

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 du diplôme d'Ingénieur
d'Etat en Génie Chimique

Thème

Formulation d'un détergent liquide

Proposé et dirigé par :

Pr. T. Ahmed ZAID

Réalisé par :

M^{elle} HAID Sarah

Mr ESSALHI Seyf el-Islam

Soutenu le 26 Juin 2012 devant le jury composé de :

Mme F.KIES

Chargée de cours à l'ENP

Présidente

Mme F.MEZIANI

Chargée de cours à l'ENP

Examinatrice

Pr A.SLATNIA

Professeur à l'ENP

Examineur

Promotion : Juin 2012

Remerciements

Notre reconnaissance éternelle et nos vifs remerciements vont à Allah qui nous a ouvert les portes de savoir, qui nous a donnée la santé et la volonté pour accomplir ce projet, et qui nous a assisté durant toute notre vie, et plus particulièrement dans notre année de fin de cycle d'ingénieur, dont le fruit des efforts est ce modeste mémoire.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance et nos remerciements les plus sincères à notre cher encadreur Mr Toudert Ahmed Zaid qui nous a guidé, orienté, et qui nous a permis de travailler dans les meilleures conditions au laboratoire, et pour avoir été très disponible tout au long de cette année qui fut très enrichissante pour nous. Nous avons vraiment eu l'honneur de réaliser notre projet de fin d'études sous sa direction, nous le remercions aussi de nous avoir accordé sa confiance en nous proposant ce sujet, et surtout de nous avoir aidé et encouragé durant toutes les années de spécialité, sa sympathie et sa serviabilité nous a beaucoup marqué, que Dieu le récompense et le bénit.

Nous tenons à remercier les membres du jury: nos Enseignantes Mme KIES et Mme MEZIANI, et notre Professeur SLATNIA pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent aussi à nos enseignants des départements : Génie Chimique et Sciences Fondamentales, qui ont participé à notre formation et qui nous leurs sommes très reconnaissants.

Nous n'omettrons pas de remercier l'ensemble du personnel de notre chère Ecole, spécialement nos camarades de classe, Mlle Aicha, et Ammi Saleh: la personne la plus proche aux étudiants de Polytech.

Bref, ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien de nos familles et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur la quête du savoir. Que cette thèse apporte la fierté méritée à nos parents

Dédicace

À la mémoire de mon très cher père qui m'a offert la vie, et qui m'a beaucoup encouragé, c'est ma source d'assurance, de continuité et de sagesse, qu'Allah le miséricordieux ait pitié de son âme.

Je tiens à dédier mon mémoire de fin d'études du fond du cœur à la plus chère personne à mon cœur, à la meilleure Maman au monde : ma très chère Mère qui a beaucoup sacrifié pour mon bien et qui m'a éclairé la bonne voie par ses conseils, sa compréhension, son affectation et sa tendresse, qu'Allah la garde pour moi.

À Titsynou : Ma grand-mère que j'aime et admire infiniment, et à ma tante Ouahiba, qu'Allah bénit leur santé et leur vie.

À mon petit (grand) génie : mon frère Toufik, qu'Allah l'aidera pour réaliser ses rêves

À toute mes amies qui m'ont partagé les sourires et les soucis, les moments de joie et de peine, spécialement Zineb, Amira, Nour et Malika, et à mon équipe de Tayjutsou .

Enfin, je dédie mon mémoire à tous ceux qui me sont chères et proches, et à tous ceux qui m'ont aidé dans mon cursus jusqu'à la réalisation du rêve de mon cher père : ma réussite !

Sarah

DEDICACE

Je dédie le fruit de mes années d'études à mes très chers parents qui m'ont tout donné, de leurs amour et leurs sacrifices éternels pour que je puisse suivre mes études dans des bonnes conditions et qui ne cessent pas de m'encourager et de veiller pour mon bien, sans leurs soutient ce travail n'aurait jamais vu le jour.

😊 A mon père et ma mère.

😊 A mes très chers frères : Mouadh, Oussama et Abd Elrahmene.

😊 A ma très chère sœur Hblasse.

😊 A mes amis : Abdsaleme, Aboude, Badri, Billel, Derraji, Fakhri, Fares, Hamdi,

Hamza, Housseme, Houssine, Imad, Moncef, Nefaa Salim, Shaybe, Toufik,

Younes, Zinou, Zikou...

😊 A tous ceux qui m'ont aidé de proche ou de loin, et à tous ceux que j'aime

bien...

Sejf

الملخص

هذا العمل متعلق بتركيب و دراسة الخصائص الفيزيائية لسائل غسيل أواني، تم تقديم تركيبته العامة بتحديد دور كل عنصر. ولأجل ذلك اخترنا التركيبة رقم 987-03-01 المقترحة من طرف شركة هنكل كونييس و المركبة من 5 مكونات:

- مادة فعالة أيونية تيكسابون® LS 35
- مادة فعالة امفوتيرية ديهيتون® K
- مادة فعالة غير أيونية غليكوپون® 600 CS UP
- ايثانول
- ملح
- مادة فعالة أيونية تيكسابون 70 N غير متوفرة في المخبر، تم استبعادها

تم استخدام برنامجين 'ستاتستيكا' و 'مود 6': لإعداد أساس المساحة و دراسة أساس تركيب سائل الغسيل. استغلال مساحات الإجابة يسمح باختيار أحسن الحلول التي هي في أغلب الأحيان تسويات بين مختلف الخواص مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف الضغوطات.

الكلمات الرئيسية : تركيب ، سائل غسيل أواني ، نمذجة، تقييم ، مادة فعالة، منهجية مساحات الإجابة، كفاءة الغسيل، لزوجة ، نقطة الاضطراب ، و تعكر.

Résumé :

Le présent 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 01-03-987 (Henkel-Cognis) dans la catégorie liquide vaisselle ménager.

Notons que cette formule contient six ingrédients qui sont :

- Un tensioactif anionique : Texapon® LS 35.
- Un tensioactif amphotère : Dehyton® K.
- Un tensioactif non ionique : Glucopon 600 CS UP.
- Ethanol.
- NaCl.
- Un tensioactif anionique : Texapon® N70 qui n'est pas disponible au laboratoire et que nous avons donc exclu de la formule.

Deux logiciels : STATISTICA et MODDE 6 ont été utilisés pour élaborer un plan de surface et étudier l'influence de la composition de détergent.

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.

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

ABSTRACT:

The present work deals with the formulation techniques and study of physical properties of dishwashing light duty liquid detergents (LDLD). The general composition of LDLDs is presented when putting in relief the role of every ingredient in the formula.

In our work, we chose the formula 01-03-987 (Henkel-Cognis catalog) in the category LDLD's, prepared by:

- Anionic Surfactant: Texapon® LS 35.
- Amphoteric Surfactant: Dehyton® K.
- Non ionic surfactants: Glucopon 600 CS UP.
- NaCl.
- Anionic Surfactant: Texapon® N70 that it is not available in the Laboratory and that we excluded from the formula.

Two software have been used to generate a central composite experimental design and to investigate the effects of the five components on the selected properties, which are STATISTICA and MODDE 6.

The exploitation of the response surfaces to choose the best solutions are the most often compromises between the different properties, with taking into account various constraints.

Keywords:

Formulation, Dishwashing detergents (LDLD), modeling, optimization, surfactants, response surface methodology, washing performance, viscosity, cloud point, turbidity.

SOMMAIRE

Introduction	1
<i>Partie Théorique</i>	
I- Généralité sur la formulation	3
I-1 Définition d'une formulation	3
I-2 Les différentes étapes du développement d'un produit détergent	3
I.3- Étude des habitudes des consommateurs	5
II- Détergents liquides vaisselles	6
II.1- un peu d'histoire	6
II-2 principaux ingrédients des détergents liquides vaisselles	7
III- Les agents de surfaces ou tensioactifs :	8
III-1 Définition :	8
III-2 Classification des tensioactifs	8
III-2.a Les tensioactifs Anioniques	9
III-2.b Les tensioactifs nonioniques	9
III-2.d Les tensioactifs Cationique.....	10
III-2.d Les tensioactifs Amphotères	10
III-3 Propriétés des tensioactifs	10
III-3.1 Tension superficielle	11
III-3.2 Micelles – Concentration Micellaire Critique (CMC)	12
III-3.3 Phénomène de solubilisation	13
III-3.4 Point de Kraft –point de trouble	14
III-3.5 Mécanisme de la détersion	15
III-3.6 Balance lipophile-hydrophile	16
IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface	18
IV-1 Pouvoir moussant.....	18
IV-1.1 formation de mousse.....	18
VI-1.2 Stabilité de la mousse	18
IV-1.3 Choix de tensioactifs moussants ou non moussant	21
VI-2 Pouvoir mouillant.....	23
VI-3 Pouvoir dispersant.....	23
VI-3 Pouvoir émulsionnant.....	23
VI-5 Pouvoir détergent.....	25
V-Les surfaces dures et les salissures	27
V-1 Surfaces dures.....	27
V-2 Les salissures.....	27
VI-formulation pour un bon détergent	29

Partie Pratique

Introduction	33
I- Le système étudié	33
II- Méthodologie et outils de travail	33
II-1 Préparation de la formule.....	35
II-2 Pouvoir moussant	36
II-3 Mesure de La viscosité.....	37
II-4 Pouvoir émulsionnant	38
II-5 Point de trouble et le point d'éclaircissement	38
II-6 Le pouvoir détergent	39
III- Résultats et Discussions :.....	40
III-1 Modélisation du pouvoir moussant	42
III-2 Modélisation de la viscosité	47
III-3 Modélisation du point de trouble	51
III-4 Modélisation de la turbidité.....	55
III-5 Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses(PDVSL).....	59
CONCLUSION GENERALE	66
Bibliographie.....	68
ANNEXE.....	70

Liste des figures

Figure 1. Étapes pour la mise en point d'un produit (1)	4
Figure 2. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif (7)	8
Figure3 . Orientation des molécules tensioactives (7)	11
Figure 4 . Saturation de l'eau par un tensioactif (7).....	12
Figure 5- Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique CMC (9)....	13
Figure 6. Solubilisation dans les micelles (1).....	14
Figure7. Mécanisme de la détertion (1)	16
Figure 8. Effet de Gibbs-Marangoni(a). La mousse n'est pas stable. (1)	20
Figure9. Effet «Gibbs-Marangoni»(15).....	21
Figure 10. pH-mètre WTW modèle pH 197.....	36
Figure 11. Test de Ross-Miles.....	36
Figure 12. Rhéomètre BROOKFIELD LV-I+	38
Figure 13 . Illustration d'une interaction entre deux facteurs. [24].....	42
Figure 14. Diagramme de Paréto pour le pouvoir moussant ($\alpha=0,15$).....	43
Figure 15. Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant après l'exclusion des termes non significatifs ($\alpha=0,15$).....	44
Figure 16. Effet d'interaction entre le Texapon et le Dehyton pour le pouvoir moussant	45
Figure 17. Effet d'interaction entre le Texapon et le Glucocon pour le pouvoir moussant ...	45
Figure 18. Surface de réponse pour le pouvoir moussant	46
Figure 19. Valeurs calculées de pouvoir moussant en fonction des valeurs observées	47
Figure 20. Diagramme de Pareto pour la viscosité.....	48
Figure 21. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour la viscosité.....	49
Figure 22. Surface de réponse pour la viscosité	49
Figure 23. Surface ajustée de réponse pour la viscosité.....	50
Figure 24. Effet d'interaction entre le Texapon et le Dehyton pour la viscosité.....	50
Figure 25. Effet d'interaction entre le Texapon et le Glucocon pour la viscosité.....	51
Figure 26. Effet d'interaction entre le Dehyton et le Glucocon pour la viscosité.....	51
Figure 27. Diagramme de Pareto pour le point de trouble	52
Figure 28. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour le point de trouble	53
Figure 29. Surface de réponse pour le point de trouble.....	53
Figure 30. Surface ajustée de réponse pour le point de trouble.....	54

Figure 31. Effet d'interaction entre le Glucopon et le Texapon pour le point de trouble	54
Figure 32. Effet d'interaction entre le Glucopon et le Dehyton pour le point de trouble	55
Figure 33. Diagramme de Pareto pour la turbidité	55
Figure 34. Diagramme de Pareto pour la turbidité après l'exclusion des termes non significatifs	56
Figure 35. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour la turbidité	57
Figure 36. Surface de réponse pour la turbidité	57
Figure 37. Surface ajustée de réponse pour la turbidité	58
Figure 38. Effet d'interaction entre le Texapon et le Glucopon pour la turbidité	58
Figure 39. Effet d'interaction entre le Dehyton et le Texapon pour la turbidité	59
Figure 40. Diagramme de Paréto pour le nombre d'assiettes ($\alpha=0,05$)	59
Figure 41. Diagramme de Pareto pour le nombre d'assiettes ($\alpha=0,1$)	60
Figure 42. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour le nombre d'assiettes	61
Figure 43. Effet d'interaction entre le Texapon et le Dehyton pour le nombre des assiettes nettoyés	62
Figure 44. Les résultats d'optimisation obtenue à partir de MODDE 6	65

Liste des tableaux

Tableau 1, Composition générale d'un produit pour le lavage de la vaisselle à la main (4)	7
Tableau 2. Composition des échantillons préparés, et réponses obtenues	41
Tableau 3. Critères d'optimisation et possibles solutions du problème	63
Tableau 4. Solutions et valeurs que doivent prendre les différents facteurs.	64

Annexe

Annexe 01. Mesure du pouvoir moussant

Annexe 02. Mesure De turbidité

Annexe 03. Mesure du point trouble

Annexe 04. Mesure du pouvoir détergent AFNOR T 73404

Annexe 05. Pouvoir détergent ASTM D 4009-92

Annexe 06. Texapon LS 35

Annexe 07. Dehyton K

Annexe 08. Glucopon 600 CS UP

Annexe 09. La formule proposée par Henkel Cognis.

Liste des Equations :

Equation 1. Equation du modèle pour le pouvoir moussant	44
Equation 2. Equation du modèle pour la viscosité.....	48
Equation 3. Equation du modèle pour le point de trouble	52
Equation 4. Equation du modèle pour la turbidité	56
Equation 5. Equation du modèle pour le pouvoir détergent	60

Introduction

La formulation peut être définie comme l'ensemble des opérations nécessaires pour la fabrication d'un produit commercial : un dentifrice, un parfum, un médicament, un béton, une peinture, un détergent, etc.

Avant qu'un produit nouveau n'apparaisse sur le marché, de nombreux mois (voire plusieurs années) d'investigations et d'expérimentations diverses sont nécessaires.

Pour un formateur, le point clef est de matérialiser un besoin du consommateur en un produit concret. Ceci implique donc en tout premier lieu de bien connaître les consommateurs: leurs habitudes, leurs problèmes et notamment leurs attentes. Pour cela, tous les grands fabricants de détergents réalisent en permanence de nombreuses études de marché. Si le formateur n'est pas en phase avec les besoins des utilisateurs, quelles que soient les prouesses techniques réalisées pour le mettre au point, le produit ne réalisera pas.

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.

La part de marché des produits pour nettoyer la vaisselle à la main est très variable entre pays en voie de développement et pays développés mais, même dans ces derniers où la machine gagne peu à peu du terrain, le « produit vaisselle » traditionnel garde une place de premier choix dans les cuisines des consommatrices.

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs associés à des ingrédients spécifiques dont le rôle est principalement de développer la mousse.

La plupart des tensioactifs utilisés sont des composés synthétiques dérivés des industries pétrolières et, plus récemment, obtenus aussi à partir de matières premières renouvelables.

Dans notre travail, nous avons choisi la formule 01-03-987 (catalogue Henkel-Cognis) dans la catégorie liquide vaisselle ménager.

Notons que cette formule contient six ingrédients qui sont :

- Un tensioactif anionique : Texapon® LS 35.
- Un tensioactif amphotère : Dehyton® K.
- Un tensioactif non ionique : Glucopon 600 CS UP.
- Ethanol.
- NaCl.

- Un tensioactif anionique : Texapon® N70 qui n'est pas disponible au Laboratoire et que nous avons donc exclu de la formule.

La caractérisation des formules préparées a porté sur les propriétés spécifiques et physico chimiques suivantes :

- Pouvoir moussant.
- Viscosité.
- Pouvoir émulsionnant.
- Point de trouble et point d'éclaircissement (clear point).
- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).

Partie Théorique

Généralité sur la formulation

I- Généralité sur la formulation

I-1 Définition d'une formulation [1]

La notion de formulation est très large puisqu'elle concerne toutes les industries qui élaborent des intermédiaires ou des produits finis en mélangeant plusieurs matières premières. Plus précisément, la formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage et son aptitude à satisfaire un cahier des charges préétabli. Parmi les constituants d'une formule, il faut distinguer les matières actives qui remplissent la fonction principale recherchée et les auxiliaires de formulation qui jouent des rôles accessoires.

I-2 Les différentes étapes du développement d'un produit détergent [1]

Le formateur ne peut se mettre au travail qu'après l'identification des services « marketing » pour le nouveau produit. En général, de gros intérêts financiers sont en jeu, ceci d'autant plus que la compétition avec la concurrence pour être le premier sur le marché est souvent implacable. Le formateur devient le point central de toute une organisation impliquant la presque totalité des différents secteurs de la société comme le montre le schéma suivant (figure 1) :

Généralité sur la formulation

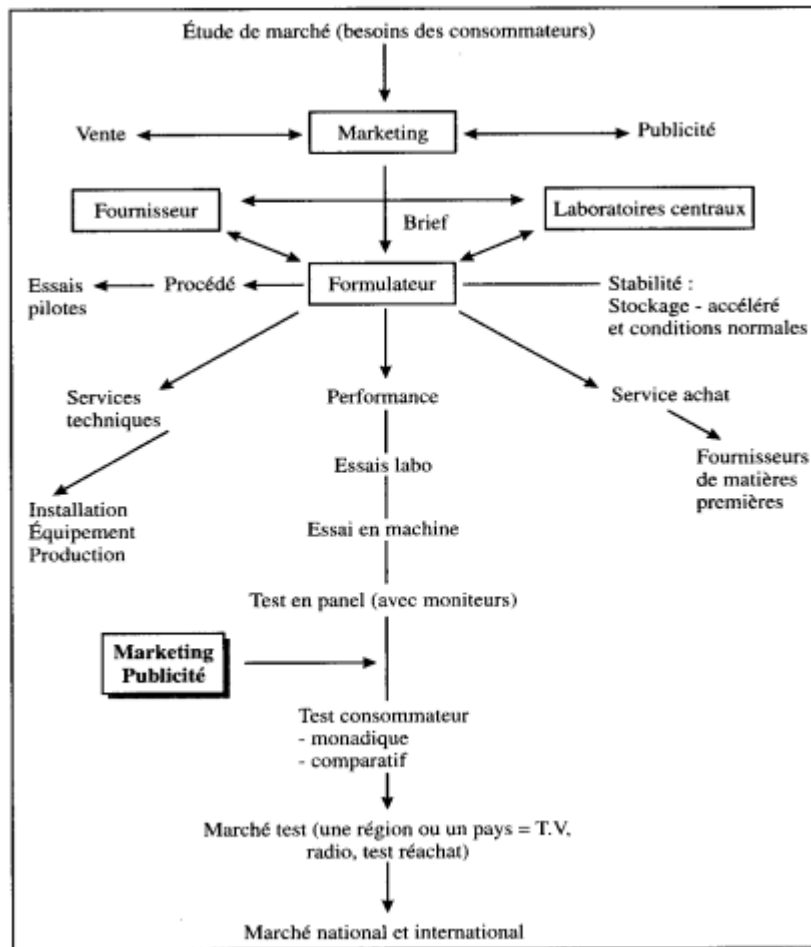


Figure 1. Étapes pour la mise en point d'un produit [1]

- Les *fournisseurs de matières premières* doivent respecter le cahier des charges défini par le formulateur lorsque son choix sera arrêté.
- La qualité du produit fini dépend avant tout de la qualité des ingrédients qui le composent.
- Les critères de sélection des différents ingrédients (y compris le prix d'achat) sont discutés avec le *Service Achats* de la compagnie.
- Lorsque le formulateur a mis au point le nouveau produit en laboratoire, le responsable des Procédés a pour rôle de déterminer les conditions de sa fabrication en atelier pilote dans un premiers temps, puis à l'échelle industrielle.
- La nouvelle unité de production sera étudiée au niveau comptable pour connaître les coûts de production (achats/ amortissement des matériels, des matières premières, coût de la fabrication : main-d'œuvre, énergie...). Ces coûts de production seront ensuite pris en compte pour calculer le prix de vente du futur produit.

Généralité sur la formulation

Bien entendu, à chaque étape de la fabrication (depuis l'arrivée des matières premières jusqu'à la sortie du produit de l'usine), le responsable de la qualité veille à ce que le cahier des charges soit respecté à la lettre.

I.3- Étude des habitudes des consommateurs [1]

Si le travail quotidien du formulateur est de mettre au point de nouveaux produits ou d'améliorer sans cesse les produits existants, il ne peut le faire sans connaître parfaitement la cible qu'il vise : le consommateur.

Il est absolument nécessaire, pour aider le formulateur, de réaliser à intervalles réguliers des enquêtes approfondies chez les ménagères.

L'évolution est telle que l'on considère aujourd'hui qu'une étude de ce genre est nécessaire tous les deux ans (il y a quelques années encore, un intervalle de cinq ans était considéré comme acceptable...). Ces enquêtes sont très longues (et très coûteuses), elles doivent être menées dans tous les pays concernés par le même produit [1].

II- Détergents liquides vaisselles

II- Détergents liquides vaisselles

Comparés aux détergents en poudre, les détergents liquides apportent plusieurs avantages : ils se dissolvent plus rapidement en particulier en eau froide, ils ne génèrent pas de poussières et ils sont très faciles à doser. [3]

II.1- un peu d'histoire [3]

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

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

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

Le paramètre de base dans la formulation d'un liquide vaisselle concerne la mousse. Pour la ménagère, le premier signe d'un bon produit est la quantité de la mousse qu'il développe lorsqu'il est mis en solution dans l'eau (les autres paramètres étant moins importants, comme

II- Détergents liquides vaisselles

par exemple la viscosité, la vitesse avec laquelle le produit se mélange à l'eau). La mousse doit être abondante, stable et présente tout au long de l'opération de lavage, mais au fil de l'introduction d'une quantité de salissures de plus en plus importante, il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage. Le produit n'a plus d'effet. Le formulateur doit donc tenir compte de ce facteur en tout premier lieu avant de formuler un produit vaisselle.

II-2 principaux ingrédients des détergents liquides vaisselles [4]

Les produits classiques pour le lavage de la vaisselle à la main sont des produits liquides basés sur un mélange de substances détergentes aux propriétés tensioactives (agents de surface incorporés à des teneurs allant de 10 à 50%) dont le rôle principal est de développer une quantité importante de mousse. Ils contiennent également des ingrédients destinés à équilibrer le pH, à assurer la conservation du produit et à lui donner sa couleur et son parfum. Des matières premières annexes telles que des hydrotropes vont contribuer à l'obtention d'un mélange stable et homogène des ingrédients et d'une viscosité adéquate pour ce type de produit. Une composition typique d'un tel produit est donnée à titre indicatif dans le tableau 1.

Tableau 1, Composition générale d'un produit pour le lavage de la vaisselle à la main [4]

Ingrédients	%(massique)
Tensioactifs	10 – 50
Agents promoteurs de mousse	0 – 5
Hydrotropes	0 – 10
Sels	< 3
Acides	0 – 2
Conservateurs	< 0,1
Parfum et colorants	0 – 1
Autre additifs	0 – 3
Eau	Quantité suffisante pour 100

Les ingrédients entrant dans les compositions de produits de vaisselle sont sélectionnés pour leur innocuité vis-à-vis de la peau et font l'objet de tests cutanés sous contrôle dermatologique. On trouve également aujourd'hui des produits vaisselle qui présentent un impact réduit sur l'environnement.

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

III-1 Définition [5][6]

Les agents de surface, encore appelés surfactifs ou agents de tensio-actifs sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière. Ils confèrent au produit nettoyant sa capacité à éliminer les salissures des surfaces et à les maintenir en suspension. Une molécule de tensioactif comporte deux parties : une partie lipophile (queue hydrophobe) qui présente de l'affinité pour les huiles et les graisses et d'une partie hydrophile (tête polaire), soluble dans l'eau. Cette structure amphiphile permet de dissoudre les salissures.

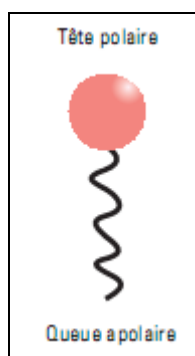


Figure 2. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif [7]

Il y a quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les nonioniques, les cationiques et les amphotères.

Les surfactifs peuvent être obtenus à partir de deux grandes sources naturelles :

- les corps gras d'origine animale ou végétale,
- le pétrole

À la faveur de diverses opérations de synthèse organique (hydrolyse, hydrogénation, sulfatation, etc.).

III-2 Classification des tensioactifs [1], [5], [8]

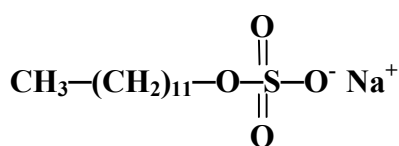
Il est possible de classer les tensioactifs suivant leurs emplois, leurs propriétés physiques (solubilité dans l'eau ou les solvants), ou leur structure chimique. Aucun de ces systèmes ne donne entière satisfaction. Il est certain que pour étudier la constitution chimique des tensioactifs, un système basé sur des différences de structure est préférable. Nous avons rangé les tensioactifs d'abord selon le groupe solubilisant ou hydrophile, puis selon le genre de liaison, directe ou indirecte, des groupes hydrophiles et hydrophobes, et dans le cas de liaison indirecte, selon la nature de la liaison. La troisième base de classification est la nature

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

du groupe hydrophobe. Une classe séparée a été établie pour ranger toute une variété de structures utilisées primitivement dans les systèmes non-aqueux.

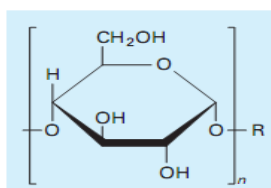
III-2.a Les tensioactifs Anioniques

Si le groupe polaire lié de façon covalente à la partie hydrophobe du tensioactif porte une charge négative ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$,...) on obtient alors de très bons détergents avec un pouvoir moussant élevé; en outre, ils sont faciles à rincer et peu coûteux. Ils permettent d'éliminer les salissures particulières (terre, poussières...) et les salissures grasses et ils sont, par conséquent, les plus utilisés pour les applications en détergence. Ils incluent des carboxylates (savons), des sulfonates tels que les alkylbenzènes sulfonates linéaires (LABS), les paraffines sulfonates (PAS), les α -oléfines sulfonates (AOS) et des sulfates tels que les alkylsulfates (SAS) ou sulfates d'alcools gras (FAS) et les alkyléthersulfates (AES). Ils sont cependant irritants et présentent une sensibilité à la dureté de l'eau dans la mesure où ils forment, avec le calcium et le magnésium, des sels insolubles. Un exemple classique de tensioactif anionique est le *dodécylbenzène sulfonate de sodium* (SDS), également appelé *laurylsulphate de sodium* (SLS) dans la littérature ancienne, qui est utilisé principalement dans le domaine de la détergence ; sa formule semi-développée est la suivante :



III-2.b Les tensioactifs nonioniques

Ces tensioactifs, qui ne possèdent pas de charge, ont un faible pouvoir moussant et sont peu irritants. Ils possèdent des groupes polaires non ionisables en solution aqueuse. La partie hydrophobe est constituée par la chaîne grasse. La partie hydrophile contient des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre en état non ionisable; la solubilité est due à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions de la partie hydrophile [9]. Ce sont classiquement des *alcools gras polyéthoxylés* (AGE) et, plus récemment, des biotensioactifs tels que les *alkylpolyglucosides* (APG) et les *alkylglucamides*. Combinées aux agents de surface anioniques, ils permettent notamment de neutraliser leur effet irritant. La formule semi développée d'*alkylpolyglucosides* est la suivante :



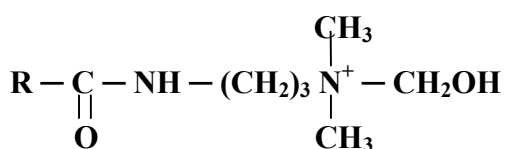
III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

III-2.c Les tensioactifs cationiques

Ces agents de surface, qui possèdent une charge positive, ont un pouvoir détergent plus faible mais peuvent présenter, par ailleurs, une action anti microbienne efficace pour les surfaces dures. Ce sont des sels d'amines quaternaires et des amines éthoxylées. La présence de la charge positive les rend incompatibles avec les agents de surface anioniques. Ils sont irritants et toxiques pour l'environnement, un exemple classique est le *bromure de cetyltriméthylammonium* (CTAB). Les tensioactifs cationiques sont relativement peu utilisés en raison de leur toxicité : ils se lient en effet aux composants anioniques des cellules biologiques (lipides, protéine et acides nucléiques), Inversement on les emploie pour leur action bactéricide. Ils sont donc utilisés comme conservateurs ou adoucissants textiles.

III-2.d Les tensioactifs Amphotères

Ces sont des composés ayant une molécule formant un ion dipolaire, ils peuvent présenter à la fois une charge positive et une charge négative selon le pH ; ils se comportent comme des cationiques à bas pH et comme des anioniques à pH élevé, Ils ont de bons pouvoirs moussant et détergent. Ils combinent les propriétés détergentes des anioniques avec le pouvoir désinfectant des cationiques et se caractérisent par une excellente tolérance pour la peau et les yeux. Ce sont, par exemple, des bétaines telle que, le *cocoamidopropylbétaine* (CAPB), sa formule semi développée est la suivante :



Note : Parmi les quatre classes de tensioactifs répertoriés, seuls les anioniques, les non ioniques et les amphotères ont été utilisés à des degrés divers. Les tensioactifs cationiques n'ont pas trouvé d'application convenable dans les liquides vaisselle en raison de leur toxicité.

III-3 Propriétés des tensioactifs

En détergence, on utilise des tensioactifs pour décoller les graisses accrochées aux fibres textiles ou déposées sur des surfaces dures. En effet, les tensioactifs dissous dans l'eau s'adsorbent aux interfaces entre le solide (la fibre) et l'eau, et aux autres interfaces entre la graisse et l'eau. Cette adsorption abaisse les énergies de ces interfaces, et modifie ainsi l'équilibre des forces sur la ligne de contact entre solide, graisse et eau. L'angle de contact

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

formé par la graisse sur la fibre textile évolue : au lieu d'un étalement préférentiel de la graisse sur la fibre, on assiste à un étalement préférable de l'eau sur la fibre : la goutte de graisse peut alors être décollée.

III-3.1 Tension superficielle [8], [10], [11]

Dans les liquides, les molécules sont en interaction entre elles par des forces attractives, appelées forces de Van der Waals. Au sein du liquide, une molécule particulière se trouve à chaque instant au centre d'un champ de forces attractives de symétrie sphérique créé par les molécules voisines. La résultante des forces de Van Der Waals est nulle.

Cependant, les molécules localisées à la surface du liquide sont soumises à un champ de forces asymétrique. La résultante des forces appliquées à une molécule n'est plus nulle et s'exerce vers l'intérieur.

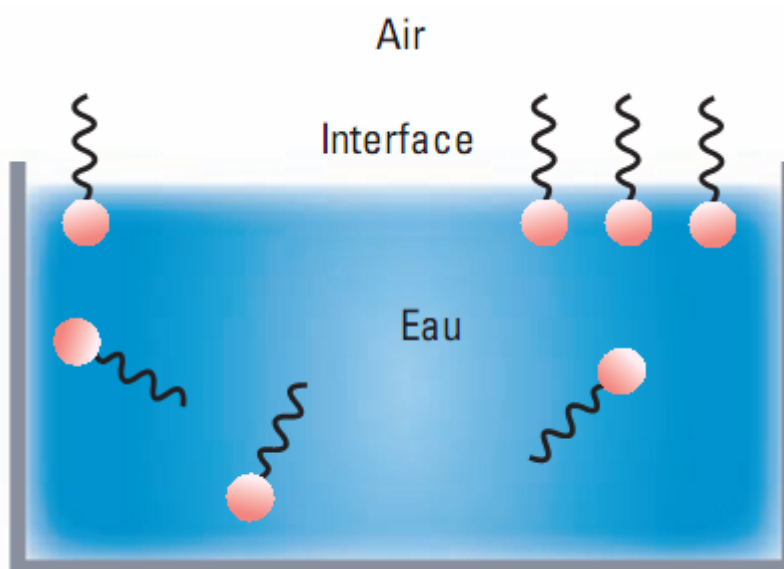


Figure3 . Orientation des molécules tensioactives [7]

Pour étirer la surface du liquide, il faut donc appliquer une force et donc fournir du travail. À l'échelle macroscopique, cette force agit de façon à minimiser la surface libre en contact avec l'air. Le champ de forces non équilibré à la surface peut être représenté par une quantité d'énergie libre superficielle. L'énergie libre superficielle par unité de surface est appelée tension superficielle. L'unité internationale pour les tensions superficielles est le J/m^2 .

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

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

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

$$G = (-1/ RT) (d g/d \ln C)$$

Avec :

g : Tension superficielle

C : concentration de la solution.

R : constante molaire de gaz.

T : température absolue.

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

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

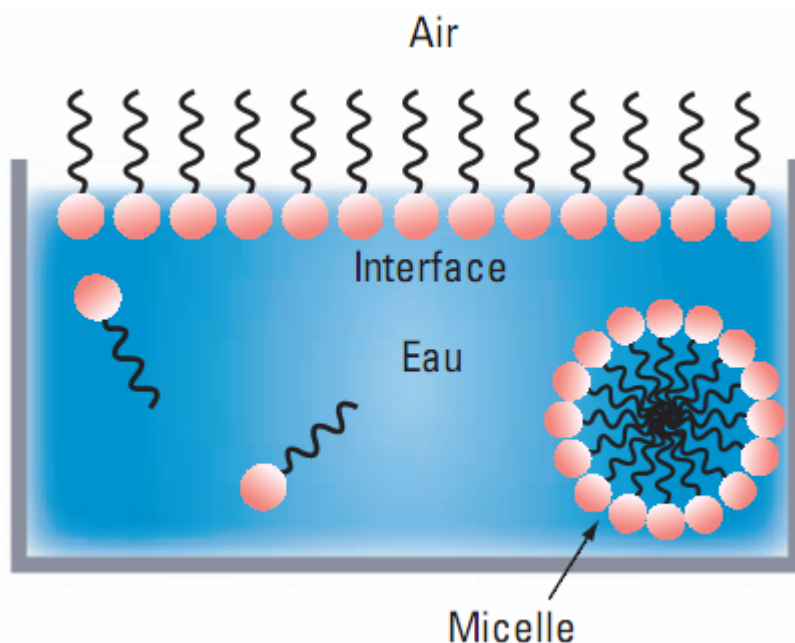


Figure 4 .Saturation de l'eau par un tensioactif [7]

C'est cette disposition qui est à la base des pouvoirs mouillant, moussant et émulsionnant.

III-3.2 Micelles – Concentration Micellaire Critique (CMC) [10]

Les tensioactifs se distinguent des autres corps dissous par certaines particularités dans leur comportement en solution aqueuse. La propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est leur capacité à former des agrégats ordonnés dès que leur concentration dépasse un

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

certain seuil. En effet, les molécules de tensioactifs, comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, sont fortement adsorbées aux interfaces. Ceci est dû au fait qu'à l'interface eau/air, la partie hydrophobe se trouve dans un environnement plus favorable que dans la solution où elle est entourée de molécules d'eau. À partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée et les molécules, au sein même du liquide, vont s'associer pour former des micelles car dans cet état, les parties hydrophobes sont dans une situation énergétique plus favorable et le système est plus stable (figure 5).

La formation des micelles ou micellisation apparaît à partir d'une concentration donnée appelée concentration micellaire critique (CMC). Ce phénomène entraîne des « anomalies » dans les propriétés physiques et électriques des solutions détergentes. Ainsi, lorsque l'on augmente la concentration des tensioactifs, certaines propriétés changent brusquement. Ces changements sont attribués à la formation soudaine des micelles. La CMC, qui caractérise tous les tensioactifs, se détermine en traçant la variation d'une propriété physique donnée (tension superficielle, conductivité électrolytique pour les tensioactifs ioniques, abaissement cryoscopique, solubilisation de colorant, diffusion de la lumière...) en fonction de la concentration en tensioactif (figure 5).

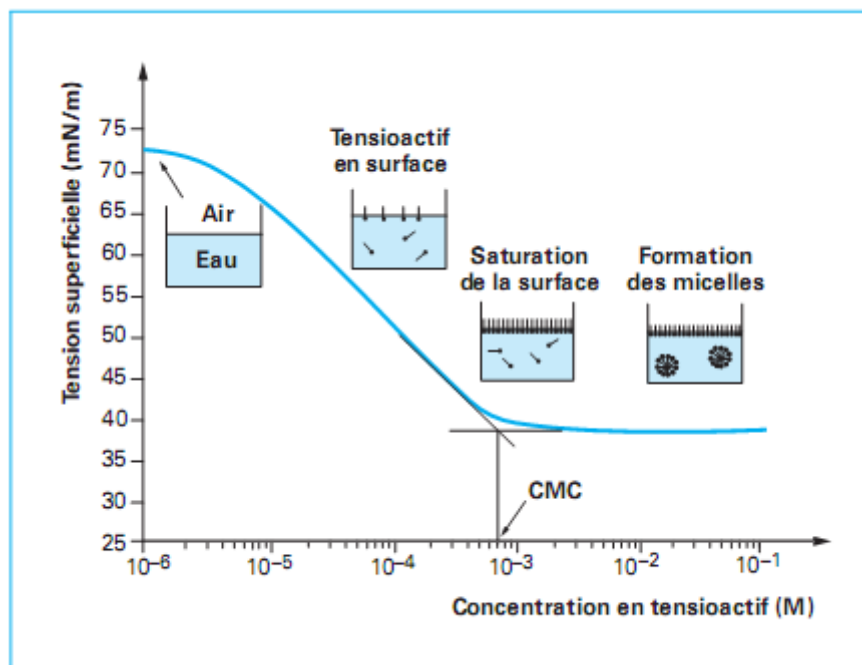


Figure 5- Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique CMC [10]

III-3.3 Phénomène de solubilisation [1]

Une autre propriété intéressante des solutions de tensioactifs est leur pouvoir d'augmenter la solubilité de certaines matières organiques qui sont pratiquement insolubles

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

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 6.

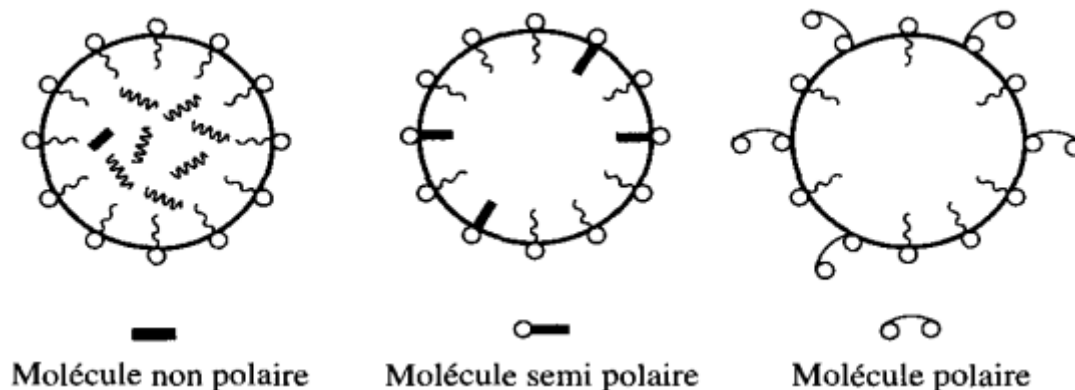


Figure 6. Solubilisation dans les micelles [1]

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.

III-3.4 Point de Kraft –point de trouble [1]

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 [12]

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.

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

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 appelle point de trouble la température à laquelle le non ionique en question devient insoluble et ceci se traduit par un trouble

III-3.5 Mécanisme de la détertion [1]

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 détertion 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 interfaciales solide eau et liquide eau. C'est le cas généralement des agents mouillants ou des agents tensioactifs.

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

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

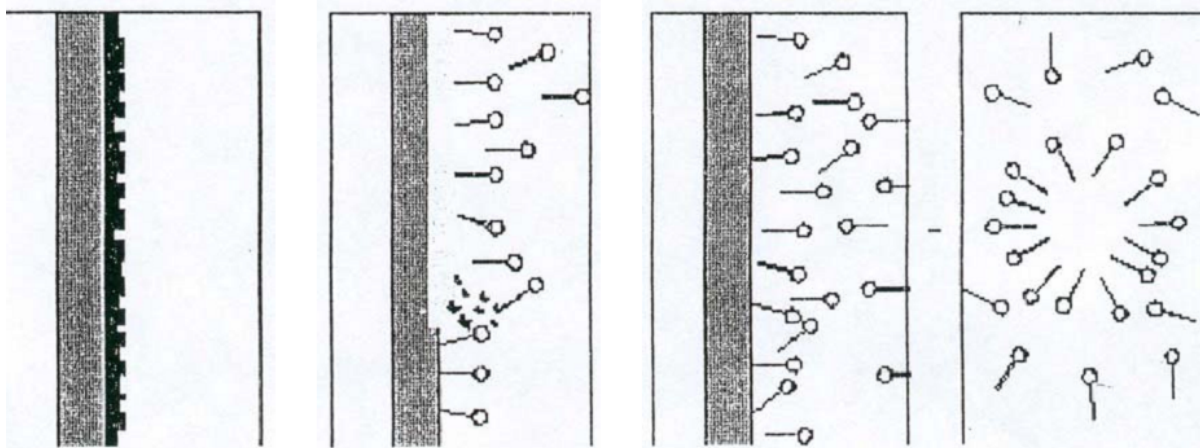


Figure7. Mécanisme de la détergence [1]

III-3.6 Balance lipophile-hydrophile [1], [13]

Certaines propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives, notamment leur pouvoir émulsionnant, sont étroitement liées à la polarité de leur molécule. La balance hydrophile - lipophile (H.L.B) est une caractéristique des surfactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1950.

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

Il existe plusieurs équations permettant de calculer la valeur HLB. Nous donnons à titre d'exemple, les relations entre la solubilité des tensioactifs et leur valeur HLB.

Valeurs HLB

- | | |
|----------------------------------|------|
| - Non dispensable dans l'eau. | 1-4 |
| - Faible dispersion. | 3-6 |
| - Dispersion trouble mais stable | 8-10 |
| - Solution claire | 13 |

Aux environs de la valeur 10 il y'a équilibre entre les caractères lipophiles et hydrophiles, les valeurs inférieures à 10 donnent des surfactifs à prédominance lipophile. L'intérêt de cette

III- Les agents de surfaces ou tensioactifs

classification, fondée sur le HLB, est, qu'il est aisé de connaître les principales propriétés des agents de surface.

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

$$\text{HLB}_m = [\text{HLB 'A'} * X + \text{HLB 'B'}*(1-X)]/100$$

Avec :

HLB_m : valeur du HLB du mélange des tensio-actifs

HLBA : valeur du HLB du tensio-actif lipophile

HLBB : valeur du HLB du tensio-actif hydrophile

X : quantité exprimée en grammes du surfactifs lipophile

Il est à noter qu'avec les nonioniques, on peut ajuster la valeur de la HLB à volonté ; il suffit de faire varier le nombre de moles d'oxydes d'éthylène. En ce qui concerne les anioniques on est plus limité étant donné que la partie hydrophile (groupement ionique) ne varie pas énormément (groupement sulfonate, sulfate).

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

IV- 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.

IV-1 Pouvoir moussant

IV-1.1 formation de mousse [14]

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.

VI-1.2 Stabilité de la mousse [15]

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

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

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 [16].

Les deux effets mentionnés ci-dessus sont complémentaires et s'appellent effets Gibbs-Marangoni [15], 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 8 ci-dessous.

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

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

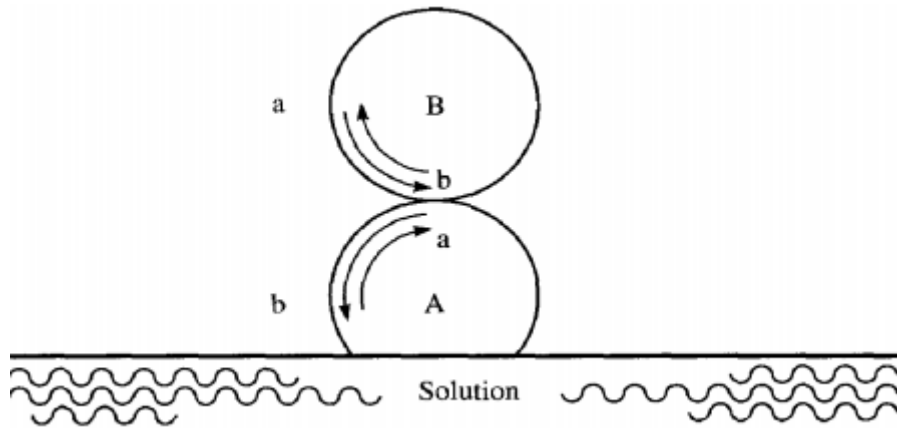


Figure 8. Effet de Gibbs-Marangoni(a). La mousse n'est pas stable. [1]

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 :

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

- 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.

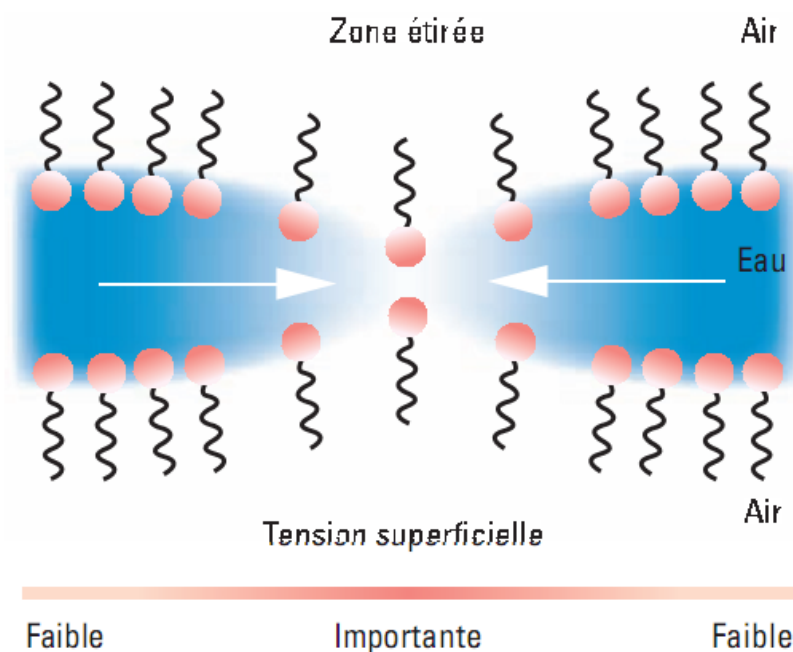


Figure9. Effet «Gibbs-Marangoni»[17]

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.[17]

IV-1.3 Choix de tensioactifs moussants ou non moussant [1]

Un tensioactif ou une combinaison de tensioactifs peut constituer un système moussant. D'autre part, l'addition d'un additif peut produire une grande quantité de mousse avec un

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

tensioactif peu moussant ; réciproquement, un tensioactif avec un haut pouvoir moussant peut être transformé en un système non moussant par l'utilisation d'un inhibiteur de mousse.

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

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

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

La présence d'un électrolyte (sel inorganique), qui abaisse la CMC d'un tensioactif, peut également modifier le pouvoir moussant de ce tensioactif.

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

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

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

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

- Pour une série homologue de tensioactifs, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.

VI-2 Pouvoir mouillant [14]

En raison de la complexité des phénomènes d'adsorption et de mouillage (influence des paramètres de tensions interfaciales, 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 écri. 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 ;

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

- 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.

IV-3 Pouvoir dispersant [13]

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

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

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

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

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

IV-4 Pouvoir émulsionnant

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

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

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 (DIN52042, 25043 et 52044), les méthodes de contrôle des émulsions de produits phytosanitaires (U.S 0-1-558) ou les méthodes de contrôle des huiles de coupe (A.S.T.M. D 157-271).

VI-5 Pouvoir détergent [13]

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.

IV- Propriétés Spécifiques Des Agents De Surface

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.

V- Les surfaces dures et les salissures

V-Les surfaces dures et les salissures [1], [5]

V-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. Ainsi, des verres en cristal seront traités avec davantage de précaution que des verres ordinaires ; des assiettes en porcelaine précieuse seront plus soignées que des assiettes en porcelaine ordinaire ; même constat pour les couverts en argent par rapport à des couverts en acier inoxydable...C'est d'ailleurs un des points délicats à considérer lorsque l'on passe du lavage de la vaisselle à la main au lavage de la vaisselle en machine car le lave-vaisselle est «aveugle» et traite tous les articles de la même façon.

V-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%).

V- Les surfaces dures et les salissures

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 œuvre et la somme des énergies thermiques (eau chaude), chimique (détergent) et mécanique («huile de coude») 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...)

VI- Formulation pour un bon détergent

VI-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 [1],[4].

En effet, dans les pays froids durant l'hiver, les propriétés sont transportés et stockés dans les dépôts à des températures inférieurs 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.

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 malaysie et Hong Kong, les consommateurs préfèrent les produits épais avec une viscosité de 2000-3000 cPs. La viscosité d'un détergent dépend fortement du taux de sa matière active, de la distribution isométrique dans le tensioactif, de la quantité relative des différents tensioactifs et des taux de sel utilisés. Le sel peut à la fois augmenter la viscosité ou la réduire[1],[19].

VI- Formulation pour un bon détergent

* 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 modifiés 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 [20],[21],[22],[23].

VI- Formulation pour un bon détergent

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

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

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

Partie Pratique

Introduction

L'Objectif de notre travail est d'optimiser la formulation d'un détergent liquide vaisselle. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse qui est mise en œuvre au moyen d'un plan composite centré.

I- Le système étudié

Dans notre travail, nous avons choisi la formule 01-03-987 (catalogue Henkel-Cognis) dans la catégorie liquide vaisselle ménager.

Cette formule contient six ingrédients qui sont :

- Un tensioactif anionique qui est le « *Texapon® LS 35* », (nom chimique : Lauryl sulfate de sodium $C_{12}-C_{14}$ ou bien *Dodécylsulfate de sodium*).
- Un tensioactif amphotère qui est le « *Dehyton® K* », son nom chimique est *Cocoamidopropyl Bétaïnes* ;
- Un tensioactif non ionique qui est le « *Glucopon 600 CS UP* », son nom chimique est *alkyl polyglycoside*.
- *Ethanol* utilisé pour fluidifier et solubiliser le mélange de trois tensioactifs.
- *NaCl* qui est utilisé pour ajuster la viscosité du détergent.
- Un tensioactif anionique : *Texapon® N70* qui n'est pas disponible au Laboratoire et que nous avons donc exclu de la formule.

La caractérisation des formules préparées a porté sur les propriétés spécifiques et physico chimiques suivantes :

- Le Pouvoir moussant. (;
- La Viscosité. ;
- Pouvoir émulsionnant.
- Point de trouble et point d'éclaircissement (clear point).
- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL).

II- Méthodologie et outils de travail

Pour cette étude nous avons fait appel à un plan d'expériences du type plan de mélange avec des contraintes supérieures et inférieures sur les concentrations de chaque ingrédient.

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

Partie Pratique

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

<i>Facteur</i>	Niveau inférieur (% massique)	Niveau moyen (% massique)	Niveau supérieur (% massique)
Texapon® LS 35	05	10	15
Dehyton® K	03	06	09
Glucopon 600 CS UP	02	06	10

Les concentrations des autres facteurs sont constantes d'après la formule proposée

- _ La masse de l'éthanol est de 5 g qui correspond à un volume de 6ml, puisque la densité de l'éthanol est environ 0,81 ;
- _ Le NaCl est ajouté à raison de 1 g pour chaque formule;
- _ Le pH est ajusté entre 6,5 et 7,5 par addition d'acide citrique ;
- _ La température de lavage voisine de 25°C ;
- _ La quantité et la nature de salissure par assiette (1ml d'huile végétale) ;
- _ La concentration du détergent dans la solution lavante (4ml de détergent dans 3 L d'eau de robinet) ;
- _ La dureté de l'eau de ville utilisée au moment des essais (305 ppm) ;

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

Le plan d'expériences le plus fréquemment utilisé est le plan composite centré.

Dans notre cas, nous avons le plan composite à 3 facteurs, sachant que k est le nombre de facteurs, alors $k=3$, ce plan comporte 3 catégories d'essais :

- Les essais du plan factoriel qui présente une matrice 2^k observations, donc 8 essais.
- Les essais de la partie étoile qui sont $2k$ points axiaux, donc 6 essais.

(La position des points étoiles qui se situent tous à la même distance de l'origine qui est égale à $\alpha=1,682$, en variable réduite, détermine si le plan est orthogonal (c à d, si les effets de facteurs sont orthogonaux) ou isovariants par rotation. L'isovariance par rotation signifie que le plan peut extraire la même quantité d'information (c'est à dire faire des prévisions avec la

Partie Pratique

même précision) dans toutes les directions de la surface ajustée. Un plan est orthogonal si les estimations de tous les termes du modèle du 2^{ème} ordre ne sont pas corrélées).

- Les essais au centre : nous avons fait 4 répétitions pour avoir une estimation de l'erreur expérimentale.

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

Essai	Texapon LS35		Dehyton K		Glucopon 600 C Sup	
	Val réelle	Val réduite	Val réelle	Val réduite	Val réelle	Val réduite
01	10	0	06	0	6	0
02	10	0	06	0	6	0
03	15	+1	03	-1	2	-1
04	05	-1	09	+1	10	+1
05	15	+1	03	-1	10	+1
06	05	-1	03	-1	2	-1
07	05	-1	03	-1	10	+1
08	15	+1	09	+1	2	-1
09	05	-1	09	+1	2	-1
10	15	+1	09	+1	10	+1
11	10	0	06	0	6	0
12	10	0	06	0	6	0
13	10	0	11,3666	+1,682	6	0
14	10	0	6	0	13,1554	+1,682
15	1,055573	-1,682	6	0	6	0
16	10	0	6	0	0,6334	-1,682
17	18,94443	+1,682	6	0	6	0
18	10	0	0,633437	-1,682	6	0

II-1 Préparation de la formule

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

D'abord on mélange les trois tensioactifs : Texapon LS 35, Dehyton K et Glucopon 600 CSUP, ensuite on ajoute 5ml d'éthanol, il faut bien mélanger pour solubiliser les tensioactifs, enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à obtenir une masse de 100 g.

Partie Pratique

On mesure le pH de la formule à l'aide d'un pH-mètre de type : terrain WTW modèle pH 197 (figure 10), on le règle en ajoutant de l'acide citrique pour obtenir un pH entre 6,5 et 7,5. Lorsqu'on termine, on ajoute 1g de NaCl.



Figure 10. pH-mètre WTW modèle pH 197

II-2 Pouvoir moussant

La méthode d'évaluation de pouvoir moussant est celle de « Ross-Miles ». c'est une méthode normalisée par AFNOR T 73 404 (Annexe n°1), qui fixe les conditions d'expérimentation afin d'évaluer la capacité des agents tensioactifs en solution à mousser, et ceci à partir de la hauteur de mousse générée [24]. La Figure 11 décrit les différentes étapes de la méthode dont le montage a été réalisé dans le cadre de cette étude.

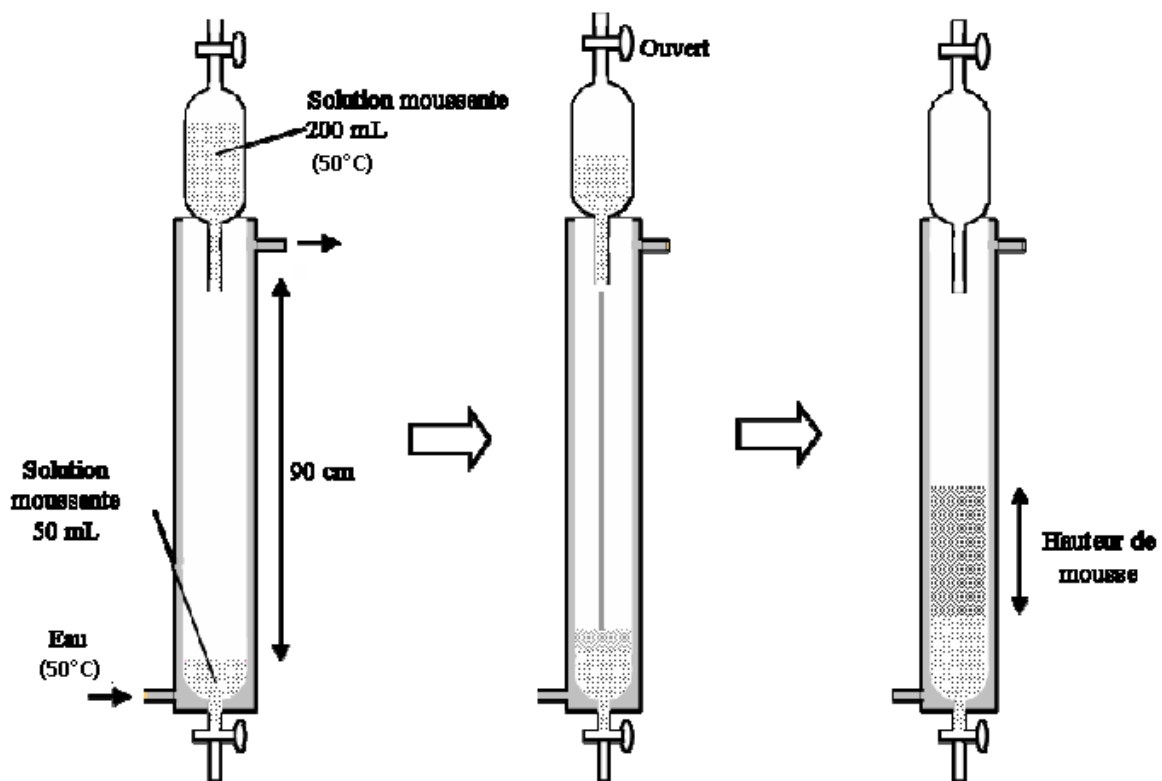


Figure 11. Test de Ross-Miles

Partie Pratique

La solution moussante préparée de 4 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 en bas d'une colonne en verre thermostatée ou dans une éprouvette graduée de 500 ml à 50°C, de 1 m de hauteur et de 5 cm de diamètre. On remplit également une ampoule avec 200 ml de la solution moussante que l'on positionne à une hauteur de 90 cm de la surface [25].

Lorsqu'on ouvre la vanne du récipient supérieur, la solution forme de la mousse en tombant dans la solution contenue en bas de la colonne. 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, après 1, 3 et 5min pour suivre la stabilité de la mousse au cours du temps. 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. La valeur de la mousse est estimée à celle mesurée à 3 min.

II-3 Mesure de La viscosité

Pour cette étude nous avons utilisé un rhéomètre de type BROOKFIELD LV-I+ (figure 12) 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 S62 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.

La viscosité des formules a été mesurée à température ambiante (voisine de 25°C).

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 centipoise.



Figure 12. Rhéomètre BROOKFIELD LV-I+

II-4 Pouvoir émulsionnant

Il est déterminé par la mesure de la stabilité d'une émulsion obtenue dans des conditions décrites dans le brevet [26] de Colgate-Palmolive.

On prépare une solution de 1ml de détergent avec 250 ml de l'eau de robinet. 25 ml de cette solution avec 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.

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

II-5 Point de trouble et le 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 béccher rempli de glace et de sel pour diminuer graduellement la température au dessous de 0°C. Le point de trouble est la

Partie Pratique

température d'apparition du trouble notée lors du refroidissement de la solution, tandis que le point d'éclaircissement est la température de disparition du trouble lorsqu'on laisse la solution à température ambiante. En Europe et en Amérique du nord, des valeurs inférieures à 5 °C et à 10 °C pour le point de trouble et celui d'éclaircissement sont recommandées [4].

II-6 Le pouvoir détergent

La détermination des performances de lavage est évaluée par la mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses. La méthode décrite ci-dessous est conforme aux normes AFNOR T 73-802 [27] et ASTM D 4009-92 [28] qui donnent les principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance. Notons que la performance de lavage désignée par NP est le nombre d'assiettes (Plates) préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution de détergent avant la disparition totale de la mousse à la surface du bac de lavage. Les principales phases du nettoyage et des paramètres de lavage sont décrits ci-dessous.

- **Lot de vaisselle souillée et auxiliaires de lavage :**

Nous avons effectué tous les tests sur des assiettes plates en céramique de 20 cm de diamètre en utilisant une bassine pouvant contenir le volume nécessaire (3 litres) de solution de nettoyage. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette.

- **Nature de la souillure et mode d'application**

Les assiettes sont au préalable souillées à l'aide d'huile de soja commercialisée par CEVITAL. 1ml de cette huile est prélevé en utilisant une burette, et étalé uniformément sur toute la surface de chaque assiette.

- **Préparation de la solution de nettoyage**

Une quantité de 4 ml de détergent liquide soigneusement mesurée à l'aide d'une éprouvette graduée est introduite dans la bassine. On y verse 3 litres d'eau de robinet à l'aide d'une fiole jaugée de 1 litre maintenue à 30 cm au-dessus du bord de la bassine et ce pour favoriser la formation de mousse. La dureté de l'eau utilisée pour le lavage et sa température sont respectivement de 350 ppm et 25°C. L'influence de la dureté de l'eau sur les performances de lavage n'a pas été recherchée.

Partie Pratique

• Procédure de lavage des assiettes

Une fois la solution de nettoyage est préparée, on y introduit la lavette et on commence à nettoyer les assiettes souillées une par une de la manière suivante:

L'assiette est placée au centre de la bassine, à moitié immergée dans la solution de lavage en position inclinée à environ 45 ° par rapport au fond de la bassine. On frotte les deux côtés de l'assiette à l'aide de la lavette en effectuant des mouvements de rotation durant 15 à 20 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet. Le pouvoir détergent de la solution, mesuré par le nombre d'assiettes lavées (NP), est arrêté lorsque l'une des trois observations suivantes est notée:

- apparition d'un anneau de souillure (film gras) à l'intérieur de la bassine ;
- disparition de la mousse avec formation d'une couche grasseuse à la surface de la solution de nettoyage
- L'assiette reste nettement souillée après l'opération de lavage. La propreté des assiettes après le lavage est appréciée visuellement.

III- Résultats et Discussions

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

Partie Pratique

Tableau 2. Composition des échantillons préparés, et réponses obtenues

<i>Essai</i>	Texapon	Dehyton	Glucopon	pH	p_moussant (Cm)	Viscosité (cPs)	Turbidité (NTU)	Pt_Trouble (°C)	Nbre d'assiettes nettoyées
1	-1	-1	-1	7,3	5,4	12,5	130	1	8
2	1	-1	-1	6,7	5,2	8,5	272	1	10
3	-1	1	-1	7,4	4,2	380	145	-1	12
4	1	1	-1	6,9	7,3	320	154	2,5	17
5	-1	-1	1	7,4	5,8	2010	104	5	32
6	1	-1	1	6,9	4,8	190	111	2	25
7	-1	1	1	7,2	5,3	7020	146	3	29
8	1	1	1	6,8	5,6	7770	108	4	47
9	-1,682	0	0	6,9	5,3	190	180	0	10
10	1,682	0	0	7	6,6	780	166	-1	12
11	0	-1,682	0	7,4	6,9	73,5	147	2	11
12	0	1,682	0	6,9	6,2	2690	153	4	21
13	0	0	-1,682	6,9	6,4	7,5	148	-1	12
14	0	0	1,682	6,7	6,2	3190	134	3	43
15	0	0	0	7,15	7	3780	143	3	16
16	0	0	0	7,07	4,2	2960	260	4	22
17	0	0	0	6,6	6,1	3700	151	2	18
18	0	0	0	7,3	6,3	410	147	-1	16

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

Rappelons que l'effet d'un facteur est significatif au seuil de signification $\alpha = 5\%$ veut dire qu'il y a un risque de 5 chances sur 100 que la variation de la propriété étudiée (variable dépendante ou réponse) soit due au hasard ou aux erreurs d'expériences et non pas à la variation de ce facteur entre les niveaux spécifiés

Partie Pratique

Et pour étudier les interactions possibles entre ingrédients, il est utile de rappeler brièvement façon de contrôler s'il y a ou non interaction entre deux facteurs donnés. La figure 13 en explique le principe

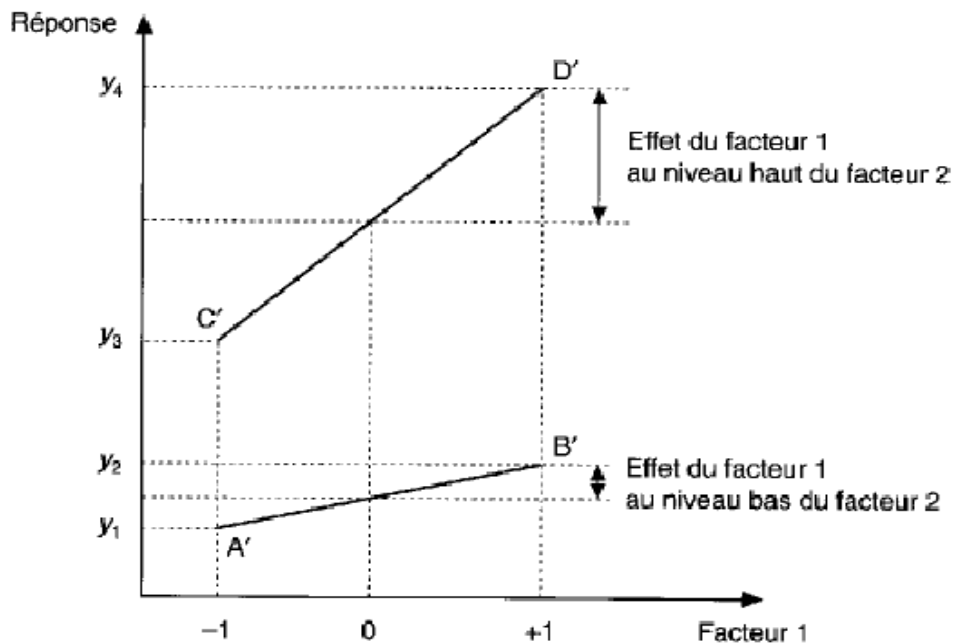


Figure 13 .Illustration d'une interaction entre deux facteurs. [30]

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

Dans notre travail nous avons utilisé le logiciel MODDE 6, pour étudier l'influence de chaque tensioactif par rapport à l'autre [30].

III-1 Modélisation du pouvoir moussant

Afin d'évaluer l'influence des effets individuels des différents facteurs étudiés et de leur interaction, on trace le diagramme de Pareto qui est un histogramme classant ces effets par ordre décroissant.

Au seuil de signification de **5%**, aucun facteur n'a d'effet significatif sur le pouvoir moussant, mais lorsqu'on porte le seuil α à **15%** le terme linéaire du Texapon et de ses interactions avec les deux autres tensioactifs, deviennent significatifs.

Partie Pratique

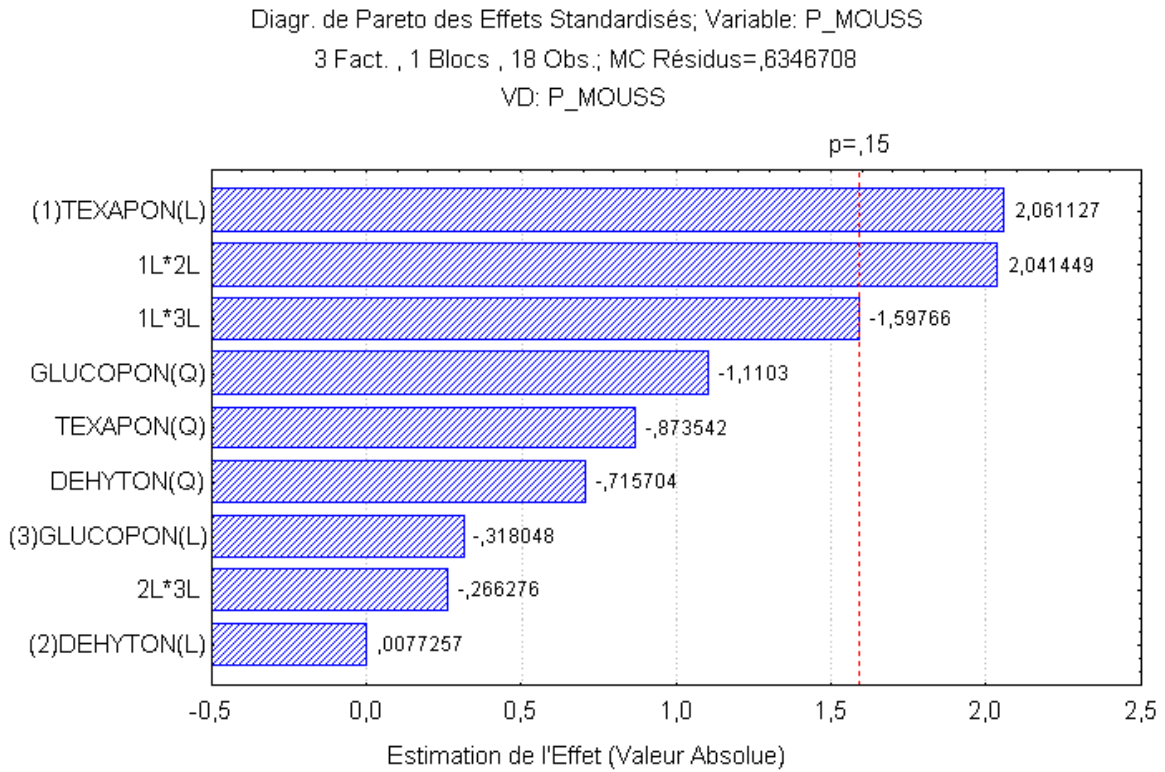


Figure 14. Diagramme de Paréto pour le pouvoir moussant ($\alpha=0,15$)

En excluant les termes non significatifs du modèle, on obtient le diagramme suivant :

Partie Pratique

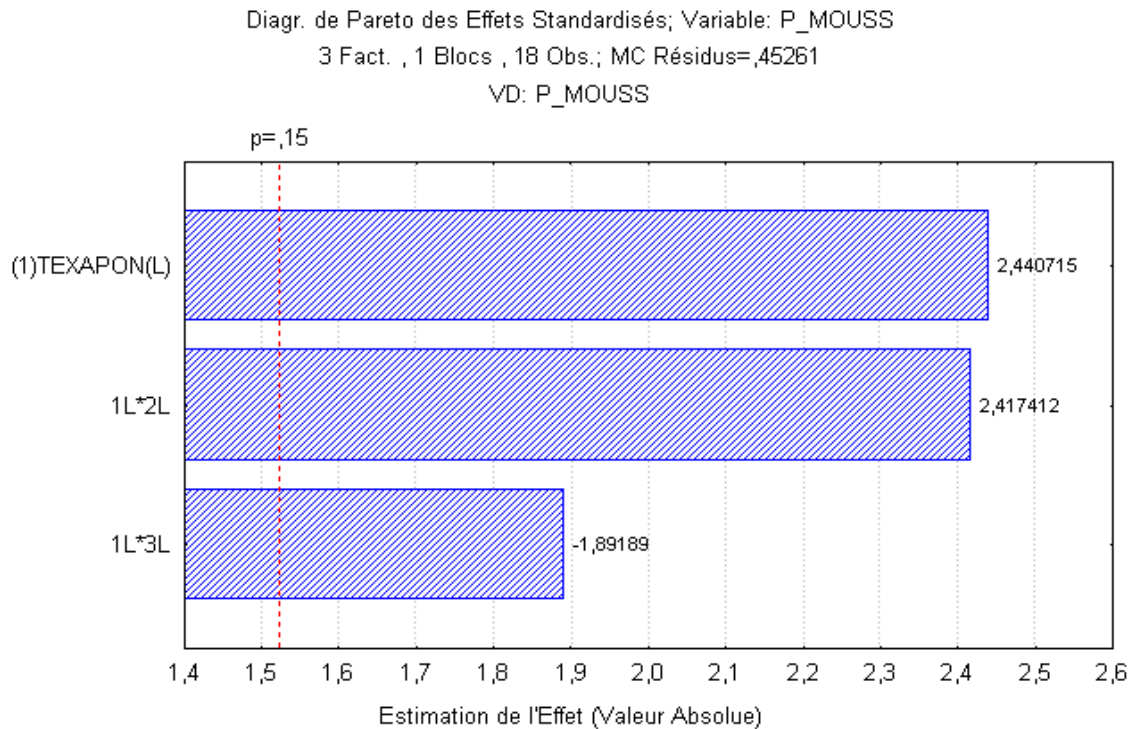


Figure 15. Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant après l'exclusion des termes non significatifs ($\alpha=0,15$)

L'équation du modèle devient donc : (de 2^{ème} degré)

Equation 1. Equation du modèle pour le pouvoir moussant

$$\mathbf{P_moussant = 5,99 + 0,44 \times Tex + 0,57 \times Tex \cdot Deh - 0,45 \times Tex \cdot Glu}$$

Les effets non significatifs sont regroupés dans le terme d'erreur ($R^2 = 0,52$) et n'apparaissent donc pas dans le graphe.

Nous pouvons voir clairement à partir de ce modèle que lorsque l'augmentation de la quantité de Texapon, influe seule et de manière conjuguée avec celle de Dehyton positivement (le pouvoir moussant augmente considérablement), tandis que son effet conjugué avec le Glucocon est négatif.

Il est intéressant de noter qu'il y a une forte interaction entre le Texapon et les deux autres tensioactifs (effet de synergie) comme le montre dans les deux figures 16 et 17. Le graphique, obtenu avec le logiciel MODDE 6 montre les changements de la réponse lorsque l'un des facteurs varie et que le second est fixé à son niveau inférieur puis supérieur. Les deux lignes du graphique se coupent, ce qui signifie qu'il existe une forte interaction entre les deux facteurs. Cette interaction traduit l'effet de synergie entre les deux tensioactifs [31].

Partie Pratique

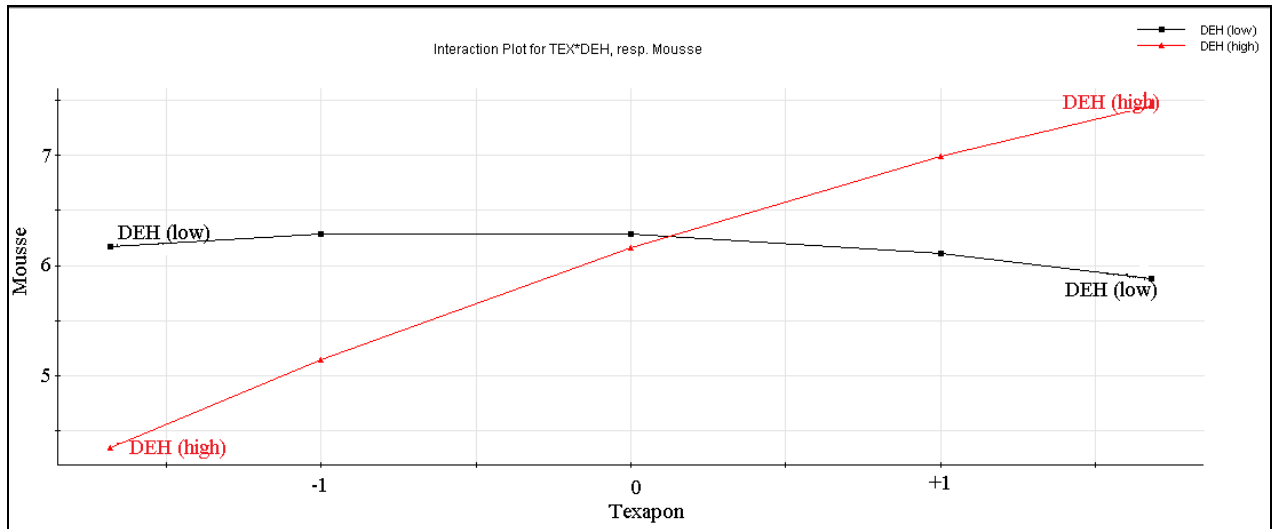


Figure 16. Effet d'interaction entre le Texapon et le Dehyton pour le pouvoir moussant

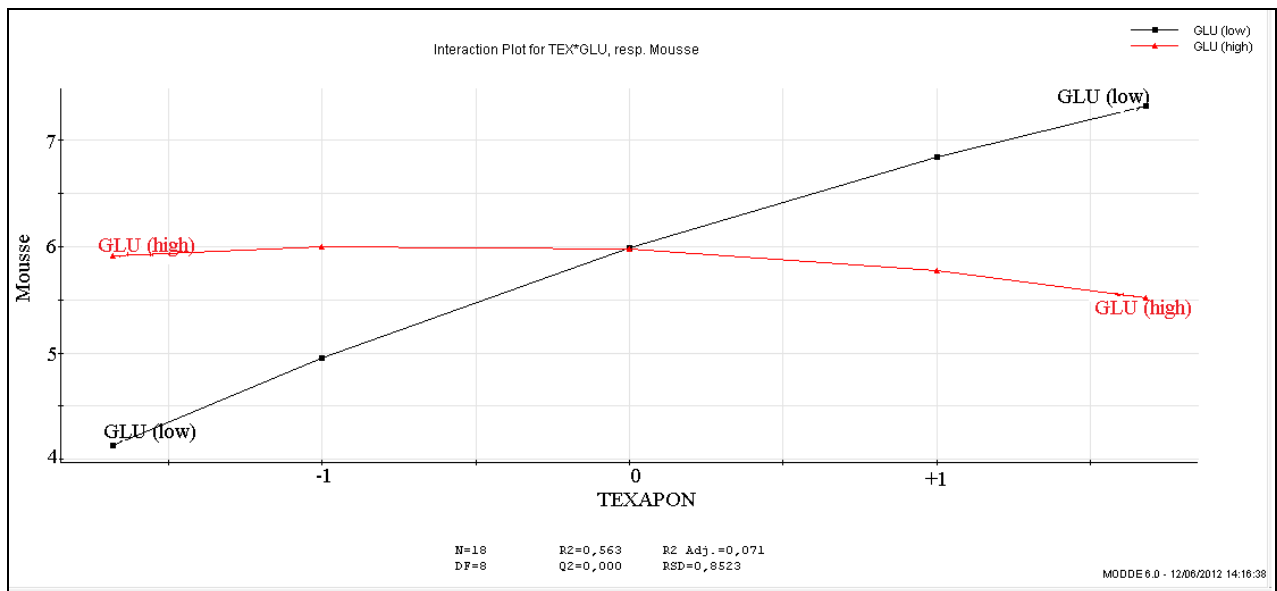


Figure 17. Effet d'interaction entre le Texapon et le Glucon pour le pouvoir moussant

Lorsque le Dehyton est à son niveau supérieur cela permet d'augmenter la quantité de mousse obtenue, hors lorsque le Glucon est à son niveau supérieur il va diminuer la mousse produite.

Partie Pratique

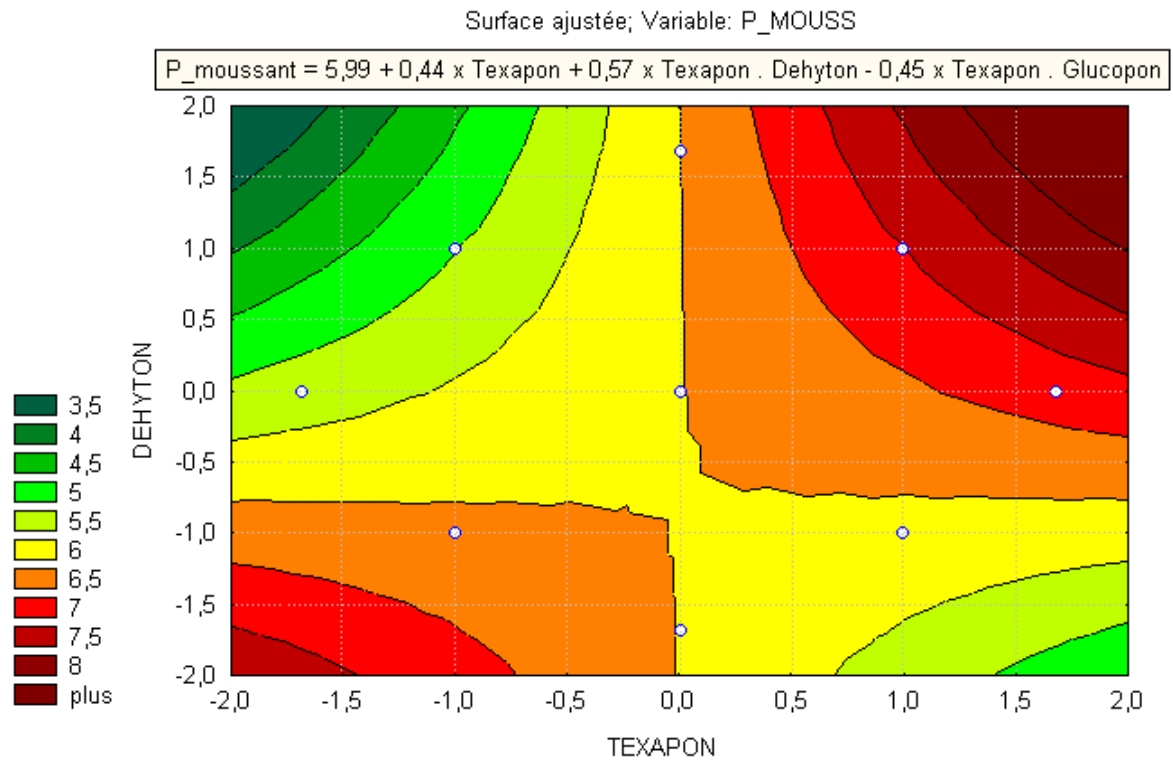


Figure 18. Surface de réponse pour le pouvoir moussant

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

Les plus fortes valeurs du pouvoir moussant sont obtenues en haut et à droite du cadran, c'est-à-dire pour de grandes valeurs des quantités de Texapon et de Dehyton [32].

La figure suivante nous informe sur la précision du modèle validé, ce dernier est plus précis si les valeurs estimées varient progressivement avec celles mesurées expérimentalement.

Partie Pratique

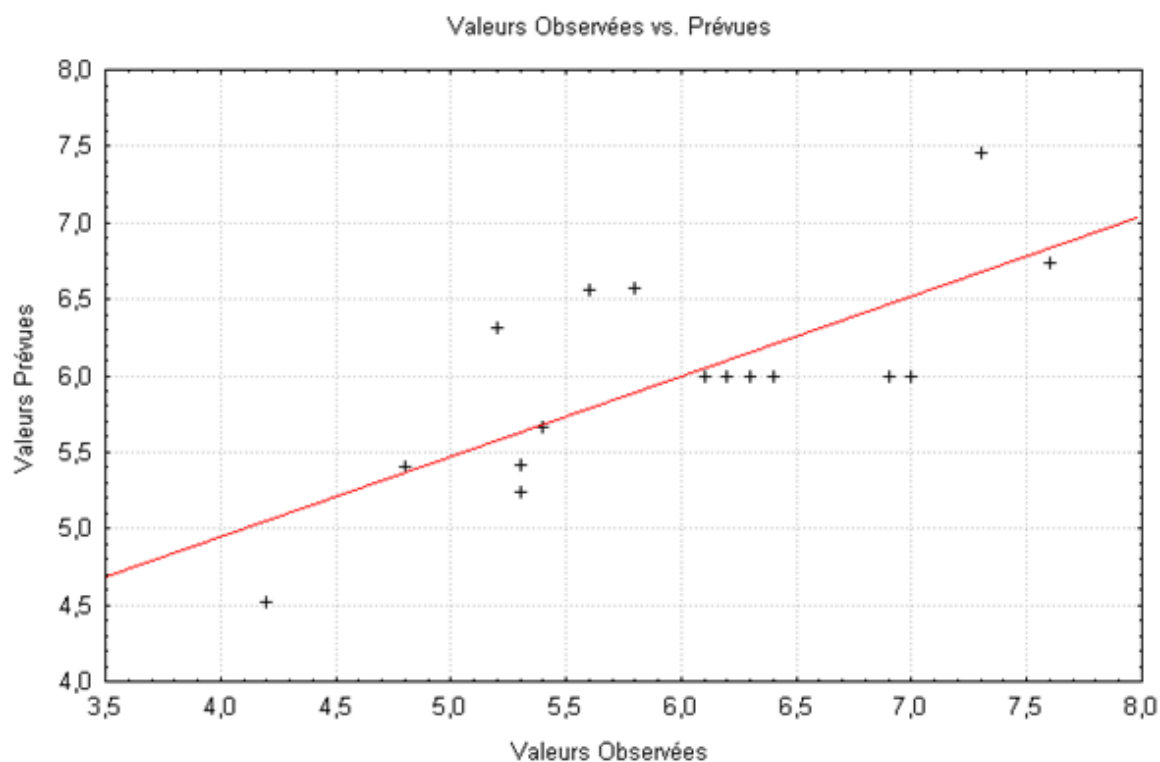


Figure 19. Valeurs calculées de pouvoir moussant en fonction des valeurs observées

La précision, assez médiocre, du modèle du pouvoir moussant est donc appréciée, avec un coefficient de détermination multiple R^2 égal à 0,52

III-2 Modélisation de la viscosité

En ce qui concerne la viscosité, les facteurs influençant significativement au seuil de 5% sont le Glucopon et le Dehyton, et ceci positivement, individuellement et de manière conjuguée comme le montre le diagramme de Pareto suivant.

Partie Pratique

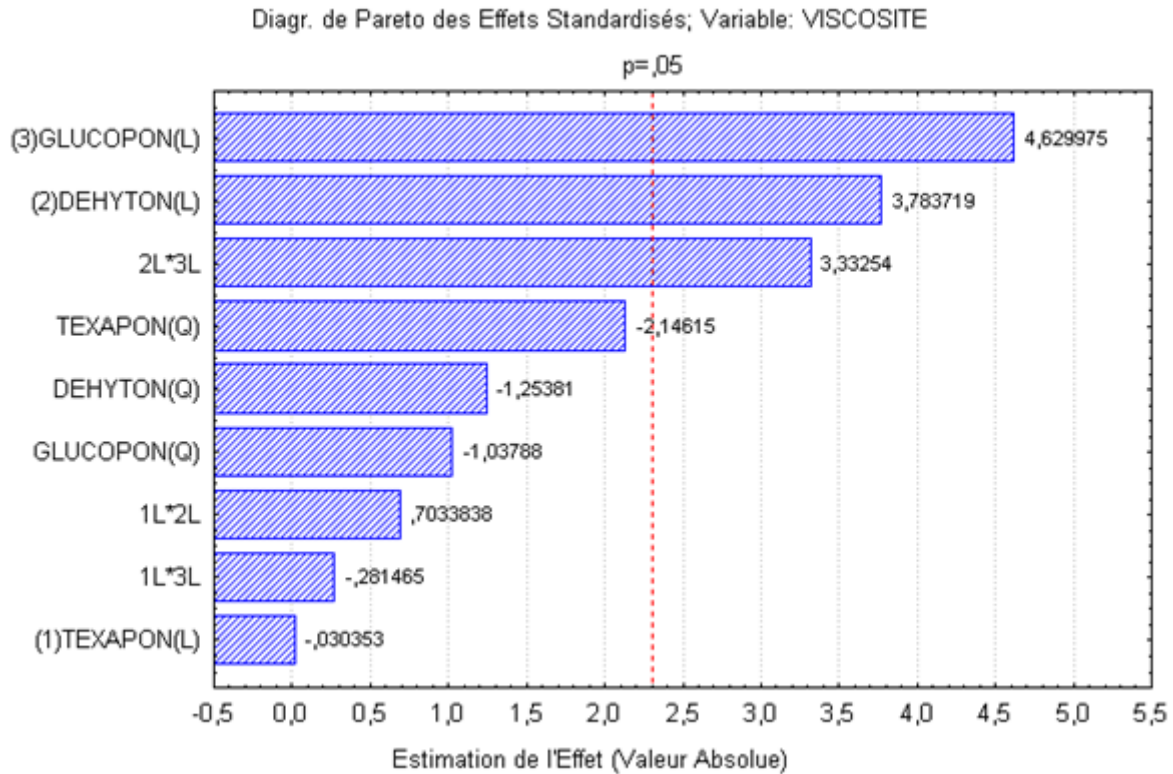


Figure 20. Diagramme de Pareto pour la viscosité

L'équation interprétant cette influence, après l'exclusion des termes non significatifs, est comme suite:

Equation 2. Equation du modèle pour la viscosité

$$\text{Viscosité} = 2118,44 + 1293,81 \times \text{Gluc} + 1583,18 \times \text{Deh} + 1488,875 \times \text{Gluc} \cdot \text{Deh}$$

Avec un $R^2=0,769$, le modèle est relativement précis selon la figure qui suit :

Partie Pratique

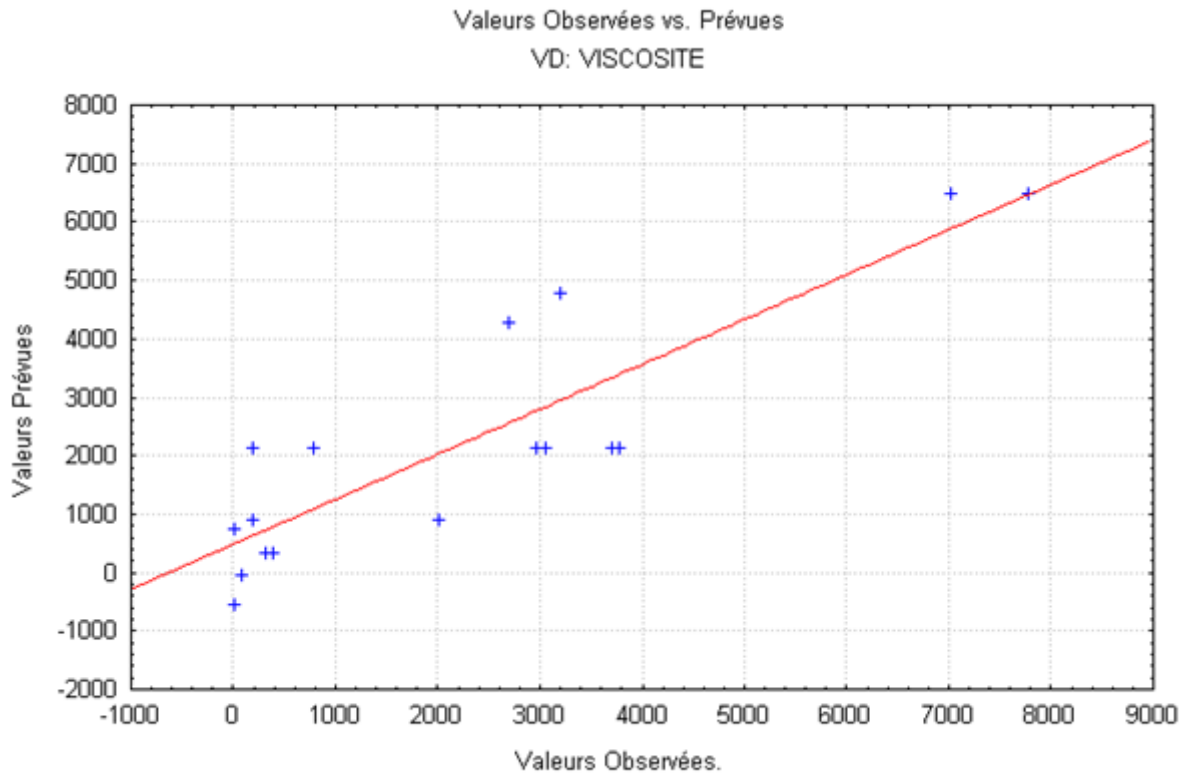


Figure 21. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour la viscosité
La surface de réponse est donnée par la figure ci-dessous :

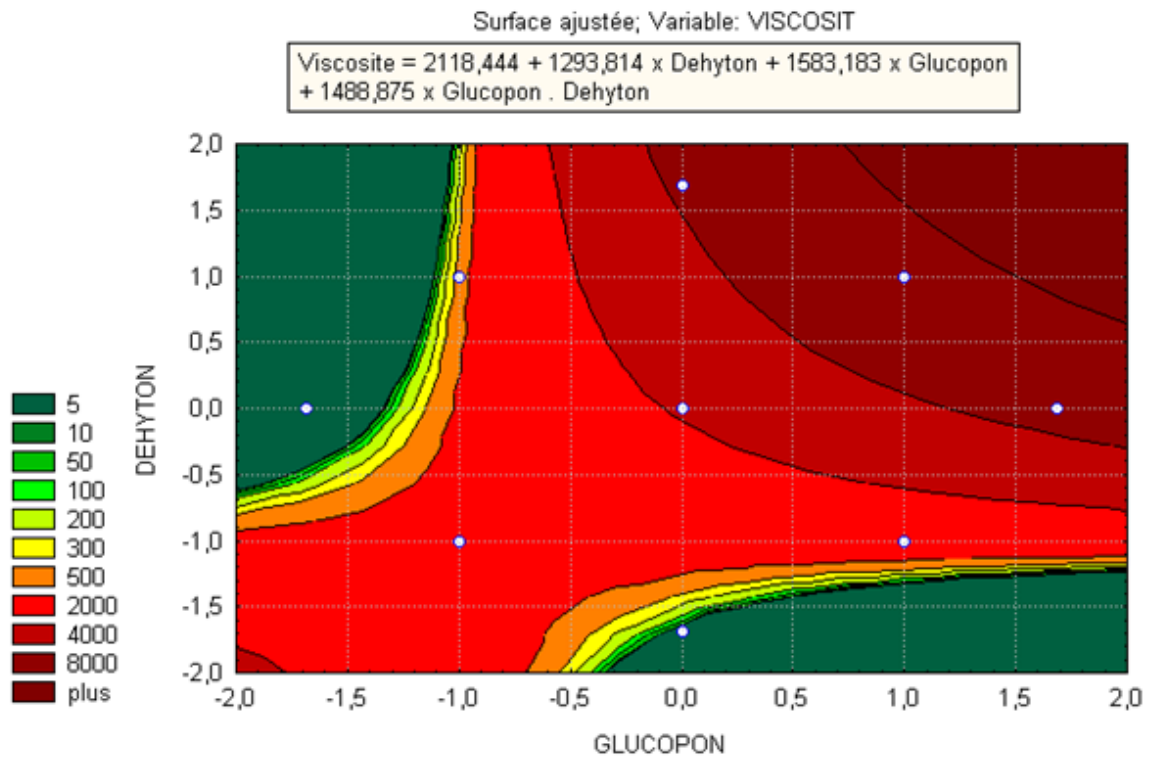


Figure 22. Surface de réponse pour la viscosité

Partie Pratique

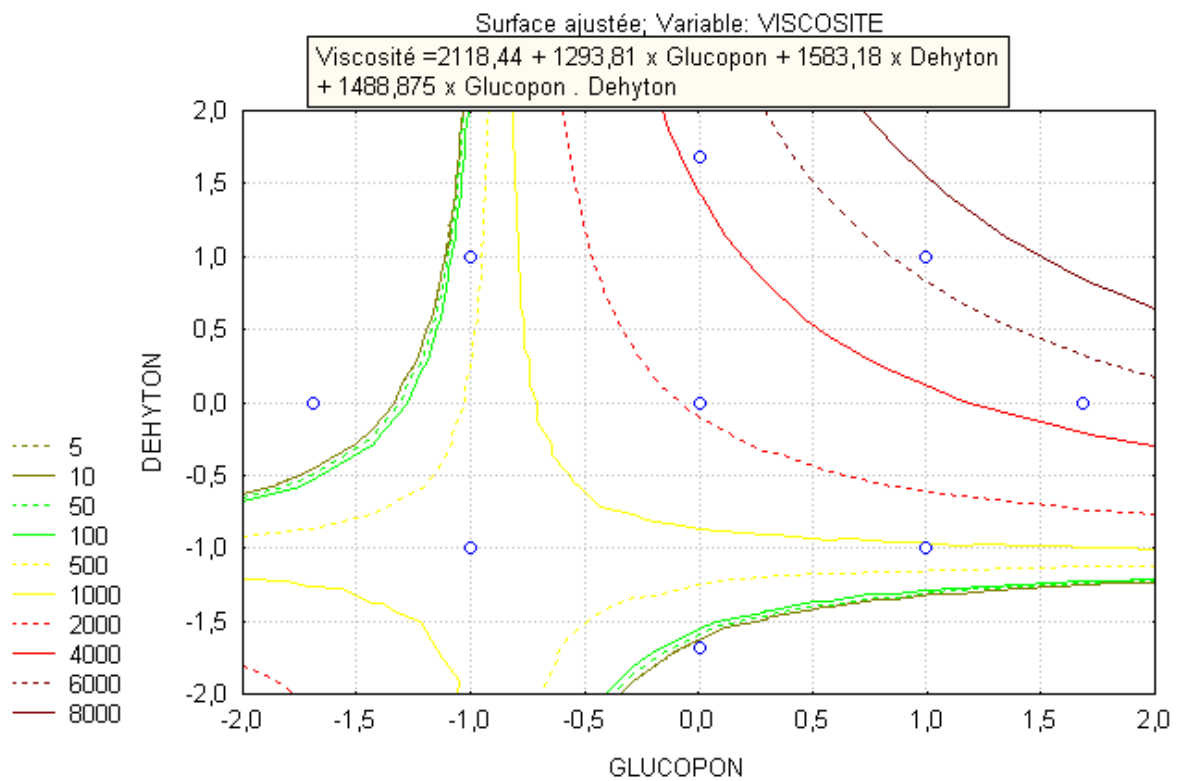


Figure 23. Surface ajustée de réponse pour la viscosité

Le niveau de Texapon est maintenu à la moyenne (=0)

Une viscosité de quelques centaines de centipoise (entre 500 et 1000) est désirable pour un meilleur dosage du produit par l'utilisateur. Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié (figure précédente).

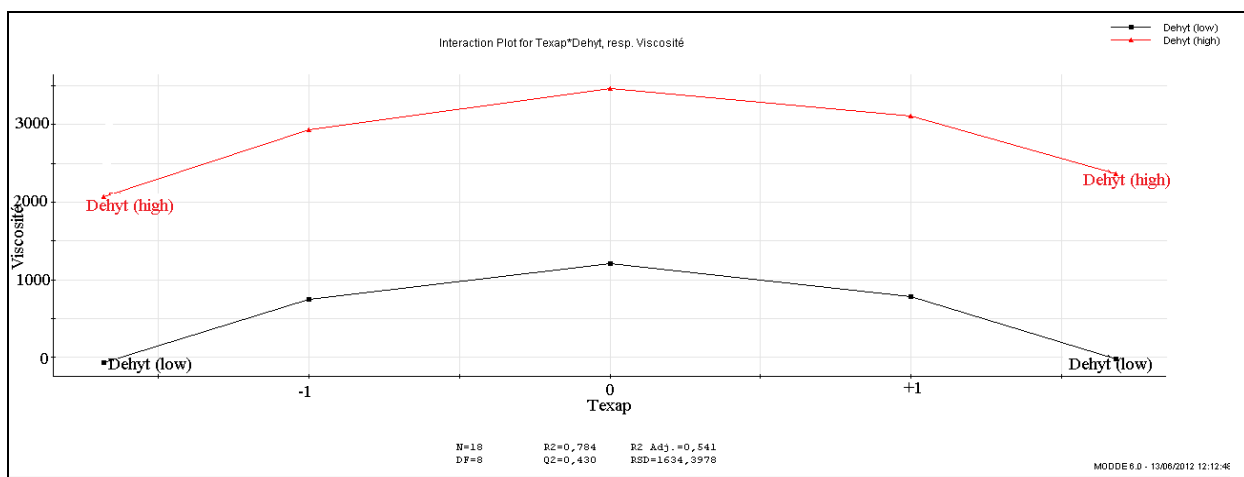


Figure 24. Effet d'interaction entre le Texapon et le Dehyton pour la viscosité

Partie Pratique

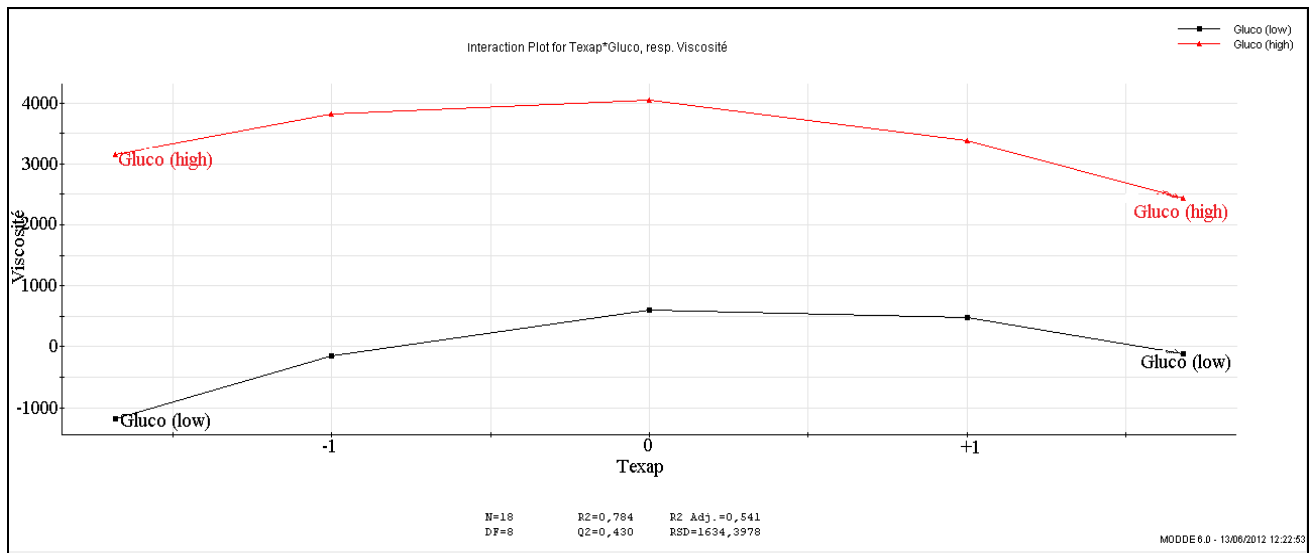


Figure 25. Effet d'interaction entre le Texapon et le Gluco pour la viscosité

On remarque qu'il y'a un effet anti synergie pour la viscosité entre le Texapon et les deux autres tensioactifs.

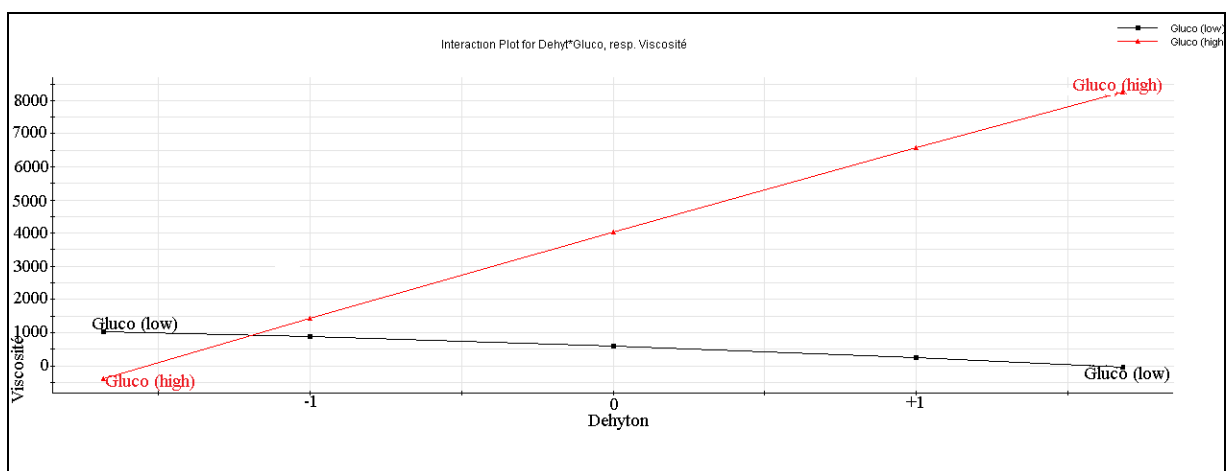


Figure 26. Effet d'interaction entre le Dehyton et le Gluco pour la viscosité

Quand le Gluco est à son niveau supérieur cela influence positivement sur la viscosité, donc un effet synergie.

III-3 Modélisation du point de trouble

Au seuil de signification de 5%, seul le terme linéaire du Gluco a un effet significatif sur le point de trouble du détergent comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous

Partie Pratique

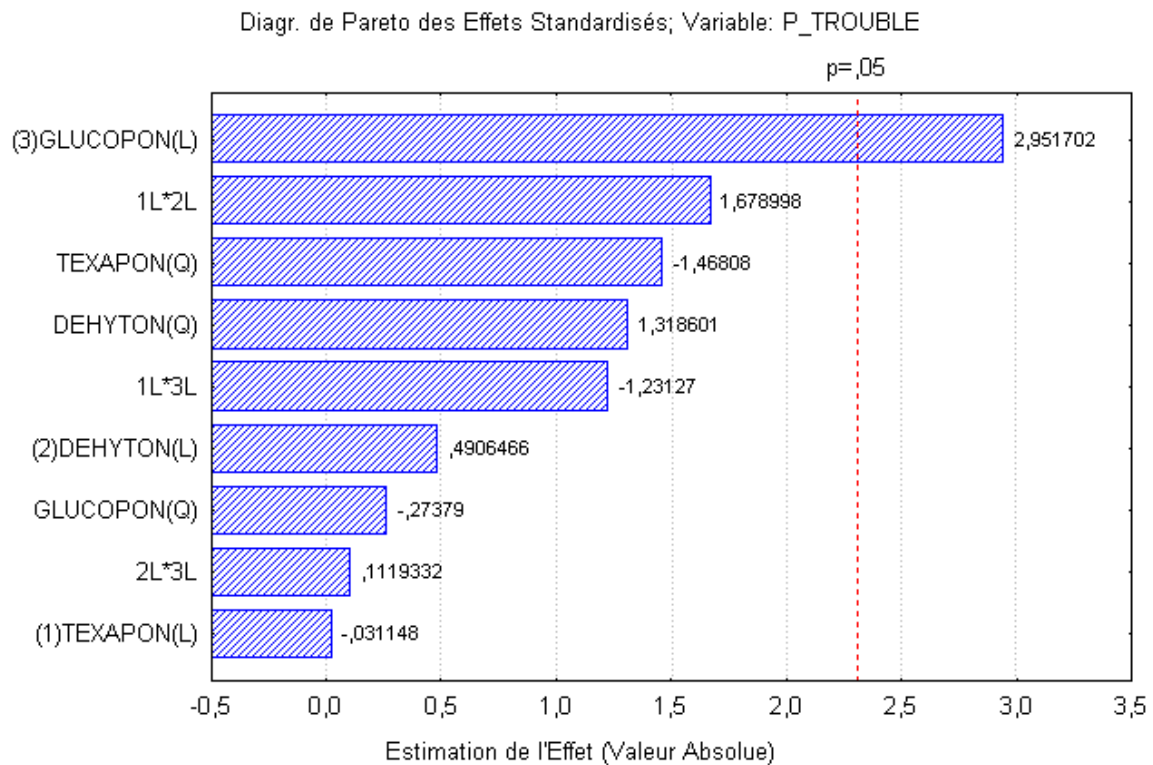


Figure 27. Diagramme de Pareto pour le point de trouble

Le modèle est exprimé par l'équation :

Équation 3. Equation du modèle pour le point de trouble

$$\mathbf{Pt_Trouble = 1,80 + 1,26 \times GlucoPON}$$

Avec un coefficient de détermination multiple faible de $R^2 = 0,33$, les valeurs déterminées expérimentalement sont peu liées aux valeurs estimées par le modèle. Ceci est apprécié par le graphe suivant :

Partie Pratique

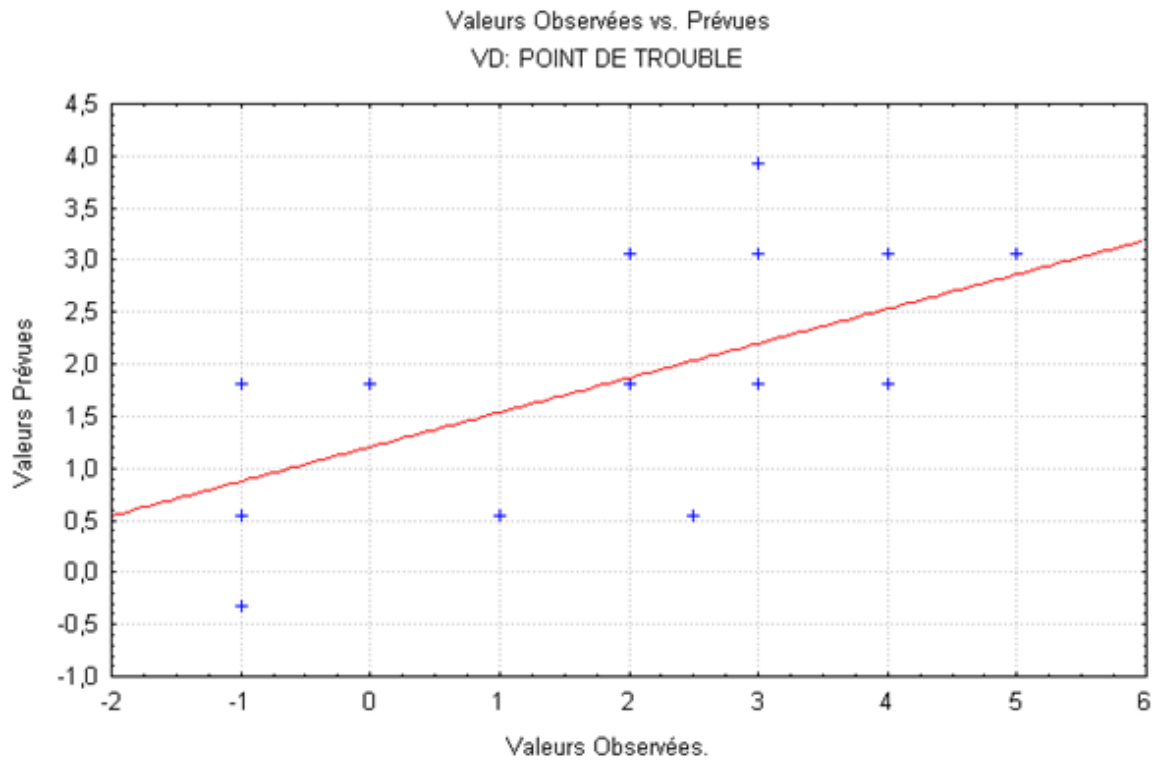


Figure 28. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour le point de trouble
La surface de réponse obtenue en maintenant les quantités de Texapon et Dehyton constantes, est donnée par la figure ci-dessous

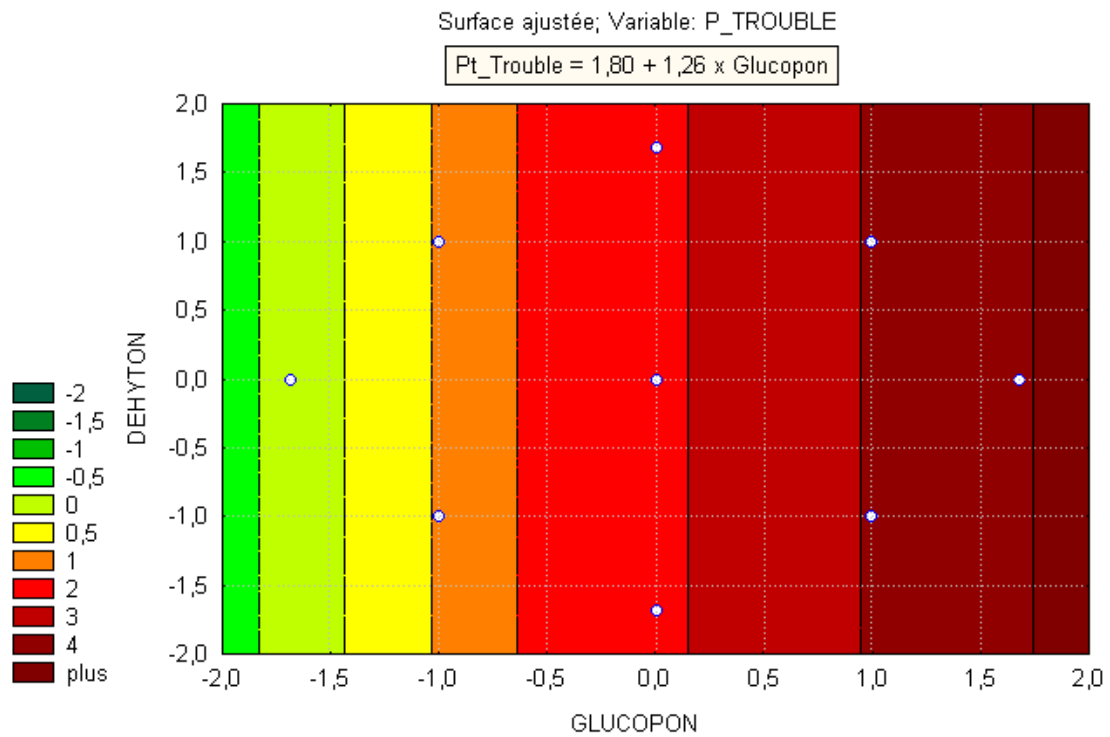


Figure 29. Surface de réponse pour le point de trouble

Partie Pratique

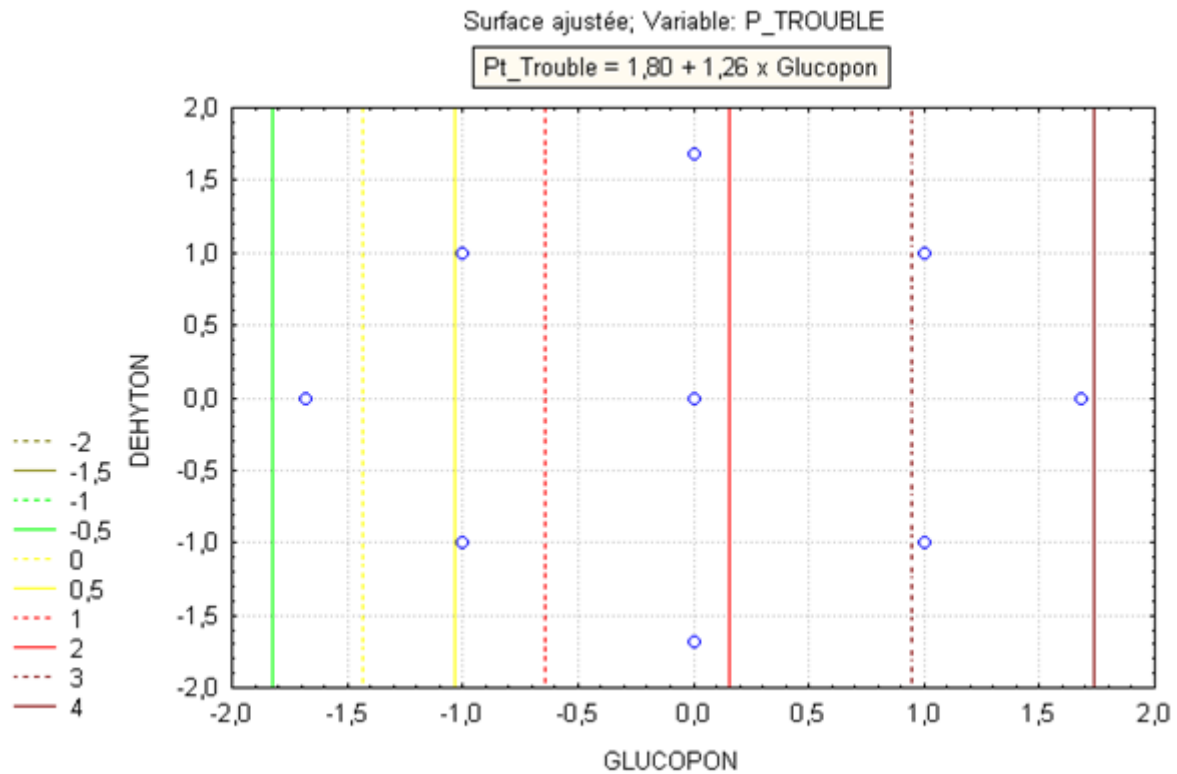


Figure 30. Surface ajustée de réponse pour le point de trouble

Donc pour avoir un point de trouble satisfait, il suffit d'utiliser des quantités faibles de Glucopon.

Notons que les points de trouble obtenus sont tous inférieurs à 5°C, ce qui est un indicateur d'une bonne tenue au froid [33].

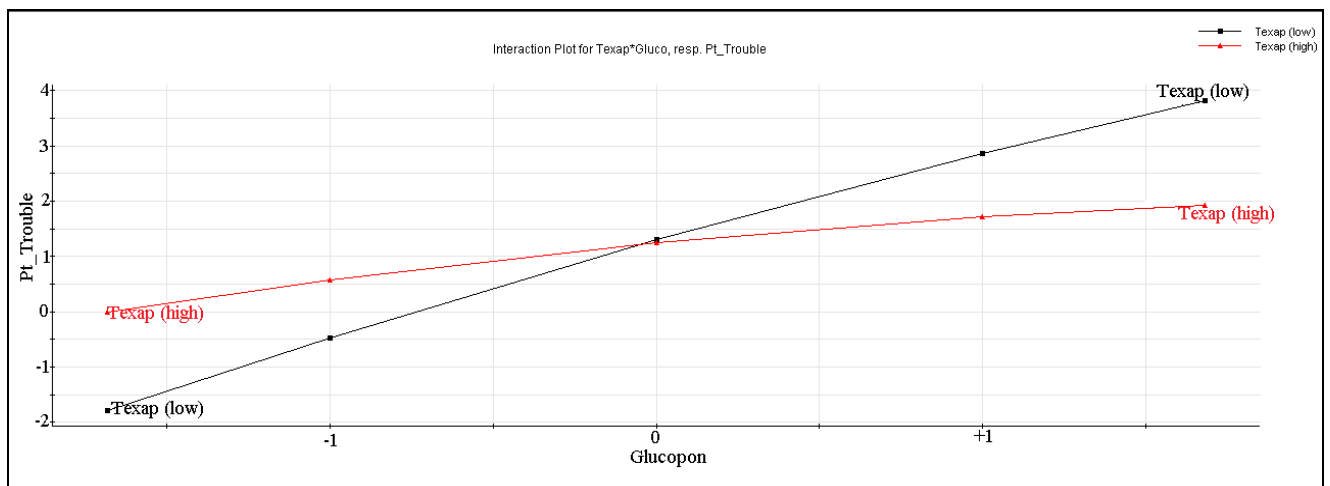


Figure 31. Effet d'interaction entre le Glucopon et le Texap pour le point de trouble

On remarque que juste le Glucopon influe sur le point de trouble, à des petites quantités le point de trouble sera à des basses Températures.

Partie Pratique

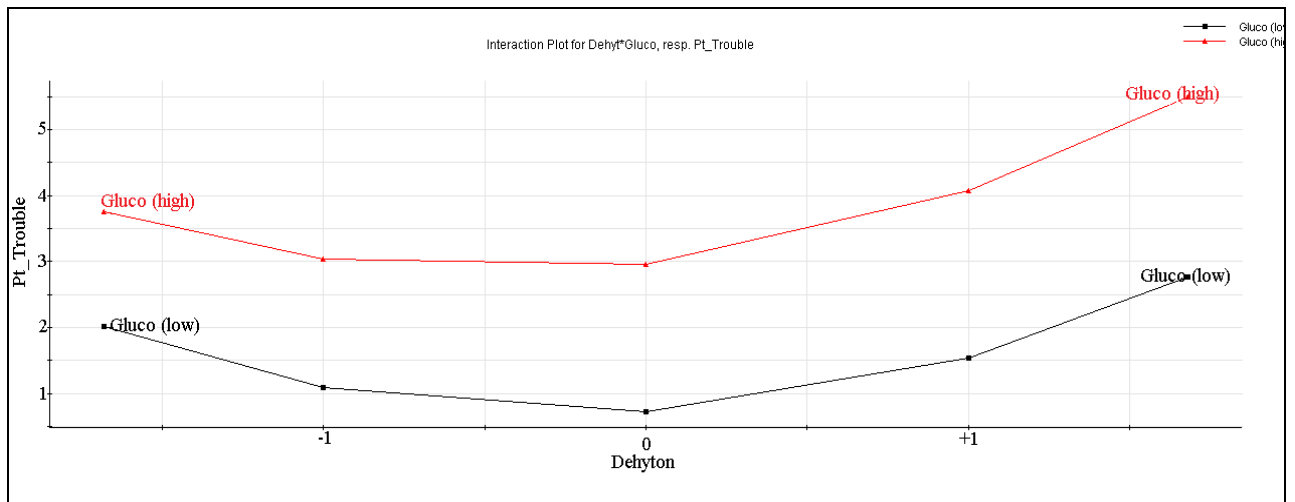


Figure 32. Effet d'interaction entre le Glucopon et le Dehyton pour le point de trouble

Ce graphe montre l'effet anti synergique entre le Glucopon et le Dehyton pour le point de trouble.

III-4 Modélisation de la turbidité (Pouvoir émulsifiant)

Au seuil de signification de 5%, Le Glucopon seul, et les interactions entre les tensioactifs contribuent dans la stabilité du détergent formulé, comme c'est représenté sur le diagramme de Pareto suivant :

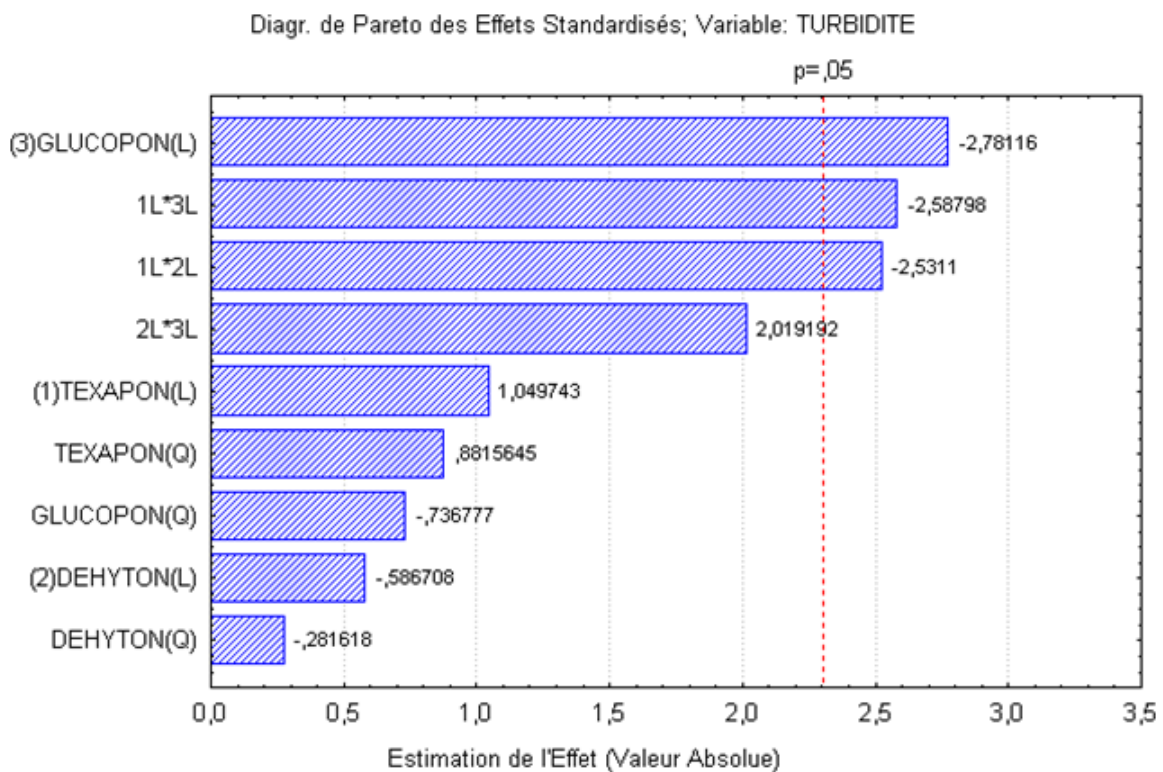


Figure 33. Diagramme de Pareto pour la turbidité

Partie Pratique

L'équation de diagramme de Pareto, obtenus après la prise en considération que des termes significatifs est :

Equation 4. Equation du modèle pour la turbidité

$$z=149,94- 18,71x\text{Glucopon}- 22,75x\text{Texapon. Glucopon}- 22,25x \text{Texapon. Dehyton}$$

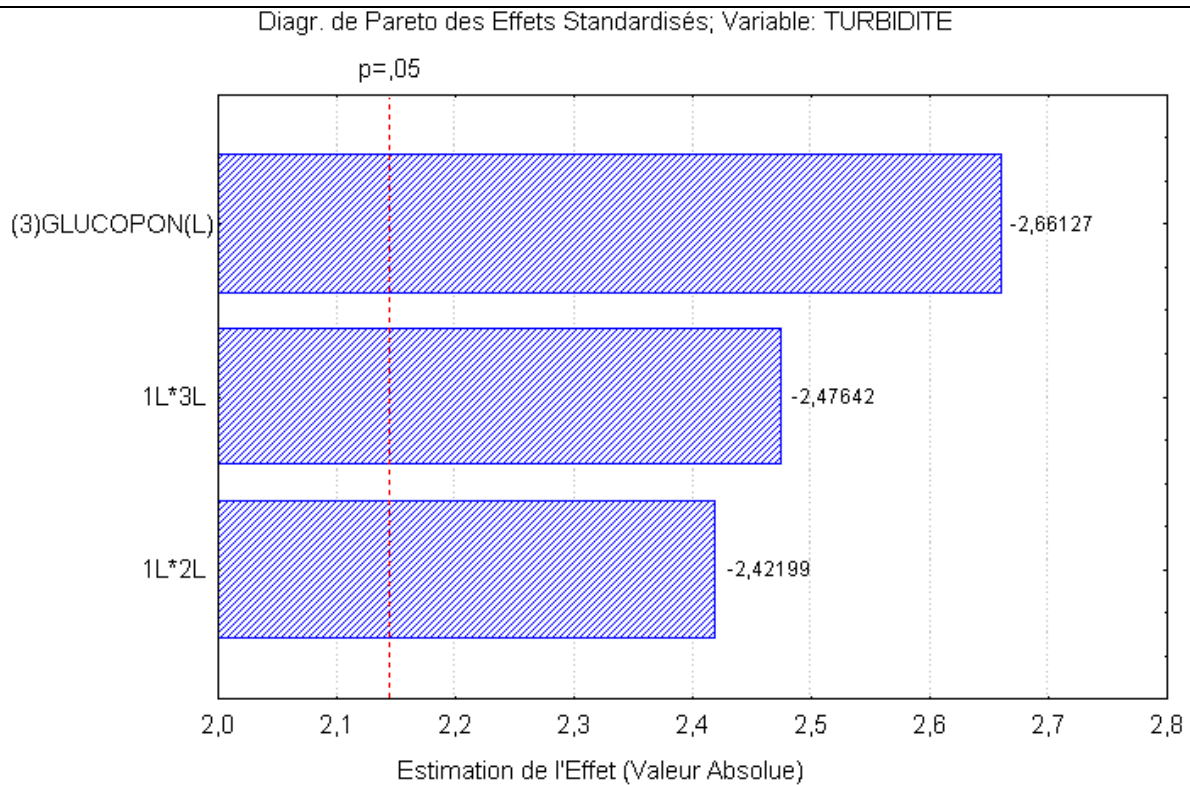


Figure 34. Diagramme de Pareto pour la turbidité après l'exclusion des termes non significatifs

Ce modèle est peu précis dont $R^2 = 0,577$, et ceci est bien observé par la régression linéaire tracée:

Partie Pratique

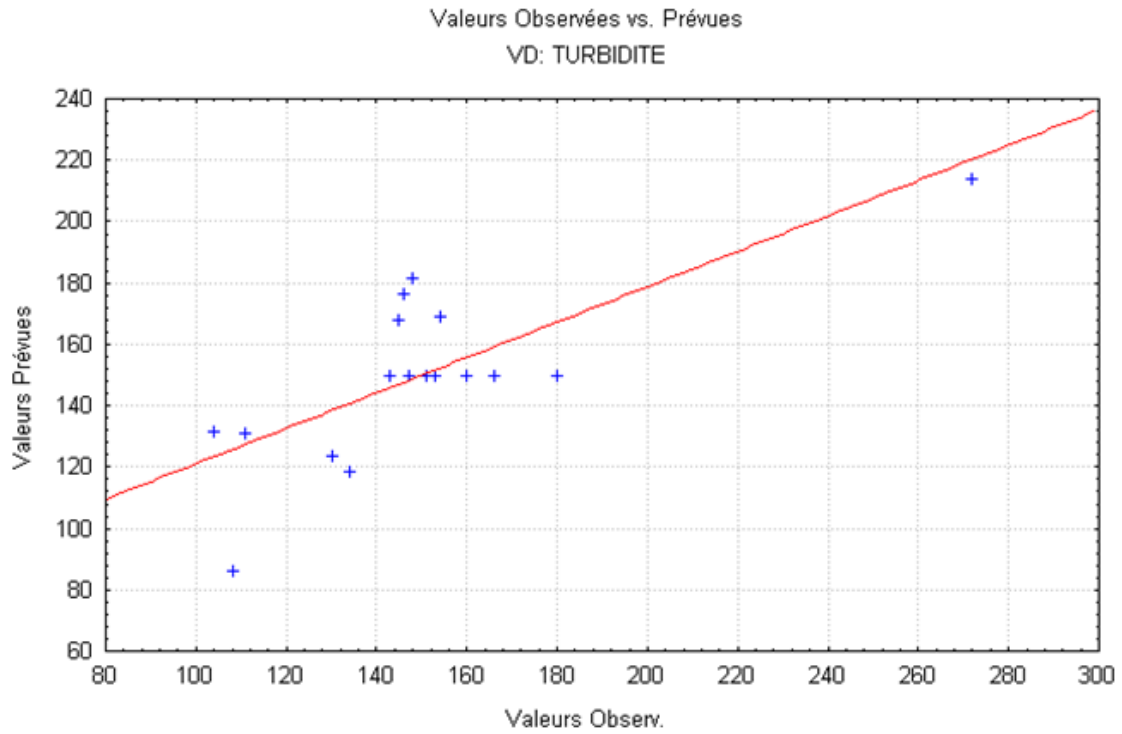


Figure 35. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour la turbidité

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

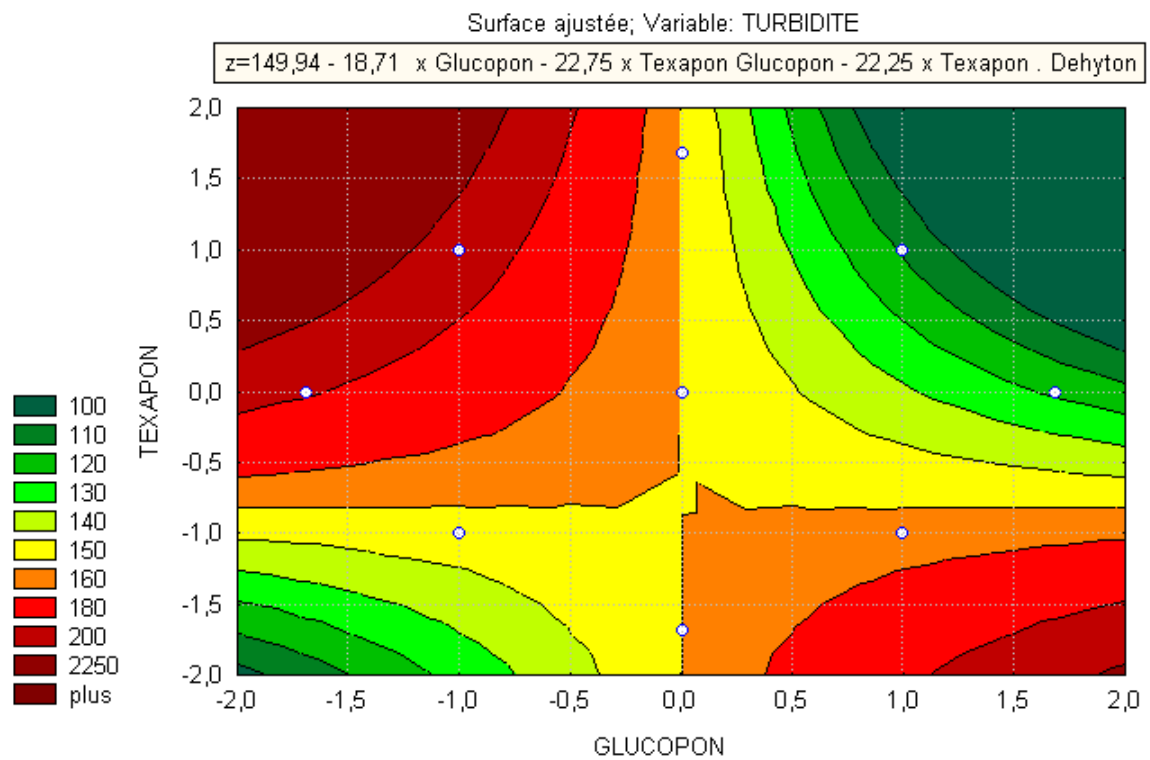


Figure 36. Surface de réponse pour la turbidité

Partie Pratique

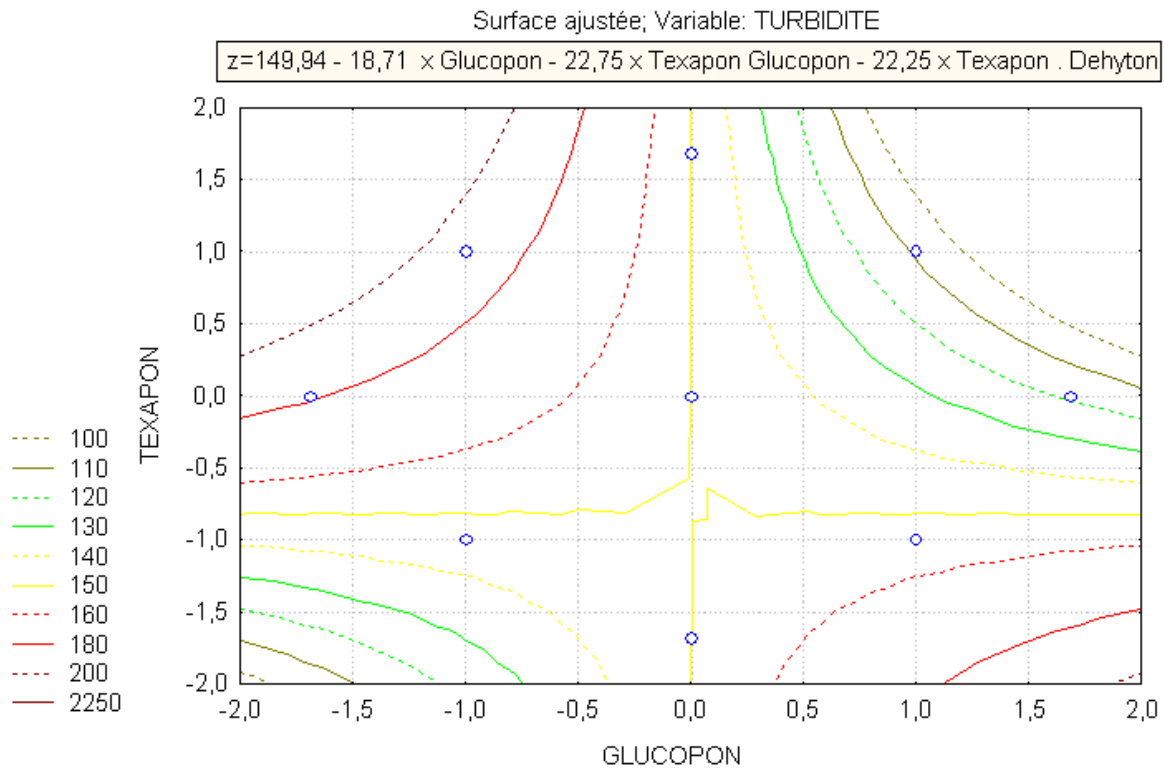


Figure 37. Surface ajustée de réponse pour la turbidité

La turbidité maximale est recherchée puisqu'elle correspond à la meilleure stabilité de l'émulsion, condition indispensable pour un lavage efficace (entraînement aisé des matières grasses durant le rinçage) [34]. Les plus fortes valeurs de la turbidité sont obtenues en haut et à gauche du cadran, c'est-à-dire pour les faibles quantités de Glucopon, et les quantités élevées de Texapon.

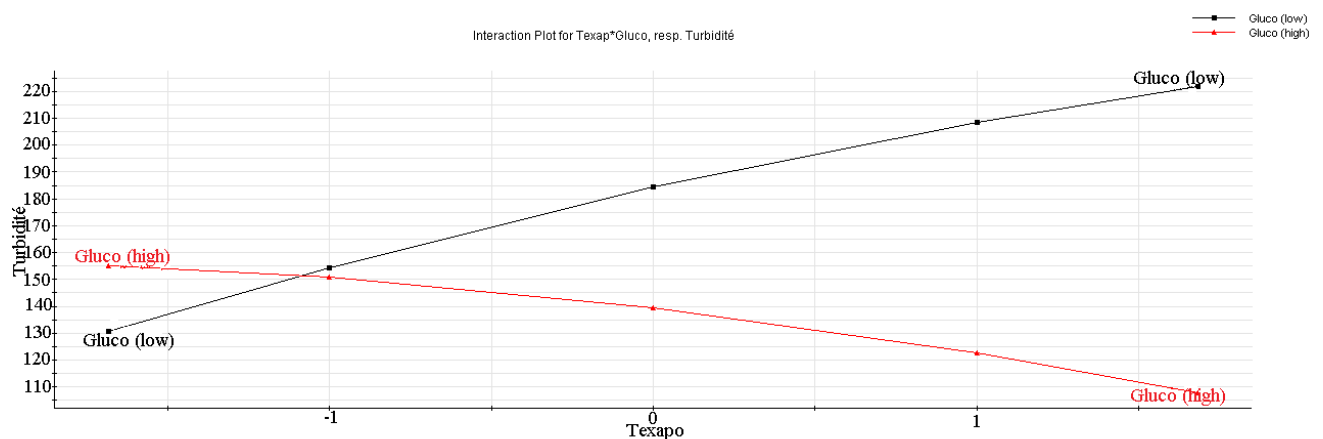


Figure 38. Effet d'interaction entre le Texapon et le Glucopon pour la turbidité

Partie Pratique

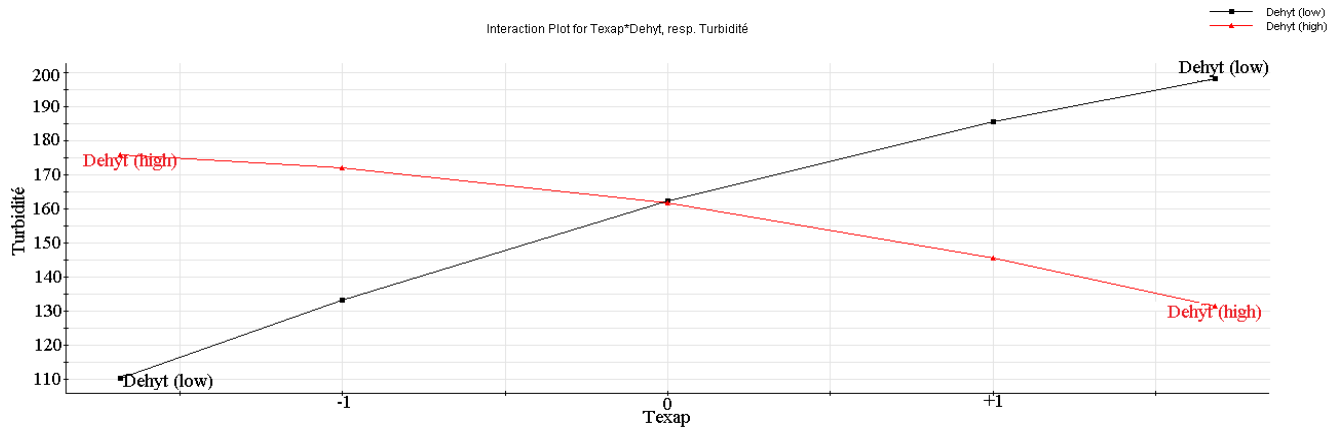


Figure 39. Effet d'interaction entre le Dehyton et le Texapon pour la turbidité

On remarque que même pour le Dehyton, lorsqu'il est à son niveau inférieur avec le Texapon à son niveau supérieur, cela augmente la quantité de la turbidité.

III-5 Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL) ou plates

Au seuil de signification de 5%, seul le terme linéaire du Glucopon a un effet significatif sur le PDVSL comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous :

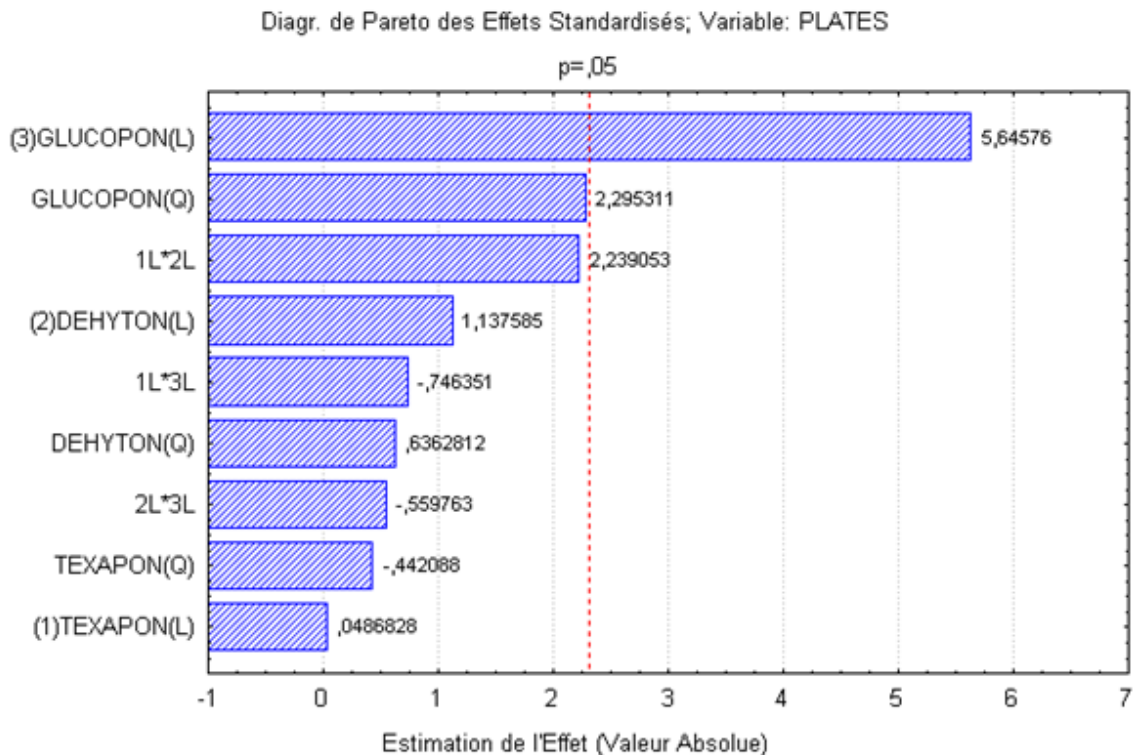


Figure 40. Diagramme de Paréto pour le nombre d'assiettes ($\alpha=0,05$)

Partie Pratique

Lorsqu'en porte le seuil α à 10%, le terme carré du Glucopon et celui de l'interaction entre le Texapon et le Dehyton, deviennent significatifs (voir la figure suivante), l'équation du modèle devient donc :

Equation 5. Equation du modèle pour le pouvoir détergent

$$PDVSL = 18 + 11,58 * \text{Glucopon} + 4,82 * \text{Glucopon}^2 + 6 * \text{Texapon} * \text{Dehyton}.$$

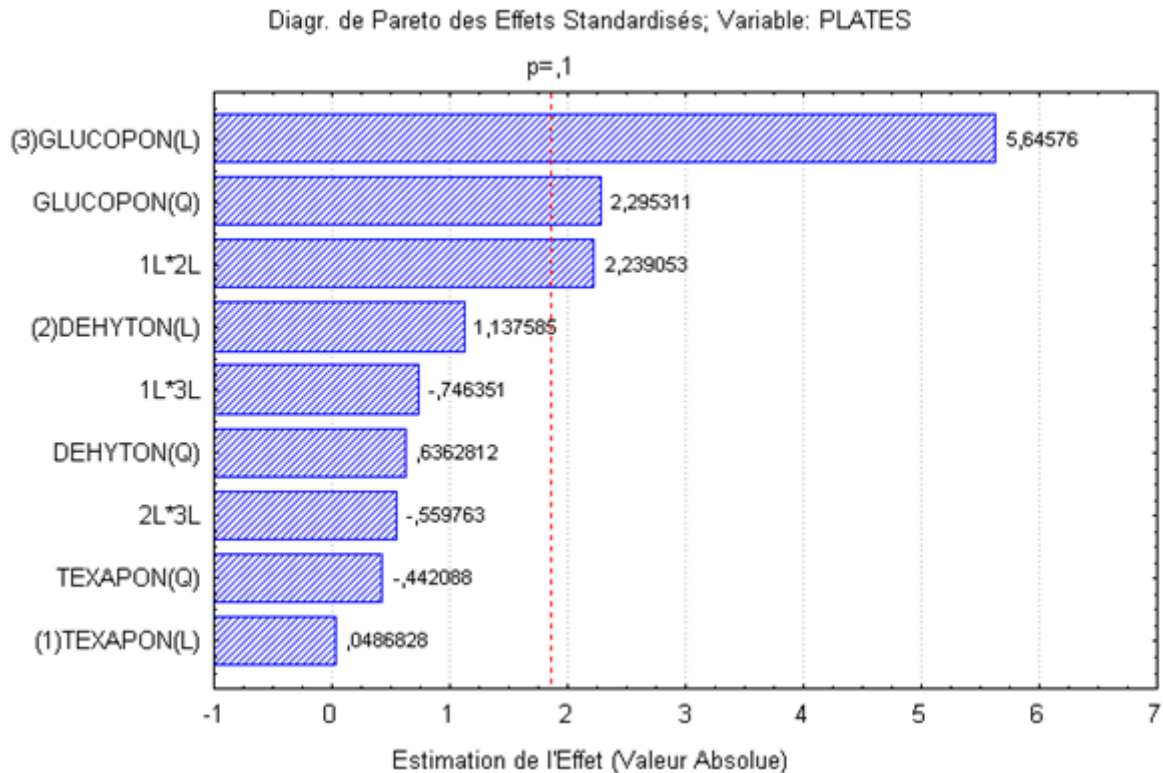


Figure 41. Diagramme de Pareto pour le nombre d'assiettes ($\alpha=0,1$)

Il est intéressant de vérifier ce modèle pour voir s'il peut prédire correctement le pouvoir détergent, ceci peut être fait en vérifiant sa cohésion avec l'expérimentation en traçant la courbe linéaire suivante :

Partie Pratique

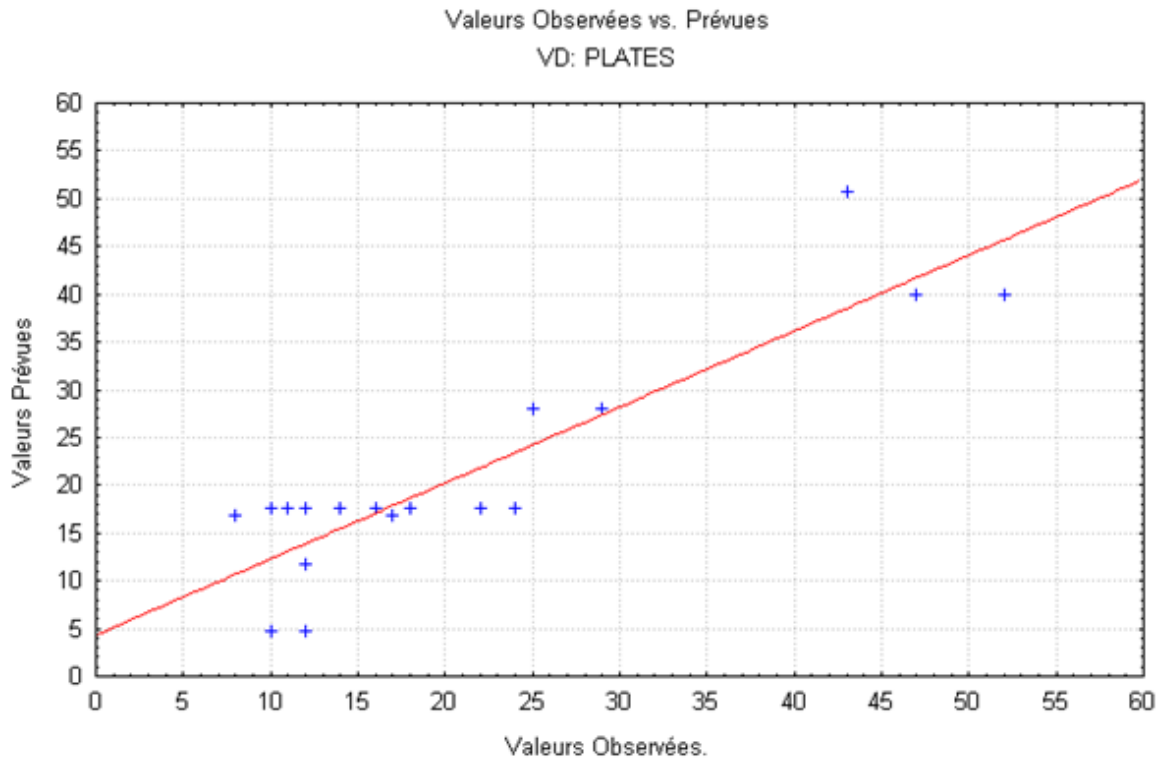
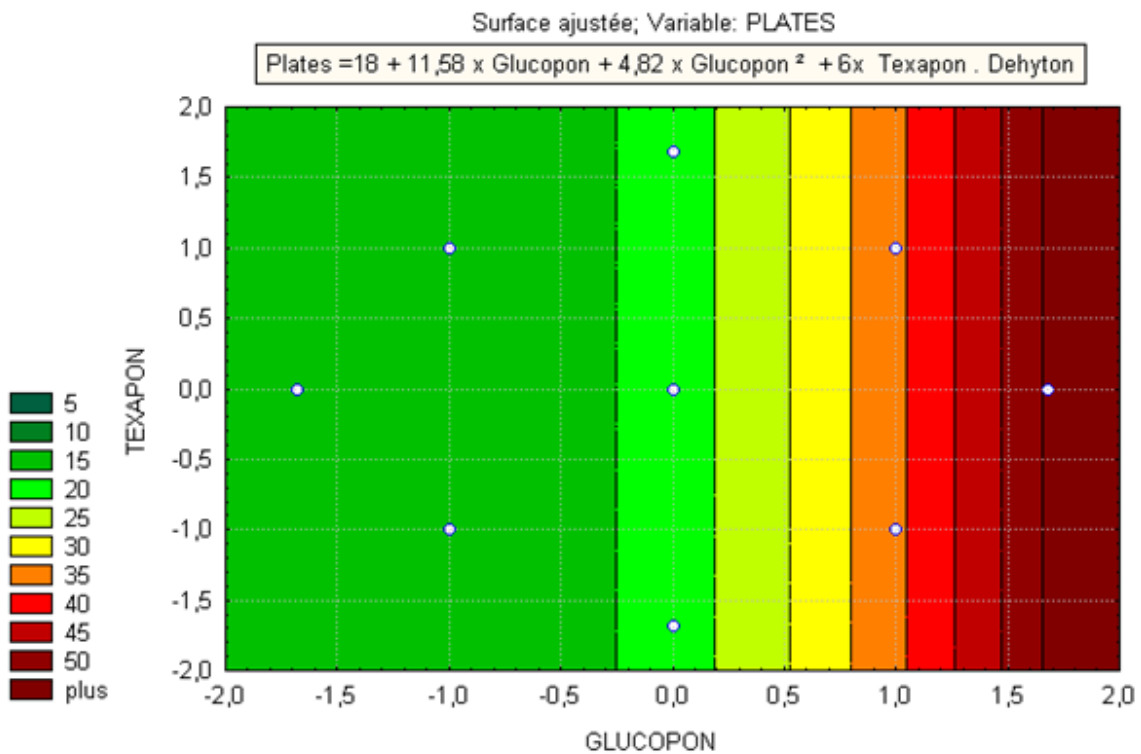


Figure 42. Valeurs prévues en fonction des valeurs observées pour le nombre d'assiettes

Le modèle est considéré donc satisfait dont l'erreur est de $R^2 = 0,795$.

La surface de réponse ci-dessous est ajustée en le maintenant le **Dehyton** et le **Texapon** à leurs niveaux moyens (=0 en valeurs réduites), cette surface est donnée par la figure qui suit :



Partie Pratique

Cette surface ne fait pas apparaître d'optimum, toute augmentation du pourcentage de Glucopon participant à notre formulation va être bénéfique sur le pouvoir détergent, mais le choix d'une concentration judicieuse est décidée 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 satisfaite [35]. Dans le cas présent, on peut se contenter d'une valeur de 30 à 40 assiettes nettoyées par la formule, valeur jugée satisfaisante par les professionnels et les utilisateurs.

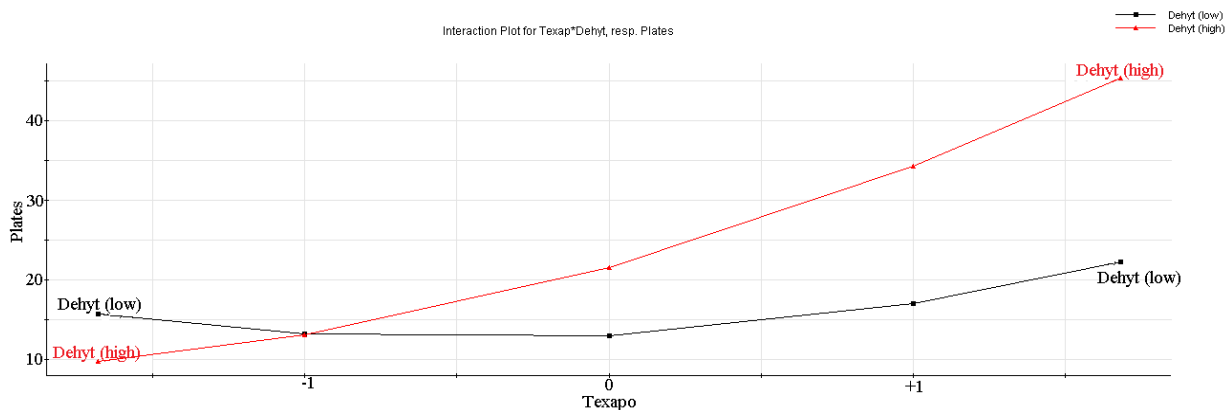


Figure 43. Effet d'interaction entre le Texapon et le Dehyton pour le nombre des assiettes nettoyés

IV- Optimisation de la stabilité du liquide vaisselle (MODDE 6)

En utilisant les options offertes par le module d'optimisation du logiciel MODDE 6, une procédure d'optimisation multi-objective a été entreprise.

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

- une viscosité comprise entre 500 et 1000 cPs (valeur cible 700 cPs) pour faciliter le dosage du produit ;
- Un pouvoir moussant maximal ; ce dernier paramètre est par ailleurs un indicateur de choix pour la performance du produit puisque le PDVSL est justement basé sur l'évolution de la quantité de mousse présente dans le bain de lavage. ;
- une turbidité maximale traduisant la meilleure stabilité de l'émulsion, celle-ci jouant un rôle prépondérant dans le pouvoir détergent du produit (aptitude à émulsionner les salissures grasses) ;
- enfin un nombre d'assiettes nettoyées maximal.

Partie Pratique

Les réponses pH et point de trouble ont été « exclues » du processus d'optimisation. Le premier a été réglé par ajout de base aux produits formulés et ne constitue pas une véritable variable indépendante. Le second varie dans une fourchette comprise entre -1 et +5 °C compatible avec les valeurs désirables pour cette caractéristique.

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

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

Dans notre simulation, nous avons fixé les poids 0,6 ; 0,2 ; 0,1 et 0,1 respectivement pour le nombre d'assiettes nettoyées (PDVSL), le pouvoir moussant, la viscosité et le pouvoir émulsionnant (représenté par la valeur de la turbidité). Ces quatre réponses sont celles qui traduisent le mieux la performance globale de nos produits.

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

Le tableau 3 donne les solutions possibles en tenant compte des valeurs des poids associés à chaque désirabilité ainsi que les critères d'optimisation choisis (max, min ou valeurs cibles).

Tableau 3. Critères d'optimisation et possibles solutions du problème

Réponse	Critère	Poids	Minimum	Valeur cible	Maximum
pH	Exclude				
P_moussant (cm)	Maximise	0,2	7,26	7,55	
Viscosité (cPs)	Valeur cible	0,1	500	700	1000
Turbidité (NTU)	Maximiser	0,1	231	245	
Pt_trouble (°C)	Exclude				
Nbre d'assiettes	Maximiser	0,6	47	52	

Partie Pratique

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

Sur le **tableau n°4** nous avons mis en gras l'optimum qui donne les valeurs les plus proches de la désirabilité et les valeurs que doivent prendre les différents facteurs.

Tableau 4. Solutions et valeurs que doivent prendre les différents facteurs.

	Texapon	Dehyton	Glucopon	pH	Mousse (cm)	Viscosité (cPs)	Turbidité (NTU)	Pt Trouble (°C)	Nbre d'assiettes nettoyées	Itérat	Log (D)
1	1	1	-0,9	7,1	7,4	593	156	3	27	2,04	0,767
2	-1	-1	1	7,3	6,7	1620	106	4	25	138	0,958
3	1	-0,23	-0,99	6,9	6,7	508	211	1	19	152	0,952
4	1	1	0,94	6,8	6,2	5027	113	4	48	103	1,036
5	1	1	0,07	7,1	6,9	3595	137	4	35	158	0,807
6	1	-0,23	-0,99	6,9	6,7	508	211	1	19	152	0,952
7	1	1	-0,8	7,1	7,35	927	154	3	28	126	0,759
8	1	1	0,94	6,8	6,2	5027	113	4	48	103	1,036

La solution renvoyée par le calculateur (pour la plus faible valeur de Log D) suggère qu'il y a lieu d'envisager des concentrations en Texapon et Dehyton les plus élevées (niveaux supérieurs) et une concentration basse (niveau = -0,8) pour le Glucopon.

En tenant compte des attributs et des rôles joués par ces deux tensioactifs, il est possible et raisonnable d'explorer d'autres solutions où la contribution des tensioactifs serait plus « lisible ». Les solutions sont nombreuses et doivent également tenir compte du prix de la formule car le coût matière est directement proportionnel à la teneur en chacun des composés [27].

Partie Pratique

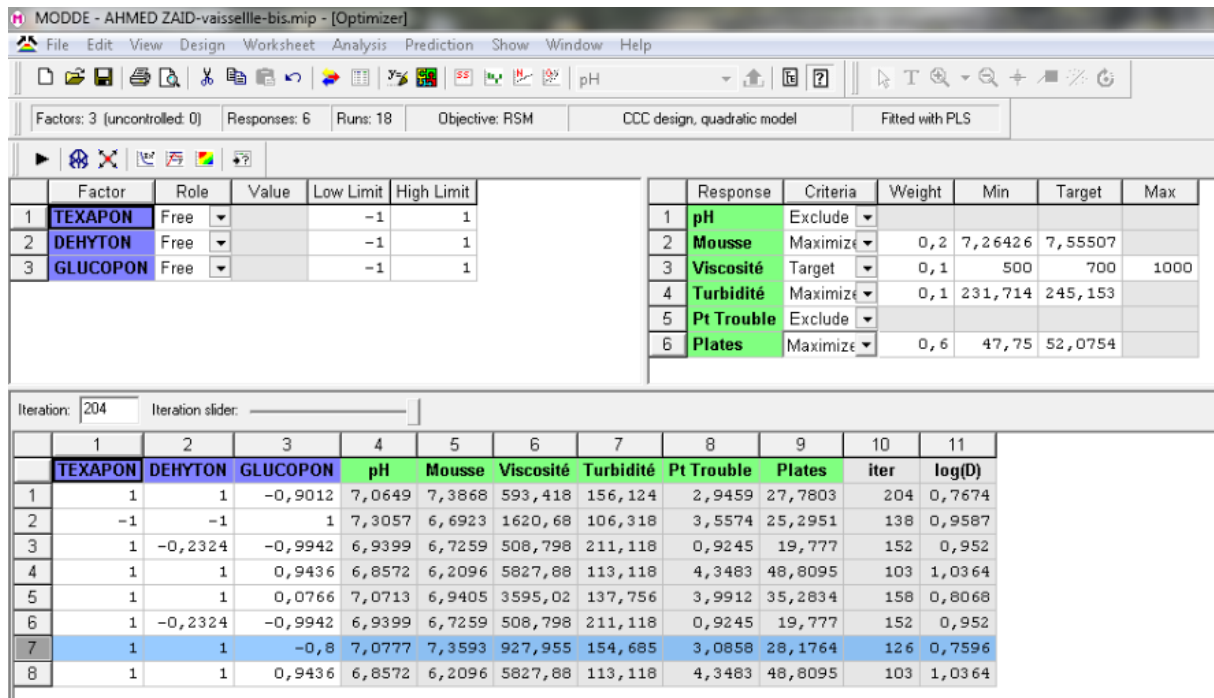


Figure 44. Les résultats d'optimisation obtenue à partir de MODDE 6

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

L'étude présentée dans notre thèse a pour objectif la formulation d'un détergent liquide vaisselle de bonnes performances à partir des trois tensioactifs suivants: le Texapon® LS 35 (anionique), le Dehyton® K (amphotère) et le Glucopon 600 CS U (non ionique). Cette composition est inspirée d'un des produits du Groupe Henkel-Cognis.

La démarche que nous avons suivi pour satisfaire à cet objectif est structurée en trois parties :

- 1- La préparation de plusieurs mélanges de tensioactifs à différentes concentrations
- 2- L'évaluation des propriétés suivantes pour chaque mélange:
 - Le pouvoir moussant.
 - La viscosité
 - Le point de trouble
 - Le pouvoir émulsionnant.
 - Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisse (PDVSL).

Les résultats expérimentaux obtenus nous montrent que le Texapon a l'effet majeur sur le pouvoir moussant, tandis que le Glucopon accroît la viscosité et le pouvoir détergent. Néanmoins, cet ingrédient présente aussi l'inconvénient de diminuer le pouvoir moussant et la turbidité.

- 3- La détermination des concentrations optimales de la formule ayant les meilleures propriétés, à savoir le pouvoir détergent en premier lieu, le pouvoir moussant et celui émulsionnant.

Les résultats d'analyse de profils de réponse et l'utilisation de la procédure d'optimisation sur MODDE 6 nous permettent de proposer la formule optimale suivante :

- | | |
|-------------------|------|
| - Texapon : +1 | 15% |
| - Dehyton : +1 | 9% |
| - Glucopon : -0,8 | 2,8% |
| - Ethanol | 5% |
| - NaCl | 1% |

Cette dernière présente des performances très satisfaisantes, sa force de détergence permet de nettoyer jusqu'à 28 assiettes, elle peut générer 7,36 cm de mousse, et elle a la capacité d'émulsification traduite par une turbidité de 155 NTU.

La concentration du Glucopon dans notre formule est faible, ce qui est avantageux car il nous permet de diminuer le prix de fabrication de notre produit, et par la suite son prix de vente,

surtout que ce tensioactif est le plus coûteux parmi ceux utilisés, malgré sa faible concentration, il contribue fortement à l'amélioration des propriétés ciblées, et il assure la performance souhaitée de notre produit.

Perspectives

Le rôle de formulateur ne consiste pas uniquement à mettre au point des produits qui répondent aux attentes des consommateurs du point de vue efficacité et qualité, il le faut en plus s'assurer que ces mêmes produits ne présentent pas un danger du point de vue toxicologique, et environnemental.

Il est également nécessaire de tenir compte d'autres contraintes non examinées dans notre projet, telles que le coût et la disponibilité des matières premières. Pour cela, nous recommandons de réaliser une étude technico-économique qui servira à garantir le meilleur rapport qualité/prix de notre produit à commercialiser.

Nous recommandons aussi de réaliser et d'optimiser d'autres formules contenant le tensioactif Texapon® N70, et d'étudier son influence sur les propriétés du détergent, et enfin de comparer les performances de ce dernier avec celles de la formule 01-03-987 du catalogue Henkel-Cognis.

Bibliographie :

- [1] Jean-Marie AUBRY et Gilbert SCHORSCH, « Formulation Présentation général ». Technique de l'ingénieur.
- [2] Louis Ho Tan Tai, *Détergent et produit de soin corporels*. Paris: DUNOD, 1999.
- [3] Kuo-Yann Lai, Elizabeth F.K. McCandlish, et Harry Aszman, *Light-Duty Liquid Detergent in Liquid Detergents*, Marcel Dekker., vol. volume 67. Kuo-Yann Lai.1996;
- [4] Kuo-Yann Lai, *Liquid Detergents*, Surfactant Science Series., vol. volume 67. Marcel Dekker, 1997.
- [5] Louis HO TAN TAÏ et Véronique NARDELLO-RATAJ, « Formulation des détergents - Produits pour nettoyage de la vaisselle ». Technique de l'ingénieur.
- [6] René COLSON, *Les Surfactifs en Cosmétologie*, EYROLLES. 61, boulevard Saint Germain, Paris: , 1974.
- [7] MARIELLE VERGÈS, « Les secrets des mousses Une interview de Claude Treiner ». .
- [8] Bernard Cabane et Sylvie Hénon, *Liquides* , « Solutions, dispersions, émulsions, gels », Belin. .
- [9] *Nonionic Surfactants-Physical Chemistry*, vol. 23. N.Y: M.J Schick, 1987.
- [10] Véronique NARDELLO-RATAJ Ingénieur ESCOM et Louis HO TAN TAÏ, « Formulation des détergents Produits d'entretien des articles textiles ». Technique de l'ingénieur.
- [11] F.Rivoal et M.Vidal, « Les cosmétiques ou produits d'hygiène corporelle ». .
- [12] Kolloïd, « GOTTE ». 64, 222-237-1993.
- [13] F.PUISIEUX et M.SEILLER, *Les systèmes dispersées, 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] C.E.CHITOUR, *Physicochimie des surfaces*, OPU., vol. vol 1. Alger: , 1992.
- [17] *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, North American and International Editions. 1994: .
- [18] *Recueil de Normes Françaises: Agents de Surface, Détergents, Savons*, AFNOR. Paris-la- Défens.
- [19] J.C.Drozd et G. W., « J,Am.Oil Chem ». Soc. 65:398, 1988.
- [20] J.C.Drozd, « Chemical Times & Trends ». 49-1985.
- [21] B. R. Bluestein and C. L. Hilton (eds), in *Amphoteric surfactants*, vol. Vol;12. Marcel Dekker, New York,: , 1982.
- [22] M. Rosen, *Surfactant and Interfacial Phenomena, 2nd ed.*, John Wiley and Sons. New York: , 1989.
- [23] 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.
- [24] D. Ross and G. D. Miles, *An apparatus for comparison of foaming properties of soaps and detergents*, *Oil and Soap* 18. 1941.
- [25] 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.
- [26] F. Anthony Simio, Dirk Warscejewski, Leonard A, et Zyzyck, « US Patent 4,923,046 to Colgate-Palmolive Co ». 1990.
- [27] B. Brancq, in *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives (A. Cahn, ed.)*., AOCS Press. Illinois, 1994.

- [28] ASTM D 4009-92, vol. 15.04, *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.
- [29] J. GOUPY, *Analyse des plans d'expériences*, Dunod. 2005.
- [30] J. Goupy, *Pratiquer les plans d'expériences*, Dunod. 2005.
- [31] O. Isaac et K. Thiemer, « [Biochemical studies on camomile components/III. In vitro studies about the antipeptic activity of (–)-alpha-bisabolol (author's transl)] », *Arzneimittelforschung*, vol. 25, n° 9, p. 1352–1354, sept. 1975.
- [32] A.M.SHWARTZ et J.W.PERRY, *CHIMIE ET TECHNOLOGIE DES AGENTS TENSIO-ACTIFS*, DUNOD, 1955 .
- [33] K. Moroi et T. Sato, « Comparison between procaine and isocarboxazid metabolism in vitro by a liver microsomal amidase-esterase », *Biochem. Pharmacol.*, vol. 24, n° 16, p. 1517–1521, août 1975.
- [34] C.Kaiser, *Detergent in-Depth '80*, By the soap and detergent association. San Fransisco: , 1980.
- [35] M. Wagner, « FDA asks LyphoMed to recall intravenous solution », *Mod Healthc*, vol. 18, n° 31, p. 5, juill. 1988.

ANNEXE

Annexe 01 : 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 1 l

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 empâtage et dissolution dans l'eau portée préalablement à 50 °C

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

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

8 Montage de l'appareil

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

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

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

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

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

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

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

9 Mesure

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

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

Prendre la moyenne arithmétique d'au moins huit résultats

10 Expression des résultats

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

11 Procès-verbal d'essai

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

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

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

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

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

Résultats ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés

Référence de la méthode adoptée

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

Annexe 02. 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.

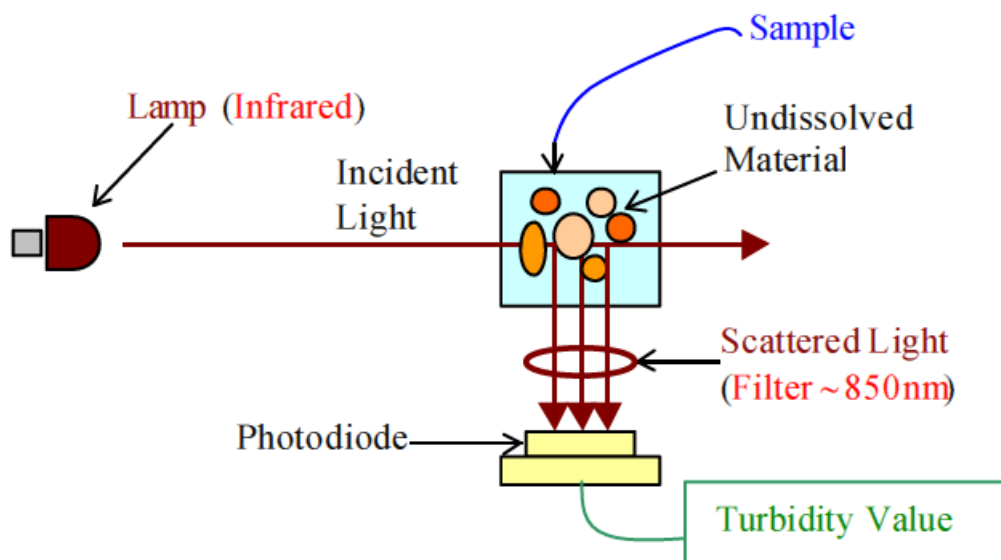


Figure 1: Basic turbidimeter design using nephelometric measuring technique

2 ISO 7027 utilizing trilogity 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 Trilogity 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 Trilogity

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 03. 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.

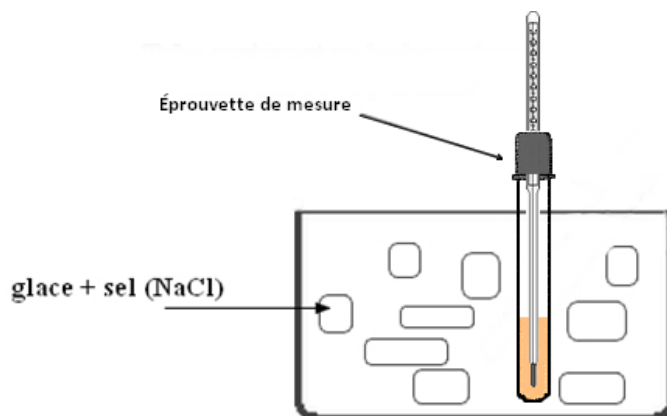
3 Mode opératoire pour la mesure du point trouble

- 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



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

Annexe 04. Mesure du pouvoir détergent

AFNOR T 73404

AVANT-PROPOS

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

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

Sommaire

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

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 comparatifs réalistes peuvent être établies

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

3 Références

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

ISO 862, Agent de surface – Vocabulaire

4 Définition

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

5 Généralités

L'essai de performance doit être effectué sur les produits disponibles (ou étant importé) dans le pays concerné. L'opération de l'essai de lavage de la vaisselle, ainsi que le choix

des ustensiles et les autres paramètres, sont influencés par les habitudes de lavage du pays concerné.

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

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

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

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

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

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

6.1 Remarques générales

Pour évaluer la performance des produits destinés au lavage de la vaisselle à la main, il

est nécessaire de choisir l'opération de lavage à utiliser.

6.2 Etapes de l'opération de lavage

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

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

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

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

- a) Dosage et facilité de dissolution du détergent

Lors de la conception des essais, le dosage doit être étudié. La dissolution complète et sa

vitesse sont particulièrement importantes lorsque des produits solides sont utilisés

- b) Performance du nettoyage en comparant l'action physique par rapport à l'effet, compte tenu :

- 1) De l'élimination des souillures et des graisses au cours du lavage ;
- 2) Du degré de dispersion des souillures et des graisses dans la solution de lavage ;
- 3) De l'importance de la redéposition (s'il y en a) de la souillure sur la bassine à laver ou l'instrument auxiliaire de lavage ;
- 4) De l'importance des salissures sur le torchon (s'il est utilisé).

- c) Caractéristiques de moussage, comprenant :

- 1) Volume initial de mousse, type de mousse et vitesse de moussage ;
- 2) Stabilité de la mousse au cours du lavage ;
- 3) Facilité d'élimination de l'excès de mousse au cours du rinçage.

- d) Vitesse de l'égouttage.

- e) Aspect final de la vaisselle (propreté, absence de 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.

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 vaisselle.	Plusieurs souillures séparées peuvent être appliquées sur le même support, mais elles devraient être appliquées en des endroits distincts.
	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 poraux (bois grèsà ne doivent pas être utilisés pour l'évaluation)	Il est essentiel que la surface de l'article utilisé ne soit pas modifiée au cours des lavages successifs durant une série d'essais ; et particulier, tout grattage et toute autre modification de la surface devraient être évités.

	Nature de la surface	Les lots de vaisselles pour essais comparatifs doivent être comparables dans la mesure ou la nature de la surface est concernée ; poreuse (grès), non poreuse (porcelaine, faïence), hydrophile (bois), hydrophobe (plastique).	Pour cette raison les plats poreux ne sont pas utilisés pour ce type d'essai ; l'utilisation de support en bois n'est pas recommandée.
	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 la souillure est appliquée sur la vaisselle et celle à la quelle la souillure se solidifie doivent être contrôlées.	En pratique, c'est l'un des paramètres les plus importants.

8 Opération de lavage

8.1 Remarques générales

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

Les paramètres doivent être en relation avec les habitudes du consommateur dans le pays ou la région 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 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.	Une eau dure synthétique peut convenir
	Température	La température initiale pour toutes les opérations de lavage doit être constante. Contrôler la vitesse d'abaissement de la température et/ou effectuer l'essai à une température constante.	La température modifie l'état physique de la souillure (par exemple les souillures graisseuses) et la stabilité des mousses et, de ce fait, elle est un facteur important. Le contrôle de la température permet de comparer les produits dans des conditions identiques.
	Volume	Mesurer exactement le	Cela dépend des

		volume.	habitudes du consommateur.
Préparation de la solution pour le lavage de la vaisselle	Quantité de produit	Fixer la quantité du produit à utiliser.	Cela dépend de l'objectif de l'essai
	Mode d'introduction du produit dans l'eau	Certains consommateurs introduisent d'abord le produit dans la bassine à vaisselle, ensuite, ils versent l'eau ; d'autres font le contraire. Des essais, en tenant compte des divers ordres d'introduction, peuvent être exigés.	Ces paramètres sont importants car ils peuvent modifier le dosage, la facilité de dissolution, le volume initial de mousse, et le toucher et l'odeur de la solution. Tout cela peut modifier notablement le jugement du consommateur.
	Préparation de la solution	Mélanger la solution de lavage de la vaisselle avant le début du lavage. La méthode, la vitesse du mélange et sa durée devraient être contrôlées.	Cela dépend des habitudes du consommateur.
Lot de vaisselle souillée c'est l'un des facteurs les plus importants pour un essai comparatif fidèle. Les détails quant à la composition du lot de vaisselle souillée sont indiqués dans le tableau en 7.2			
Méthode de lavage	Apport d'énergie a) Manuelle	Opérer calmement et régulièrement avec un mouvement aussi constant que possible pour maintenir l'apport d'énergie mécanique ou le temps aussi constant que possible, ou utiliser une méthode qui englobe l'ensemble des différences entre opérateurs	C'est un point fondamental pour des essais comparatifs fidèles sur les produits de lavage de la vaisselle, et il peut être la cause d'écarts importants dans les résultats
	b) Mécanique	Le dispositif mécanique travaille avec un mouvement constant pour un temps donné exactement défini.	La pression entre le dispositif et les articles souillés doit être constante.
	Durée de lavage	Laver chaque type d'article dans un temps donné et contrôler le 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	La méthode dépend des habitudes du consommateur.

		vaisselle séparé ou sous le robinet). Contrôler la dureté de l'eau et l'importance de l'agitation	
	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.

8.2 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:

- a) Aux différences dans les techniques utilisées par les différents opérateurs ;
- b) A l'habitude de l'essai et, en particulier, du mode opératoire ;
- c) A la fatigue ;
- d) A l'orientation naturelle de l'essai
- e) 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 saleté sur un torchon normalisé devrait être examiné.

9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance

9.1 Bases et objectifs d'appréciation

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

Deux d'entre elles ne sont cependant pas examinées ci-après parce qu'elles ne font pas

partie de l'évaluation des résultats d'un essai individuel. Ce sont le dosage (6.3.a) qui a été décidé avant chaque essai et la quantité de produit nécessaire pour atteindre la performance optimale (6.3.f)

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

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

Il 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 représentant les habitudes du pays concerné.

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

9.4 Égouttage

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

9.5 Aspect global

Il est souvent significatif de comparer l'aspect global final de la vaisselle après lavage et séchage, ce qui peut fournir en plus de l'évaluation des taches, des traînées

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

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

Tandis que le consommateur lave jusqu'à ce que l'article soit « propre », il devrait être reconnu que l'étalon de propreté peut différer d'un pays à 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 05. Pouvoir détergent : ASTM D 4009-92



Designation: D 4009 - 92 (Reapproved 1997)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM

Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents¹

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

1. Scope

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

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

2. Summary of Guide

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

3. Significance and Use

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

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

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

4. Recommended Conditions

4.1 **Water Hardness**—If only one test is to be made, hard water (150 ppm, about 9 grains per gallon (gpg)) is suggested.

To produce a more complete picture of product performance, test at two or three additional hardness levels: soft water (35 ppm, 2 gpg); moderately hard water (100 ppm, 6 gpg); or very hard water (260 ppm, 15 gpg).

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

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

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

5. Materials

5.1 **Plain White Glazed Dinner Plates in Sound Condition**—200 to 230 mm (8 to 9 in.) in diameter, with 160 to 165 mm (6 1/4 to 6 1/2 in.) indented bottom.

5.2 **Dishpan (conventional)**—Bottom diameter = 280 mm (11 in.), top diameter = 370 mm (14 1/2 in.), depth = 140 mm (5 1/2 in.). Sheet metal or plastic are suitable materials.

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

5.4 Any suitable reservoir of 4-L capacity, that can be readily loaded with test water and that can deliver its contents through a 9.5-mm (3/8-in.) (inside diameter) drainage tip. Preferably, this drainage tube is an open-shut style to permit full flow immediately upon opening.

6. Standard Soils

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

6.1.1 Soil A:

	wt %
Lard (not hydrogenated)	18.3
Wesson oil	9.2
Corn oil	9.2
Oleic acid (USP)	4.2
Salt	0.4
Gelatin	0.4
Flour	41.6
Water	16.7
	100.0

6.1.1.1 Prepare this mixture on the day prior to use. Discard any soil more than one day old. Prepare as follows:

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

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

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

6.1.2 Soil B:

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

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

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

6.1.3 Soil C—Shortening.

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

6.1.4 Soil D:

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

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

7. Preparation of Soiled Plates

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

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

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

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

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

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

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

8. Preparation of Dishwash Solution

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

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

8.1.2 Draw 100 mL of test water from the reservoir.

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

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

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

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

9. Washing Procedure

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

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

9.1.2 *Method B*—In an alternative method, slide two soiled plates edgewise into the wash bowl. Hold one of these at 45° to the horizontal, so that about half of its area is above the wash liquor surface, and most of the foam is to the front of the plate. Remove the soil from the plate by four circular strokes of a dishmop or cloth. Pass the mop or cloth through the liquor surface on each stroke. Foam is thus stirred into the wash liquor, and the soil is simultaneously emulsified. Then turn the plate and similarly clean its reverse side, but with three circular strokes. Brush back any foam adhering to the plate into the bowl with the mop or cloth, and then transfer the plate to a sink or container of hot water or detergent. Then take a third soiled plate from the pile, and slide underneath the plate already in the bowl. Wash the second plate as described above, and repeat the cycle. Foam height is gradually reduced, and eventually free liquor surface, that is liquor not covered by foam, becomes visible. Note the number of plates washed, and continue the washing operation. In general, one more plate will reduce the area of

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

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

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

foam to about half (or less than half) of the total liquor surface. Note the number of plates washed to this half-foam end point and wash further plates until almost complete destruction of the foam occurs. This normally takes only one more plate. The result of the test is taken as the number of plates washed at the half-foam end point. Experience has shown that this end point is the one least subject to errors in judgement by operators.

10. Cleaning Procedure

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

11. Reference Blend

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

12. Arrangement of Tests

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

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

12.1.2 Testing products on a comparative basis, and

12.1.3 Conducting at least four replicate tests.

12.2 The products should be tested until a suitable and

specified statistically determined confidence interval is reached between the appropriate comparisons.

13. Data Evaluation

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

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

14. Precision and Bias

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

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

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

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

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

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

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

Annexe 06



TEXAPON® LS 35

General characterisation

Chemical description

Sodium lauryl sulphate C₁₂ - C₁₄

Labeling information

INCI name(s)

Sodium Lauryl Sulfate (not officially announced)

Registrations

Ingredient	CASR-No.	EINECS/ELINCS-No.
	73296-89-6	

Product properties

Appearance

Slightly yellowish, liquid to pasty substance

Example of use

Due to its detergent and foaming properties TEXAPON® LS 35 is suited as basis surfactant in cosmetic cleansing preparations as well as in dish washing and light duty detergents. The product is unpreserved. Formulations with TEXAPON® LS 35 should contain the usual preservatives.

TEXAPON® LS 35 obtained on the basis of natural fatty alcohols through sulphation.

Storage and transportation

TEXAPON® LS 35 is delivered unpreserved. Storage is recommended at temperatures below 30 °C. At temperatures below 20 °C cold temperature crystallisation occurs, which are reversible by heating and stirring. Depending on the storage period a pH drop is possible. Corresponding pH-controls are recommended after 3 months. TEXAPON® LS 35 can be kept in sterile containers at temperatures < 30 °C for one year.

Revision-No. 8-08.2001

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.



Annexe 07



Product Data Sheet DEHYTON® K

General characterisation

Chemical description

Fatty acid amide derivative with betaine structure

Labeling information

INCI name(s)

Cocamidopropyl Betaine

Registrations

Ingredient	CASR-No.	EINECS/ELINCS-No.
	61789-40-0	2630588

Officially listed in / Quality conforms to

JCIC: Cocoyl Amide Propyldimethyl Glycine Solution
(Ingredient Code: 522079)

Bra Miljöval approved for use in products eco-labelled "Good Environmental Choice" (in Swedish: Bra Miljöval) by the Swedish Society for Nature Conservation

Product properties

Appearance

DEHYTON® K is a clear to slightly turbid, light yellow, pumpable liquid with a faint odour.

Example of use

This amphoteric surfactant is suited for universal application in surfactant preparations. In combination with anionic surfactants, synergistic effects are achieved which lead to a dermatological improvement of the consumer product. Furthermore, the product has excellent foaming properties in hard and soft water.

Characteristic values

The specifications stated in the paragraphs 'Quality control data' and 'Additional product descriptive data' finally and conclusively describe the properties of the Product.

Quality control data

(Data which is used for quality release and is certified for each batch.)

Appearance conforms to standard
Odour conforms to standard



Home Care

Products

- Product name
- Chemical name

Formulae

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-2926.0
pH value (20% in 15% Isopropanol)	11.5 - 12.5	DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-2085.0

Additional product descriptive data

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

Form of delivery

Pasty

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36/38

Uses

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

Properties/Characteristics/Comments

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

Annexe 09: La formule proposé par Henkel Cognis

Home

The Company

Products Home Care

Service

Care Chemicals

Products I & I



Home Care

Manual dishwashing, Standard

Basic surfactant FES with APG and betaine

Formulation no. : 01 - 03.987

Home Care

Products

- Product name
- Chemical name

Formulae

Phase	Component	%	Function
	TEXAPON® N 70 Lauryl ether sulphate, Na-salt	12.6	Surfactant
	TEXAPON® LS 35 Lauryl-myristyl sulphate, Na-salt	12.6	Surfactant
	DEHYTON® K Fatty acid amide derivative with betaine structure	6.0	Surfactant
	GLUCOPON® 600 CS UP Alkyl polyglycoside	4.0	Surfactant
	Ethanol	5.0	Solubilizer / Preservative
	Water, de-ionized	ad 100	
	Citric acid		pH-Adjustment
	Appearance: liquid, clear, colourless		
	AM (approx.)	17.0	
	pH-value (original)	6.5 - 7.5	
	Viscosity without sodium chloride (approx.)	10.0	[mPa • s] Höppler, 20 °C
	Viscosity with 1 % sodium chloride (approx.)	250	[mPa • s] Höppler, 20 °C

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.