus élevée (point a). Il se crée alors un gradient de tension superficielle sur le film ; ceci entraîne une migration des molécules de tensioactifs de la zone de faible tension superficielle (c'est-à-dire là où la concentration en tensioactifs est plus élevée (point b)) vers la zone où la tension superficielle est plus élevée (point a) ;

ces deux effets empêchent que le film devienne trop mince au point de provoquer l'éclatement de la bulle. C'est le mécanisme de la stabilité de la mousse expliqué par les effets Gibbs-Marangoni.

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

En ce qui concerne l'effet Gibbs, si la concentration du tensioactif est faible, le gradient de tension superficielle du film n'est pas suffisant pour produire la migration des molécules tensioactif vers la zone (a), d'où éclatement de la bulle par manque de résistance.

Réciproquement, si la concentration de tensioactifs est trop importante, la quantité disponible de tensioactifs devient telle qu'il ne peut plus y avoir formation de gradient dans le film.

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

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

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

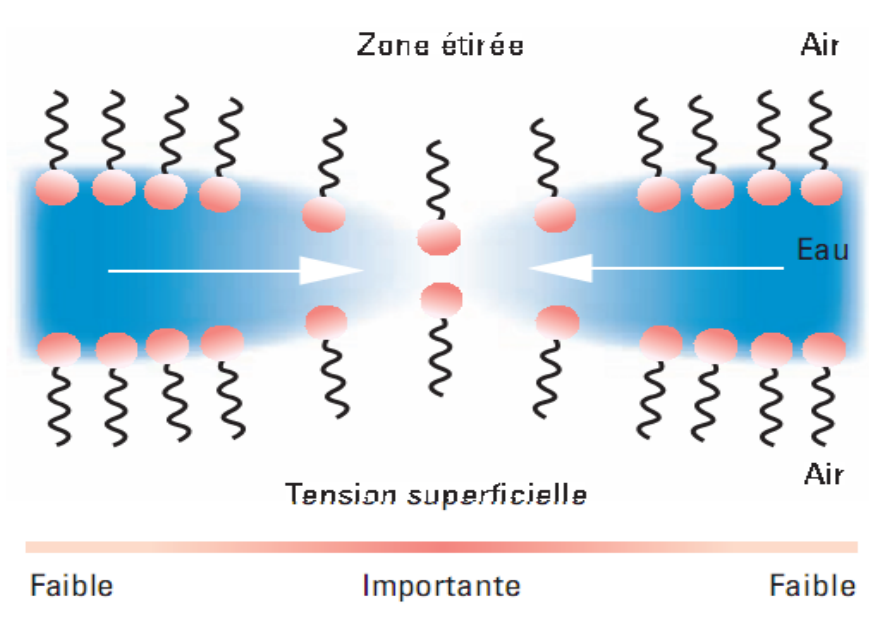


Figure19 : Effet «Gibbs-Marangoni»

Un film d'eau contenant des molécules tensioactives possède deux interfaces. L'étirement de ces dernières engendre un gradient de tension superficielle responsable d'un mouvement de l'eau des zones peu étirées vers la zone étirée.

En renflouant la zone étirée, ce mouvement d'eau s'oppose à l'étirement. Cet effet dit de «Gibbs-Marangoni» favorise la formation des mousses et leur stabilisation. [15]

VI. 2 -Pouvoir mouillant :

En raison de la complexité des phénomènes d'adsorption et de mouillage (influence des paramètres de tensions inter faciales, influence de la nature du solide, etc.), il est difficile d'établir des relations générales entre la structure d'un composé tensioactif et ses propriétés d'agent mouillant, mais il existe un certain nombre de critères de choix des agents mouillants, comme par exemple :

- Les tensioactifs ayant des valeurs intermédiaires de HLB ($7 \leq \text{HLB} \leq 9$) présentent, en général, les meilleures propriétés mouillantes pour des solutions aqueuses sur la plupart des surfaces solides
- Les tensioactifs comportant un groupement polaire interne symétriquement substitué sont plus efficaces que leurs analogues linéaires
- Dans le cas des tensioactifs anioniques, la présence d'un second groupement polaire (amide, ester, éthoxy) provoque en général une diminution du pouvoir mouillant.
- Dans le cas des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, les propriétés mouillantes sont fonction du nombre n de motifs éthoxy.

Les propriétés d'agent mouillant d'un tensioactif sont influencées par des facteurs externes tels que la température, le pH, la présence d'électrolytes ou l'addition de composés organiques polaires. L'accroissement de température diminue en général les propriétés de la plupart des tensioactifs ioniques : pour un type de tensioactif ionique donné, la longueur de chaîne optimale croît avec la température d'utilisation. Les électrolytes qui provoquent une diminution de la tension de surface des solutions de tensioactif améliorent le mouillage : en conséquence. Pour les tensioactifs ioniques, des longueurs de chaîne plus courtes peuvent être utilisées lorsque la concentration en électrolyte est importante. Le pH influence les propriétés d'agent mouillant des tensioactifs comportant des groupements polaires faiblement acides ou basiques.

Le pouvoir mouillant, défini par les normes françaises (NF T73.406), concerne le pouvoir mouillant des solutions aqueuses vis-à-vis du coton écru. 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.

VI. 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 ligno sulfonates. [14]

VI. 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'oeil nu, dans d'autres émulsions, leur diamètre peut être inférieur à 0,5 μm .

On peut définir l'émulsification, ou formation d'une émulsion, comme étant la dispersion d'un liquide dans un autre liquide dans lequel il n'est pas soluble, sous forme de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. L'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion mais celui ci doit être 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 préparations thermodynamiquement instables et toute leur technologie est dominée par le souci de réunir les conditions les plus favorables à l'obtention d'une stabilité satisfaisante ; le choix de l'agent de surface, 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) [18] ou des méthodes concernant des applications très particulières comme les méthodes de contrôle des émulsions de bitume par applications routières (DIN 52042, 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). . [14]

VI. 5 .Pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence : processus selon lequel les salissures sont enlevées et mises en solution ou en dispersion. Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage ou le lavage des surfaces solides.

Considéré du point de vue physico-chimique, le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins à 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 inter faciale,
- Charge ionique.
- Pouvoir émulsionnant.
- Pouvoir dispersant.

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...

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. [14]

VII. Les surfaces dures et les salissures

VI. 1. Surfaces dures

Le lavage de la vaisselle à la main concerne toutes les surfaces des articles ménagers utilisés dans la cuisine, par exemple assiettes, couverts, plats divers, casseroles, verrerie...etc. La composition de ces articles est, elle aussi, très variée. Il pourra s'agir de surfaces polaires ou non polaires telles que des métaux (aluminium, acier inoxydable ...), de la silice, du bois, des matériaux polymères (polyéthylène, polypropylène, téflon, polyéthylène téréphtalate...) dont les énergies de surface peuvent varier considérablement. Chacune de ces surfaces nécessitera plus ou moins d'attention selon sa qualité.

VI. 2. Les salissures

En ce qui concerne les salissures, 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:

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

Quatre facteurs jouent un rôle important lors du lavage de la vaisselle: l'action mécanique, l'action chimique, la température et le temps. Lors du lavage à la main, la part de l'action mécanique est grande (75%), puisque c'est la brosse ou l'éponge qui éliminent principalement les salissures. Les contributions relatives du temps de lavage, de la température et de l'action chimique sont respectivement de 5 à 10%. En revanche, lors du lavage de la vaisselle en machine, les bras d'aspersion étant moins puissants que la brosse, la part de l'action mécanique n'est plus que de 15%, et ce manque doit être compensé par l'action chimique du produit de lavage (35%), du temps de lavage (25%) et de la température (25%).

L'enlèvement des salissures d'une surface donnée dépend de l'énergie totale apportée lors du nettoyage. En effet, le degré de difficulté d'enlèvement sera fonction des énergies mises en oeuvre et la somme des énergies thermiques (eau chaude), chimique (détergent) et mécanique doit être supérieure aux énergies qui assurent la cohésion de la salissure et son adhésion à la surface. Les forces impliquées vont, par ailleurs, varier selon la nature des aliments et le traitement qu'ils auront subi (cuisson, nature de l'eau, séchage... [1], [18]).

VIII. Formulation pour un bon détergent

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.

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. La stabilité d'un liquide à froid est très importante. En effet, dans les pays froids, en 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. [19]

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.

La viscosité joue aussi un rôle essentiel 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 et pour un produit trop liquide paraître par contre peu économique à l'utilisatrice.

Donc la viscosité se situe dans le domaine allant de 100 à 500 cPs. Dans certaines régions, comme la malaisie et Hong Kong, les consommateurs préfèrent les produits épais avec une viscosité de 2000-3000 cPs.

La viscosité d'un détergent dépend fortement du taux de sa matière active, de la distribution isométrique dans le tensioactif, de la quantité relative des différents tensioactifs et des taux de sel utilisés. Le sel peut à la fois augmenter la 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.

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 amphotère ou leur combinaison ;
- utiliser des additifs qui sont anti-irritants comme les protéines modifiées ou les polymères.

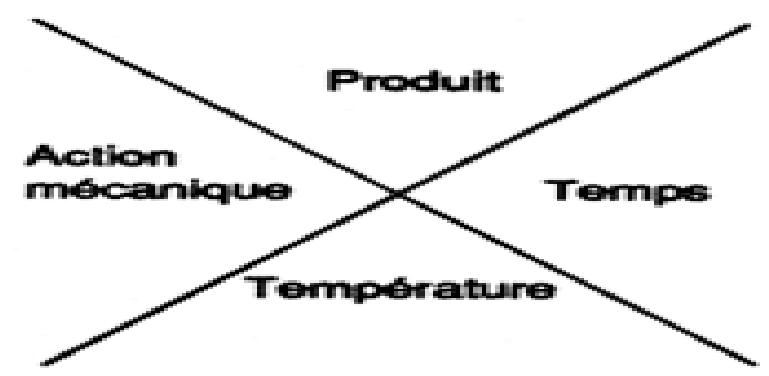
Il est bien reconnu que la mousse est le signal le plus visuel aux consommateurs pour juger la performance d'une lessive liquide vaisselle. Par conséquent, il est important que les formulateurs mettent au point un détergent produisant une mousse abondante et qui dure longtemps.

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 disposent de différentes propriétés interfaciales et donc d'aptitudes variables dans l'enlèvement des différentes salissures de plusieurs surfaces.

En général, la combinaison de tensioactifs est nécessaire pour une lessive liquide vaisselle pour qu'elle soit efficace contre de larges gammes de salissures rencontrées dans la réalité. [20], [21], [22].

IX. Influence des différents facteurs sur le lavage



A la différence du dégraissage par solvant organique, qui s'appuie essentiellement sur le pouvoir de solubilisation du composé employé, l'efficacité du nettoyage en solution aqueuse repose sur plusieurs facteurs dont aucun ne peut être laissé de côté sans perte importante d'efficacité de nettoyage [23].

IX. 1. Influence de l'eau :

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

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

- elle peut dissoudre certaines substances ;
- elle est capable de retenir certaines particules en suspension ;
- elle mouille les articles ;
- elle permet aux réactions chimiques d'avoir lieu.

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

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

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

Théoriquement, si l'on exclut tous les phénomènes liés à la pollution, l'eau de pluie est presque chimiquement pure et totalement déminéralisée.

Par contre, au fur et à mesure qu'elles ruissellent, les eaux se chargent de divers minéraux, notamment des composés de calcium et de magnésium.

Pour définir la concentration de ces éléments dans la composition d'une eau, on emploie le concept de dureté [24].

Tableau 2: Définition de la dureté de l'eau [22].

Dureté	Abréviation	Définition
Dureté totale	TH	Sels de calcium et de magnésium
Dureté temporaire	TAC	Bicarbonates et carbonates de calcium et de magnésium
Dureté permanente	TH – TAC	Sels neutres de calcium et de magnésium (soit la teneur globale en sulfates et chlorure de calcium magnésium)

Dureté totale :

La dureté totale est la concentration de tous les minéraux contenus dans une eau, plus cette concentration est forte, plus cette eau est dure et plus cette concentration est faible plus cette eau est douce.

Nom de valeur et unités de mesure :

Diverses définitions sont utilisées pour exprimer la dureté de l'eau:
La dureté de l'eau est exprimée en TH, qui signifie «Titre Hydrotimétrique » ou en DH : « Dureté Hydrotimétrique ».

Tableau3 : Nom de valeur et unités de mesure

Unités	dureté	Equivalent à :
1 degré allemand (1 DH)	1.79 TH	10mg /l de chaux vive
1 degré français (1 TH)	0.56 DH	10 mg/l de carbonate de calcium (CaCO ₃) 4 mg/l de Ca ²⁺ ou 2.4 mg/l de Mg ²⁺

Il existe aussi des degrés anglais et américains mais qui sont moins employés que les degrés français et allemand.

La grille présentée ci-dessous permet de qualifier les eaux selon leur degré de dureté.

Tableau 4: Tableau qualificatif des eaux selon leur degré de dureté.

Type de l'eau	En degré français
Eau très douce	De 0 à 5 TH
Eau douce	De 6 à 10 TH
Eau moyenne	De 11 à 15 TH
Eau dure	De 16 à 29 TH
Eau très dure	Valeurs supérieures ou égales à 30 TH

IX. 2. La température d'utilisation :

La température joue un rôle important lors de l'opération de lavage. Elle exerce peu d'influence sur le mouillage, mais son augmentation améliore l'adsorption des tensioactifs aux interfaces, accélère la cinétique de réactions chimiques comme la saponification et facilite

l'action séquestrant de certains adjuvants, notamment les phosphates. L'effet de la température sur la détergence est maximisé d'une part lorsque la température de liquéfaction des graisses est atteinte et d'autre part lorsque la solution nettoyante est portée à ébullition, grâce à l'énergie supplémentaire apportée par la formation de bulles de vapeur.

La température de l'eau utilisée pour laver la vaisselle à la main est très variable et dépend du climat et de la disponibilité de l'eau chaude. Dans les régions tropicales où la température ambiante de l'eau est de 30-37°C, beaucoup de graisses comestibles sont au moins partiellement liquéfiées à cette température. Dans les régions à climat modéré, l'eau peut être à une température proche de 0°C, selon sa source et la saison. Sous ces conditions, une source d'eau chaude est essentielle. La température typique de lavage est 32-43°C [25].

La température maximale à laquelle les plats sont lavés est approximativement de 50°C. Au dessus de cette température l'eau devient dangereusement chaude. L'eau plus chaude est utilisés pour les travaux durs, mais les articles y sont laissés tremper et ne sont pas maniés, à moins que peut-être des gants soient utilisés. Élever la température du lavage peut considérablement augmenter l'efficacité du nettoyage [24].

IX. 3. La durée du nettoyage :

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

IX. 4. L'action mécanique :

L'action mécanique lors du lavage de la vaisselle à la main est très importante car elle facilite l'action de la solution détergente. Cet apport extérieur d'énergie, généralement sous forme d'agitation ou de friction, améliore la séparation et la dispersion des salissures, ainsi que le transfert de masse à l'intérieur du bain. Rappelons que tout supplément d'énergie mécanique apportée à un système lors de l'opération de lavage permet de réduire la température de fonctionnement ainsi que la durée du cycle de nettoyage. [26]

X. Plan d'expériences

1/ Intérêts des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques
- Industries mécaniques et automobiles
- Industries métallurgiques

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.

Il faut néanmoins comprendre que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié.

2/ Etapes d'une étude par plans d'expériences

2-a / Détermination de la réponse et des facteurs d'étude

L'étude doit avant tout avoir un but précis: minimiser un coût de fabrication, chercher les paramètres influents ...

A ce niveau, il est important de rassembler l'ensemble des personnes ayant à titre divers une connaissance du sujet : l'ingénieur de production, le responsable du laboratoire d'analyses, le technicien en charge de la fabrication, l'opérateur de fabrication ... Tous peuvent fournir une information essentielle pour les questions suivantes :

- Choix de la réponse la plus judicieuse
- Moyens de mesure adaptés
- Facteurs potentiellement influents
- Choix du domaine d'étude de ces facteurs
- Éventuelles interactions à rechercher
- Contrôle des facteurs non étudiés

La connaissance du sujet acquise auparavant dans l'entreprise peut rendre de grands services à cette étape. Le résultat final peut avoir des conséquences catastrophiques pour l'entreprise si un facteur oublié se trouve être un facteur d'influence.

Une difficulté importante est la détermination du domaine d'étude. Le domaine de variation des facteurs doit permettre de couvrir le domaine réel d'utilisation des facteurs... mais pas plus. Il est ainsi inutile d'avoir des informations pour une substance à une concentration qu'elle n'est pas autorisée à atteindre à cause de contraintes environnementales.

Ainsi le domaine ne doit pas être trop large ... mais à l'inverse pas trop étroit si on cherche à déterminer une influence possible. Dans ce dernier cas des limites trop étroites risquent de "noyer" une influence dans le "bruit" de l'erreur aléatoire due aux incertitudes de mesure.

2-b / Choix d'un modèle

Les plans d'expériences dits factoriels utilisent tous le modèle mathématique suivant qui relie la réponse y aux facteurs $x_1, x_2, \dots, x_i \dots, x_n$. Ce modèle théorique est postulé a priori. Il s'agit d'un modèle polynomial.

2-c / Choix des expériences à réaliser

La méthode des plans d'expérience peut être sommairement comparée à la méthodologie traditionnelle dite de "variation facteur par facteur"

Pour étudier l'influence de deux facteurs sur une réponse, on peut adopter deux stratégies expérimentales pour la conception des essais.

2-d / Réalisation des essais

Un soin tout particulier doit être apporté à l'exécution des essais. Si on ne réalise pas personnellement les essais, il faut notamment vérifier que les facteurs contrôlables mais non étudiés soient bien fixés à des valeurs précises. De même si un des facteurs étudiés est un composé chimique, il est bien sûr préférable de ne pas avoir à changer de lot de matière première durant l'ensemble de l'expérimentation.

3-e / Interprétation des résultats des essais

Comme première approche, le plan d'expériences peut être conçu comme un moyen de savoir quels sont les facteurs ou les interactions qui ont une influence statistiquement significative sur la réponse étudiée. L'exploitation des résultats expérimentaux est souvent assez rapide ... surtout avec un logiciel. Le principe de l'exploitation est simple : il consiste à calculer les coefficients du modèle polynomial ; plus la valeur absolue du coefficient est élevée, plus le terme correspondant (facteur simple ou interaction) sera influent sur la réponse étudiée.

La difficulté est plutôt de pouvoir distinguer une véritable influence et le rôle de l'incertitude entachant inévitablement toute mesure.

En conclusion de l'étude on fournit la liste des facteurs influents la plupart du temps l'expression du modèle en ne retenant que les coefficients jugés statistiquement significatifs.

Il est bon de signaler que le modèle obtenu ne peut être utilisé qu'à l'intérieur du domaine d'étude (d'où l'utilité d'une étude préalable correcte ...) : toute extrapolation est très risquée car elle pourrait apporter des résultats bien différents de ceux attendus. On ne signalera jamais assez que le modèle fourni n'a pas de signification physique et ne saurait être assimilé à une loi physique.

Une dernière étape obligatoire avant l'utilisation du modèle en production sera de tester par une expérience au centre du domaine expérimental si la valeur prédite par le modèle est proche de la valeur expérimentale. En effet les modèles de plans d'expériences factoriels étudiés ne prennent pas en compte une "courbure" possible au centre du domaine mais considèrent uniquement un comportement linéaire. Si la vérification n'est pas concluante il importe d'envisager des modèles plus compliqués (modèles avec termes du second degré). [27]

Partie expérimentale

I-Objectif :

L'objectif de notre travail consiste à formuler un détergent liquide contenant deux tensioactifs anioniques et un tensioactif non ionique pour le lavage manuel de la vaisselle. Les effets de ces matières actives sur les caractéristiques physicochimiques du produit formulé, notamment ses performances de nettoyage seront évaluées en vue de rechercher la composition la plus intéressante de ce point de vue (efficacité).

D'autre part une optimisation qualité/coût sera effectuée en tenant compte de diverses contraintes portant à la fois sur la composition et des seuils minima de performance.

La méthodologie utilisée est basée sur l'expérimentation et la mise en œuvre d'un plan de surface en vue de dégager les domaines de concentration les plus favorables pour chacun des ingrédients utilisés dans la formule. Le logiciel Statistica est utilisé à cet effet pour analyser les résultats et proposer une formule optimale.

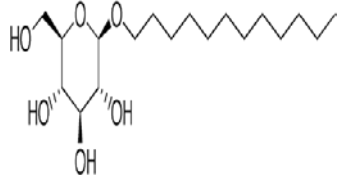
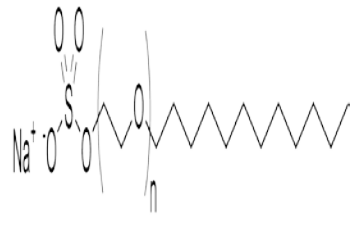
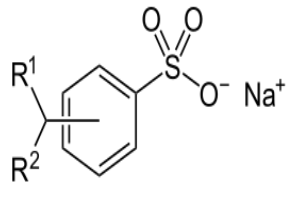
Le logiciel Lindo sera utilisé pour trouver le coût minimal de la formule qui doit satisfaire un certain nombre de critères de qualité minima. Il s'agira cette fois d'une optimisation qualité/coût.

II- Le système étudié :

Nous avons sélectionné la formule **01-09-904** (catalogue Henkel-Cognis) dans la catégorie liquide vaisselle ménager. Ce choix est principalement motivé par la disponibilité dans notre laboratoire des produits entrant dans la formule.

Les principaux ingrédients (actifs) sont listés dans le tableau 5 ci-dessous :

Tableau 5 : Tensioactifs composant la formule

<i>Nom commercial</i>	GLUCOPON 600 CS UP	TEXAPON NSO	<i>MARANIL paste A 55</i>
<i>Nom chimique</i>	Lauryl glucoside	Sodium Lauryl Ether Sulfate	Sodium Dodecylbenzenesulfonate
<i>Fonction</i>	Non ionique	Anionique	Anionique
<i>Famille</i>	C12-C14 Alkyle polyglucoside (APG)	C12 -C14 -Fatty alcohol ethersulfate, sodium salt	<i>Linear C10-C13 -alkylbenzenesulfonate, sodium salt(LAS)</i>
<i>Apparence</i>	Liquide jaunâtre, légèrement nuageux et visqueux	Pâte fluide, transparent à jaunâtre	pâte jaunâtre
<i>Matière active %</i>	52	70	55
<i>Formule</i>			 $R^1 + R^2 = C_{11}H_{24}$

La caractérisation des échantillons préparés a porté sur les propriétés spécifiques et physico-chimiques suivantes :

- Le Pouvoir moussant. vis-à-vis des surfaces lisses
- La Viscosité.
- La stabilité de l'émulsion (mesure de turbidité)
- Point de trouble et point d'éclaircissement
- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL). [27], [28], [30], [31].

I. Méthodologie et outils de travail

III.1. le Choix du plan d'essais :

Nous avons opté pour un plan Composite Centré, Non-Factoriel et de Surfaces (un plan composite centré à face centrée CCF, second degré)

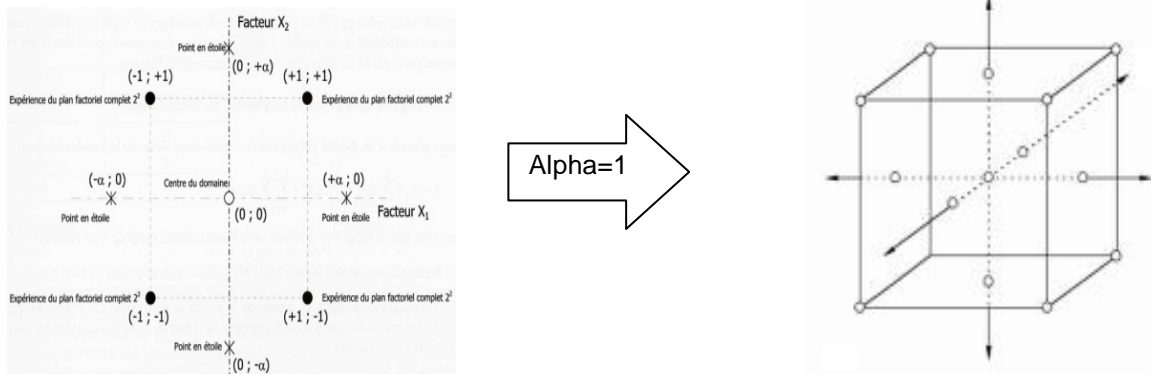


FIGURE 21 : plan composite centré

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure 2), le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs. La valeur de α est égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3. L'utilisation des variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs. Le niveau bas est ainsi codé -1 alors que le niveau haut est codé +1. Le tableau ci-dessous donnera les valeurs réelles et leurs correspondances en valeur rendues de nos constituants. [32] ; [33].

Tableau6 : Niveaux de concentrations utilisées pour chaque ingrédient (en % massique)

niveau	-1	0	1
MARANIL PAST A 55	7	10	13
TEXAPON NSO	3	5	7
GLUCOPON 600 Cs up	4	6	8

III.2. Réalisation de la matrice d'expériences :

Un plan composite centré comporte des points « factoriels », des points au centre du domaine pour l'évaluation de l'erreur expérimentale et des points « en étoiles » :

-Les essais du plan factoriel : au nombre de $2^3 = 8$ points (aux sommets du cube)

-Les essais au centre du domaine expérimental : il faut 4 répétitions pour obtenir un plan dont la précision des estimations de réponse sera à peu près constante à l'intérieur du domaine exploré.

-Les essais en étoile : il en faut 6 points situés sur les 3 axes, un par face du cube, et qui sont placés à la même distance de l'origine des axes égale à $\alpha = 1$ en variable réduite.

Ce qui donne au total **18 essais** effectués dans un ordre Aléatoire

TABLEAU 7 : Matrice d'essais

Essai	MARANIL	TEXAPON	GLUCOPON	
1	-1	-1	-1	Point au sommet
2	-1	-1	+1	
3	-1	+1	-1	
4	-1	+1	+1	
5	+1	-1	-1	
6	+1	-1	+1	
7	+1	+1	-1	Point en étoile
8	+1	+1	+1	
9	-1	0	0	
10	+1	0	0	
11	0	-1	0	
12	0	+1	0	
13	0	0	-1	Centre
14	0	0	+1	
15	0	0	0	
16	0	0	0	
17	0	0	0	
18	0	0	0	

*

III.3. Préparation de la formule :

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

- A l'aide d'une balance, on pèse les quantités ciblé pour chaque échantillon.
- Dans un bécher, on mélange les trois tensioactifs par ordre :

- ✓ GLUCOPON 600 cs up
- ✓ TEXAPON NSO
- ✓ MARANIL PAST A 55

- Il faut bien mélanger (pendant 2 à 3 minutes), afin d'avoir un mélange homogène.
- on ajoute de l'eau distillée jusqu'à obtenir une masse de 100 g, et on mélange a l'aide d'un barreau en verre, pour avoir une solubilité totale.
- On mesure le pH de la formule à l'aide d'un papier pH, on le règle en ajoutant de l'acide citrique pour obtenir un pH entre 6,5 et 7,5

III.4. L'analyse physico-chimique des échantillons :

Remarque:

Nous avons maintenu constant des facteurs tels que :

- La température de lavage, voisine de 21°C.
- La dureté de l'eau, voisine de 40°français, donc pouvant être qualifiée d'eau très dure.

III. 4.1. 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). Ce test est très important, car il traduit l'efficacité du produit utilisé, il consiste a déterminer le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution détergente.

La méthode est décrite par la norme AFNOR T 73-802 qui donne les principes directeurs pour les essais comparatifs d'évaluation de performance.

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 23cm 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 commercialisé par CEVITAL : mélange d'huiles de tournesol et de palme, 200 μ l de cette huile sont prélevés en utilisant une micropipette et étalés uniformément avec l'index sur toute la surface de chaque assiette. Cette quantité a été déterminée lors de tests préliminaires destinés à évaluer la quantité nécessaire pour couvrir toute la surface de l'assiette.

- **Préparation de la solution lavante :**

Une quantité de 2ml de détergent liquide soigneusement mesurée 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.

- **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 10 à 15 secondes.
- L'assiette est alors rincée sous le robinet. Le nombre d'assiettes est arrêté lorsque les trois observations suivantes sont notées :
 - Disparition de la mousse avec formation d'une couche grasseuse à la surface de la solution lavante.
 - apparition d'un anneau de souillure (film gras) à l'intérieur de la bassine
 - L'assiette reste nettement souillée après l'opération de lavage (La propreté des assiettes après le lavage est appréciée visuellement).

III.4.2. Mesure de la viscosité :

La viscosité est une grandeur physique qui exprime la capacité d'un corps à s'opposer au cisaillement, elle a été mesurée à température ambiante et selon la norme ASTM D 2196 à l'aide un rhéomètre de type BROOKFIELD LV-I+ ayant pour accessoires quatre éléments mobiles de formes différentes.

Pour chacun de ces mobiles, l'appareil peut effectuer des mesures de viscosité dans un intervalle déterminé selon la forme du mobile. Dans le cas de notre produit nous avons eut recours à deux de ces mobiles: le S63 et le S64. L'appareil électronique permet, pour chaque mobile fixé, de procéder directement à son enregistrement, l'écran affiche alors le code de l'élément en cours d'utilisation et s'étalonne pour des mesures de viscosité dans le rang de celui-ci

.On dispose un béccher rempli de détergent sur l'appareil et on place le mobile dont la vitesse de rotation est réglée à 60 tour/min, ensuite, on le plonge dans le béccher, après 1min, on lit la valeur de viscosité donnée par l'appareil en centpoise.



Figure 22: Viscosimètre Brook Field LV

III.4.3. Le Pouvoir moussant:

Différentes méthodes existent pour déterminer la quantité de mousse formée par un tensioactif, ainsi que la stabilité de la mousse obtenue. Nous avons utilisé la méthode Ross-Miles qui consiste à faire chuter d'une hauteur définie une certaine quantité de solution dans un réservoir contenant la même solution et de mesurer le volume de mousse formée.

Nous avons préparé des solutions de concentration 2 ml de détergent par litre d'eau de robinet, en procédant au mode opératoire indiqué par la norme **AFNOR T 73-404**

La solution moussante préparée de 2 ml de détergent dans 1 litre d'eau de robinet est préchauffée à 50 °C (120°F) ; on introduit ensuite 50 ml de la solution dans une éprouvette graduée de 500 ml à 50°C.

On remplit également une ampoule à décanté de 500 ml avec 500 ml de la solution moussante que l'on positionne à une hauteur de 45 cm de la surface de la bassine. Lorsqu'on ouvre la vanne du récipient supérieur, la solution forme de la mousse en tombant dans la solution contenue en bas. La hauteur de la mousse est mesurée à l'aide d'une règle entre le sommet et le bas de la mousse générée: au départ,. Cette méthode ne donne pas une valeur absolue, les mesures sont visuelles, l'incertitude de la mesure est principalement liée à la difficulté de la lecture de la hauteur de mousse et correspond à une valeur de ± 0.2 cm (voire figure ci-dessus)

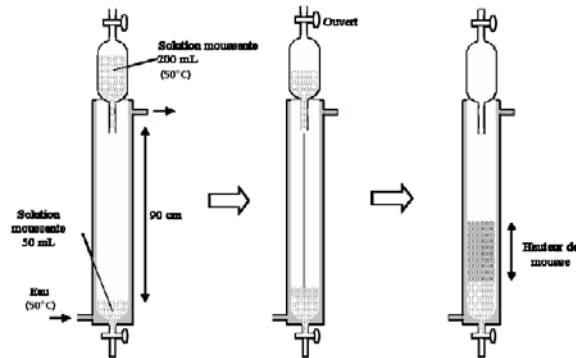


Figure 23: Test de Ross-Miles

III.4.4. La mesure du 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 b cher 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 not e lors du refroidissement de la solution, tandis que le point d'éclaircissement est la température de disparition du trouble lorsqu'on laisse la solution à température ambiante. En Europe et en Amérique du nord, des valeurs inférieures à 5 C pour le point de trouble sont recommand es. Ces propriétés sont mesur es selon la norme NF T60-107 ou **ASTM D 2024-65**

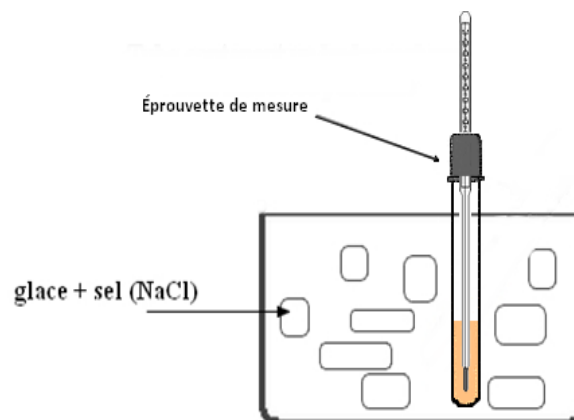


Figure 24: Mesure du point trouble

III.4.5. mesure de la stabilité de l'émulsion (par mesure de la turbidité) :

La stabilité de l'émulsion formée est estimée par des mesures de la turbidité d'une émulsion préparée en ajoutant de l'huile à une solution de détergent de concentration donnée.

On prépare une solution de 1ml de détergent avec 250 ml d'eau de robinet. 25 ml de cette solution et 2ml d'huile végétale sont introduits dans la cellule de mesure du turbidimètre. On ferme la cellule et on lui fait subir, manuellement, 30 rotations de 180° (une rotation par seconde pour produire l'émulsion). On effectue ensuite trois mesures de turbidité à 1, 3 et 5 min après formation de l'émulsion. Les résultats de ces enregistrements sont utilisés pour effectuer une régression linéaire afin de prendre la valeur mesurée à trois minutes comme valeur de la turbidité.

Le turbidimètre utilisé pour cette détermination est de marque WTW, modèle 555 qui permet de mesurer des valeurs exprimées en NTU (Nephelometric Turbidity Unit) pouvant aller jusqu'à 10 000 NTU (norme EN ISO 7027 ou **ISO 70 27**).

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



Figure 25 : Turbidimètre de marque WTW

IV - Résultats et discussions :

Les résultats des différentes mesures effectuées sur les 18 échantillons sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8 : *Plan composite central et résultats expérimentaux.*

2**(3) composite centré, nc=8 ns=6 n0=2 Essai16				Réponses					
Essai n°	MA R	TE X	GL U	Pt-tr (°C)	Pt-clear (°C)	Viscosité (cSt)	Pouvoir moussant (cm)	Turbidité (NTU) 5min	PDVSL
1	-1,00	-1,00	-1,00	3,00	1,00	3,000	2,000	31,987	6,000
2	-1,00	-1,00	1,00	1,00	3,00	16,000	5,100	34,921	8,000
3	-1,00	1,00	-1,00	0,00	4,00	5,000	4,700	34,120	6,000
4	-1,00	1,00	1,00	-1,00	2,00	19,000	6,300	32,890	9,000
5	1,00	-1,00	-1,00	-1,00	2,00	1740,000	5,000	20,820	12,000
6	1,00	-1,00	1,00	0,00	2,50	880,000	6,800	27,480	13,000
7	1,00	1,00	-1,00	2,50	1,50	130,000	6,350	16,700	12,000
8	1,00	1,00	1,00	0,00	1,50	319,000	7,600	15,600	15,000
9	-1,00	0,00	0,00	1,00	2,50	5,000	7,000	36,100	7,000
10	1,00	0,00	0,00	-2,50	0,50	144,000	7,300	25,670	10,000
11	0,00	-1,00	0,00	-1,50	1,50	2130,000	6,000	32,200	8,000
12	0,00	1,00	0,00	-2,50	2,50	186,000	7,200	28,200	9,000
13	0,00	0,00	-1,00	-4,50	2,50	18,000	6,800	33,650	8,000
14	0,00	0,00	1,00	-1,50	2,50	60,000	7,350	28,500	10,000
15©	0,00	0,00	0,00	-4,50	2,50	14,000	7,000	29,200	9,000
16 ©	0,00	0,00	0,00	-5,00	2,00	13,000	7,100	29,000	10,000
17©	0,00	0,00	0,00	-5,00	2,00	13,000	7,000	29,500	10,000
18©	0,00	0,00	0,00	-5,00	3,00	12,000	7,200	28,900	9,000

Ces résultats sont analysés à l'aide du logiciel **Statistica® 10** qui permet de modéliser les propriétés étudiées en fonction des variables indépendantes qui sont dans notre cas 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.

CALCULS DES EFFETS :

Diagramme de Pareto :

Le diagramme de Pareto représente l'histogramme des effets classés par ordre décroissant.

Dire que l'effet d'un facteur est significatif au seuil de signification $p = 5\%$ revient à 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.

La table ANOVA:

La qualité globale de la modélisation est en générale contrôlée par une analyse de variance. 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.

Tracés de contours :

Tracés de contours sont créés en ajustant une fonction de surface 3D à un nuage de points 3D, les contours de la surface obtenue (lignes de «altitudes» identiques) sont ensuite projetés sur le plan XY. Comme par celles de surface, les parcelles contours sont utilisés pour examiner les relations entre les trois variables dans l'intrigue.

Graphes des valeurs observées en vs valeurs prévues :

L'examen rapide du nuage de points des valeurs observées en fonction des valeurs prévues montre comment la discrimination entre les deux derniers groupes s'explique particulièrement bien par l'arbre de décision.

IV-1. Modélisation du PDVSL :

Au seuil de signification de 5% ($p=0.05$), on remarque que les termes linéaires de la teneur en GLUCOPON et en MARANIL ont un effet significatif sur le PDVSL ,la présence du GLUCOPON a l'effet le plus grand ,comme le montre le diagramme de Pareto de la figure 5 ci-dessous :

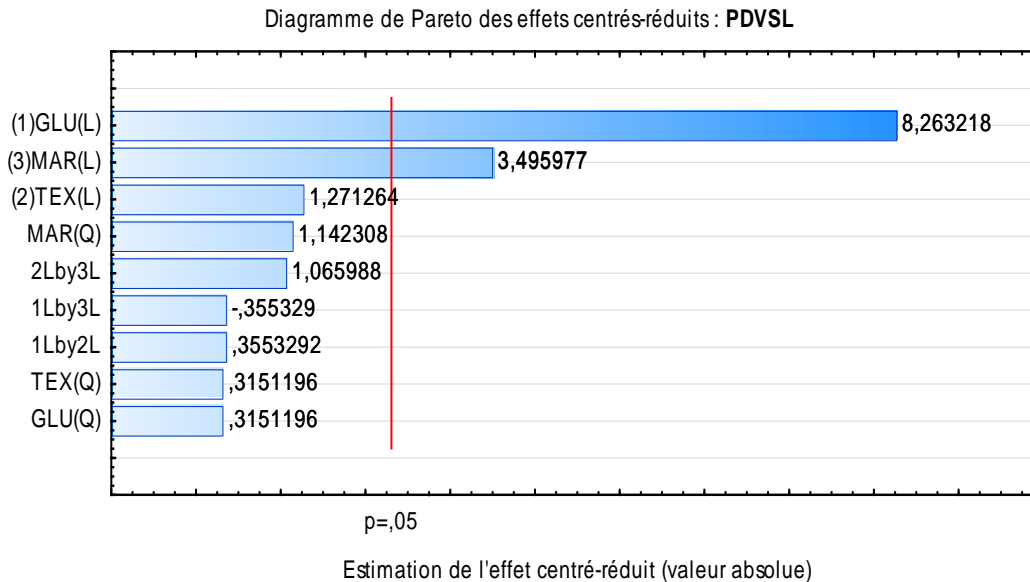


Figure 26: Diagramme de Pareto pour le PDVSL

Dans la table ANOVA ci-dessous, les deux valeurs de p pour les termes linéaires de GLUCOPON et de MARANIL sont inférieures à 0.05, donc les **deux** ingrédients ont un effet significatif sur la réponse étudiée, ça confirme les résultats trouvés précédemment.

Tableau 9 : Table ANOVA pour le PDVSL.

Factor	ANOVA; Var.:PDVSL; R-sqr=,84339; Adj: ,8225 (laou_djou) 3 factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=,986667 DV: PDVSL				
	SS	df	MS	F	p
(1)GLU (L)	67,60000	1	67,60000	68,51351	0,000001
(3)MAR (L)	12,10000	1	12,10000	12,26351	0,003211
Error	14,80000	15	0,98667		
Total SS	94,50000	17			

En négligeant les termes qui n'ont pas un effet significatif sur la réponse ,le modèle choisi pour la modélisation du PDVSL est donné par l'équation suivante :

$$\text{PDVSL} = 9,5 + 2,6 * (\text{GLU}) + 1,1 * (\text{MAR})$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0.84$

La précision du modèle est appréciée par la **Figure26** ci-dessous qui traduit les valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle, on remarque que les valeurs observées varie progressivement avec les valeurs calculées par le modèle établie .

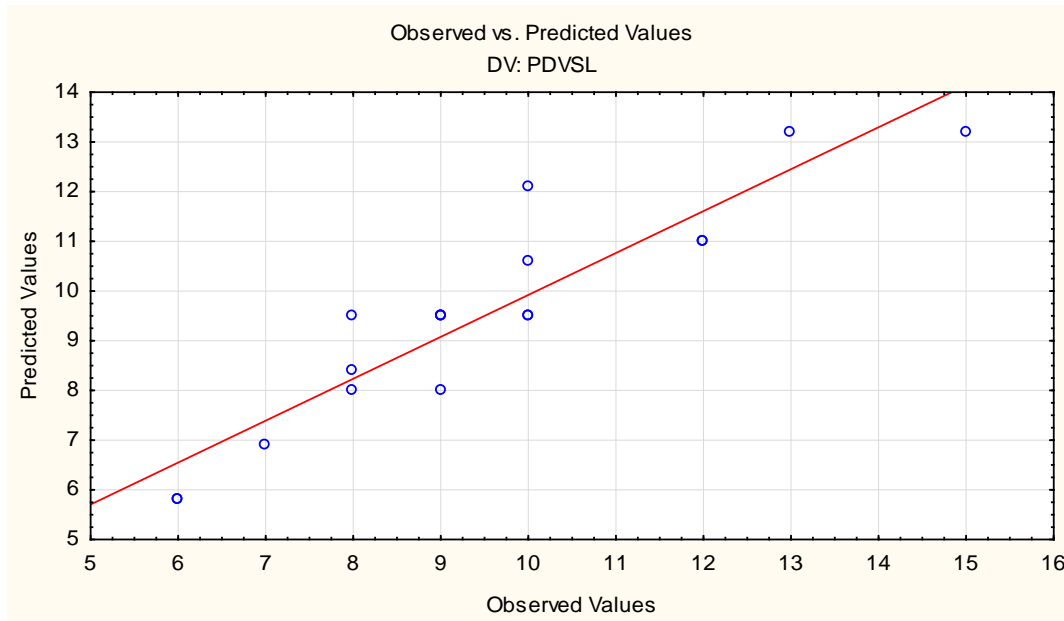


Figure27: Valeurs observées pour le PDVSL en fonction des valeurs prévues

Pour la surface ajustée ci-dessous (figure 5), le TEXAPON a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

La figure 5 donne la surface de réponse, qui nous montre que Le nombre de PDVSL le plus grand est situé dans le quadrant supérieur droit. cela est très prévisible car cette zone correspond aux concentrations les plus élevées en tensioactifs.

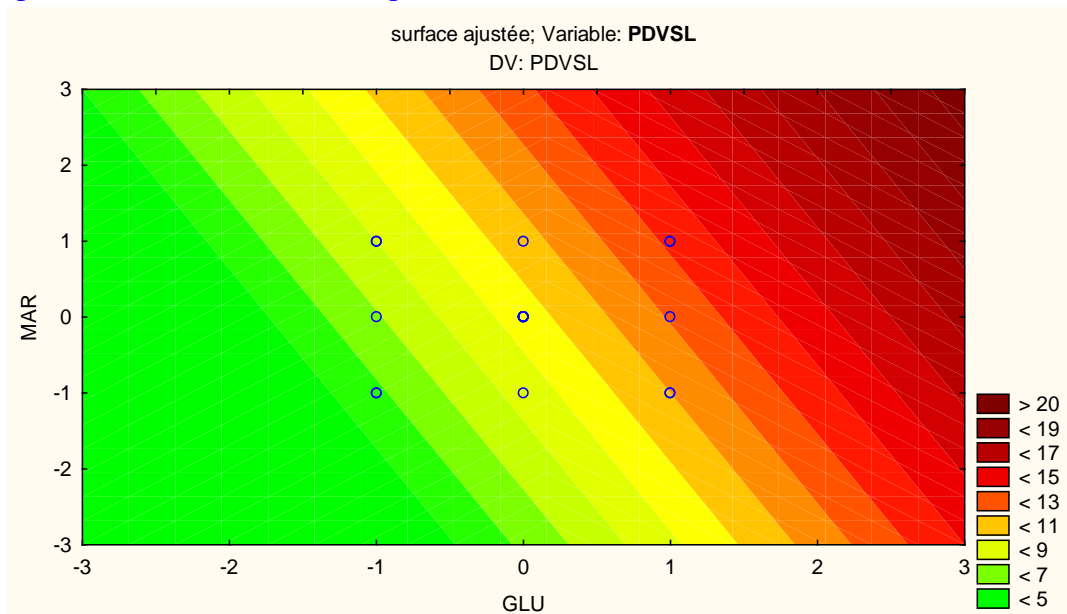


Figure 28 : Surface de réponse pour le nombre d'assiettes nettoyées

On remarque que plus on augmente la proportion du GLUCOPON plus on a une bonne performance de lavage, même chose avec le MARANIL mais avec un degré moindre. La valeur de 9,5 représente la valeur moyenne du nombre d'assiettes nettoyées sur l'ensemble des valeurs des essais du centre.

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 11 à 17 assiettes nettoyées par la formule, valeur jugée satisfaisante par les professionnels et les utilisateurs (et qui correspond en gros à un lot de vaisselle salie chaque jour par une famille de 5 à 6 personnes)

IV. 2. Modélisation de la viscosité :

Au seuil de signification de 5% ($p=0.05$), le terme quadratique relatifs au TEXAPON et terme linéaire du GLUCOPON ont un effet significatif sur la viscosité comme le montre le diagramme de pareto (**figure 16** ci-dessus)

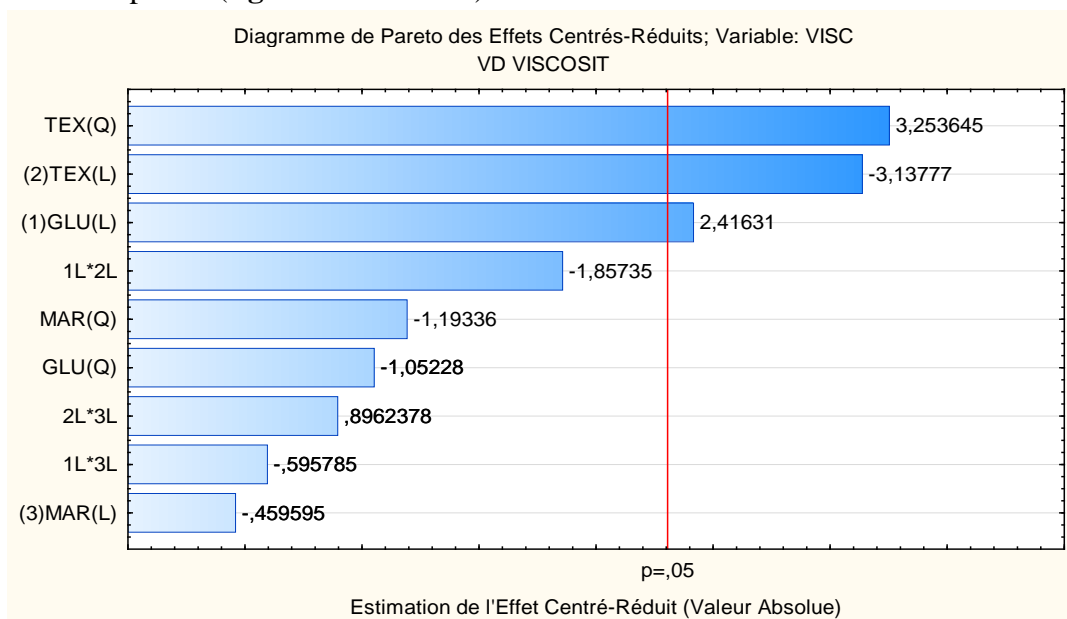


Figure 28 : Diagramme de Pareto pour la viscosité

En suspendant les termes non significatifs sur la variation de la viscosité, on aura le modèle suivant :

$$\text{Viscosité} = 34,875 + 316,5\text{GLU} - 0,411\text{TEX} + 507,925\text{TEX}^2$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2=0,79$

Ce modèle établi avec un seuil de signification $p=0,5$, est traduit par la figure ci-dessous, avec un terme d'erreur acceptable qui indique la fiabilité du modèle.

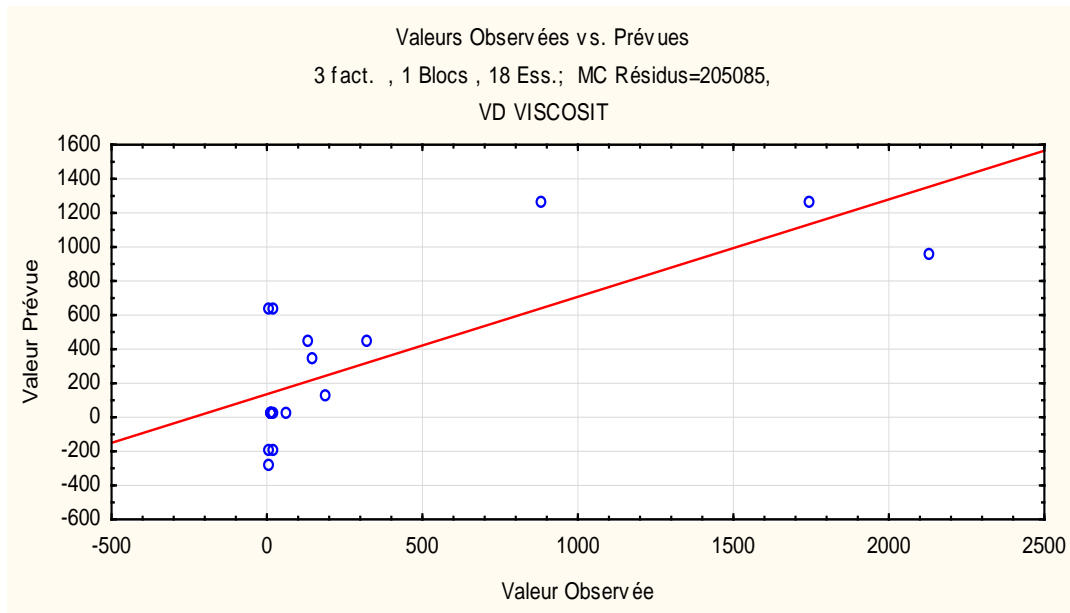


Figure 29 : Valeurs prévues pour la viscosité en fonction des valeurs observées

Pour la surface ajustée ci-dessous (figure 5), le MARANIL a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

Cette surface fait apparaître un minimum au centre du domaine étudié avec des valeurs entre 0 et 100 cst, les valeurs maximales se situent dans la partie inférieure du domaine et qui peuvent aller jusqu'à 1600 cst (GLU +1, TEX -1, MAR 0), on remarque aussi que la viscosité augmente graduellement avec l'augmentation de la concentration des tensioactifs.

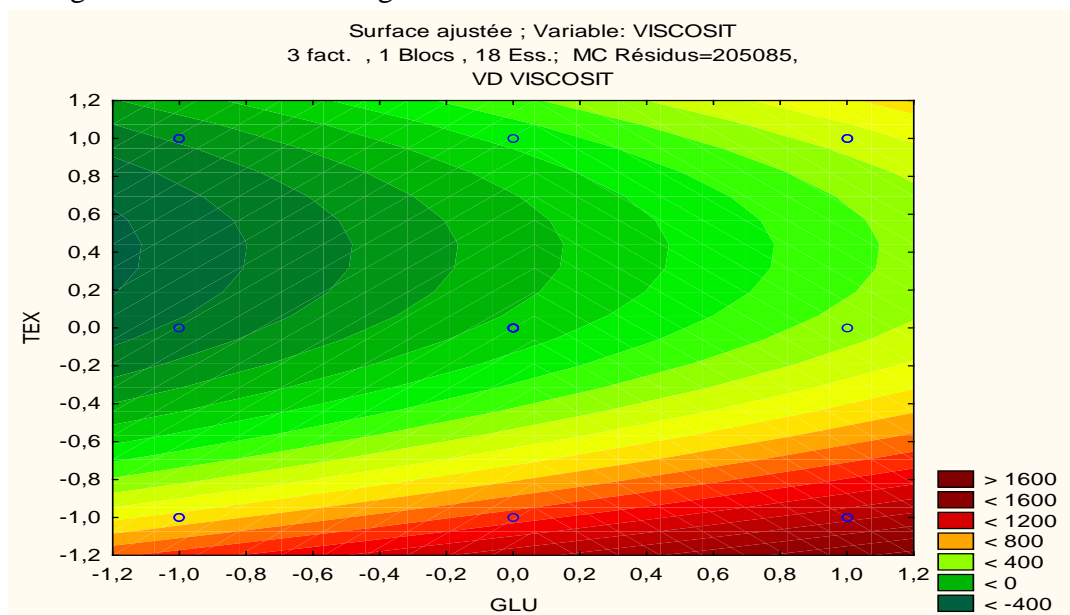


Figure 30 : Surface de réponse pour la viscosité en fonction du TEXAPON et du GLUCOPON

Les valeurs qui nous intéressent se trouvent dans le quadrant supérieur droit (GLU 0.5, TEX 0.5, MAR 0), avec des viscosités qui sont moyennement entre 300 et 600 cst, désirable pour un meilleur dosage du produit par l'utilisateur, Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié.

Pour un coût moindre, la viscosité peut être ajustée par l'ajout de petites quantités de NaCl afin de satisfaire les normes du marché.

IV. 3. Modélisation de pouvoir moussant :

Pour un seuil de signification de 5%, quatre termes ont un effet significatif sur le pouvoir moussant, comme indiqué sur le diagramme de Pareto ci-dessous **figure30**, les trois termes linéaires des trois ingrédients plus le terme quadratique du TEXAPON qui a un effet négatif.

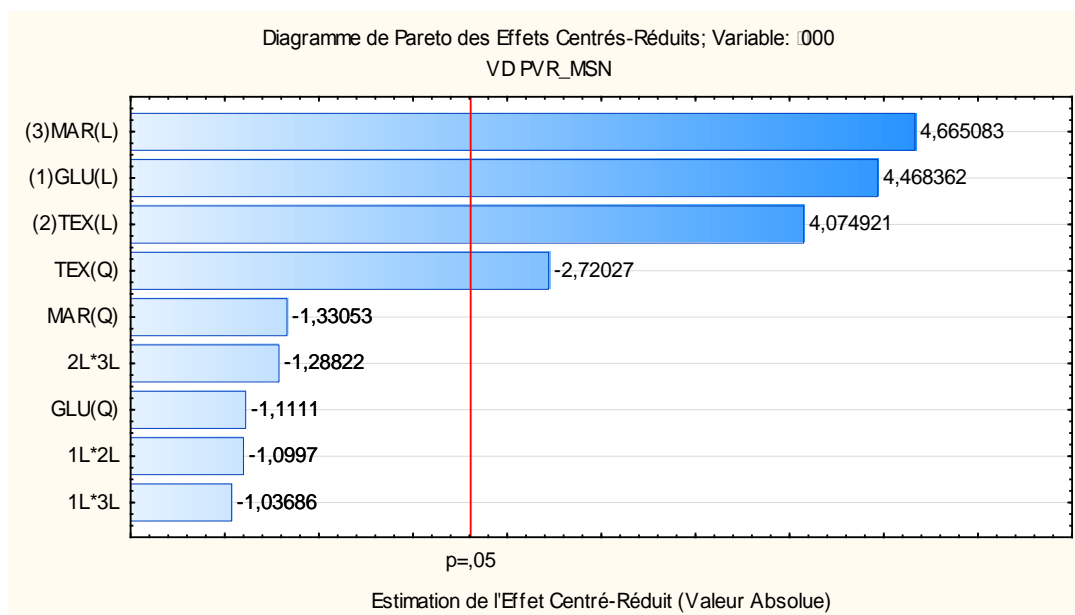


Figure 31 : Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant

Les tensioactifs anioniques sont connus pour leurs pouvoirs moussants importants, d'où l'attribution remarquable du TEXAPON et du MARANIL dans la production de mousse dans nos essais.

Les quatre paramètres sont pris en compte dans le modèle, en négligeant les effets non significatifs sur la réponse, nous aurons le modèle suivant :

$$PV_MS=7,09375+0,795GLU+0,725TEX-1,38875TEX^2+COEF\ MAR$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2=0,83$

La fiabilité de ce modèle est traduite graphiquement sur la figure ci-dessous :

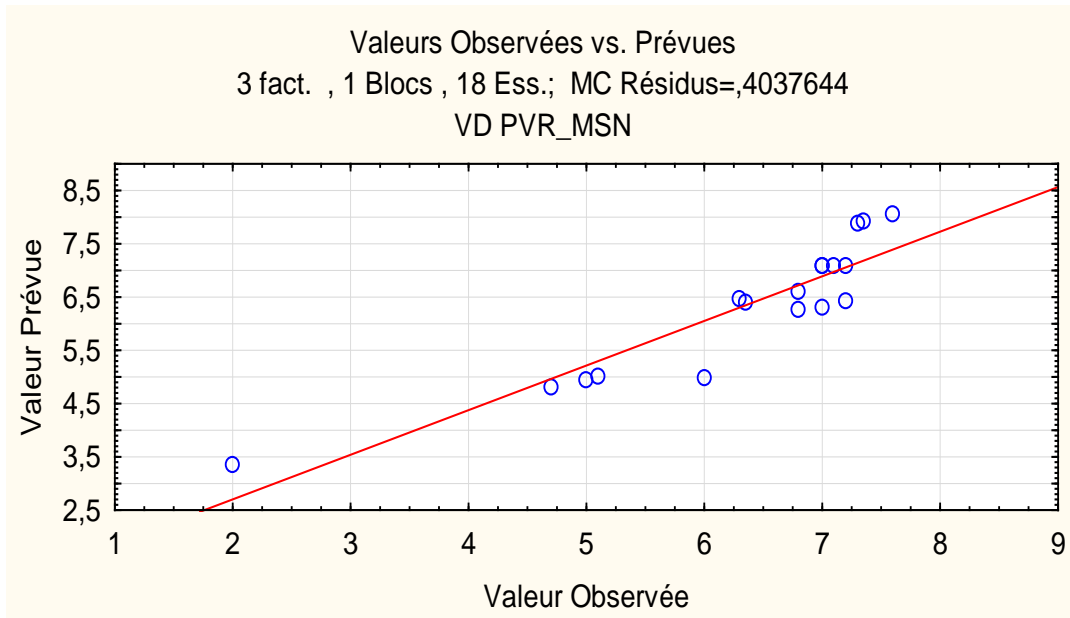


Figure 32 : Valeurs prévues pour le pouvoir moussant en fonction des valeurs observées

Les valeurs observées sont proche du modèle choisi, donc le modèle traduit avec une précision remarquable (coefficient de détermination =0,83), les résultats expérimentaux, cela va nous aider lors de l'optimisation.

Lors de l'analyse de la surface ajustée, on obtient la figure ci-dessous, la teneur en MARANIL est fixée au centre avec une valeur réduite égale à 0, donc il n'apparaît pas dans la surface.

Cette surface fait apparaître des surfaces elliptiques, chacune avec sa bande de valeurs.

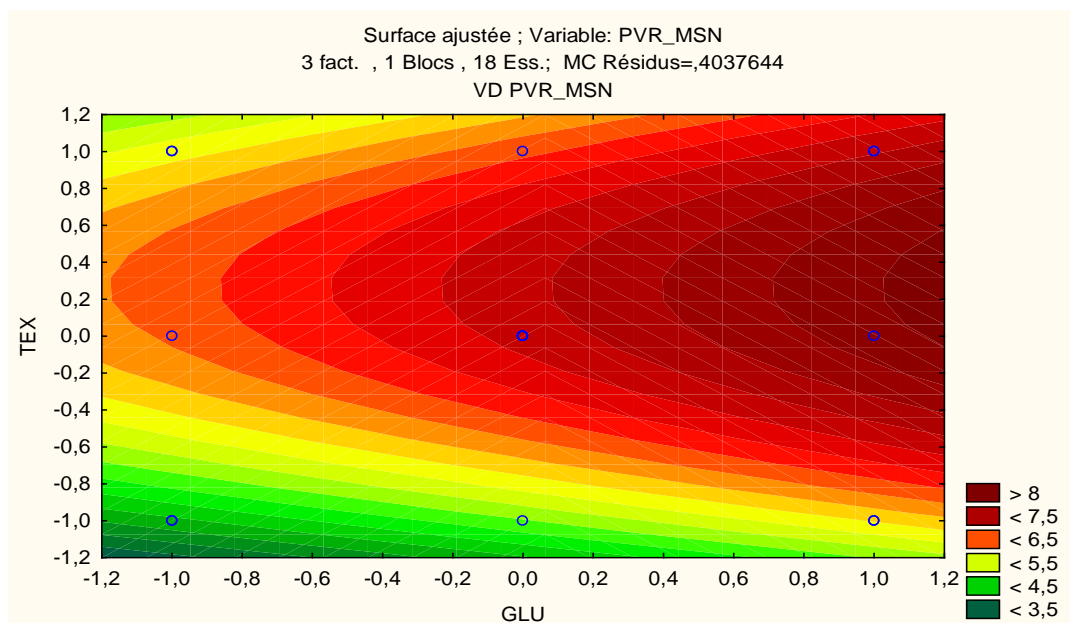


Figure 33: Surface de réponse pour le pouvoir moussant en fonction du TEXAPON et du GLUCOPON

la valeur maximale (> 8) est observée en allant vers le centre de l'ellipse (le cardant droit du domaine),pour des valeur réduites : 0 pour le TEX , 0 pour le MARANIL et 1 pour le GLUCOPON.

Des valeurs moyennes sont observées au centre du domaine qui peuvent prendre des valeurs de 6,5 à 8, on remarque aussi que moins on a des tensioactifs moins on a une formation de mousse, cela parait logique.

Pour notre optimisation, on peut choisir des niveaux de concentration pour que le pouvoir moussant soit maximal, dans un domaine supérieur à 8, cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine étudié, ce domaine choisi étant jugé satisfaisant pour ce type de détergent.

La zone a droite représente la zone qui a le pouvoir moussant le plus important, qui augmente avec les concentration en GLUCOPON et celle du TEXAPON (la concentration en MARANIL est maintenue au centre)

On cherche à avoir un bon pouvoir moussant ; les essais du centre semblent donner des valeurs appréciables pour cette caractéristique

IV. 4. Modélisation de la turbidité :

Pour un seuil de signification de 10%,6 paramètres ont des effets significatifs sur la turbidité, les termes linéaires et quadratiques du TEXAPON et du MARANIL , le terme quadratique du GLUCOPON, et le terme couplé TEXAPON*MARANIL ,classées par ordre décroissant comme le montre le diagramme de pareto ci-dessous :

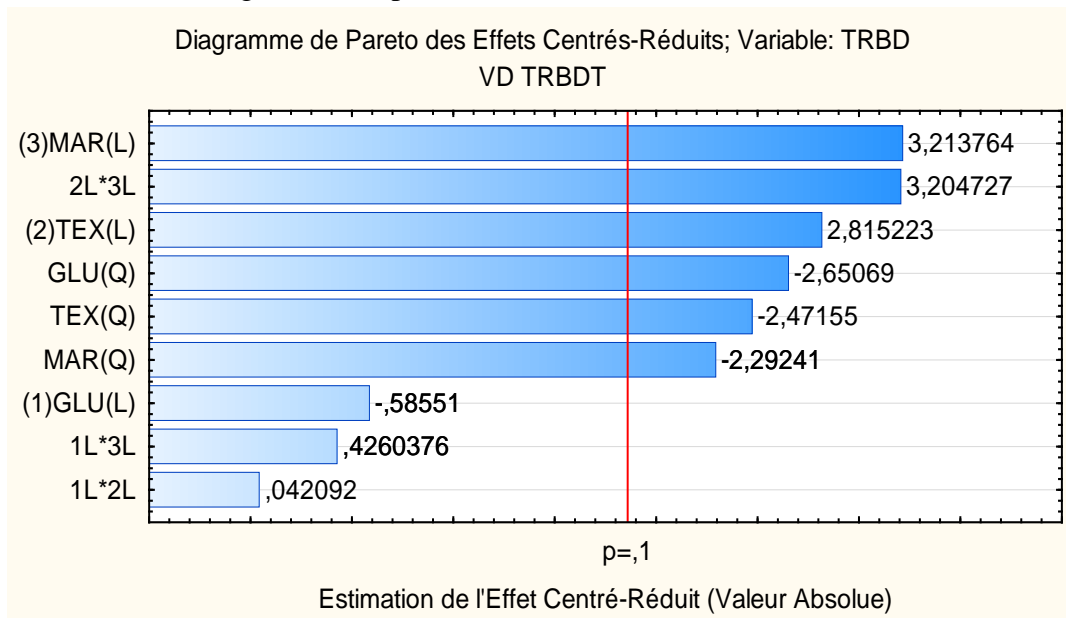


Figure 34 : Diagramme de Pareto pour la turbidité

Les trois tensioactifs contribuent tous à la stabilité de l'émulsion formée. On sait bien que la nature est la concentration des tensioactifs sont responsables de la réduction des tensions superficielle entre l'huile et l'eau.

En excluant les termes non significatifs le modèle est donné par l'équation suivante

$$\text{Turbidité} = 134,546 - 29,593\text{GLU}^2 + 16,3612\text{TEX} - 27,593\text{TEX}^2 + 20,82325\text{MAR} * \text{TEX} + 4,15\text{MAR} + 2,3\text{TEX}^2$$

La précision du modèle est bonne avec un coefficient de détermination $R^2=0,91$.

La figure ci-dessous donne la traduction graphique du modèle établie :

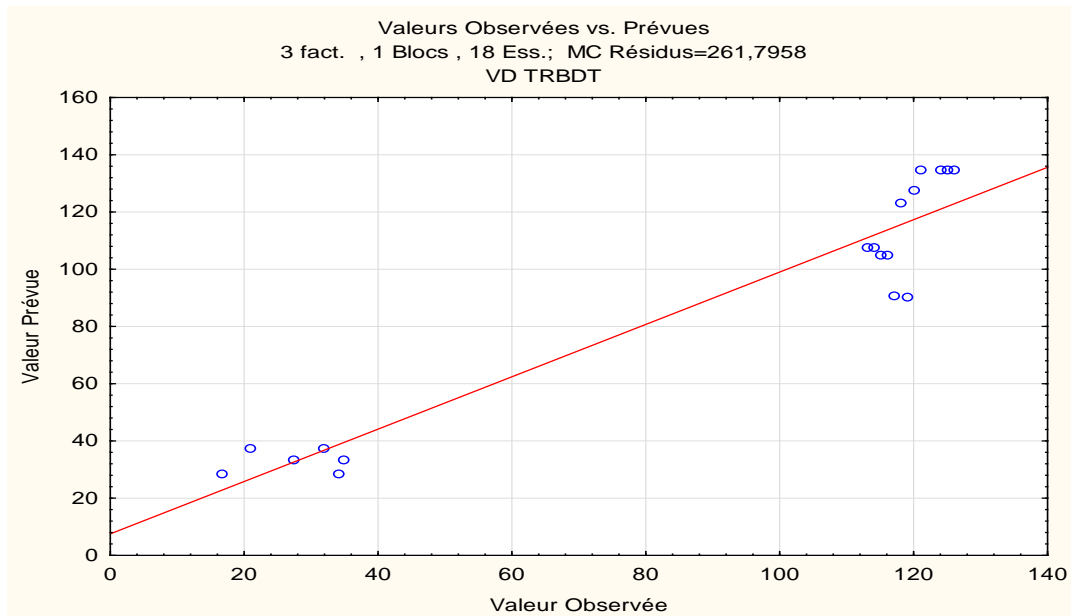


Figure 35 : Valeurs prévues pour la stabilité de l'émulsion en fonction des valeurs observées.

En ce qui concerne la surface de réponse montrée par la figure ci-dessous , le MARANIL a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeurs réduites) et donc n'apparaît pas dans le modèle, Cette surface fait apparaître des cercle bien centrés qui donnent des valeurs décroissantes du centre vers l'extérieur, la valeur maximale (=120 NTU) est observée au centre avec des concentrations en valeur réduites 0 pour le GLUCOPON, 0 pour le MARANIL et 0,1 pour le TEXAPON.

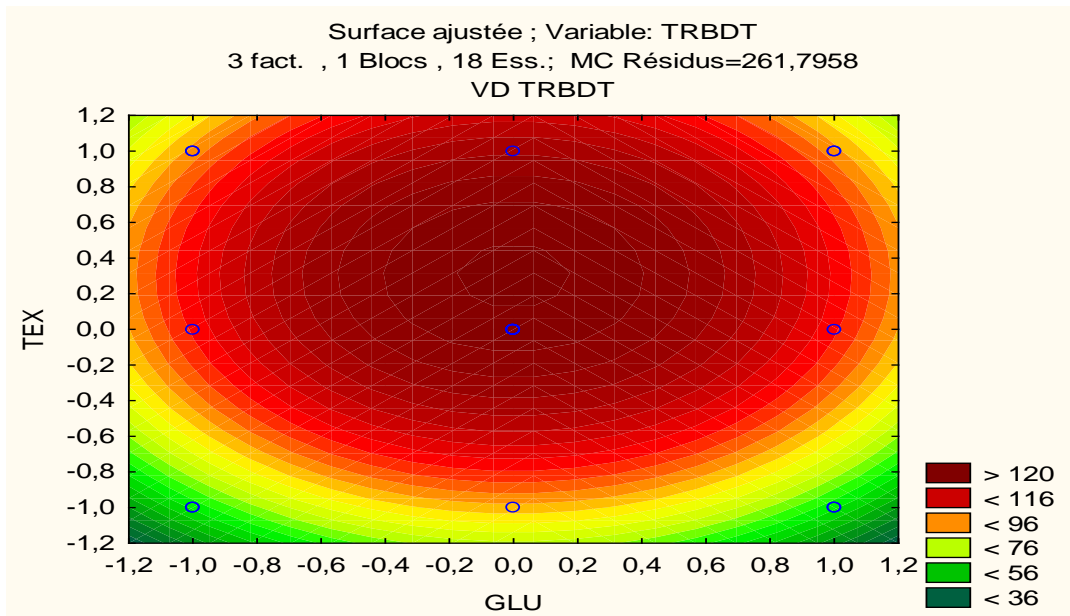


Figure 36: Surface de réponse pour la turbidité

Dans notre optimisation on peut considérer des valeurs de la turbidité dans la zone centrale du domaine allons de 100 jusqu'à 120 NTU, ce sont les valeurs maximales qui traduisent une bonne stabilité de l'émulsion. Cet objectif est réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié, étant jugé satisfaisant vu l'application de ce type de détergent qui nécessite une bonne stabilité de l'émulsion.

IV.5. Modélisation du point de trouble :

Au seuil de signification de 10 %, les termes croisés des tensioactifs (GLUCOPON et le TEXAPON) ainsi que le terme quadratique du TEXAPON ont des effets significatifs pour cette réponse, comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous :

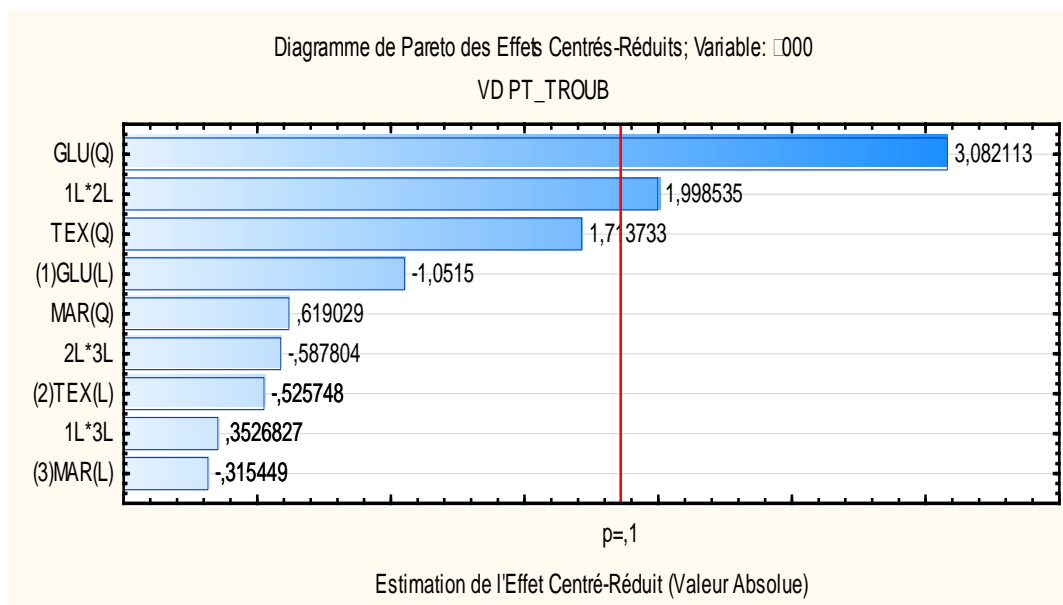


Figure 37 : Diagramme de Pareto pour le point de trouble

Le modèle choisi pour la modélisation du point trouble au seuil de signification 10%, en éliminant les termes non significatifs est :

$$\text{Pt trouble} = -3,6875 + 3,9875 \cdot \text{GLU}^2 + 1,0625 \cdot \text{GLU} \cdot \text{TEX}$$

Avec un coefficient de détermination $R^2=0,70$

Cette fonction est traduite par une droite, qu'on va comparer avec le nuage de points expérimentaux afin de voir la précision de ce modèle sur la figure ci-dessous :

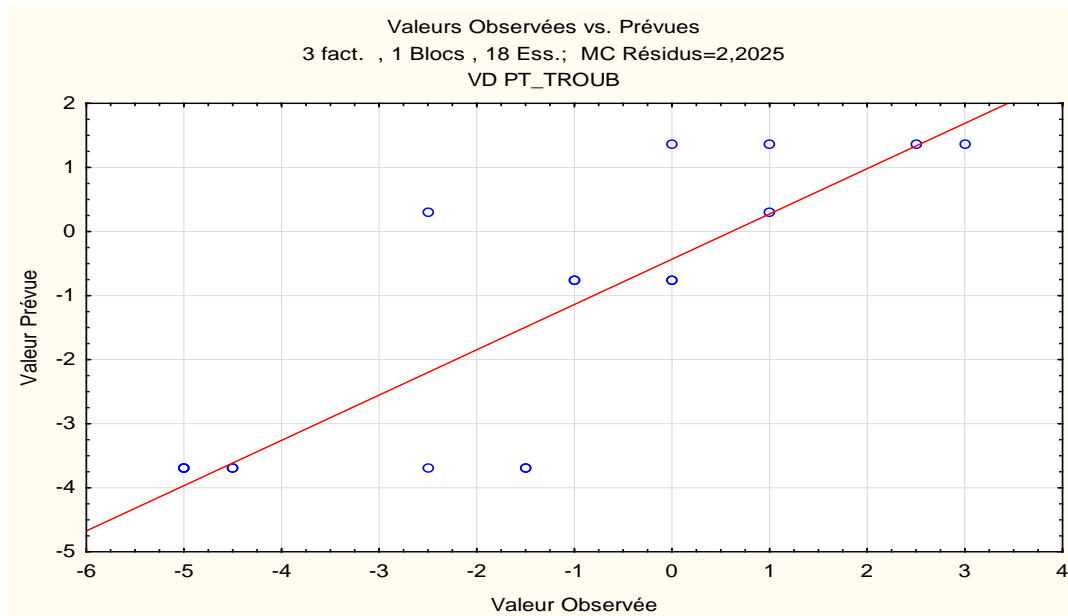


Figure 38: Valeurs prévues pour le point de trouble en fonction des valeurs observées

Avec un coefficient de détermination acceptable ($= 0,7$), la droite de régression passe au milieu du nuage de points expérimentaux, le modèle est donc fiable.

Pour la surface ajustée montrée par la figure ci-dessous, Le MARANIL est maintenu à son niveau moyen ($=0$ en valeurs réduites), donc n'apparaît pas sur la surface de réponse.

Cette surface est représentée par des droites verticales qui prennent des valeurs supérieures lorsqu'on va du centre vers les extrémités sur l'axe de la concentration du GLUCOPON,

On remarque que la teneur en TEXAPON n'influe presque pas sur la valeur du point trouble. (vue sa faible attribution au modèle par rapport au GLUCOPON) un minimum ($= -3.75$ °c) est observé au centre du domaine (MAR=0, TEX=0, GLU=0), et ça augmente en allons vers les valeurs positifs et négatifs avec le même pas.

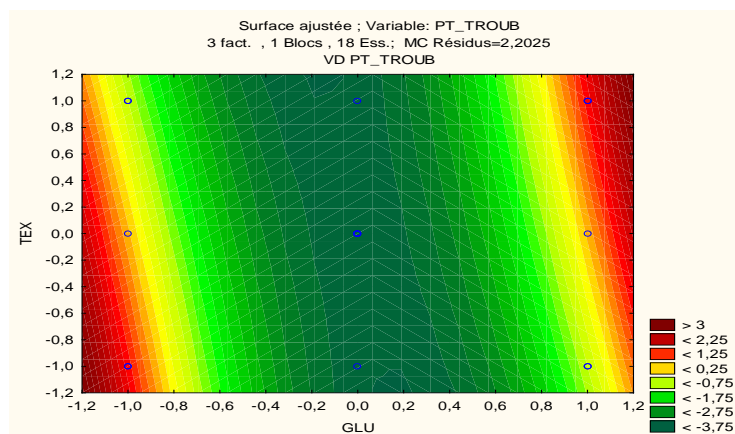


Figure 39 : Surface de réponse pour le point de Trouble

L'objectif d'un pt de trouble inférieur à 5°C est par ailleurs réalisé à l'intérieur du domaine de concentration étudié, vu que toutes les températures dans notre domaine sont inférieures à 3°C, cela indique une bonne performance de la formule qui ne se trouble pas à faible température et qui satisfait le consommateur.

IV.6-Modélisation du point d'éclaircissement :

Au seuil de signification de 10%, les seuls termes qui ont un effet significatif sur le point d'éclaircissement sont :

- le terme linéaire couplé TEXAPON*MARANIL
- le terme linéaire du GLUCOPON

Comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous :

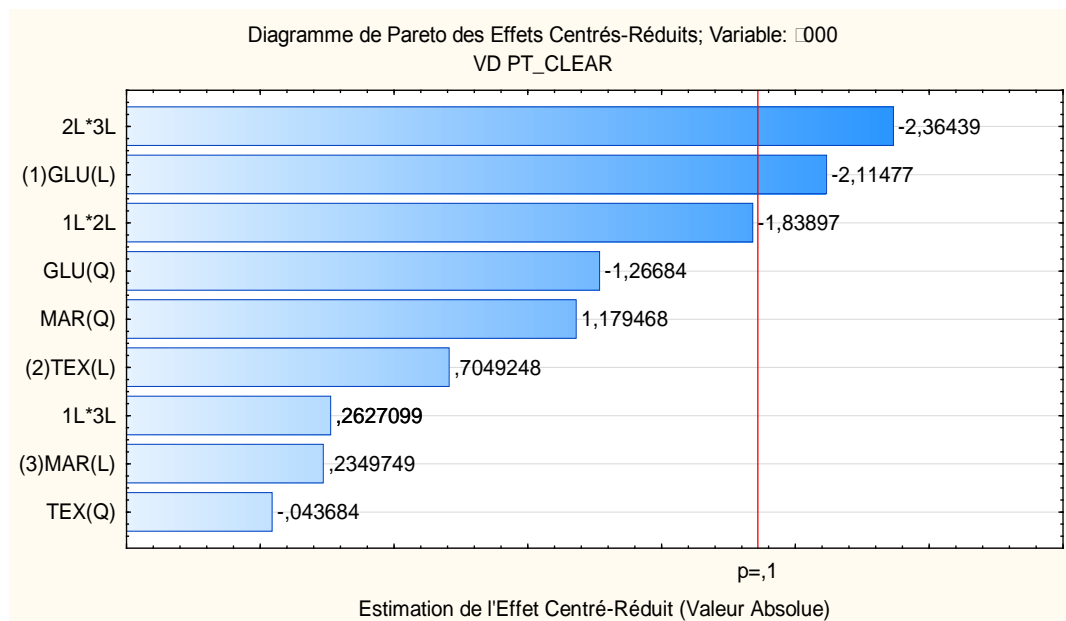


Figure 40 : Diagramme de Pareto pour le point d'éclaircissement

Si on néglige les termes non significatifs pour un seuil de 10%, on aura le modèle mathématique suivant :

$$PT-CLEAR=2,166-0,45*GLU-,4375*GLU*TEX-0,5625*MAR*TEX$$

Avec un coefficient de détermination plutôt faible $R^2=0,55$

Cette relation est graphiquement traduite par la figure ci-dessous :

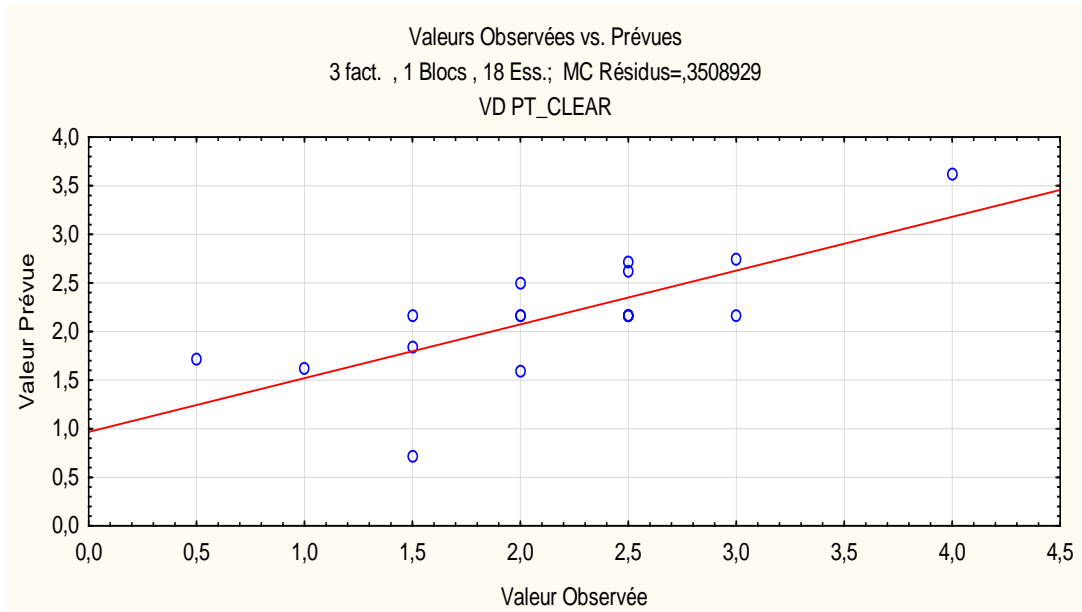


Figure 41 : Valeurs prévues pour le point d'éclaircissement en fonction des valeurs observées

Si On maintenant la concentration en MARANIL à son niveau moyen (=0 en valeurs réduites), on aura la surface de réponse montrée sur la figure ci-dessous :

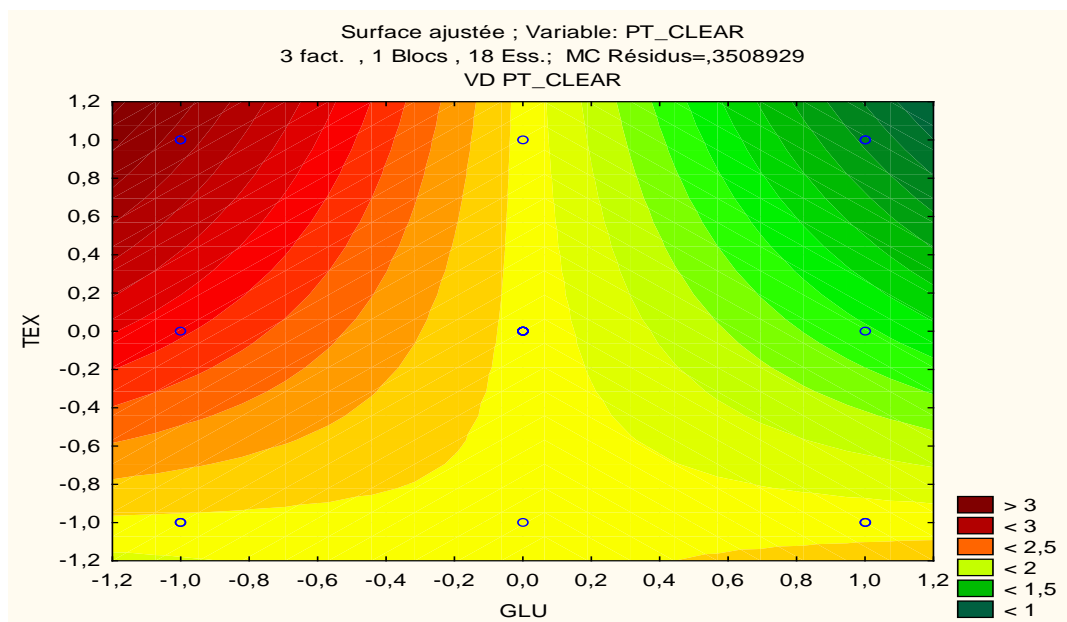


Figure 42 : Surface de réponse pour le point de Trouble

Les valeurs plus grandes du point d'éclaircissement se situent dans le quadrant supérieur gauche, pour des concentrations élevées en TEXAPON et faible en GLUCOPON

Notons que les valeurs sont largement inférieures à 10°C dans l'ensemble du domaine étudié.

Le point d'éclaircissement ne fait pas partie des facteurs critiques pour le choix d'une formule Optimale.

IV. 7. Récapitulation des résultats :

Les résultats des effets des différents ingrédients de la formule sur les différentes propriétés étudiées sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau10 : Récapitulation des résultats

	GLUCOPON	TEXAPON	MARANIL	Domaine d'efficacité
PDVSL	+++	+	++	10-15
Pouvoir moussant	+	++	+	6 -8 cm
Viscosité	+	++	/	300-600 cst
Stabilité de l'émulsion	+	+++	+++	90-120NTU
Point trouble	++	+	/	< 5 °C
Point d'éclaircissement	+	+	+	< 10 °C

On remarque aussi que la performance optimale atteinte est moyennement au centre du domaine comme le montre les surfaces de réponses analysées précédemment, Avec (0,0,0) comme coordonnée en valeurs réduites, donc on retrouve la même formule standard proposée par HENKEL qui englobe 6% en GLUCOPON,5% en TEXAPON et 10% en MARANIL, c'est les valeurs pour lesquelles la formule prend une valeur de performance élevée, elle sera donc l'optimum de qualité.

V. Optimisation de la formule :

Nous avons étudié précédemment les effets de trois ingrédients de la formule d'un détergent liquide sur les performances de lavage de ce dernier et ce, en évaluant suivant l'évolution de certaines caractéristiques de la formule (pouvoir détergent, pouvoir moussant, viscosité, turbidité, point de trouble...), et en essayant de dégager la composition optimale c'est-à-dire celle qui offre les meilleures caractéristiques traduisant la performance du produit.

Dans cette deuxième phase d'optimisation, nous allons nous essayer de rechercher un rapport qualité/prix le plus favorable. Les prix des matières premières vont donc influencer sur le choix définitif de la formule qui sera retenue. Il s'agira de minimiser le coût matière de la formule tout en respectant un jeu de contraintes portant à la fois sur les domaines de concentrations en matières actives du produit et sur des critères de qualité minima.

V. 1. La fonction objective :

Nous devons donc minimiser la fonction Coût de la formule qui est en fonction des 3 ingrédients dont chacun a un coût. Cette fonction sera de la forme :

$$\text{Min prix} = X * (\text{prix GLU}) + Y * (\text{prix TEX}) + Z * (\text{prix MAR})$$

X, Y et Z sont les proportions massiques des tensioactifs Le tableau 11 ci-dessous donne les coûts par kilogramme des matières premières utilisées dans les formules.

Tableau 11 : Coût des matières premières (US\$/kg)

Tensioactif	PRIX moy (US\$/kg)	Source
GLUCOPON 600 cs up	2,1	Yangzhou Chenhua Science & Technology Group Co, [Jiangsu, China (Mainland)
TEXAPON NSO	1,2	Tony Wu Guangzhou Chuangyue Chemical Co., Ltd. China (Mainland)
MARANIL PAST A 55	1,4	<u>Changge Newborui Fine Chemical Factory Co., (Limited</u> [Henan, China (Mainland)]

L'étude de la fonction objective va se faire à l'intérieur des domaines d'efficacité proposés dans la partie précédente, ils seront donc les contraintes de la fonction.

Tableau 12: Les contraintes

Propriétés (unité)	Domaine	Model décrivant la propriété
PDVSL	10-15	$9,5 + 2,6 * X + 1,1 * Z + Y$
Turbidité (NTU)	>90	$134,546 - 29,593 * X^2 + 16,3612 * Y - 27,593 * Y^2 + 20,82325 * Z * Y + Z$
Pv moussant (cm?)	6-8	$7,09375 + 7,95 * X + 7,25 * Y - 1,38875 * Y^2 + Z$
Viscosité (cst)	>50 cst	$34,875 + 316,5 * X - 411 * Y + 507,925 * Y^2 + Z$
Pt de trouble (°C)	< 5	$-3,6875 + 3,9875 * X^2 + 1,0625 * X * Y + Z$

X, Y, et Z sont compris entre -1 et 1 (valeurs réduites)

V. 2. La réalisation :

A l'aide du logiciel d'optimisation LINGO version 13.0 par [LINDO Systems, Chicago](#)

Qu'est-ce que **LINGO** ? LINGO est un outil complet conçu pour formuler rapidement, facilement et efficacement les problèmes d'optimisation de modèles linéaires, non linéaires, quadratiques, de cônes du second degré et stochastiques.

LINGO met à votre disposition : un langage puissant et un environnement complet pour construire et éditer vos modèles, le tout complété d'un jeu de solveurs ultra-performants.

Après avoir étudié les initiations et le mode d'utilisation de ce logiciel, nous avons établi la forme suivante pour notre problème d'optimisation :

La fonction objective est ;

$\text{MIN} = x \cdot \text{GLU} + y \cdot \text{TEX} + z \cdot \text{MAR} ;$

!les paramètres constants sont;

$\text{GLU} = 2.1 \text{ !US\$/Kg};$

$\text{TEX} = 1.2 \text{ !US\$/Kg};$

$\text{MAR} = 1.4 \text{ !US\$/Kg};$

!les fonctions de propriétés sont;

$\text{PDVSL} = 9.5 + 2.6 \cdot x + 1.1 \cdot z + y;$

$\text{VISC} = 34.875 + 316.5 \cdot x - 411 \cdot y + 507.925 \cdot y^2 + z;$

$\text{TURB} = 134.546 - 29.593 \cdot x^2 + 16.361 \cdot y - 27.593 \cdot y^2 + 20.823 \cdot z \cdot y + z;$

$\text{PVMS} = 7.093 + 0.725 \cdot y + 0.795 \cdot x - 1.388 \cdot y^2 + z;$

$\text{PTTR} = -3.687 + 3.987 \cdot x^2 + 1.062 \cdot x \cdot y + z;$

!les contraintes sont;

$@\text{BND} (-1, x, 1); @\text{BND} (-1, y, 1); @\text{BND} (-1, z, 1);$

$@\text{BND} (10, \text{PDVSL}, 15);$

$@\text{BND} (50, \text{VISC}, 500);$

$@\text{BND} (6, \text{PVMS}, 8);$

$\text{TURB} > 90;$

$\text{PTTR} < 5;$

END

L'analyse de ce problème à l'aide du solveur, nous donne les résultats suivants :

Infeasibilities:	0.8097951
Total solver iterations:	58
Model Class:	NLP
Total variables:	8
Nonlinear variables:	3
Integer variables:	0
Total constraints:	8
Nonlinear constraints:	4
Total nonzeros:	25
Nonlinear nonzeros:	7

On remarque bien que le degré d'infaisabilité de la solution est égal à 0.8%, très faible donc la solution proposée par le logiciel est acceptable et donnée par le tableau suivant :

Tableau12 : les valeurs réduites

Variable	Valeur
X : teneur en GLUCOPON	-0,50 en valeur réduite= 5% (en % massique)
Y : teneur en TEXAPON	-0,40 en valeur réduite=4,2%
Z : teneur en MARANIL	+0,20 en valeur réduite 10 ,6%
PDVSL	10
Pouvoir moussant	7 cm
Viscosité	50 cst
Turbidité	98 NTU
Point trouble	0 °C

La formule optimale sera alors : 5% en GLUCOPON
 4,2 % en TEXAPON
 10,6% en MARANIL

Le GLUCOPON étant l'ingrédient le plus cher parmi les tensioactifs présents dans la formule, la réduction de sa concentration va avoir un effet remarquable sur le coût total de la formule, et c'est le but de notre optimisation, en tenant compte des propriétés qui restent dans le cadre des normes pour que le produit soit commercialisable est satisfaite les besoins de l'utilisateur, seule La viscosité sera ensuite ajustée à l'aide de NaCl, avec un cout moindre.

Comparaison des performances :

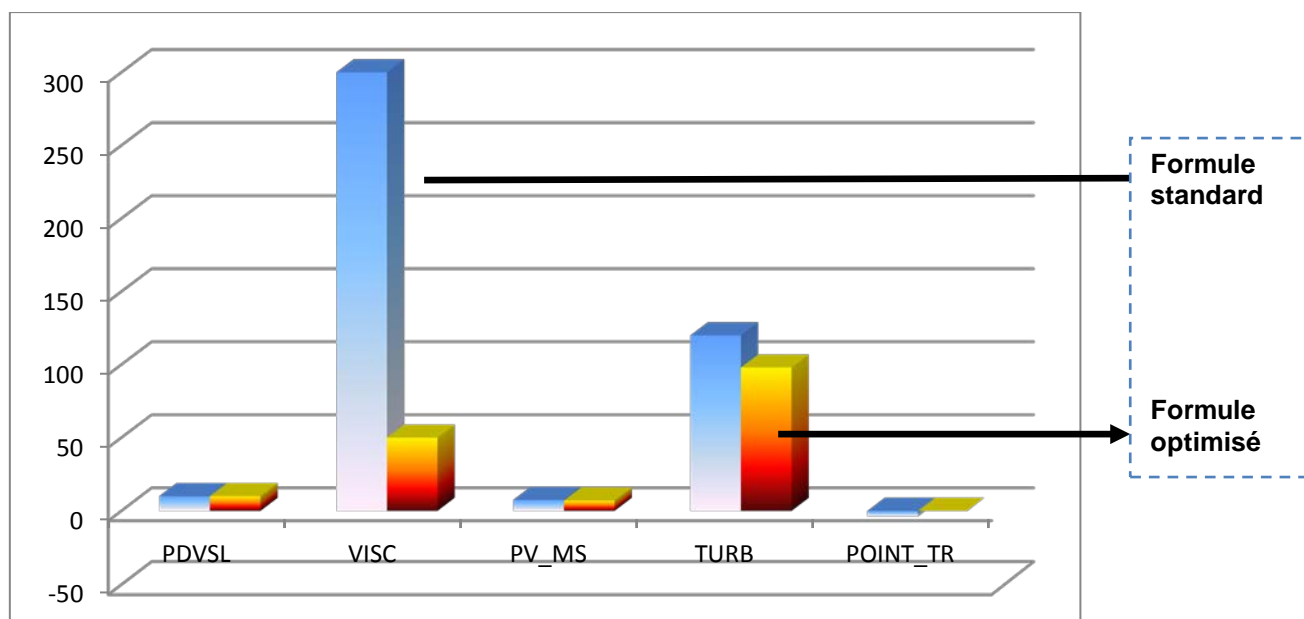


Figure 43 : comparaison des performances

Les performances des 2 formules sont similaire, en excluant la contrainte de viscosité, et répondent au besoin des consommateurs, mais quelle est la formule la plus valable pour la commercialisation sur le marché ?

Nous allons voir par une comparaison des prix des 2 formules :

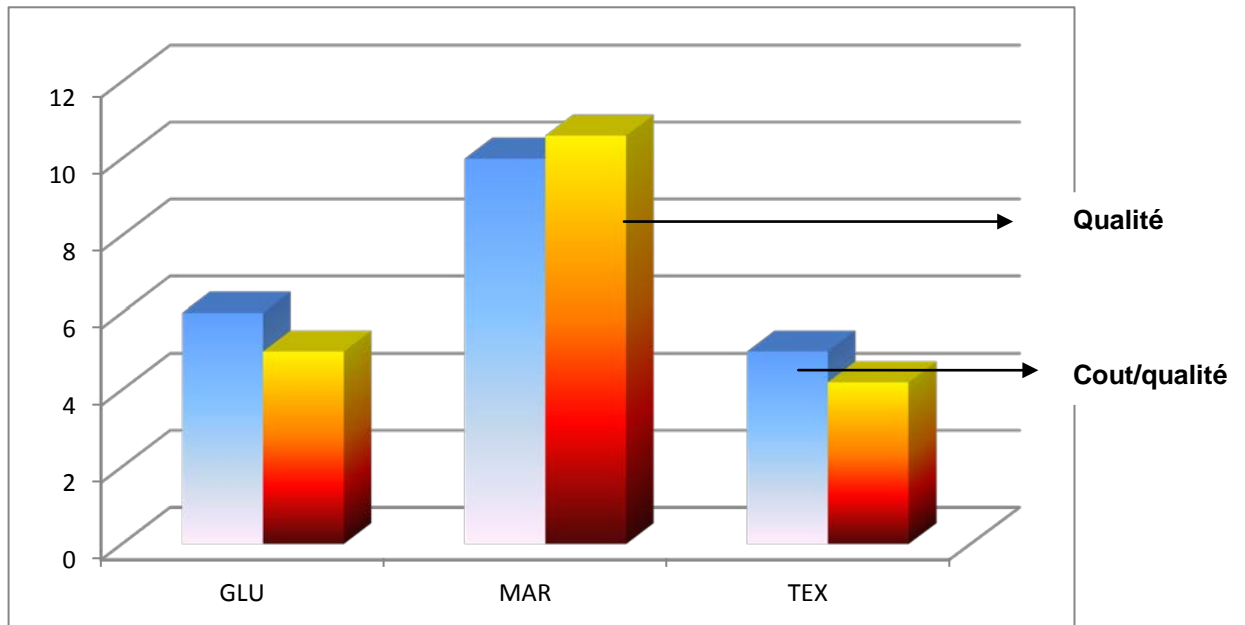


Figure44 :comparaison qualite cout des constituans

$$\text{Cout 1} = (2,1 * 0,06) + (1,2 * 0,05) + (1,4 * 0,10) = 0,326 \text{US\$/kg}$$

$$\text{Cout 2} = (2,1 * 0,05) + (1,2 * 0,042) + (1,4 * 0,106) = 0,303 \text{US\$/kg}$$

$$\text{Réduction} = (\text{Cout1} - \text{Cout2} / \text{cout1}) * 100 = 7\%$$

L'optimisation technico-économique de la formule, nous a permis d'arriver a un optimum cout / qualité, qui répond aux spécifications afin d'être commercialisé, et au même temps avec une réduction de 7% de prix.

Conclusion générale

Le processus d'élaboration d'une formule de détergent liquide vaisselle commence par l'identification du type des salissures que le consommateur cherche à éliminer et les différents mécanismes entrants dans la détergence (mouillabilité, adsorption sur les interface liquide solide, la solubilisation et la dispersion), c'est donc un processus complexe, et la fonction particulière de chacun des ingrédients est souvent difficile à cerner, néanmoins chaque ingrédient de la formule remplit soit une fonction d'usage principale ou secondaire, après étude de processus et des propriétés physico-chimiques, on pourrait choisir l'ensemble des ingrédients qui constitueront la formule et qui lui permettront d'assurer un nettoyage complet.

L'objet du présent travail était d'étudier les propriétés d'un détergent liquide pour laver la vaisselle formulé à partir de trois ingrédients de base le MARANIL, TEXAPON et le GLUCOPON.

Nous avons évalué les six propriétés suivantes :

- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisse (PDVSL).
- Le pouvoir émulsionnant.
- La turbidité.
- Le pouvoir moussant.
- Le point de trouble
- La viscosité

Suivant la variation en matière active le produit formulé présente un certain nombre de propriétés tout à fait acceptables, comme la viscosité, le point de trouble ou bien le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.

On constate que d'après nos résultats expérimentaux plus le taux du MARANIL est élevé dans la formule, il y a une augmentation du pouvoir moussant, ce qui se traduit par un pouvoir détergent plus élevé et donc un nombre d'assiettes lavées supérieur.

Pour ce qui est du point de trouble, il doit être suffisamment bas pour qu'il ne pose pas de problème lors du transport et du stockage dans les magasins. Les consommateurs n'accepteraient pas d'acheter un produit qui se trouble et change d'aspect.

Les différents échantillons formulés montrent que la variation de la viscosité est due au taux de matière active présente dans le mélange, une viscosité élevée est synonyme d'un taux élevé en matière active.

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 :

MARANIL: 10%

TEXAPON : 5%

GLUCOPON : 6%

L'élaboration d'une formule nécessite aussi un critère économique, l'optimisation nous a aidés à déterminer une formule avec un minimum de performance mais qui répond aussi aux spécifications d'un détergent liquide vaisselle commercialisable, et répond aux besoins de l'utilisateur, et surtout avec un coût minimal, avec une réduction de 7%.

La partie optimisation coût /qualité nous suggère de proposer la formule suivante pour le détergent liquide :

5% en GLUCOPON

4,2 % en TEXAPON

10,6% en MARANIL

Le GLUCOPON étant l'ingrédient le plus cher parmi les tensioactifs présents dans la formule, la réduction de sa concentration va avoir un effet remarquable sur le coût total de la formule, et c'est le but de notre optimisation, en tenant compte des propriétés qui restent dans le cadre des normes pour que le produit soit commercialisable est satisfaite les besoins de l'utilisateur, seule la viscosité sera ensuite ajustée à l'aide de NaCl, avec un coût moindre.

En conclusion nous pouvons dire que la formulation est une activité très complexe qui nécessite une connaissance parfaite des propriétés des ingrédients composants les mélanges, et des éventuels interactions qui peuvent apparaître et qui peuvent être favorables ou défavorables à la qualité du produit et à sa performance.

Bibliographie

- [1] Jean-Marie AUBRY et Gilbert SCHORSCH, « Formulation Présentation général ». Technique de l'ingénieur.
- [2] Own Works,
- [3] Marillys Macé Directeur général chez Centre d'Information sur l'Eau (C.I.EAU) en France
- [4] *CHIMIE ET LAVAGE* - Académie de Nancy-Metz
- [5] ↑ Belanger S.E. (1994) Review of experimental microcosm, mesocosm, and field tests used to evaluate the potential hazard of surfactants to aquatic life and the relation to single species data in Hill I.R., Heimbach F., Leeuwangh P. & Matthiessen P. (eds), Freshwater field tests for hazard assessment of chemicals. Lewis Publ., Boca Raton, Florida, 287-314
- [6] Tensamani K. R., Les technologies de laboratoires, 2007, 5, 19-242
Schorsch G., Actualité chimique 2008, n° 323-324, 6-8
- [7] Noiret N., Benvegnu T. and Plusquellec D., Actualité Chimique 2002, n°258-259, 70-75
- [8] Rico-Lattes I., Actualité Chimique 2007, n° 305, 3-11
- [9] Menger F. M., Littau C. A., J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 1451-1452
- [10] Louis HO TAN TAÏ et Véronique NARDELLO-RATAJ, « Formulation des détergents - Produits pour nettoyage de la vaisselle ». Technique de l'ingénieur.
- [11] MARIELLE VERGÈS, « Les secrets des mousses Une interview de Claude Treiner ». .
- [13] F.PUISIEUX et M.SEILLER, Les systèmes dispersés, Agents de surfaces et émulsions, Association française des enseignants de pharmacie Galénique. .
- [14] Chantal LARPENT : Professeur à l'Université de Versailles/ Saint-Quentin-en-Yvelines, « -de l'encyclopédie Techniques de l'Ingénieur ». .
- [15] Kitchener J.A., Cooper C.F., et Rey Q., 71-1959.
- [16] Recueil de Normes Françaises: Agents de Surface, Détergents, Savons, AFNOR. Parisla-Défense: .
- [17] J.C.Drozd et G. W., « J,Am.Oil Chem ». Soc. 65:398, 1988.
- [18] J.C.Drozd, « Chemical Times & Trends ». 49-1985.
- [20] B. R. Bluestein and C. L. Hilton (eds), in Amphoteric surfactants, vol. Vol;12. Marcel Dekker, New York, : , 1982.
- [21] M. Rosen, Surfactant and Interfacial Phenomena, 2nd ed., John Wiley and Sons. New York: , 1989.
- [22] J.M. Aubry, G . Schorsch, J2-110, « Formulation Traité « Génie des procédés ». Techniques de l'ingénieur J.M. Aubry, G . Schorsch, J2-110 pp. 1-20 ». 1999.
- [23] http://www.irsst.qc.ca/fr/publicationirsst_834.htm
- [24] www.perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/glossaire.htm
- [25] C. Kaiser, in Detergent in-Depth `80, Symposium Series by the Soap and Detergent Association, San Francisco, CA, 1980, pp. 30-33.
- [26] N. C. Power, J. Amer. Oil Chem. Soc. 40:290 (1963).

[27] Rosen MJ and Kunjappu JT (2012). and Interfacial Phenomena (4th ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. p. 1. ISBN 1-118-22902-9.

[28] "Bubbles, Bubbles, Everywhere, But Not a Drop to Drink". The Lipid Chronicles. Retrieved 08/01/2012.

[29] Kurt Kosswig "Surfactants" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2005, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a25_747

[30] Wein, Harrison (28 June 2010). "Progress Toward an Artificial Liver Transplant – NIH Research Matters". National Institutes of Health (NIH).

[31] Jean-Louis SALAGER, LABORATORY OF FORMULATION, INTERFACES RHEOLOGY AND PROCESSES

[32] Philippe TRIBOULET (Lycée Niepce – Chalon sur Saône)

[33] K. Y. Lai and N. Dixit, in Foams: Theory, Measurements and Applications (R. K. Prud'homme and S. A. Khan ed.),. New York: Marcel Dekker, 1995.

ANNEXE

Annexe 01 : Mesure du pouvoir détergent

AVANT-PROPOS

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

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

Sommaire

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

0 Introduction

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

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

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

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

d'ustensiles ménagers souillés par la nourriture et les boissons.

Bien qu'il soit reconnu que l'odeur, la douceur, l'apparence et le toucher peuvent influencer le choix, ces facteurs, ainsi que les effets toxicologiques et écologiques, bien que reconnus d'une extrême importance, ne sont pas pris en compte dans la présente norme internationale, il est supposé, selon les conditions d'emploi, que les détergents utilisés pour le lavage de la vaisselle à la main ne détériorent pas les ustensiles de cuisine, le service de table et les couverts. La présente norme internationale montre comment établir de manière satisfaisante les méthodes d'essais comparatifs, en dépit de la complexité des habitudes différentes des populations ; cependant ni un seul essai, ni les séries d'essais effectuées au laboratoire ne pourront définir entièrement les limites de performances des nombreux détergents pour le lavage de la vaisselle à la main actuellement sur le marché.

1 Objet

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

Elle énumère et définit les caractéristiques liées à la performance considérée ; elle donne les détails des divers paramètres à considérer ; rappelle leur

signification et fournit une base sur laquelle des méthodes comparatives réalistes peuvent être établies

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

3 Références

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

ISO 862, Agent de surface – Vocabulaire

4 Définition

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

5 Généralités

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

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

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

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

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

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

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

6.1 Remarques générales

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

6.2 Etapes de l'opération de lavage

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

L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

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

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

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

- a) Dosage et facilité de dissolution du détergent

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

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

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

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

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

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

7 Lot de vaisselle souillée

7.1 Remarques générale

Dans les essais, il est préférable d'utiliser de la vaisselle normalement souillée provenant des familles ou des cantines. Etant donné la grande variété des articles et des souillures, des essais

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

Lot de vaisselle souillée –Paramètres

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

		vaisselle.	
	Etat physique	Utiliser des souillures solides, liquides et en pâte. Pour la reproductivité de la comparaison, il est recommandé que les composants de la souillure soient identiques et définis, ai possible, par leurs propriétés physiques et chimiques.	Théoriquement, les souillures doivent être stable ou être uniformément appliquées ou avoir au moins le même âge avant le lavage pour obtenir une comparaison valable.
Support (vaisselle, couverts et ustensiles de cuisine)	Type de vaisselle et matériau de fabrication	Prévoir une variété de différents supports. Utiliser les types d'ustensiles de cuisine, de service de table et de couverts les plus largement rencontrés dans les pays et fabriqués avec les matériaux habituellement les plus utilisés, par exemple : porcelaine, verre, céramique, métal, plastique, PTFE, etc, mais les matériaux mous et ou poreux (bois 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 ; et particulier, tout grattage et toute autre modification de la surface devraient être évités.
	Nature de la surface	Les lots de vaisselles pour essais comparatifs doivent être comparables dans la mesure ou la nature de la surface est concernée ; poreuse (grès), non poreuse (porcelaine, faïence), hydrophile (bois), hydrophobe (plastique).	Pour cette raison les plats poreux ne sont pas utilisés pour ce type d'essai ; l'utilisation de support en bois n'est pas recommandée.

Préparation de la vaisselle souillée	Quantité de souillures	La quantité de souillures appliquées sur chaque article doit correspondre réellement aux articles naturellement souillés et être soigneusement mesurée.	Si des articles artificiellement souillés doivent être stockés durant un certain temps avant l'essai, contrôler la durée du stockage et maintenir constantes les conditions de stockage, par exemple : température et humidité relative.
	Application de la souillure sur le support	Appliquer les souillures uniformément et manière reproductible sur la vaisselle propre. Lorsque les souillures sont appliquées fondues (par exemple certaines graisses de cuisson) ; la température à la quelle	En pratique, c'est l'un des paramètres les plus importants.

		la souillure est appliquée sur la vaisselle et celle à laquelle la souillure se solidifie doivent être contrôlées.	
--	--	--	--

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

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

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

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

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

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

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

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

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

		temps aussi constant que possible, ou utiliser une méthode qui englobe l'ensemble des différences entre opérateurs	être la cause d'écarts importants dans les résultats
	b) Mécanique	Le dispositif mécanique travaille avec un mouvement constant pour un temps donné exactement défini.	La pression entre le dispositif et les articles souillés doit être constante.
	Durée de lavage	Laver chaque type d'article dans un temps donné et contrôler le temps qui s'écoule entre les articles. L'emploi d'un chronomètre est nécessaire	En pratique, le consommateur fait varier la durée du lavage selon le degré et le type de souillure sur les articles à laver et lave jusqu'à ce qu'ils soient propres.
Opérations complémentaires	Rinçage	Maintenir la température de l'eau de rinçage et le temps de rinçage constants, quelle que soit la méthode utilisée (soit dans une bassine à vaisselle séparé ou sous le robinet). Contrôler la dureté de l'eau et l'importance de l'agitation	La méthode dépend des habitudes du consommateur.
	Égouttage et séchage et/ou essuyage	Quelle que soit la méthode utilisée (égouttage et séchage à l'air, séchage avec un torchon) ; contrôler par la vitesse d'égouttage et le temps de séchage, la position des articles en cours d'égouttage et de séchage à l'air et la propreté des torchons	Tous les paramètres mentionnés peuvent avoir une influence décisive sur l'aspect final de la vaisselle et doivent de ce fait être contrôlés.

8.3 Difficultés de l'évaluation de la performance

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

Les modifications sont dues :

- Aux différences dans les techniques utilisées par les différents opérateurs ;
- A l'habitude de l'essai et, en particulier, du mode opératoire ;
- A la fatigue ;
- A l'orientation naturelle de l'essai
- Si le nombre de produits à comparer nécessite plus d'un seul opérateur, l'attribution des

essais devrait être faite de manière à répartir au hasard les influences personnelles possibles des opérateurs. Différents procédés expérimentaux, en fonction du nombre de produits à comparer, peuvent être utilisés pour minimiser cette erreur expérimentale.

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

Si l'essuyage avec un torchon est une pratique acceptée du consommateur dans le pays ou la région où les produits sont destinés, il est recommandé qu'il fasse partie du mode opératoire prévu pour les essais comparatifs du produit et ceux de l'eau dure, et introduite

d'autres paramètres dus à la composition des torchons et à leur condition d'utilisation. Il introduit également un nouveau paramètre dépendant de l'opérateur. Si l'essuyage avec un torchon est utilisé, tout transfert de la souillure sur un torchon normalisé devrait être examiné.

9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance

9.1 Bases et objectifs d'appréciation

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

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

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

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

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

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

9.2 Efficacité du nettoyage

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

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

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

9.3 Moussage

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

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

9.4 Égouttage

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

9.5 Aspect global

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

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

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

9.6 Estimation globale de la performance technique

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

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

9.7 Autres caractéristiques

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

10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

Bien que la conclusion finale soit sous la responsabilité du laboratoire qui a

mené l'expérimentation, les recommandations suivantes peuvent aider dans la préparation d'un rapport objectif et significatif des résultats.

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

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

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

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

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

Annexe 02: Mesure de la viscosité

1 Définition et principe de la mesure

La viscosité est une propriété très importante des produits détergents. D'une façon générale, elle caractérise leur résistance à l'écoulement. Elle est liée aux difficultés que rencontrent les particules de fluide dans leur libre déplacement les unes par rapport aux autres. Les méthodes utilisées pour déterminer la viscosité conduisent à adopter deux définitions différentes :

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

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

La norme NF T 60-100 décrite une méthode de mesure de la viscosité cinématique des produits.

Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler, dans des conditions normalisées par un capillaire calibré à température fixée.

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

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

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

t : Temps d'écoulement en secondes.

2 Appareillage

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

3 Principe de la mesure

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

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

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

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

5 Schéma de l'appareillage

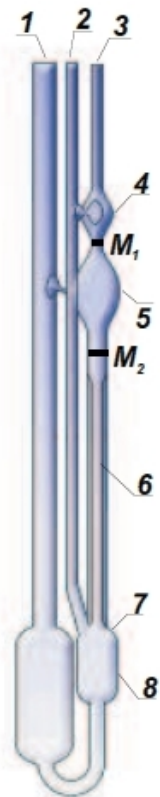


Schéma de principe



Dispositif

Annexe 03 : Mesure du pouvoir moussant

AFNOR T 73 404

Agents de surface

Mesure du pouvoir moussant

Méthode de ROSS-MILES modifiée

1 Introduction

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

Les seules différences sont purement rédactionnelles

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

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

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

2 Objet

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

3 Domaine d'application

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

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

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

4 Références

NE.3.01.001 – Agents de surface – Vocabulaire

NE.3.01.002 – Agents de surface – conditionnement

5 Définitions

5-1 Pouvoir moussant

C'est l'aptitude de former de la mousse

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

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

5-2 Principe

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

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire

6-1 Appareil d'essai

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

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

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

Pour centrer l'ensemble et le maintenir pendant le mesurage, l'ampoule à décanter est fixée à l'aide d'un anneau soutenant la sphère et d'une pince à mâchoires placée le

plus bas possible afin d'entourer le tube de l'ampoule au voisinage du robinet

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

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

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

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

6-2 Nettoyage de l'appareil

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

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

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

Éprouvette graduée d'une capacité de 500 ml

Éprouvette graduée en pipette d'une capacité de 50 ml

Fiole jaugée d'une capacité de 11

7 Échantillonnage

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

Préparation de la solution d'essai

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

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

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

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

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

8 Montage de l'appareil

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

Régler le thermostat du bain d'eau pour maintenir la température de ce bain à $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

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

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

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

8-2 Remplissage de l'appareil

En vue de la première mesure, introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 50 ml, dans ce but, plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une

partie de la solution d'essai maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

Pour compléter le remplissage, verser dans l'ampoule à décanter doucement afin d'éviter la formation de mousse, 500ml de la solution maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml, le remplissage peu être réalisé en utilisant un entonnoir spécial qui est courbé afin que son extrémité soit appuyée sur la paroi inférieure de l'ampoule à décanter

Pour les mesures suivantes, vider l'ampoule à décanter jusqu'à une hauteur de 10 à 20 ml au dessus du robinet, placer un petit bécber, remettre la solution d'essai maintenue à $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

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

9 Mesure

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

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

Prendre la moyenne arithmétique d'au moins huit résultats

10 Expression des résultats

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

11 Procès-verbal d'essai

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

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

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

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

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

Résultats ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés

Référence de la méthode adoptée

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

Annexe 04: Mesure de la turbidité

1 Technique used

The ISO 7027 Turbidity Technique is used to determine the concentration of suspended particles in a sample of water by measuring the incident light scattered at right angles. The scattered light is captured by a photodiode, which produces an electronic signal that is converted to a turbidity value as illustrated in Figure 1. Modern turbidimeters use nephelometric measuring principals instead of transmittance because forward scattering of light is dependent on the shape and size of the particle. Thus measuring transmittance can be difficult at low or high turbidities due to the variability of the light transmitted through the sample. Nephelometry is the most commonly used quantitative method for determining turbidity with greatest accuracy. Many researchers use nephelometers because they are unresponsive to small changes in design.

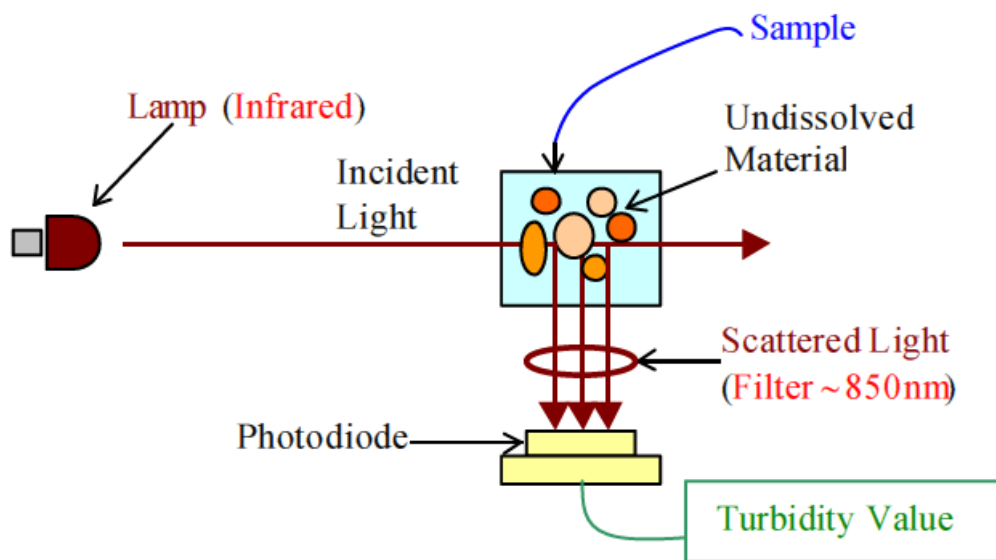


Figure 1: Basic turbidimeter design using nephelometric measuring technique

2 ISO 7027 utilizing trilogy turbidity module

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

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

Light emitting diodes have a lifetime of 10 years, 20 times greater than incandescent light and require no warm up time. Although LEDs are used to emit a narrow spectrum of light through the sample it is quite difficult to produce a light source that will emit a single wavelength of light further increasing the accuracy of the measurement. The Trilogy Turbidity Module uses an ~850 nm narrow band pass filter to block the unwanted light emitted by the LED.

3 Cuvettes

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

4 Calibration

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

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

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

5 References

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

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

Annexe 05 : Mesure du point trouble

1 Point trouble

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

2 Matériels utilisés

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

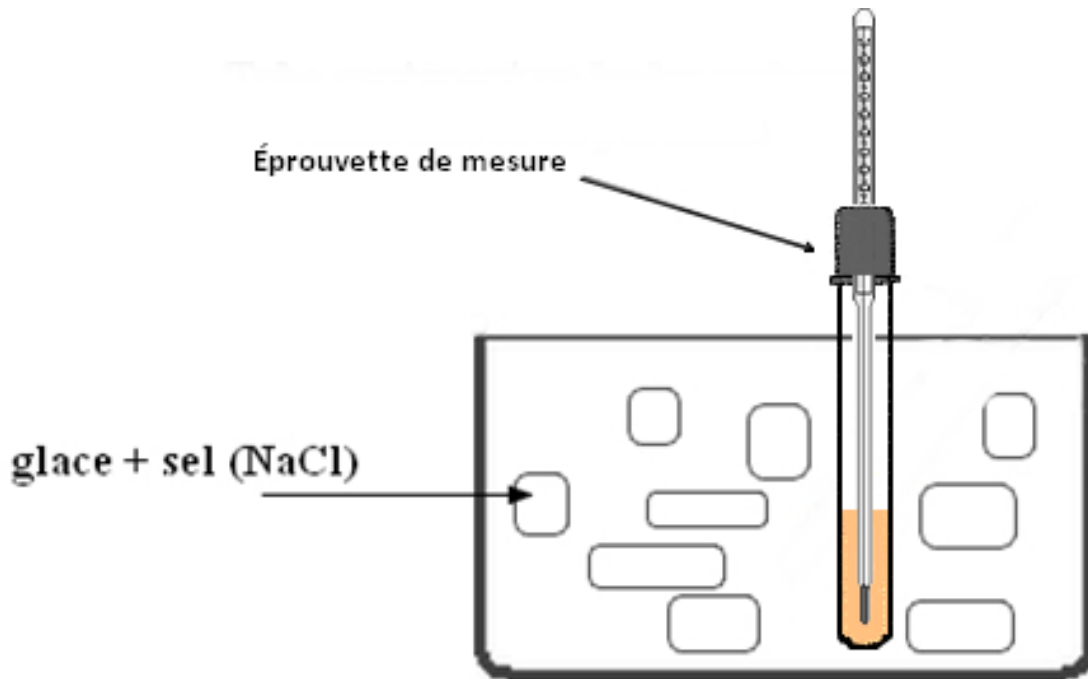
3 Mode opératoire pour la mesure du point trouble

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

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

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

4 Schéma de la manipulation



Annexe 06: Méthode de préparation

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

Preparation

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

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

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

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

Cognis Deutschland GmbH Care Chemicals Division

D-40551 Düsseldorf



GLUCOPON® 600 CS UP

Product name

GLUCOPON® 600 CS UP

Function/substance class

Nonionic surfactant

Chemical name

C 12 - C 14 alkyl polyglycoside

International standard: [further information](#)

Quality control data

Active substance (%)	50 - 53	Henkel method Q-C-2926.0
Water content (%)	47 - 50	DGF H - III 3 a / Henkel method Q-C-2927.0
pH value (20% in 15% 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/cm³, 40 °C) 1.07 - 1.08 DIN 51757

Form of delivery

Pasty

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36/38

Uses

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

Properties/Characteristics/Comments

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

Formulae

[01 - 00.957 Home Care, Special detergent, Pasty. High foaming detergent for manual wash](#)

[01 - 00.972 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate. Basic surfactant FES, raw material with regular active matter](#)

[01 - 00.972 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate. Basic surfactant FES, raw material with regular active matter](#)

[01 - 03.959 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate. Basic surfactant SAS with APG and betaine](#)

[01 - 03.959 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate. Basic surfactant SAS with APG and betaine](#)

[01 - 03.969 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate. Basic surfactant SAS with APG and betaine](#)

[01 - 03.969 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate. Basic surfactant SAS with APG and betaine](#)

[01 - 03.977 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate. LAS based with APG](#)

[01 - 03.977 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate. LAS based with APG](#)

[01 - 03.987 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant FES with APG and betaine](#)

[01 - 03.987 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant FES with APG and betaine](#)

[01 - 04.939 Home Care, Heavy duty detergent, Gel. Low foaming detergent, with APG, color-type](#)

[01 - 06.977 Home Care, Heavy duty detergent, Liquid. Low foaming detergent with APG and fatty alcohol sulphate](#)

[01 - 07.967 Home Care, Cleaner, disinfectant cleaner. Cleaner based on peroxide](#)

[01 - 07.967 Industrial & Institutional, Disinfectant. Cleaner based on peroxide](#)

[01 - 09.904 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with APG](#)

[01 - 09.904 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with APG](#)

[01 - 09.910 Home Care, Special detergent, Liquid. Low foaming detergent for fine fabrics](#)
[01 - 11.974 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with betaine](#)
[01 - 11.974 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with betaine](#)
[01 - 12.927 Home Care, Heavy duty detergent, Compact. Low foaming detergent based on fatty alcohol sulphate and APG, colour type](#)
[01 - 12.967 Home Care, Special detergent, Powder. Low foaming light duty detergent based on LAS](#)
[01 - 13.910 Home Care, Special detergent, Liquid. High foaming wool detergent](#)
[01 - 13.924 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate. LAS based with APG and betaine](#)
[01 - 13.924 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate. LAS based with APG and betaine](#)
[01 - 13.997 Home Care, Special detergent, Liquid. Wool detergent "2 in 1"](#)
[01 - 16.944 Home Care, Heavy duty detergent, Liquid. High foaming detergent with APG](#)
[12 - 00.937 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. LAS based, with APG](#)
[12 - 00.937 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo LAS based, with APG](#)
[12 - 00.967 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. Clean + Care](#)
[12 - 00.967 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. Clean + Care](#)

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

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

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

Cognis Deutschland GmbH Care Chemicals Division

D-40551 Düsseldorf



Annexe8 : TEXAPON® NSO

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

International standard: [further information](#)**Quality control data**

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

Additional product descriptive data

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

Form of delivery

Liquid

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36/38

Uses

Dishwashing agents, cleaners, liquid detergents

Properties/Characteristics/Comments

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

Formulae[01 - 00.972 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate, Basic surfactant FES, raw material](#)

[with regular active matter](#)
[01 - 00.972 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate. Basic surfactant FES, raw material with regular active matter](#)
[01 - 03.909 Industrial & Institutional, Hand cleaning pastes, with abrasive. With quartz and polyethylene abrasives](#)
[01 - 03.919 Industrial & Institutional, Hand cleaning pastes, with abrasive. With quartz and polyethylene abrasives](#)
[01 - 03.937 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS](#)
[01 - 03.937 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard Basic surfactant LAS](#)
[01 - 03.957 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with alkanolamide](#)
[01 - 03.957 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard Basic surfactant LAS with alkanolamide](#)
[01 - 06.947 Home Care, Heavy duty detergent, Liquid. High foaming detergent based on LAS](#)
[01 - 07.967 Home Care, Cleaner, Disinfectant Cleaner. Cleaner based on peroxide](#)
[01 - 07.967 Industrial & Institutional, Disinfectant. Cleaner based on peroxide](#)
[01 - 09.904 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with APG](#)
[01 - 09.904 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with APG](#)
[01 - 11.974 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with betaine](#)
[01 - 11.974 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with betaine](#)
[01 - 13.924 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate. LAS based with APG and betaine](#)
[01 - 13.924 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate LAS based with APG and betaine](#)
[12 - 00.917 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. LAS based, without APG](#)
[12 - 00.917 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. LAS based, without APG](#)
[12 - 00.927 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. LAS based, with APG](#)
[12 - 00.927 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo LAS based, with APG](#)
[12 - 00.937 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. LAS based, with APG](#)
[12 - 00.937 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. LAS based, with APG](#)
[12 - 00.947 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. Fatty alcohol ether sulphate based, with APG](#)
[12 - 00.947 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. Fatty alcohol ether sulphate based, with APG](#)
[12 - 00.967 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo. Clean + Care](#)
[12 - 00.967 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo Clean + Care](#)

Annexe9 : MARANIL® PASTE A 55

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

International standard: [further information](#)

Quality control data

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

Additional product descriptive data

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

Form of delivery

Pasty

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36/38

Uses

Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents

Properties/Characteristics/Comments

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

Formulae

[01 - 00.997 Home Care, Cleaner, Bathroom cleaner. Regular cleaner](#)

[01 - 01.967 Home Care, Cleaner, All-purpose cleaner. Concentrate based on a combination of LAS and APG](#)

[01 - 01.967 Industrial & Institutional, All-purpose cleaner. Concentrate based on a combination of LAS and APG](#)

[01 - 01.977 Home Care, cleaner, bathroom cleaner. Cleaner with anti-scale effect containing APG](#)

[01 - 03.937 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS](#)

[01 - 03.937 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS](#)

[01 - 03.957 Home Care, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with alkanolamide](#)

[01 - 03.957 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard. Basic surfactant LAS with alkanolamide](#)

[01 - 03.977 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate, LAS based with APG](#)
[01 - 03.977 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate, LAS based with APG](#)
[01 - 03.979 Home Care, Manual dishwashing, Standard, Standard concentration, based on LAS](#)
[01 - 03.979 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard, Standard concentration, based on LAS](#)
[01 - 04.909 Industrial & Institutional, Metal cleaning, Dip cleaning, LAS based, alkaline powder cleaner](#)
[01 - 06.947 Home Care, Heavy duty detergent, Liquid, High foaming detergent based on LAS](#)
[01 - 06.957 Home Care, Heavy duty detergent, Liquid, Low foaming detergent, regular formulation](#)
[01 - 09.904 Home Care, Manual dishwashing, Standard, Basic surfactant LAS with APG](#)
[01 - 09.904 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard, Basic surfactant LAS with APG](#)
[01 - 09.957 Home Care, Heavy duty detergent, Pasty, High foaming detergent based on fatty alcohol sulphate and LAS](#)
[01 - 10.927 Home Care, Toilet blocks, Solid, Rim block with LAS formed by casting](#)
[01 - 11.927 Home Care, Cleaner, Scouring cleaner, Liquid cleaner](#)
[01 - 11.967 Home Care, Heavy duty detergent, Compact, Low foaming detergent based on LAS, with bleach](#)
[01 - 11.974 Home Care, Manual dishwashing, Standard, Basic surfactant LAS with betaine](#)
[01 - 11.974 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Standard Basic surfactant LAS with betaine](#)
[01 - 11.977 Home Care, Heavy duty detergent, Compact, Low foaming detergent, regular formulation, colour type](#)
[01 - 11.997 Home Care, Heavy duty detergent, Compact Low foaming detergent based on LAS and fatty alcohol sulphate, with bleach](#)
[01 - 12.917 Home Care, Heavy duty detergent, Compact, Low foaming detergent based on LAS and fatty alcohol sulphate, colour type](#)
[01 - 12.937 Home Care, Special detergent, Powder, Low foaming light duty detergent](#)
[01 - 12.947 Home Care, Special detergent, Powder, Wool detergent](#)
[01 - 12.957 Home Care, Special detergent, Powder, Wool detergent](#)
[01 - 12.967 Home Care, Special detergent, Powder, Low foaming light duty detergent based on LAS](#)
[01 - 12.977 Home Care, Heavy duty detergent, Compact, Low foaming detergent, regular formulation, with bleach](#)
[01 - 12.987 Home Care, Heavy duty detergent, Compact Low foaming detergent based on LAS and fatty alcohol sulphate, colour type](#)
[01 - 13.907 Home Care, Special detergent, Pasty, High foaming detergent paste](#)
[01 - 13.924 Home Care, Manual dishwashing, Concentrate, LAS based with APG and betaine](#)
[01 - 13.924 Industrial & Institutional, Manual dishwashing, Concentrate LAS based with APG and betaine](#)
[01 - 16.944 Home Care, Heavy duty detergent, Liquid, High foaming detergent with APG](#)
[12 - 00.917 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo, LAS based, without APG](#)
[12 - 00.917 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo, LAS based, without APG](#)
[12 - 00.927 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo, LAS based, with APG](#)
[12 - 00.927 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo LAS based, with APG](#)
[12 - 00.937 Home Care, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo, LAS based, with APG](#)
[12 - 00.937 Industrial & Institutional, Vehicle cleaning, Manual car wash, Car shampoo, LAS based, with APG](#)

All products in the text marked with an @ are trademarks of the Cognis group.

Suggestions for processing and use of our products as well as possible formulation suggestions are provided noncommittally in accordance with our knowledge and information. They do not discharge our customers from testing the products on suitability for

processes and purposes they are destined for. We are only liable for a damage caused intentionally or by gross negligence. However, we are under no circumstances liable for consequential damage. Each processor is liable for the compliance of all legal regulations, including patent legislation.

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

Cognis Deutschland GmbH

Care Chemicals Division

D-40551 Düsseldorf

