

P0011/05B

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
En vue de l'obtention du diplôme
D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE

Thème

Formulation d'un détergent liquide : étude des interactions polymère tensioactif

Proposé par :
Pr. C. E. CHITOUR
Dr. T. AHMED ZAID

Etudié par :
M^{elle} S. MENIA

Dirigé par :
Pr. C. E. CHITOUR
Dr. T. AHMED ZAID

PROMOTION JUIN 2005

وضعت منهجية مساحات الإجابة لتقييم كفاءات التنظيف، اللزوجة و نقطة الاضطراب لسائل غسيل. ركبت مادة الغسل ابتداء من ثلاثة مكونات:

- مادتين فعاليتين أنيونيتين: مرانيل باست و تكسابون، الأول هو سلفونات الكيل بنزين خطي، الثاني لوريل ميرستيل سولفات.
 - متعدد الأجزاء قابل للانحلال في الماء: متعدد أكريلات الصوديوم كعامل اللزوجة.
- استعمال برنامج (ستاتيسيتكا) سمح بتوضيح تأثيرات مختلف المكونات على الخواص المدروسة و بوضع نموذج لهاته الأخيرة.
- استغلال مساحات الإجابة يسمح باختيار أحسن الحلول التي هي في أغلب الأحيان تسويات بين مختلف الخواص مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف الضغوطات.
- تبين النتائج أن بالرغم من أن متعدد الأجزاء يقوم بتزويدنا باللزوجة المطلوبة، فإنه يؤثر سلبيا على قدرة الغسل.

المفاتيح: تركيب، نموذج، سائل غسل الأواني، تقييم، منهجية مساحات الإجابة، كفاءة التنظيف، نقطة الاضطراب، اللزوجة.

Résumé :

La méthodologie des surfaces de réponse a été mise en œuvre pour optimiser les performances de nettoyage, la viscosité, la turbidité et le point de trouble d'une lessive liquide. La lessive est formulée à partir de trois ingrédients :

- Deux tensioactifs anioniques : MARANIL PASTE® A 55 et TEXAPON® LS 35, le premier étant le dodécyl benzène sulfonate de sodium, le second, le lauryl mérestyl sulfate de sodium ;
- Un polymère synthétique hydrosoluble : le poly acrylate de sodium en tant qu'agent viscosifiant.

L'utilisation d'un logiciel (Statistica) a permis d'élaborer un plan de mélange, de mettre en évidence les effets des différents ingrédients sur les propriétés étudiées et de modéliser ces dernières.

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.

Les résultats montrent que le polymère tout en apportant l'action viscosifiante recherchée, a un effet négatif sur le pouvoir détergent.

Mots clés : formulation, modélisation, détergent liquide vaisselle, optimisation, méthodologie des surfaces de réponses, performance de nettoyage, turbidité, point de trouble, viscosité.

Abstract:

The responses surface methodology has been used in order to optimize the washing performance, viscosity, turbidity and cloud point of a liquid detergent. The detergent is formulated with three ingredients:

- Two anionic surfactants: MARANIL PASTE® A55 (linear alkylbenzene sulfonate, Na-salt) and TEXAPON® LS 35 (lauryl merestyl sulfate, Na-salt) ;
- A hydro soluble synthetic polymer: poly acrylic acid, Na-salt.

The use of software (Statistica) has permitted to investigate the effects of the three components on the studied properties. Each property has been modeled in order to optimize the set of responses, taking into account the various constraints of the system.

The results show that the polymer increases the viscosity of the mixture while depressing the washing performance.

Key words: formulation, modelization, dishwashing detergent, optimization, responses surface methodology, washing performance, turbidity, cloud point, viscosity.

Dédicaces

Je dédie ce projet de fin d'études à :

La mémoire de mes grands parents ;

Mes parents pour leur soutien et leurs encouragements pendant toutes ces années ;

Mon frère Khaled ;

Mes oncles et mes tantes ;

Mes cousins et mes cousines ;

Mes amis.

Remerciements

Je remercie le Professeur C. E. CHITOUR et le Docteur T. AHMED ZAID de m'avoir prodiguée leur aide, et ce afin de permettre la réalisation de cette étude ; tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mon cursus scolaire, l'entreprise Henkel de nous avoir fourni les matières premières nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens également à remercier les membres du jury, composé de :

Mme F. MOHELLEBI Maître de conférences ENP

Mme S. CHARHARI Professeur ENP

Mr E. H. BENYOUSSEF Maître de conférences ENP

Qui ont bien voulu juger ce travail.

**Ce travail a été réalisé
dans le cadre des activités
du Laboratoire de
Valorisation des Energies
Fossiles.**

**Sous la direction de
monsieur Le professeur
Chems Eddine CHITOUR,
directeur de recherche**

Sommaire

I- Introduction.....	1
II- Partie théorique.....	5
1-Structure et propriétés des agents de surface.....	5
a- Structure des agents de surface.....	5
b- Propriétés des agents de surface.....	5
b1- Tension superficielle.....	5
b2- Concentration critique pour la formation des micelles.....	6
b3- Balance lipophile hydrophile.....	9
b4- Phénomène de solubilisation.....	9
b5- Mécanisme de la détergence.....	10
b6- Phénomène de synergisme.....	10
2-Propriétés physico-chimiques des agents de surface.....	11
a- Le pouvoir moussant.....	11
b- Le pouvoir émulsionnant.....	12
c- Le pouvoir mouillant.....	13
d- Le pouvoir dispersant.....	13
e- Le pouvoir détergent.....	13
3-Classification des agents de surface.....	14
a- Les agents de surface cationiques.....	14
b- Les agents de surface non ioniques.....	15
c- Les agents de surface anioniques.....	15
d- Les agents de surface amphotères.....	15
4-Les surfaces dures et les salissures.....	16
a- Les surfaces dures.....	16
b- Les salissures.....	17
5-Les détergents.....	18
a- Les détergents liquides.....	18
b- Formulation des détergents liquides.....	19
c- Principes de formulation.....	19
d- Les différents ingrédients et leurs rôles.....	20
e- Choix des différents ingrédients.....	25
f- Formulation pour une esthétique désirable.....	27
6-Notions sur les plans d'expériences.....	28
a- Plans de mélanges et surfaces triangulaires.....	29
b- Plans de surfaces et mélanges sous contraintes.....	30
III- Partie expérimentale.....	31
1- Le système étudié.....	31
2- La démarche et outils utilisés.....	31
3- Préparation des formules.....	32
4- Mesure des propriétés.....	33
a- Test de lavage (PDVSL).....	33
b- Mesure de la viscosité.....	34
c- Pouvoir émulsionnant.....	34
d- Point de trouble.....	34
5- Résultats et discussions.....	34
a- Modélisation du PDVSL.....	36
b- Modélisation de la viscosité.....	38

c- Modélisation de la turbidité.....	40
d- Modélisation du point de trouble.....	42
e- Validation des modèles.....	44
IV- Conclusion.....	45
Bibliographie.	
Annexes.	

I- Introduction

Très tôt nos ancêtres ont eu recours à la formulation pour satisfaire leurs besoins essentiels. Poterie crue dès le néolithique, terre cuite ou amphores ensuite et faïences et porcelaines jalonnent l'évolution des expériences acquises dans le domaine des céramiques [1].

Nos ancêtres s'acharnaient donc depuis longtemps à trouver le meilleur compromis possible entre facilité de mise en œuvre, performance et durabilité des matériaux qu'ils fabriquaient [1].

Durant cette période, les technologies de mélange appliquées restent relativement simples ; elles font appel à l'énergie mécanique : le creuset et le pilon ou la meule pour broyer, des bassines et des agitateurs pour remuer, et à l'énergie thermique : pour chauffer, faire fondre ou solubiliser [1].

Mais, fait plus significatif pour l'évolution ultérieure de la formulation, l'industrie chimique développe, pour les applications industrielles, divers auxiliaires qui simplifient notablement les opérations de formulation : des bases et des acides de plus en plus caustiques pour dissoudre des produits minéraux récalcitrants, des solvants de plus en plus polaires pour solubiliser des produits organiques, des tensioactifs pour associer composés hydrophiles et lipophiles, des complexants à structure de plus en plus élaborée pour solubiliser des ions métalliques insolubles [1].

A partir de 1975, à l'initiative des industries de grande consommation, des offres nouvelles sont proposées aux consommateurs : [1]

- Tantôt des formulations très spécifiques qui traitent de manière ciblée des maux ou des défauts bien identifiés : médicaments, produits de traitement des façades ou des sols ; hydrofugeant ou anti-mousses ;
- Tantôt des formulations à fonctions multiples, qui nettoient et traitent simultanément. Sous le nom générique « 2 en 1 », des formulations de plus en plus élaborées sont mises au point : des poudres à lessiver, qui nettoient et entretiennent les textiles, des shampoings anti-pelliculaires en passant par le dentifrices anti-tartre ou les pâtes gingivales ;
- Tantôt des formulations qui s'utilisent et s'appliquent facilement : une bouillie de traitement de printemps, des céréales ou un mortier auto lissant.

Durant cette dernière période, les technologies innovantes apparaissent. La mise en émulsion fait appel aux homogénéisateurs **HP** ou **UHP**, aux membranes... De nouvelles technologies -atomiseur, foisonneur, encapsulation... -, ou de nouvelles présentations – microémulsions, mousses ou aérosols, nano particules... -, sont mises en œuvre [1].

Unilever pour ses deux activités majeures, la détergence et l'agroalimentaire, ou Hutchinson dans le domaine des formulations industrielles à base de caoutchoucs techniques pour l'amortissement ou l'isolation phonique, peuvent fort bien représenter le formateur type de cette époque [1].

Que ce soit pour assurer des fonctions multiples ou pour franchir une barrière biologique, seul un mélange de produits permet d'apporter une réponse à un coût acceptable. Un produit n'est jamais utilisé seul. Un pigment n'a d'intérêt qu'associé au minimum avec un liant et un additif rhéologique [1].

La compatibilité des produits à mélanger constitue par conséquent le facteur critique à prendre en compte [1].

Les mélanges solubilisés à l'échelle moléculaire, par extraction à l'eau ou aux huiles, ou par l'utilisation de bons solvants, des tensioactifs voir des complexants, ne posent guère de problèmes [1].

Pour mieux cerner et segmenter le champ d'action de la formulation, n'y aurait-il pas lieu de distinguer deux grandes familles de formulations fluides ? : [1]

- Celle des solutions, des eaux de toilettes ou parfums, par exemple, qui ne posent que la question de trouver le bon solvant dont l'évaluation se fait par des tests mis en place par chacune des professions,
- Celle des « pseudo solutions », des émulsions aux dispersions en passant par les mousses et les aérosols, bref des systèmes colloïdaux, essentiellement métastables ou des milieux complexes, par nature fragiles. Ces systèmes posent des problèmes communs de préparation, de stabilité et de caractérisation de leur morphologie et de leur comportement sous contraintes mécaniques ou thermiques.

En dépit d'une approche très empirique nos ancêtres ont cependant procédé à des avancées qui dénotent d'intuitions géniales de phénomènes physico-chimiques que nous n'expliquons que depuis moins d'un siècle, comme la stabilité des milieux colloïdaux (encre de Chine) ou l'inversion de phase (fabrication du beurre ou margarine) [1].

L'intérêt de la solubilisation des matières actives pour faciliter la formulation et l'importance des notions d'hydrophilie et d'hydrophobie, a été entrevu très tôt dans le domaine des médicaments, de l'hygiène corporelle et de la peinture [1].

Ces intuitions montrent qu'une expérience pratique et concrète des problèmes peut conduire aussi à des résultats intéressants et ne doit pas être dédaignée [1].

La formulation s'avère donc une activité globale qui, du développement à la mise sur le marché d'un produit, exige non seulement des connaissances théoriques, mais aussi une expérience pratique et une intuition des besoins des marchés [1].

Depuis le début des années 1970, et avec des excès du tout chimique dénoncé par les écologistes, la méfiance s'est installée dans le grand public. Les règles de sécurité se renforcent avec un double impact, dont les effets s'opposent [1].

- La restriction d'utilisation de solvants pour cause de composés organiques volatils, voire leur élimination pour toxicité intrinsèque rend plus difficile la formulation car les produits doivent être préparés sous forme d'émulsions ou de dispersions particulièrement instables.
- Le coût du développement de nouveaux produits et particulier celui de l'évaluation de leurs risques éventuels pour l'homme et son environnement s'accroît. Pour répondre aux besoins exprimés l'industrie trouve plus avantageux et plus sécurisant de formuler différemment des produits déjà commercialisés plutôt que de développer de nouveaux produits. Les activités de formulation sont relancées de ce fait car elles constituent le champs de compétition privilégié des industries en aval de la chimie.

Dans la présente étude, nous nous proposons de formuler un détergent liquide pour laver la vaisselle dans lequel nous avons incorporé de faibles concentrations d'un polymère hydrosoluble (poly acrylate de sodium) comme agent viscosifiant. Nous avons recherché l'influence de chacun des ingrédients sur les performances du produit. En particulier, nous avons recherché l'influence du polymère qui interagit forcément avec le tensioactif.

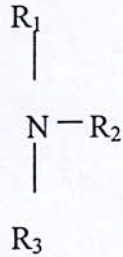
Partie théorique

II- Partie théorique :

1- Structure et propriétés des agents de surface :

a- Structure des agents de surface :

Ces composés sont des substances *amphiphiles*. En effet leur molécule est formée d'une partie apolaire, une longue chaîne hydrocarbonée, fluorocarbonée ou polysiloxane qui n'a pas d'affinité pour l'eau et d'une partie polaire hydrophile, ionisée ou non, qui a beaucoup d'affinité pour l'eau, par exemple les groupements carboxyle (COOH), ammonium quaternaire R_1 ou oxyde d'éthylène $---(CH_2-CH_2-O)$.



L'affinité ne dépend pas que des interactions attractives entre molécules mais concerne la tendance vers l'énergie minimale du système constitué par les molécules d'amphiphile dans l'eau. Cette différence d'affinité, plus ou moins grande, des deux parties de la molécule pour les fluides dans lesquels elles se trouvent est traduite par une grandeur qu'on appelle rapport hydro/lipophile, généralement noté HLB, du terme anglais hydro lipophile balance. Les propriétés de solubilité des amphiphiles et leur accumulation à l'interface lui sont reliées [2].

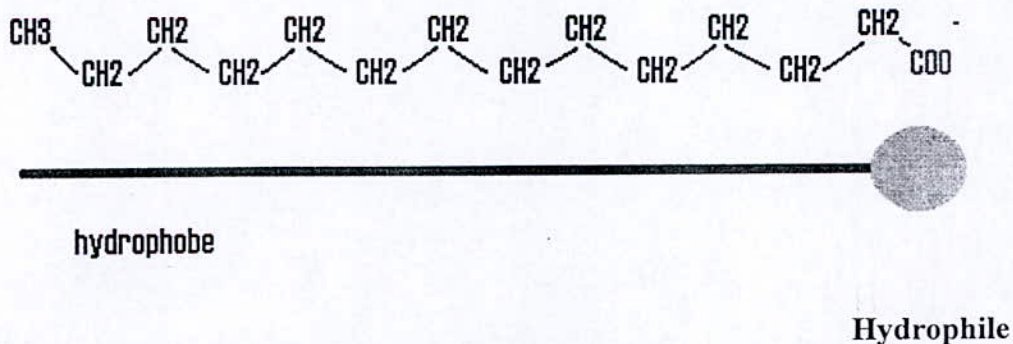


Figure 1 : structure d'un agent de surface

b- Propriétés des agents de surface

b1- Tension superficielle

On a observé depuis longtemps que certains composés appelés « agents de surface » dissous dans l'eau en quantité très faible ont la propriété d'abaisser notablement la tension superficielle. Ils sont dits tensioactifs. Leur effet considérable à très faible dose sur les propriétés superficielles de l'eau a conduit à admettre que ces molécules s'accumulaient à la

surface des solutions, hypothèse que des mesures ont permis de vérifier. Cette accumulation est appelée adsorption positive [2].

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces liquide gaz que les agents de surfaces ont la propriété d'abaisser. La tension superficielle est la force par unité de longueur résultante de l'énergie superficielle libre, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide, de façon isotherme et réversible. La tension superficielle s'exprime en Newtons par mètre (N/m). Dans la pratique, les valeurs sont données en milli Newtons par mètre (mN/m), cette unité étant égale à la dyne par centimètre (dyne/cm), unité du système CGS autrefois utilisée [2]

La variation de la tension superficielle peut être déterminée par la relation de GIBBS, cette dernière concerne la variation de la tension superficielle avec la composition de la solution et constitue la base de la physico-chimie des interfaces entre deux fluides [2]

$$\Gamma = (-1/RT) (d\gamma/d \ln C) \quad (1)$$

Avec [3] :

γ : tension superficielle à une température donnée

C : concentration de la solution.

R : constante molaire des gaz.

T : température absolue. K

Γ : Concentration superficielle de l'agent de surface.

b2- Concentration micellaire critique :

Les courbes donnant les propriétés physiques des solutions aqueuses d'agent de surface en fonction de leur concentration, présentent toutes un point singulier dans une certaine zone de concentration, très faible. Ce phénomène est lié à la formation d'agrégats orientés de molécules et la concentration pour laquelle cette modification se produit dénommée « concentration critique pour la formation des micelles » ou « c.c.m. ». La définition officielle retenue pour cette caractéristique dans la recommandation ISO- R 861 est la suivante : [2]

« Concentration caractéristique des agents de surface en solution au-dessus de laquelle une partie des molécules et/ou des ions d'agents de surface se rassemble en micelles dispersées au sein de la solution ».

La concentration micellaire critique varie avec la longueur de la chaîne hydrophobe des molécules d'agents de surface. Pour une série homologue, elle décroît selon une relation de la forme :

$$\log (C.M.C) = A - B.n \quad (2)$$

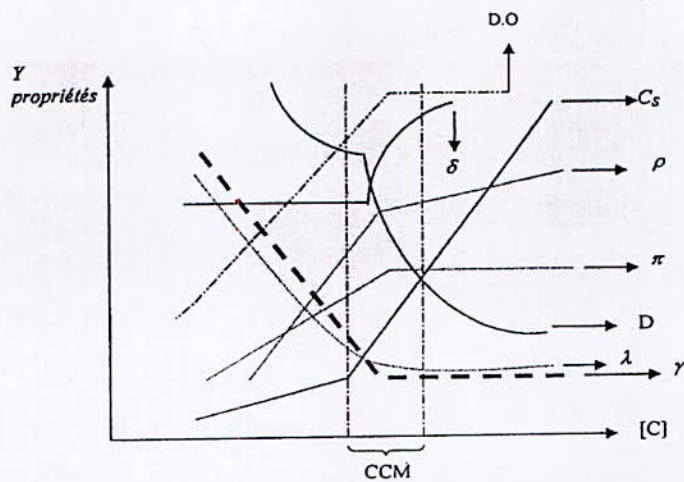
où A et B sont des constantes, et n le nombre de motifs $-CH_2-$ de la chaîne grasse. La valeur de B est de l'ordre de 0,3 [2].

La concentration micellaire critique est, par contre, moins influencée par la nature de la partie hydrophile de la molécule. C'est ainsi que pour les agents de surface non ioniques dérivés de l'oxyde d'éthylène, la C.M.C. augmente avec la longueur de la chaîne hydrophile ; la concentration micellaire critique est légèrement plus élevée pour les agents de surface ioniques que pour les non ioniques de même chaîne hydrophobe. La concentration micellaire critique pour la formation varie également avec la température et diminue en présence de sels minéraux. Il est donc essentiel, lors des déterminations de la concentration micellaire critique, de bien spécifier la nature et la concentration des additifs éventuels [2].

Les mesures de la concentration micellaire critique ne sont possibles que lorsque l'agent de surface est soluble dans l'eau, c'est-à-dire : [2]

- Au moins à 5°C au-dessous de la température de trouble des agents de surface non ioniques, dérivés de l'oxyde d'éthylène ;
- Au moins à 5°C au-dessus de la température de Kraft.

Les méthodes de mesure de cette caractéristique sont très nombreuses et basées soit sur des variations d'état de molécules colorées ajoutées à la solution, soit sur la détermination du point singulier des courbes donnant la variation de certaines propriétés physiques de la solution en fonction de la concentration [2].



ρ : Masse volumique ;
 D.O: Densité optique
 D : Coefficient de diffusion
 π : Conductance équivalente
 γ : Tension inter faciale ;
 δ : Déplacement chimique ;
 C_s : Concentration d'une substance solubilisée.

Figure 2 : Evolution de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif.

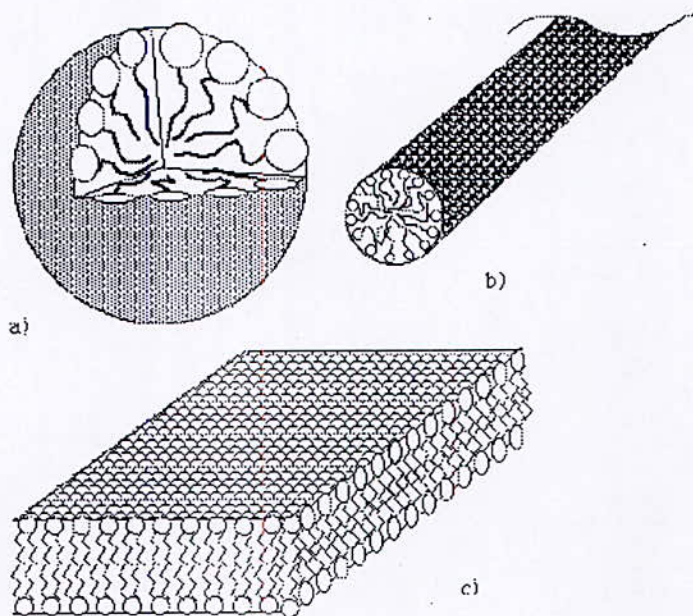


Figure 3 : Les différentes formes de micelles

b3- Balance lipophile hydrophile :

Le grand nombre de surfactants et leur utilisation à des fins variées a conduit de nombreux auteurs à chercher une classification rationnelle de ces produits. [2]

A l'heure actuelle la classification qui permet de guider le mieux le choix de l'utilisateur et d'éviter ainsi de nombreux essais préliminaires, est celle qui tient compte de la balance hydrophile lipophile. Cette notion proposée par Griffin en 1949, est désignée par le sigle HLB. (Hydrophilic Lipophilic Balance) ; en français : B.H.L. (Balance Hydrophile Lipophile). Elle a permis ultérieurement, de développer la notion de HLB critique qui est, elle, une caractéristique des phases huileuses très utile dans la formulation des émulsions [2].

Comme nous l'avions vu plus haut, la HLB est directement liée à la structure des molécules du tensioactif considéré. Sa valeur est d'autant plus élevée que le tensioactif est plus hydrophile [2].

Le C.I.D. (comité international des dérivés tensioactifs) note pour le rapport hydrophile lipophile : [2]

« L'importance relative du (ou des) groupement(s) polaire(s) et de la partie apolaire, conditionne les affinités respectives de la molécule pure et pour les solvants organiques peu polaires. Elle représente le rapport hydro lipophile du composé ». Cette définition ne concerne que les produits émulsionnants.

b4- Phénomène de solubilisation :

La solubilisation est le fait de dissoudre spontanément une substance normalement insoluble, par exemple une salissure grasse, dans une solution de tensioactif relativement diluée. La salissure va directement dans ou autour des micelles. La solution est thermodynamiquement stable. Parce que les micelles dans une solution diluée sont généralement trop petites pour disperser la lumière, la solution finale ressemble beaucoup à la solution initiale. La taille de la micelle est déterminée essentiellement par la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Les micelles se rangent entre 5 et 100 nm de diamètre et contiennent typiquement environ 50-100 monomères. Les micelles anioniques sont en partie neutralisées par des contre ions et transportent seulement 50-70% de la charge théorique [4].

La localisation de la salissure à l'intérieur de la micelle dépend du type de salissure. Ainsi, les alcanes se retrouvent coincés entre les queues des molécules de tensioactif. Au contraire, les amphiphiles avec leurs groupements polaires tendent à se solubiliser avec leurs têtes dans la région hydrophile de la micelle. Ce n'est pas clair où le benzène et les aromatiques s'accordent avec la micelle. Les salissures huileuses rencontrées sont en écrasante majorité les

triglycérides et sont relativement polaires comparé aux alcanes. Les triglycérides ont aussi un poids moléculaire plus élevé que celui des hydrocarbures typiques ou des salissures grasses polaires [4].

La quantité de salissure qui peut être solubilisée dépend de la forme de la micelle. La solubilité des composés organiques diminue en passant des micelles sphériques aux baguettes. Au contraire, la solubilité des alcanes augmente en allant des sphères aux baguettes. Dans une situation de nettoyage typique il n'y a pas suffisamment de tensioactif pour solubiliser toute l'huile, spécialement si les tensioactifs sont principalement anioniques. Une plus grande portion d'huile est solubilisée si les tensioactifs sont non ioniques. Un pouvoir solubilisant élevé est un important facteur dans une bonne détergence. Bien qu'en général la détergence atteigne le maximum quand la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte, pour certaines combinaisons tensioactif-salissure la détergence continue à augmenter au-dessus de la CMC [4].

b5-Mécanisme de la détergence :

En mettant de côté l'action mécanique, il y plusieurs mécanismes de détergence de la vaisselle. Ces mécanismes opèrent différemment si la salissure est solide ou liquide. La salissure solide est cassée et mise en suspension dans le bain. La salissure liquide est enlevée par enroulement, émulsion, et solubilisation directe. Il est possible, en utilisant de la chaleur ou des tensioactifs, afin de liquéfier les salissures solides, de diriger les candidats vers l'enroulement et les meilleurs vers l'émulsion [4].

b6-Phénomène de synergie :

Le concept de **synergisme** est des plus importants dans l'étude des effets pratiques des agents tensioactifs. Ce terme s'applique à un mélange de deux agents tensioactifs, ou plus, dont l'efficacité est supérieure à la somme de celle des composants employés séparément. On rencontre très couramment des exemples de synergisme dans le mouillage et l'émulsification aussi bien que dans la détergence. Le synergisme doit être distingué de l'effet produit par l'adjuvant, parce que, dans ce cas, chaque constituant possède une tensio-activité propre. Pour mieux le comprendre, considérons deux détergents X et Y ; on mesure séparément leurs pouvoirs détergents dans des conditions bien déterminées sur un tissu souillé étalon et on exprime les résultats en pourcentage de souillure éliminée. Supposons que X à la concentration de 0,1 % donne un taux d'élimination de 20 % et aussi Y, à la même concentration. Si le mélange X+Y, 50/50, à la concentration de 0,1 % (soit 0,05 % de X et 0,05 % de Y) donne un taux supérieur à 20 %, alors X et Y sont synergiques. Considérons maintenant un adjuvant B avec X ; le taux pour X à 0,1 % est 20%, et pour B à toute

concentration, 0 %. Si l'on atteint un taux supérieur à 20 % avec un mélange de X à 0,1 % avec une certaine concentration de B, alors B est un véritable adjuvant ou détergent additionnel [5].

2- Propriétés physiques des agents de surfaces :

a- Pouvoir moussant :

La mousse est définie comme « un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formé par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide » [2].

Le pouvoir moussant, qui est le degré d'aptitude à former une mousse, est caractéristique des solutions possédant une surface organisée ; les liquides purs ne moussent pas [2].

La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité dans le temps sont directement liées aux caractéristiques des films superficiels ; il suffit de variations très faibles de la composition de ces films pour modifier le pouvoir moussant et la stabilité des mousses. La présence de particules solides ou d'additifs comme les alkylolamides, les amines grasses, les amines oxydes, peut augmenter leur stabilité ; d'autres corps dits « anti-mousses » : alcools légers, silicones... provoquent à faible dose la désorganisation des films superficiels et la rupture de la mousse [2].

La mesure du pouvoir moussant s'effectue selon des méthodes différentes s'il s'agit de déterminer un pouvoir moussant relativement important ou de comparer des produits très peu moussants. Ce dernier cas est de plus en plus fréquent, la mousse étant une gêne chaque fois que la solution est soumise à une action mécanique intense : machines à laver ménagères, appareils de teinture, de l'industrie textile [2].

Quelle que soit la méthode utilisée, la sensibilité des mousses à la présence d'impuretés est telle que la mesure pour être reproductible doit être effectuée avec une eau dont la pureté et la tensio-activité sont bien définies dans un appareillage parfaitement propre [2].

Les méthodes qui sont proposées pour la mesure du pouvoir moussant sont très nombreuses ; elles peuvent être classées selon le procédé utilisé pour introduire de l'air dans la solution : [2]

- Méthode par battage,
- Méthode par secouage,
- Méthode par agitation,
- Méthode par insufflation d'air,
- Méthode par chute de liquide.

Ces méthodes, lorsqu'elles sont utilisées avec des produits à pouvoir moussant élevé, donnent des résultats peu différenciés et ne peuvent être employées pour la mesure de la stabilité des mousses formées. Par contre, pour des produits très peu moussants, elles donnent des résultats satisfaisants, reproduisant assez fidèlement les résultats obtenus par essai industriel, par exemple en machine à laver ménagère [2].

b- Pouvoir émulsionnant :

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes à deux ou plusieurs phases liquides, constituées par un liquide continu et au moins un deuxième liquide, dispersé dans le premier, sous forme de fines gouttelettes [2].

Les émulsions se présentent sous des aspects variés selon la dimension des particules du liquide dispersé dans la phase continue : [2]

- Des particules de diamètre supérieur au micron donnent une émulsion blanche ;
- Des particules de diamètre compris entre 0,1 et 1 micron donnent des émulsions à reflets bleutés ;
- Des particules de diamètre compris entre 0,05 et 0,1 microns donnent des émulsions grises transparentes ;
- Des particules de diamètre inférieur à 0,05 micron conduisent à un liquide transparent d'aspect homogène, parfois appelé micro émulsion.

Dans le cas des émulsions où l'une des phases est l'eau, il est habituel de distinguer les émulsions *huile dans l'eau* constituées par la dispersion de gouttelettes huileuses dans une phase continue aqueuse et les *émulsions eau dans l'huile* constituées par la dispersion de gouttelettes de la phase aqueuse dans la phase continue huileuse [2].

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 se traduit par un changement tel que le produit ne peut plus être émulsionnant dans ces nouvelles conditions [2].

Les émulsions sont des préparations thermo dynamiquement 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 [2].

c- Pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant de la solution est défini comme son degré d'aptitude à la mouillance, ou tendance qu'elle possède à s'étaler sur une surface. Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillance ; à un angle de raccordement nul correspond l'étalement et le mouillage [2].

Dans le processus de mouillage industriel, les corps à mouiller ne sont pas en général des surfaces lisses mais des corps poreux à surface hétérogène : objets textiles, papier, cuir ... la seule tension d'adhésion ne peut pas suffire à expliquer ce phénomène qui est influencé par d'autres caractéristiques de solutions d'agents de surface : vitesse d'adsorption, viscosité ...

Le pouvoir mouillant d'un agent de surface vis-à-vis d'un corps poreux reste lié à la tension d'adhésion de ses solutions ; il varie avec la nature chimique du corps à mouiller ; toutefois, les autres caractéristiques des solutions : vitesse d'adsorption aux interfaces, viscosité, tension superficielle... semblent prédominer et un excellent agent mouillant pour le coton par exemple, le sera également pour d'autres substrats poreux [2].

Les fabricants d'agents de surfaces et leurs utilisateurs ont l'habitude depuis de nombreuses années, de définir le pouvoir mouillant des produits tensioactifs par rapport au coton écreu [2]

Deux raisons sont à l'origine de ce fait : l'industrie textile et en particulier celle du coton est une grande consommatrice d'agents de surface et a été à l'origine de leur développement ; le coton écreu est une matière commune, facile à obtenir sous forme de filés ou de tissus et difficile à mouiller [2].

Les méthodes utilisées pour la détermination du pouvoir mouillant font soit appel à des filés, soit à des rondelles découpées dans un tissu de coton écreu [2].

d- Pouvoir dispersant :

Le terme de *pouvoir dispersant* est couramment utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains produits de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. Une dispersion désigne en effet le mélange de deux phases non miscibles, l'une étant répartie en fines particules au sein de l'autre. Les émulsions, les suspensions, les aérosols sont des dispersions. Le terme pouvoir dispersant englobe donc aussi bien le pouvoir émulsionnant que le pouvoir défloculant [2].

e- Pouvoir détergent :

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence : processus selon lequel les salissures (ou souillures) 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 [2].

Considéré du point de vue physico-chimique, le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins trois phases principales : [2]

- 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 : [2]

- 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 pas être défini en valeur absolue car il dépend de plusieurs facteurs : [2]

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

Comme dans le cas de la mesure du pouvoir mouillant, les méthodes utilisées pour la mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des supports poreux hétérogènes ou vis-à-vis des surfaces lisses sont totalement différentes. [2]

3- Classification des agents de surface :

a- Les agents de surface cationiques :

Ce sont des « agents de surface possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse, pour fournir des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface » [2].

La synthèse des premiers produits remonte à 1905 mais ils n'ont pris de l'importance qu'à partir du moment où leurs propriétés bactériostatiques ont été découvertes [2].

Actuellement, leurs propriétés antibactériennes continuent à jouer un rôle important dans leur développement. En effet, ils sont utilisés comme agents antiseptiques, germicides et fongicides dans de nombreuses préparations tant pharmaceutiques que cosmétiques [2].

Depuis la seconde guerre mondiale, de nouvelles applications ont été découvertes ; ils sont maintenant employés comme agents anti-électricité statique, adoucissant textiles, inhibiteurs

de corrosion, agents anti-mousse, désodorisants, mouillants, émulsionnants, agents de flottation et additifs de l'asphalte et du pétrole [2].

Les agents de surface cationiques sont de moins bon moussants et détergents que les agents de surface anioniques. Cependant, ils sont fortement adsorbés sur les protéines et autres substrats chargés négativement ; ils modifient considérablement les propriétés de surface de ces substrats. Ils sont souvent utilisés comme conditionneurs de cheveux car ils leur communiquent une souplesse et un toucher très agréable [2].

b- Les agents de surface non ioniques :

« Ce sont des agents de surface ne donnant pas naissance à des ions en solution aqueuse. La solubilité dans l'eau des agents de surface non ioniques est due à la présence dans leurs molécules de groupements fonctionnels ayant une forte affinité pour l'eau » [2].

Ils sont principalement constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires [2].

Ces agents de surface pratiquement insensibles aux conditions de pH, sont compatibles avec les agents de surface cationiques, anioniques et ampholytes [2].

Ils sont généralement classés selon la nature de la liaison qui unit la partie hydrophile à la partie lipophile : liaison ester, éther oxyde ou amide [2].

c- Les agents de surface anioniques

Dans ces tensioactifs, le groupement hydrophile est négativement chargé, ce sont donc des substances qui se dissolvent en donnant un anion amphipathique et un cation (généralement Na^+ ou K^+). Nous citons ci-après quelques exemples :

- Les alcanes sulfonates : $\text{R-SO}_3^- \text{M}^+$, ce sont essentiellement des détergents ;
- Les alkyls glycéryl éther sulfonates : $\text{R-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-SO}_3^- \text{M}^+$ ce sont des agents mouillants, émulsionnants et moussants ;
- Les phosphates d'alkyles : de formule générale $\text{R-O-P(OH)}_2\text{=O}$ ces substances sont également des émulsionnants et peuvent être utilisées pour réaliser des microémulsions. Ces tensioactifs n'agissent qu'en milieu alcalin, ils sont très irritants et présentent de nombreuses incompatibilités, notamment avec les agents de surface cationiques.

d- Les agents de surface ampholytes ou amphotères :

Ce sont des « agents de surface à deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère d'agent de surface anionique ou cationique [2].

Ce comportement ionique est analogue à celui des composés amphotères au sens le plus général » [2].

Ces agents de surface sont compatibles en toutes proportions avec les autres tensioactifs. Ils sont d'excellents détergents fournissant une mousse abondante et stable. Ils sont généralement peu irritants pour la peau et les yeux [2].

Les propriétés des agents de surface ampholytes découlent de leur structure moléculaire. Elles présentent certaines particularités au voisinage du point isoélectrique [2].

Ainsi, leur solubilité est minimale au point isoélectrique, de même que leurs principales propriétés tensioactives [2].

Ces agents de surface présentent une certaine substantivité vis-à-vis de la peau, de la kératine et de certaines fibres textiles. Cette substantivité leur confèrent des propriétés adoucissantes et anti-électricité statique. Elle est probablement en relation avec les propriétés germicides de certains de ces produits [2].

Ces agents de surface sont stables à froid en milieu alcalin ou acide concentré. Ils se dégradent partiellement à chaud au cours du temps [2].

4- Les surfaces dures et les salissures :

a- Les surfaces dures :

Les surfaces concernées par le lavage de la vaisselle à la main sont simples à imaginer puisqu'elles consistent en tout article ménager utilisé dans la cuisine, par exemple assiettes, couverts, plats divers, casseroles, verrerie... [6].

La composition de ces articles est, elle aussi, très variée et va nécessiter plus ou moins d'attention selon sa qualité. Ainsi des verres en cristal seront traités avec plus de précautions que des verres ordinaires ; des assiettes en porcelaine précieuse seront mieux soignées que des assiettes en porcelaine ordinaire ; même constat pour les couverts en argent par rapport à des couverts en acier inoxydable... [6].

C'est l'une des difficultés importantes entre le lavage de la vaisselle à la main et le lavage en machine [6].

Tableau 1 : Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle [6]

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

b- Les salissures :

Il s'agit principalement des salissures alimentaires (à part quelques exceptions comme le rouge à lèvres, les traces métalliques...), dont les composants de base sont : [6]

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

Et bien souvent les salissures se trouvent sous forme de combinaisons [6].

Les difficultés d'enlèvement des salissures d'une surface dépendent de l'énergie qu'on apporte : la somme des énergies thermiques (eau chaude), chimique (le détergent) et mécanique (« l'huile de coude ») doit être supérieure aux énergies qui assurent la cohésion de la salissure et son adhésion aux surfaces [6].

Ces forces sont variables selon la *nature* des aliments en présence et le traitement qu'ils ont subi (cuisson/nature de l'eau/séchage) [6].

En cas de mauvais résultat, c'est la ménagère qui fera la différence en augmentant l'énergie mécanique ou/et en faisant « tremper » les articles très fortement attachés dans une solution à

haute température de produits vaisselle. Par habitude, la ménagère sait aussi qu'il vaut mieux laver immédiatement des articles qui risquent de présenter des difficultés si les salissures ont eu le temps de sécher [6].

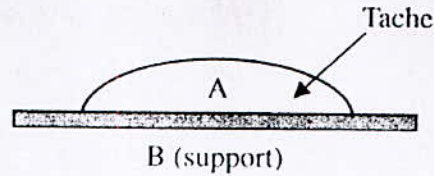


Figure 4 : adhésion d'une salissure à un substrat [6]

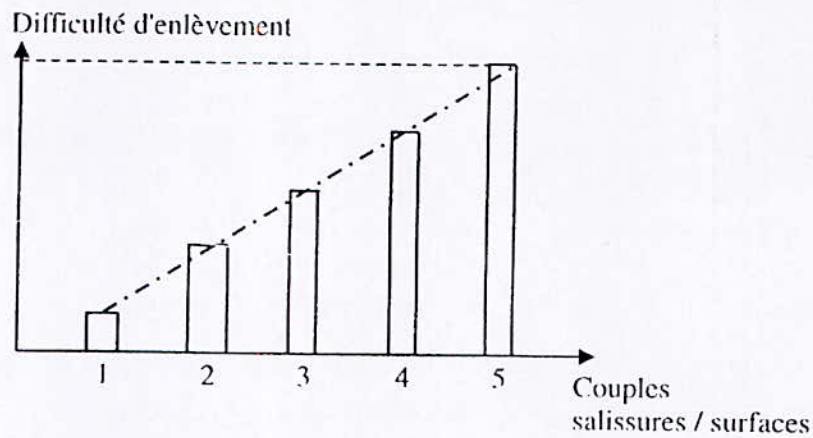


Figure 5 : difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces [6]

5- Les détergents :

a- Les détergents liquides :

Les détergents liquides sont des produits commodes. Comparés avec les détergents en poudre, ils se dissolvent plus rapidement, particulièrement dans l'eau froide, ils génèrent moins de poussière, et sont plus faciles à doser. Il n'est pas surprenant, par conséquent, que les formes liquides des produits ménagers de nettoyage aient été développées par les fabricants [4].

Avec l'exception de la fabrication des adoucissants et des shampoings, la forme solide précéda la forme liquide. Tous les autres facteurs : salissure, dureté de l'eau et température sont égaux, la performance de nettoyage est une fonction de la concentration et du type d'ingrédients actifs qui sont délivrés dans le bain nettoyant. Presque par définition, la forme liquide entraîne une dilution des ingrédients actifs. Cependant, la tâche de prévoir des

performances égales avec les poudres n'est pas insignifiante. C'est encore plus difficile quand des sels organiques sont utilisés pour prévoir certaines caractéristiques. Ces sels posent souvent des problèmes de solubilité et de compatibilité avec les tensioactifs organiques de la formulation. Finalement, les problèmes de formulation sont plus sévères quand le composé actif est moins soluble dans un environnement aqueux que dans une matrice solide [4].

Ces considérations s'appliquent principalement aux détergents liquides lourds, la plus grande catégorie des détergents liquides, mais aussi aux détergents liquides des lave-vaisselle.

La situation ne diffère pas pour les produits désignés par légers, liquides vaisselle et pour la fabrication des adoucissants. Ces liquides sont généralement supérieurs dans leurs performances à leurs contreparties poudrées. Ces derniers existent à la première place. C'est aussi vrai pour les shampoings, pour lesquels il n'y a pas de solide équivalent [4].

b- Formulation d'un détergent liquide :

La formulation d'un détergent liquide est à la fois une science et un art. Elle requiert un bon équilibre entre la performance d'un produit, l'esthétique, la sécurité et le coût [4].

La formulation d'un détergent liquide typique implique la sélection des matières premières appropriées pour obtenir la performance désirée, le développement des formules et l'optimisation de la performance, l'optimisation de l'esthétique, les tests de sécurité, l'optimisation du coût, l'action pour la stabilité d'un produit, et la validation avec les consommateurs [4].

c- Principe de formulation :

En principe la fabrication des liquides est simple, impliquant seulement la formulation de solutions aqueuses généralement ou suspensions. Pour les liquides légers et résistants, ceux qui contiennent des sels de sodium des acides d'agent tensioactif, la neutralisation peut être portée in situ, c'est-à-dire, dans un premier temps, dans le processus de mélange. La chaleur de la neutralisation doit être absorbée avant l'addition des ingrédients à température sensible, comme le parfum. La chaleur doit également être absorbée dans la production des produits qui exigent de solubiliser les ingrédients individuellement [4].

L'idéal serait de savoir formuler un produit liquide contenant tous les ingrédients d'une formule en poudre classique pour obtenir des performances équivalentes. La réalité est malheureusement un peu différente. Le formulateur doit faire face à deux problèmes essentiels : [6]

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

Les effets néfastes du calcaire sur les performances des détergents liquides ont montré la nécessité d'utiliser des « builders ». Trois possibilités s'offrent au formateur : [6]

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

C'est le principe de base des *liquides structurés* [6].

L'apparence et les performances des deux types de liquides sont clairement différentes, ce qui permet au consommateur de faire son choix parmi une grande variété de concepts marketing. Les liquides isotropes sont généralement colorés, peu visqueux et riches en tensioactifs, donc efficaces pour l'enlèvement des salissures grasses, tandis que les liquides structurés sont plus visqueux et donnent en général une détergence comparable à celle des poudres [6].

d- Les différents ingrédients et leurs rôles :

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs (20 à 40% en général) associés à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse. Des matières premières annexes vont permettre un mélange stable et homogène des ingrédients entre eux et vont également conduire à obtenir une viscosité adéquate pour ce type de produit [6].

Plus récemment sont apparus d'autres ingrédients dans des compositions davantage positionnées « haut de gamme », par exemple des agents assurant une bonne protection pour les peaux sensibles ou d'autres additifs assurant un meilleur drainage de l'eau ou encore des matières premières qui permettent d'obtenir un liquide transparent [6].

➤ Les tensioactifs :

Le paramètre de base dans la formulation d'un liquide vaisselle concerne la *mousse*. La mousse doit être abondante, stable et présente tout au long de l'opération de lavage. Pour la ménagère, le premier signe d'un bon produit est la quantité de mousse qu'il développe lorsque il est mis en solution dans l'eau. Puis au fil du lavage, il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage. Le produit n'a plus d'effet [6].

C'est donc bien, aux yeux du consommateur, que ce critère qui va déterminer son efficacité. Le développeur doit donc tenir compte de ce facteur en tout premier lieu avant de formuler un

produit vaisselle. C'est la raison pour laquelle les compositions contiennent en général des niveaux élevés d'anioniques [6].

Les non ioniques ne sont utilisés qu'en faible quantité, principalement pour contrôler et stabiliser la mousse et faciliter le drainage de l'eau sur les articles [6].

Les différentes combinaisons :

Les liquides vaisselle traditionnels ont des formules basées sur les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) généralement associés à des alcools sulfates éthoxylés (LES : lauryl éther sulfate moins sensible à la dureté de l'eau) permettant un effet de synergie avec les LAS [6].

Parmi les Las généralement employés, les chaînes en C₁₁-C₁₂ procurent à la fois en eau douce et en eau dure de bonnes performances associées à une bonne qualité de mousse [6].

Les LES, aux points de Kraft très bas, sont très solubles dans l'eau. En général, les LES en C₁₂-C₁₄ donnent des résultats optimums de synergie avec les LAS. Le ratio LAS/LES peut varier entre 80/20 à 70/30 suivant le coût de la formule. Le ratio 70/30 est généralement recommandé [6].

En cas de liquides vaisselle de faible concentration, on utilise en général un stabilisateur/contrôleur de mousse pour en augmenter l'efficacité vis-à-vis de la graisse. Les alcanolamides sont les plus couramment employés pour cette fonction [6].

Les autres systèmes de tensioactifs :

- Les systèmes α -oléfine-sulphonate/alkyléthersulfate (AOS/LES) sont efficaces. Associés à l'oxyde d'amine, ils permettent l'obtention de produits très doux pour la peau. Parmi les AOS, les chaînes en C₁₄ sont les plus performantes [6].

- Les mélanges de *secondary alkyl sulphonates* (SAS) et LES ont de très bonnes propriétés moussantes en eau dure comme en eau douce. Ils présentent en outre une bonne compatibilité avec la peau, autorisant une utilisation fréquente [6].

- Les mélanges alcool sulfates PAS/LES sont très performants mais plus chers que les combinaisons classiques LAS/LES : on les associe généralement à des alcanolamides et au toluènesulfonate [6].

La présence du sulfate de magnésium permet une synergie dans les systèmes LAS/LES/PAS si le niveau de Mg²⁺ est maintenu à environ 0,5 fois la concentration molaire en alcool sulfates ; les pourcentages d'alcanolamides peuvent être limités à 3-4% et les formules obtenues sont à la fois plus actives et douces pour la peau [6].

Tableau 2 : Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquides vaisselle à la main [6]

Anioniques	Propriétés
LAS (linear alkyl benzene sulfonate)	Prix bas Mousse abondante sauf en eau dure Bonne détergence en général
AES (alcohol ether sulfates) ou LES (lauryl ether sulfate)	Synergie avec LAS Bonne tolérance à la dureté de l'eau Bonne solubilité dans l'eau Bonne compatibilité avec la peau
AOS (alfa olefine sulfonate)	Bonne détergence Très bonne compatibilité avec la peau Propriétés moussantes faibles
PAS (primary alcohol sulfates)	Bon pouvoir moussant Solubilité et détergence acceptables Moins sensible à la dureté de l'eau
SAS (secondary alkyl sulfonates)	Bonne détergence Bonne solubilité Bonne compatibilité avec la peau Bon-pouvoir moussant
Non ioniques	Propriétés
EA (ethoxylated alcohols)	Performants sur salissures grasses Insensibles à la dureté de l'eau Peu de mousse
APG (alkyl poly glucoside)	Bonne performance Bon comportement vis-à-vis de la peau Meilleure biodégradabilité

➤ **Ingrédients complémentaires :**

Pour obtenir un produit stable au cours du stockage, il est nécessaire d'ajouter des agents qui vont faciliter la solubilisation des ingrédients et également permettre de contrôler la viscosité. La stabilité d'un liquide à froid est très importante. En effet, dans les pays froids durant l'hiver, les produits sont transportés et stockés dans les dépôts à des températures

inférieures à 0°C. Si le produit n'est pas bien formulé, il se trouble et redevient très lentement clair dans les rayons des magasins, ce qui le rend peu attrayant pour les consommateurs [6].

La viscosité joue aussi un rôle essentiel dans ce domaine puisque le dosage que va utiliser la ménagère lui est directement lié : un produit trop visqueux est difficile à doser, généralement par pression sur le flacon [6].

On contrôle la stabilité et la viscosité en utilisant des *hydrotropes* tels que le XSS (xylène sulfonate de sodium), l'urée ou l'éthanol. Les chlorures de sodium, potassium ou magnésium sont utilisés pour augmenter la viscosité [6].

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

- Additifs protéiniques :

Des protéines dérivées du collagène peuvent être utilisées avec quelques inconvénients toutefois [6].

- Additifs à base de lanoline ou ses dérivés :

La mise en œuvre de ces produits est toutefois peu pratique [6].

- Tensioactifs émoullients :

On utilise des amphotères ou zwitterioniques en combinaisons avec le LAS pour formuler des liquides vaisselle ayant de bonnes performances de lavage tout en conférant une bonne douceur à la peau [6].

➤ **Agent viscosifiant :**

Dans les formules de détergents liquides, les électrolytes tel que NaCl sont le plus souvent utilisés pour ajuster la viscosité finale du produit.

Dans le présent travail, nous avons utilisé un polymère synthétique : le sel de l'acide polyacrylique, dans l'intervalle de concentration compris entre 0,5 et 1%.

Habituellement, les polymères et les tensioactifs sont employés pour accomplir différents effets - émulsification, floculation, stabilité colloïdale, le contrôle rhéologique et bien d'autres. L'objet de notre travail est entre autre de mettre en évidence les interactions du polymère avec les autres ingrédients de la formule.

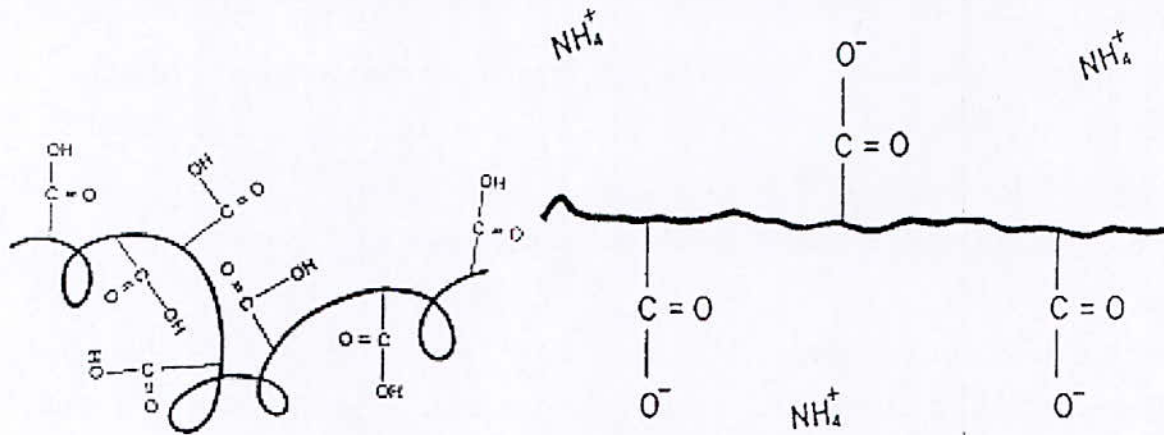
De nos jours, plusieurs modèles sont proposés pour expliquer les mécanismes de ces interactions qui reposent sur les équilibres qu'il y a entre les parties hydrophobes et hydrophiles des constituants du mélange.

Le modèle particulier d'interactions entre un polymère et un tensioactif dans une solution aqueuse est généralement déterminé par les facteurs suivants: la charge électrique portée par les différents composants, le caractère hydrophobe, ou hydrophile de la molécule du polymère, le niveau de substitution de la chaîne polymérique, la longueur et la rigidité de cette chaîne et la chaîne hydrocarbonée du tensioactif. Le critère le plus importante est sans doute l'interaction entre les charges portées d'une part par le tensioactif et d'autre par le polymère.

Explication de l'effet viscosifiant du polymère :

Les résines de Carbopol sont réticulées, les polymères d'acide acrylique de poids moléculaires supérieurs à 1 milliard gonflent avec l'eau.

Les propriétés épaississantes du polymère peuvent être expliquées selon le mécanisme suivant : l'addition de l'agent de neutralisation provoque une ouverture des chaînes qui facilite la fixation du métal sur la chaîne tout en gélifiant rapidement la structure.



Figures 6 et 7 : explication de l'effet viscosifiant du polymère [7]

e- Choix des différents ingrédients :

- Les tensioactifs :

Les tensioactifs sont les premiers ingrédients qui fournissent la performance de nettoyage pour un détergent liquide. Ils fournissent aussi les mousses qui sont des raisons importantes pour les consommateurs. Par conséquent les capacités de nettoyage et de moussage d'un tensioactif sont les considérations clés pour l'usage d'un détergent liquide. L'autre facteur qui est devenu important dans beaucoup de marchés développés ces dernières années est la douceur des tensioactifs pour la peau. Parmi les quatre classes de tensioactif, anioniques, non ioniques et les tensioactifs amphotères tous sont utilisés dans les détergents liquides à des degrés variables. Les tensioactifs cationiques ne sont pas une classe appropriée pour l'utilisation dans les détergents liquides [4].

Historiquement, les tensioactifs anioniques sont les tensioactifs prédominants choisis pour les détergents liquides. Ceci est le résultat en partie à leur bon nettoyage et excellentes propriétés moussantes et en autre partie à leur disponibilité et leur économie [4].

Les tensioactifs anioniques les plus communément utilisés dans les détergents liquides sont les alkyls benzènes sulfonates linéaires (LAS), alkyl polyoxyéthylène sulfate qui se réfèrent aussi à alkyl éthoxy sulfate, AEOS, paraffines sulfonates (PS) qui se réfèrent aussi à alcanes sulfonates secondaires (SAS), sulfates d'alcool gras (FAS), et α -oléfinés sulfonates (AOS). Les tensioactifs anioniques ont tendance à être deux parmi les suivants : LAS, AEOS, et SAS. Aux USA, LAS et AEOS sont les principaux tensioactifs anioniques ; en Europe, SAS est plus communément utilisé que LAS [4].

L'utilisation des tensioactifs non ioniques est beaucoup moins étendue que celle des tensioactifs anioniques. C'est surtout à cause de leurs faibles propriétés moussantes et de leur coût élevé. Récemment, néanmoins, les tensioactifs non ioniques sont utilisés de plus en plus, on reconnaît les multiples avantages qu'ils offrent en plus des tensioactifs anioniques, tels que la douceur, un niveau d'activité plus élevé, une meilleure compatibilité avec d'autres ingrédients, et quelques effets de synergisme avec certains tensioactifs anioniques. De plus, la technologie s'est développée pour stimuler et stabiliser les mousses des tensioactifs non ioniques [4].

Les tensioactifs utilisés dans les détergents liquides sont essentiellement les alcools éthoxylés avec des degrés d'éthoxylation variables. Les poly alkyl glucosides (APG) et les acides gluconiques gras sont aussi devenus les derniers tensioactifs importants pour les détergents liquides ces dernières années. Les plus grands fabricants, tel que Colgate-Palmolive, Henkel, Kao, et Procter & Gamble, commencèrent à utiliser ces nouvelles classes de tensioactifs dans leurs produits au début des années 1990 [4].

Les tensioactifs amphotères montrent de bonnes propriétés nettoyantes et moussantes. Plus important, ils offrent une excellente douceur. Cependant, à cause de leur coût élevé, les tensioactifs amphotères ne sont pas considérablement utilisés. Cependant, ces dernières années, avec l'augmentation de l'attention à l'aspect douceur du produit, les tensioactifs amphotères ont gagnés en popularité pour l'utilisation dans les détergents liquides, les tensioactifs amphotères les plus largement utilisés sont les bétaïnes, telle que la coco amido propylbétaïne [4].

Ce choix se fait en fonction du produit que l'on veut obtenir. Par exemple : [6]

- mélange de 18-20% de non ionique et 6-8% de LAS permet à la fois d'excellentes performances sur les salissures grasses et une bonne stabilité à froid ;
- savon : un mélange eutectique 40/60 d'acide oléique et d'huile de coprah peut être utilisé ; l'oléate est responsable de la liaison avec le calcium, tandis que le laurate est responsable de la solubilité de l'oléate.

En général, le formulateur utilise une formule de base dans laquelle différentes combinaisons vont être testées en employant un *diagramme ternaire* classique [6].

Pour chacun des points testés, il faudra évaluer : [6]

- l'efficacité en laboratoire ;
- le coût ;
- la stabilité du produit.

Ce qui permettra de sélectionner le meilleur compromis [6].

- Les hydrotropes :

Les hydrotropes sont souvent ajoutés à un détergent liquide afin d'aider la solubilisation des tensioactifs ou d'autres matériaux pour assurer sa stabilité. Les hydrotropes les plus largement utilisés dans les détergents liquides sont : le xylène sulfonate de sodium (SXS), le cumène sulfonate de sodium (SCS), le toluène sulfonate de sodium (STS), l'urée et l'éthanol. L'isopropanol, le propylène glycol, et le polyéthylène glycol peuvent aussi être utilisés comme hydrotropes pour détergents liquides. SXS, SCS et éthanol sont les hydrotropes les plus souvent utilisés pour la formulation des détergents liquides comme résultat de propriétés presque incolores et inodores [4].

L'urée est un hydrotrope efficace et peu cher. Deux affaires soulignant l'utilisation de l'urée comme hydrotrope par quelques formulateurs sont aussi à suivre : [4]

- Les formulations contenant habituellement de l'urée ont tendance à avoir un pH élevé et exhibent l'odeur de l'ammoniac. Le stockage à des températures élevées empire ce problème.

- A cause de sa contenance élevée en azote, l'urée est un bon milieu nutritif pour les bactéries. Par conséquent des bactériostatiques ou des bactéricides adéquats sont nécessaires pour éviter les problèmes.

L'addition d'un hydrotrope à un détergent liquide affecte sa viscosité, et son point de trouble. Evidemment ceci dépend du type et de la quantité d'hydrotrope utilisé [6].

Lorsque les types et les taux d'actifs sont connus, il faut trouver le/les hydrotropes qui vont permettre à la formule d'être stable dans toutes les conditions de stockage. La quantité à utiliser est ajustée au fil des observations des produits stockés. Les ingrédients utilisés seuls ou en addition sont du type propylène glycol, éthanol, triéthanolamine [6].

- Enzymes :

La palette est la même que pour les détergents en poudre ; par exemple, on peut utiliser des enzymes protéolytiques agissant sur les taches à base de protéines et d'enzymes amylolytiques efficaces sur les taches à base d'amidon. Il faut cependant leur adjoindre un système permettant de les stabiliser [6].

-Ethylènediaminotétraméthylènegphosphate-sel de Na (EDTMP) :

Un ingrédient de ce type peut être utilisé pour augmenter l'efficacité du produit sur les taches du type thé, café, vin ou fruits et remédier ainsi à l'absence d'agents de blanchissement classiques. Le système (perborate/TAED) est impossible à incorporer dans une formule contenant de l'eau [6].

- Azurants optiques :

L'expérience permettra au formateur d'orienter son choix vers un ou des azurants adaptés aux températures de lavage, par exemple un mélange de CBS et de DMS-X permettra d'observer un bon effet d'azurage sur une gamme étendue de températures [6].

- Autres ingrédients :

- **Opacifiant :**

Cet ingrédient n'est utilisé que pour donner une apparence opaque au produit [6].

- **Parfum, couleur :**

Le choix ne dépend pas du formateur qui s'assurera simplement de leur éventuel impact sur la stabilité du produit [6].

f- Formulation pour une esthétique désirable :

Les attributs esthétiques des détergents liquides sont aussi importants que leur performance. Cela inclut la couleur, le parfum, le point de trouble et le point

d'éclaircissement, la viscosité et la stabilité des produits. La couleur, le parfum, et la viscosité sont choisis habituellement en se basant sur la préférence du consommateur [4].

- **Point de trouble et point d'éclaircissement :**

Le point de trouble est la température à laquelle le produit commence à devenir trouble ou brumeux après refroidissement. Le point d'éclaircissement est la température à laquelle le produit trouble se clarifie encore par chauffage. En Amérique du Nord et en Europe, il est préférable que le point de trouble soit en dessous de 5°C et que le point d'éclaircissement ne dépasse pas 10°C [4].

Le point de trouble et le point d'éclaircissement d'un détergent liquide sont ajustés avec l'utilisation des hydrotropes, tel que le xylène sulfonate de sodium, le cumen sulfonate de sodium, les alcools ou l'urée [4].

- **La viscosité :**

La viscosité d'un détergent liquide est très importante pour son acceptabilité par les consommateurs. La viscosité d'un détergent liquide est dans la gamme de 100-500 CPS. Dans quelques marchés, tel que la Malaisie et Hong-Kong, les consommateurs préfèrent des produits plus épais avec une viscosité dans la gamme de 2000-3000 CPS. La viscosité d'un détergent liquide est une fonction du niveau de son ingrédient actif, de la distribution de l'isomère dans le tensioactif, du montant des ingrédients tensioactifs, et du niveau de sel. Le sel peut être un entrepreneur de la viscosité et un réducteur de la viscosité. Un exemple d'un système simple est le sodium AEOS (2,8 EO) à une concentration de 15%. La viscosité augmente avec l'addition de Na Cl en premier lieu puis elle baisse avec l'augmentation de Na Cl. Les autres facteurs qui affectent l'épaississement du sel sont la longueur de la chaîne carbonée et la distribution de la chaîne carbonée [4].

Le sel a aussi un effet de viscosité de LAS considérable. Selon le cation du LAS, le sel dans la gamme 0-2% peut avoir un effet modeste ou grand sur la viscosité [4].

Les alkanolamides gras sont utilisés principalement comme stabilisateurs de mousse, mais ils peuvent aussi avoir un effet considérable sur la viscosité d'une formulation détergente liquide. Les autres modificateurs de la viscosité incluent les hydrotropes, tel que les alcools, SXS, SCS, l'urée, et les polymères solubles dans l'eau [4].

6-Notions sur les plans d'expériences :

Dans les plans d'expérience classiques, les facteurs doivent être indépendants. Cela signifie que l'on peut choisir en toute liberté le niveau d'un facteur quels que soient les niveaux déjà attribués aux autres facteurs. Cette liberté n'existe pas lorsque l'on étudie les mélanges car, en

général, on étudie chacune des réponses en fonction des proportions des constituants. Dans cette situation les facteurs ne sont pas indépendants, ce qui entraîne des problèmes particuliers [8].

Les plans de mélanges sont également souvent caractérisés par de nombreuses contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des constituants. En fonction de ces contraintes, la planification de l'étude est modifiée et doit être adaptée à chaque cas. La détermination du nombre de points expérimentaux et leur emplacement soulèvent des problèmes théoriques et des calculs longs et difficiles qui ne peuvent être traités qu'à l'aide d'outils mathématiques et informatiques spécialement conçus pour ce travail [8].

a-Les plans de mélanges et surfaces triangulaires :

- **Introduction :**

Des questions spéciales se posent lors de l'analyse de mélanges avec des composantes devant totaliser une constante. Par conséquent, les problèmes d'optimisation de mélanges se retrouvent souvent dans le domaine des industries agro-alimentaires, du raffinage, ou dans l'industrie chimique. Nombre de plans ont été développés, spécialement adaptés à l'analyse et à la modélisation des mélanges [9].

- **Coordonnées triangulaires :**

Une manière courante de synthétiser les proportions de mélanges consiste à tracer des graphiques triangulaires. Par exemple, supposons que vous ayez un mélange à base de 3 composantes A, B et C. Tout mélange des trois composantes peut être représenté par un point dans le système de coordonnées triangulaires défini par les trois variables [9].

Par exemple, prenons les 6 mélanges différents suivants, constitués de 3 éléments : [9]

A	B	C
1	0	0
0	1	0
0	0	1
0,5	0,5	0
0,5	0	0,5
0	0,5	0,5

La somme de chaque mélange vaut 1 et donc il est possible d'interpréter les valeurs des composantes de chaque mélange comme des proportions. Si vous tracez ces données dans un nuage de points normal en 3D, il est évident que les points forment un triangle dans un espace à 3 dimensions. Seuls les points à l'intérieur du triangle où la somme des valeurs des

composantes est égale à 1 sont des mélanges corrects. Par conséquent, on peut simplement tracer le triangle pour synthétiser les valeurs des composantes de chaque mélange [9].

b- Plans de surfaces et mélanges sous contraintes :

Il arrive souvent, dans les études de terrain, que la région expérimentale en question soit sous contraintes, c'est-à-dire que tous les paramétrages des facteurs ne puissent être combinés à tous les autres niveaux des autres facteurs de l'étude. Le module plans d'expériences du logiciel que nous utilisons pour cette étude permet de mettre en œuvre un algorithme proposé par Piepel et Snee afin de trouver les sommets et centroïdes de ces régions sous contraintes [9].

- **Plans pour régions expérimentales sous contraintes :**

Lorsque, dans une expérience avec de nombreux facteurs, des contraintes limitant les valeurs possibles des facteurs et leurs combinaisons existent, il n'est pas évident de savoir comment procéder. Une approche raisonnable consiste à inclure dans les expériences des observations aux sommets et aux centroïdes de la région sous contrainte, afin d'obtenir une bonne couverture de la région expérimentale sous contraintes [9].

- **Choix des points expérimentaux :**

Une fois les sommets et centroïdes calculés, on est ensuite confrontés au problème du choix d'un sous-ensemble de points pour l'expérience. Si chaque observation expérimentale est coûteuse, il sera difficile de prendre tous les points centroïdes et sommets. En particulier, lorsqu'il y a de nombreux facteurs et contraintes, le nombre de centroïdes devient rapidement très important. S'il y a un nombre important de facteurs, et que nous ne sommes pas intéressés par les effets non linéaires, ne choisir que les points sommets donnera souvent une bonne couverture de la région expérimentale. Pour augmenter la puissance statistique, nous pouvons également inclure quelques essais avec les facteurs fixés au centroïde global de la région sous contraintes [9].

III- Partie expérimentale :

1- Le système étudié :

Dans le présent travail, nous nous proposons de formuler un détergent ménager pour laver la vaisselle avec comme objectif principal l'étude de l'influence des principaux ingrédients sur les performances de lavage.

Le produit formulé comprend trois ingrédients majeurs.

- Deux tensioactifs anioniques fournis par Henkel.
- Un polymère, comme agent viscosifiant.

Les tensioactifs sont le lauryl mérestyl sulfate de sodium et l'alkyl benzène sulfonate de sodium (LAS).

Le polymère est l'acide poly acrylique $[-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}]_n$.

Les propriétés étudiées pour chaque formule sont les suivantes :

- **Le pouvoir détergent** vis-à-vis des surfaces lisses (selon la norme NF T 73-802) ;
- **La viscosité** (selon la norme NF T 60-100) ;
- **Le point de trouble**, qui consiste à faire refroidir les formules dans un bain rempli de glace et de sel et à noter la température à laquelle le trouble apparaît ;
- **La turbidité** (d'après la norme ISO 7027) est mesurée à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW (modèle Turb 555). Notons que la turbidité porte sur la mesure du rayonnement diffusé dans un angle de 90° par des particules en suspension. Elle s'exprime en unités néphélométriques (NTU : nephelometric turbidity units).

2- La démarche et outils utilisés :

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. Les résultats ont été analysés avec le logiciel STATISTICA (ver. 5.5, 2000). Le plan d'expériences est également généré par ce logiciel qui dispose d'un module spécialisé « Plans d'expériences ».

Les réponses étudiées sont représentées sur un diagramme triangulaire sous forme de surfaces de réponse.

Les plans pour surface de réponse constituent par ailleurs une méthodologie puissante, qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels, en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précises des paramètres de l'étude [10].

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

Tableau 3 : niveaux de concentrations utilisées pour chaque ingrédient

Facteur	Niveau inférieur (% poids)	Niveau moyen (% poids)	Niveau supérieur (% poids)
TA	5	10	15
TB	2	4	6
Polymère	0,5	0,75	1

D'autres facteurs ayant également une importance dans le processus de nettoyage ont été maintenus constants, il s'agit de :

- la température de lavage, voisine de 20°C ;
- la quantité et la nature de salissure appliquée par assiette (200µL d'huile Fleurial : 100% tournesol, de marque Cevital) ;
- la concentration en détergent liquide de la solution nettoyante (3,33 mL/L) (elle a été déterminée après plusieurs essais préliminaires destinés à prévoir un nombre raisonnable d'assiettes à laver) ;
- la dureté de l'eau, voisine de 40°français, donc pouvant être qualifiée d'eau très dure.

La première étape consiste à établir les relations entre les réponses et les variables indépendantes. Le plus souvent, on cherchera à modéliser la réponse au moyen d'une fonction linéaire. Dans notre cas nous avons opté pour un modèle cubique spécial qui peut s'écrire comme suit :

$$P = a_1x + a_2y + a_3z + a_{12}xy + a_{13}xz + a_{23}yz + a_{123}xyz \quad (3)$$

Où P est la propriété étudiée et x, y, z : les compositions centésimales massiques des ingrédients utilisés.

3- Préparation des formules :

Les ingrédients sont ajoutés à de l'eau distillée dans un ordre bien précis. Premièrement, nous avons mélangé le polymère avec de l'eau distillée en agitant modérément, puis nous avons neutralisé le tout à l'aide de NaOH, ensuite nous avons incorporé les tensioactifs tout en continuant l'agitation. On complète avec de l'eau distillée jusqu'à une masse de 100g. La composition centésimale massique de chaque formule est donnée sur le tableau 4.

4- Mesure des propriétés :

a- Test de lavage (PDVSL) :

La détermination des performances de lavage est évaluée par la mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL). La méthode est décrite par la norme AFNOR T 73-802 [12] qui donne les principes directeurs pour les essais comparatifs d'évaluation de performance. Notons que le PDVSL ou encore « dishwashing test » est le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution de détergent avant la disparition totale de la mousse à la surface du bac de lavage.

Principaux paramètres de lavage :

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

Nous avons effectué tous les tests sur des assiettes plates en céramique de 20 cm de diamètre et utilisé une bassine en matière plastique de 35 cm de diamètre pouvant contenir le volume nécessaire (3 litres) de solution lavante. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette de dimensions 5 × 8 × 2 cm dont le côté « éponge » est utilisé pour frotter les assiettes.

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

Les assiettes sont préalablement souillées à l'aide d'huile de tournesol (FLEURIAL commercialisée par CEVITAL). 200 µL d'huile de tournesol sont prélevés en utilisant une micropipette et étalés uniformément avec l'index sur toute la surface de chaque assiette. Cette quantité a été déterminée lors de tests préliminaires destinés à évaluer la quantité nécessaire pour couvrir toute la surface de l'assiette.

- **Préparation de la solution lavante :**

Une quantité de 10 mL de détergent liquide soigneusement mesurée à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 mL est introduite dans la bassine. Puis on y verse 3 litres d'eau de ville à l'aide d'une fiole jaugée de 1 litre maintenue à 30 cm au-dessus du bord de la bassine et ce pour favoriser la formation de mousse.

- **Lavage des assiettes :**

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

L'assiette est placée au centre de la bassine, à moitié immergée dans la solution de lavage en position inclinée à environ 45° par rapport au fond de la bassine. On frotte les deux côtés de l'assiette à l'aide de la lavette en effectuant des mouvements de rotation durant

environ 15 à 20 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet. Le nombre d'assiettes est arrêté lorsque les trois observations suivantes sont notées :

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

b- Mesure de la viscosité :

La viscosité a été mesurée à température ambiante à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde de constante viscosimétrique égale à 1,36 cSt/sec ainsi qu'avec deux viscosimètres Cannon-Fenske de constantes viscosimétrique égales à 7,28 cSt/sec et 22,35 cSt/sec .

c- Pouvoir émulsionnant :

Il est déterminé par la mesure de la stabilité d'une émulsion obtenue dans des conditions normalisée. Cette stabilité est évaluée en effectuant trois mesures de turbidité à 1,3 et 5 min après formation de l'émulsion [13]. La plus grande valeur de turbidité correspond à la plus grande stabilité d'émulsion.

d- Point de trouble :

On utilise un tube à essai plongé dans un Becher rempli de glace et de sel pour diminuer graduellement la température en dessous de 0°C. Le point de trouble est la température d'apparition du trouble notée lors du refroidissement de la solution.

En Europe et en Amérique du nord, des valeurs inférieures à 5°C pour le point de trouble sont recommandées [14].

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.

5- Résultats et discussions :

Un plan de mélange sous contraintes a été mis en œuvre pour étudier l'influence des trois ingrédients sur les propriétés étudiées. La méthodologie des plans de surfaces est particulièrement efficace pour les problèmes d'optimisation.

Tableau 4 : Plan de mélange sous contraintes et résultats expérimentaux

Essai n°	% Polymère	% TA	% TB	PDVSL	Viscosité (cSt)	Point de trouble (°C)	Turbidité (NTU)	Densité
1	0,5	5	2	10	487,76	- 6	57	1,137
2	1	5	2	5	150192	0	58,5	0,975
3	0,5	15	2	20	144,16	1	42,5	1,148
4	0,5	5	6	10	640,64	- 3	45,5	1,128
5	1	15	2	12	5008,64	1	38,5	1,125
6	1	5	6	7	141117,9	1	39,5	0,986
7	0,5	15	6	20	68	1	29,5	1,15
8	1	15	6	17	116,48	3	21	1,155
9(c)	0,75	10	4	10	4433,52	- 5	36	1,115
10(c)	0,75	10	4	10	662,48	- 5	37,5	1,123
11(c)	0,75	10	4	9	3312,4	- 5	28,49	1,104
12(c)	0,75	10	4	12	1193,92	- 5	53,5	1,131
13(c)	0,75	10	4	13	873,6	- 3	37	1,098

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

a- Modélisation du PDVSL :

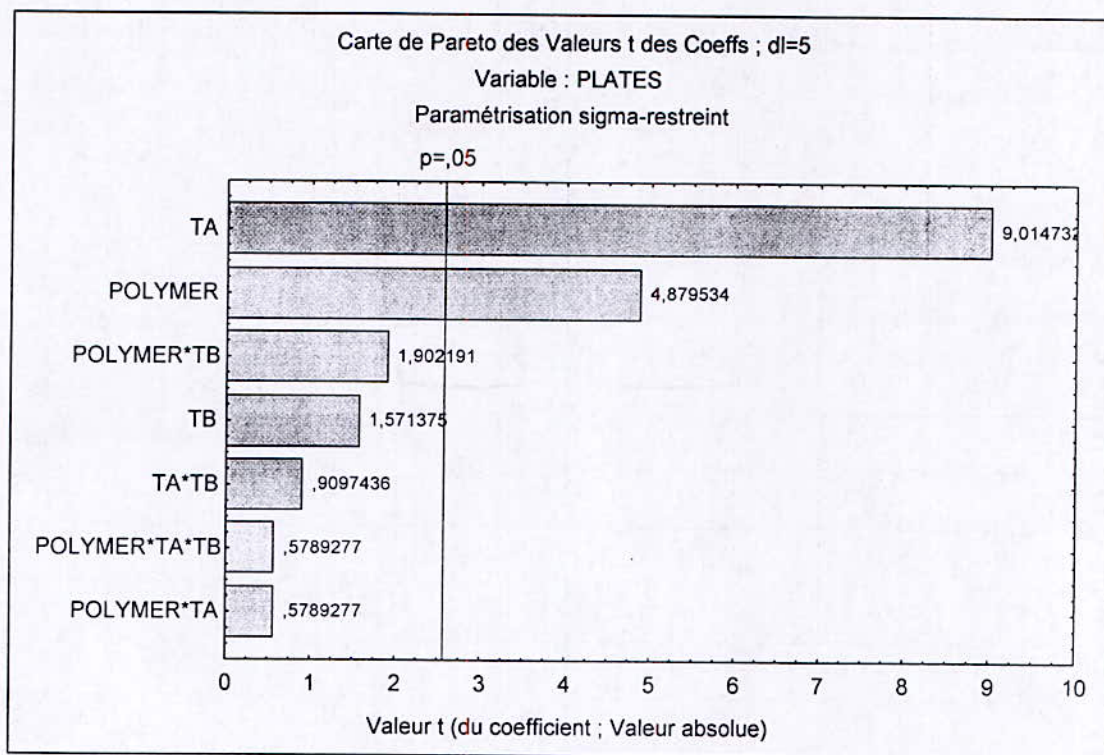


Figure 8 : Diagramme de Pareto pour le PDVSL

Nous remarquons à partir de ce diagramme qu'au seuil de signification $\alpha=0,05$, seuls les effets de TA et du polymère sont significatifs pour le pouvoir détergent. Notons que les effets conjugués polymère-tensioactifs sont tous négatifs. Nous concluons que le polymère abaisse le pouvoir détergent en déprimant le pouvoir moussant.

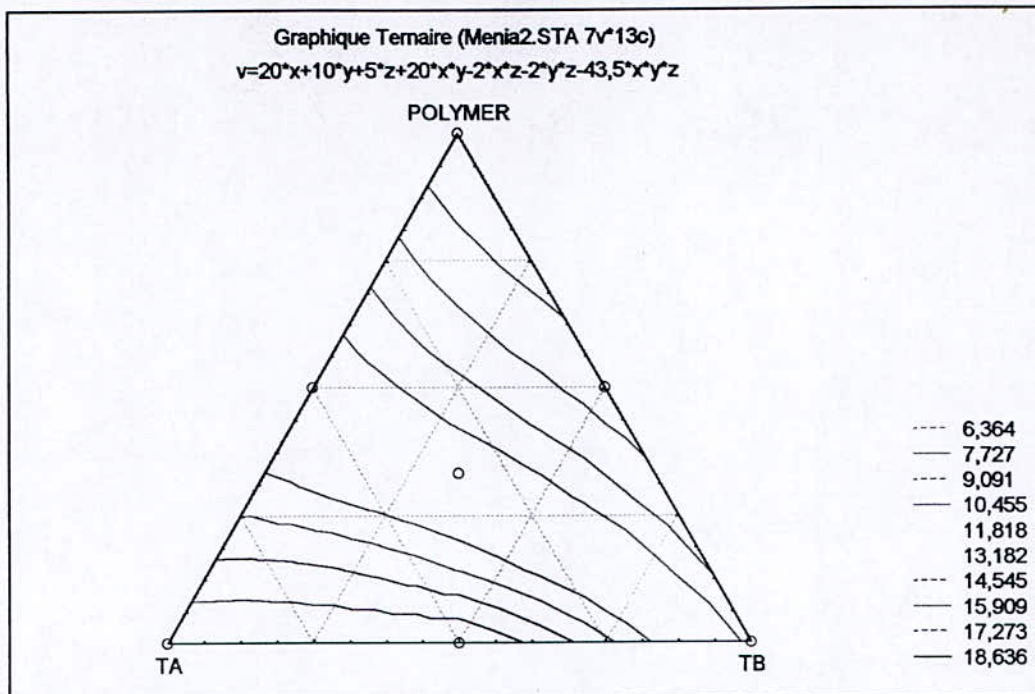


Figure 9 : Graphique ternaire lissage cubique spécial pour le PDVSL (plates).

Nous remarquons que le maximum d'assiettes lavées est situé au niveau de concentration maximum en TA et le minimum au niveau de la plus forte concentration en polymère.

A partir de ce graphique, nous pouvons également déduire que l'addition du polymère au mélange de tensioactifs provoque une diminution du pouvoir détergent.

Ce diagramme illustre également l'effet prépondérant de TA sur celui de TB.

$$\text{Plates} = 20 \text{ TA} + 10 \text{ TB} + 5 \text{ Polymère} + 20 \text{ TA} \times \text{TB} - 2 \text{ TA} \times \text{Polymère} - 2 \text{ TB} \times \text{Polymère} - 43,5 \text{ TA} \times \text{TB} \times \text{Polymère} \quad (4)$$

La précision du modèle est appréciée à l'aide de la figure suivante, avec $R^2=0,96$

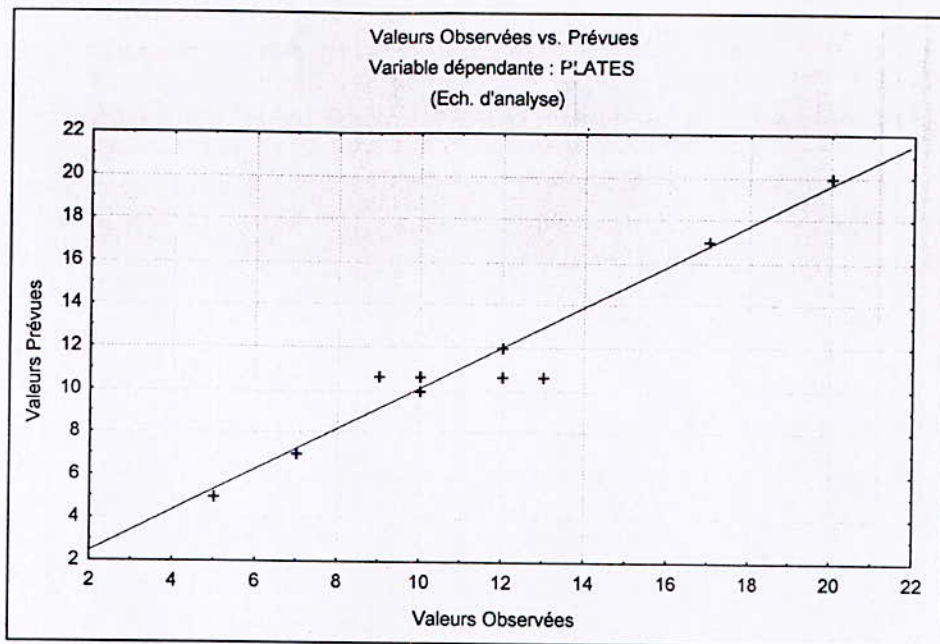


Figure 10 : Valeurs prévues du PDVSL en fonction des valeurs observées

b- Modélisation de la viscosité :

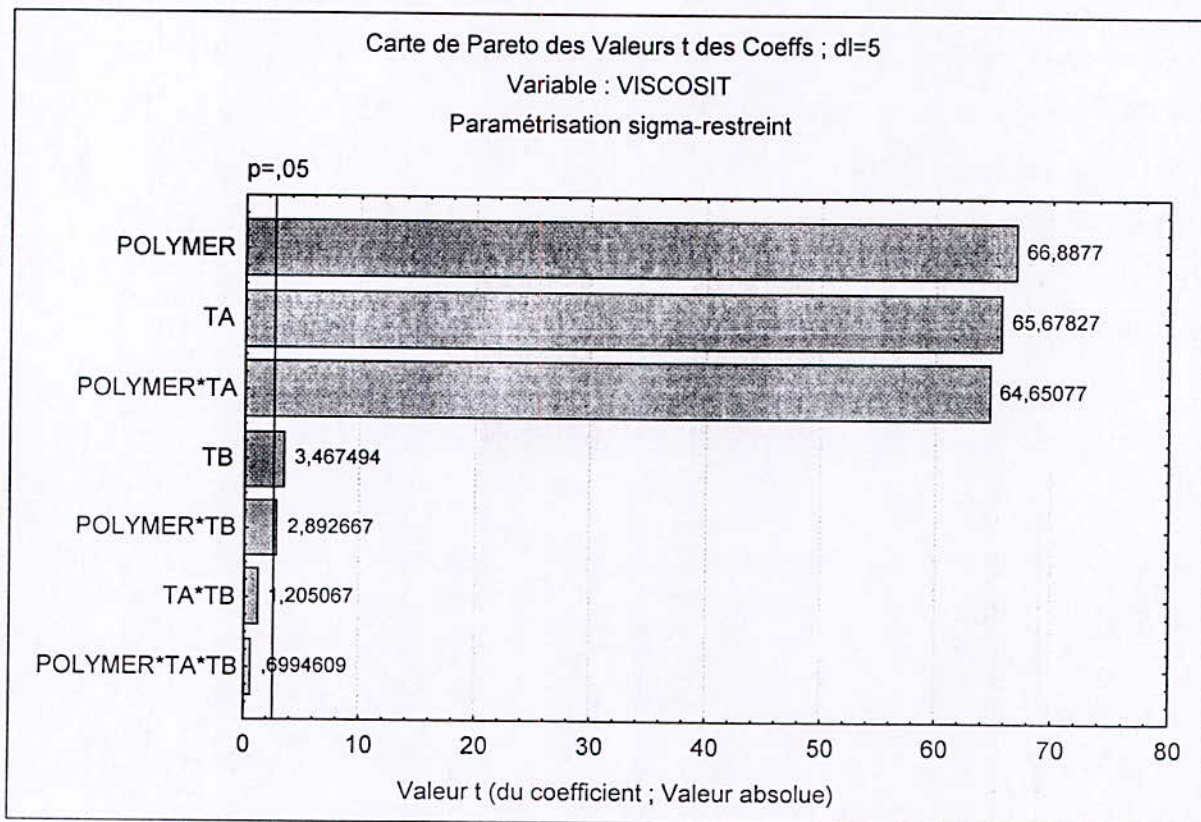


Figure 11 : Diagramme de Pareto pour la viscosité

Nous remarquons qu'au seuil de signification $\alpha=0,05$, cinq termes sont significatifs, à savoir : Polymère, TA, polymère×TA, TB, polymère×TB.

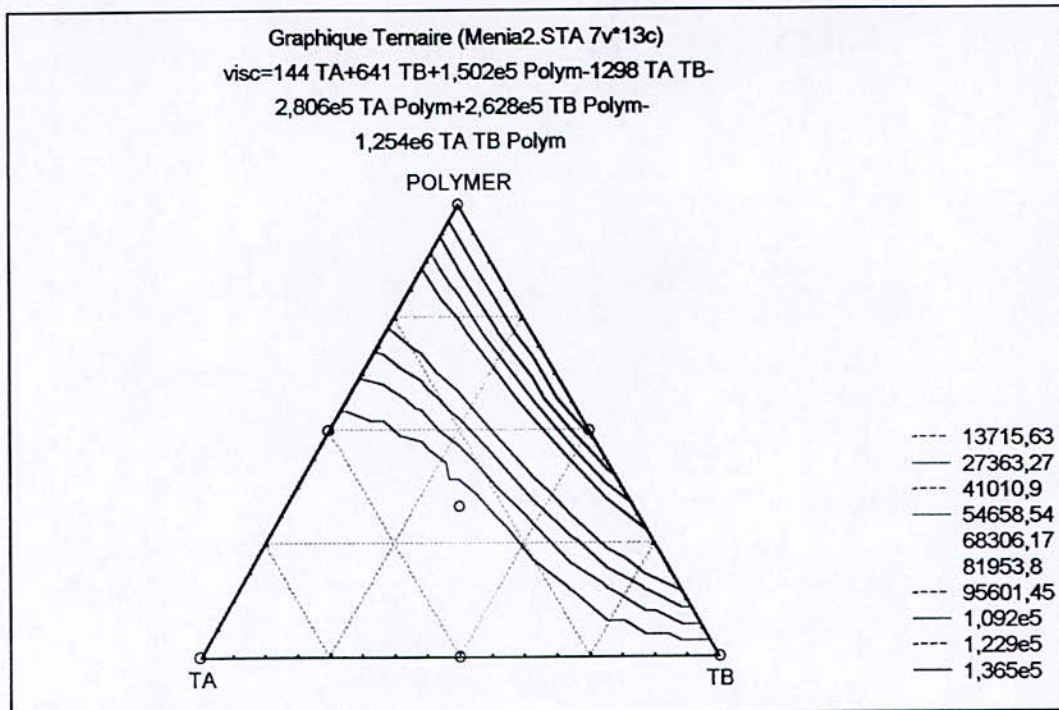


Figure 12 : Graphique ternaire lissage cubique spécial pour la viscosité

$$\begin{aligned} Visc=144 TA+641 TB+1,5\times 10^5 \text{ polymère} - 1298 TA\times TB - 2,8\times 10^5 TA\times \text{Polymère} \\ +2,6\times 10^5 TB\times \text{Polymère} - 1,254\times 10^6 TA\times TB\times \text{Polymère} \end{aligned} \quad (5)$$

Nous remarquons qu'une augmentation de la concentration en polymère entraîne une augmentation de la viscosité. De même qu'une augmentation de la concentration en tensioactifs accroît la viscosité.

Il nous apparaît également que pour deux échantillons ayant la même concentration en tensioactif, une petite augmentation de la concentration en polymère provoque une augmentation spectaculaire de la viscosité.

La précision du modèle est appréciée à l'aide de la figure suivante, avec $R^2=0,99$

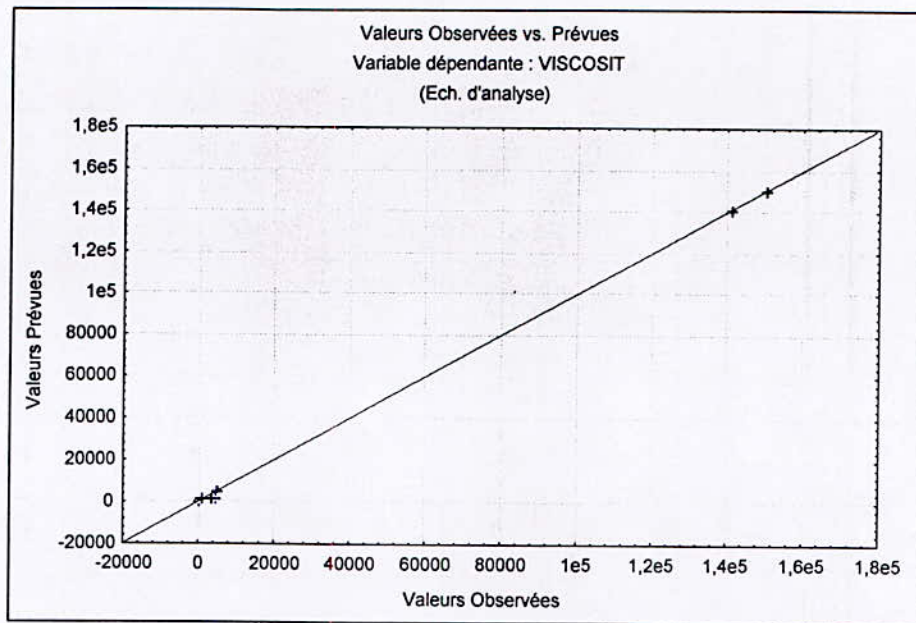


Figure 13 : Valeurs prévues pour la viscosité en fonction des valeurs observées

c- Modélisation de la turbidité :

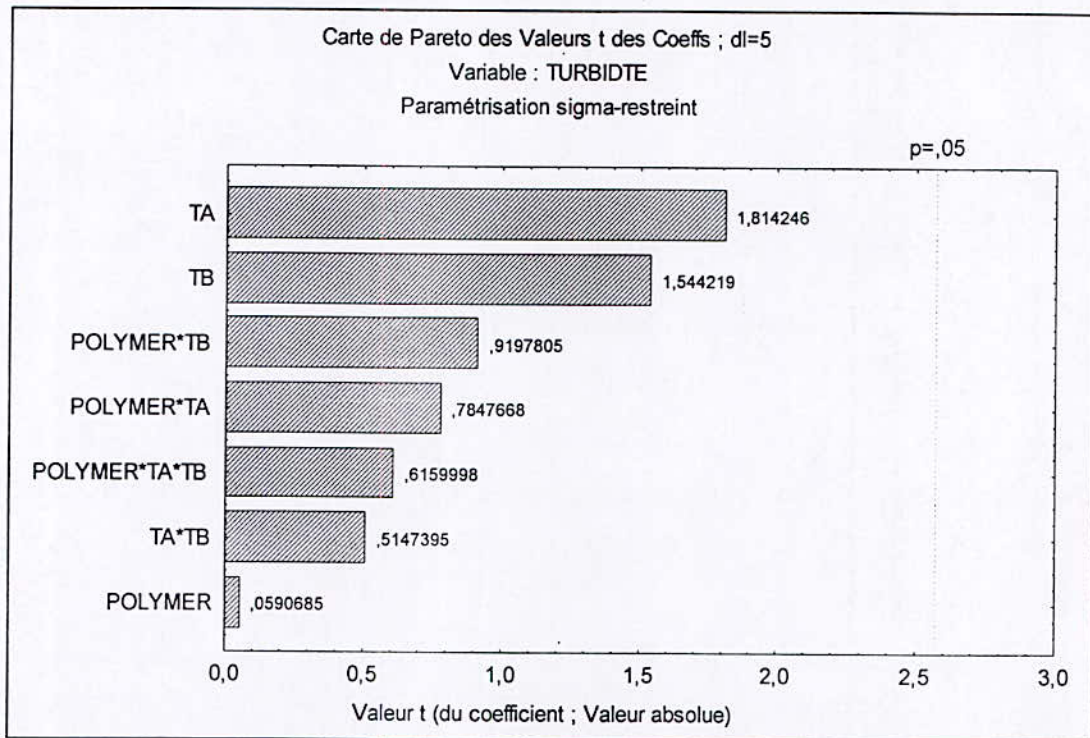


Figure 14 : Diagramme de Pareto pour la turbidité

La turbidité représente une mesure de la stabilité de l'émulsion ; des valeurs élevées de la turbidité traduisent une plus grande stabilité de l'émulsion.

Nous remarquons qu'aucun facteur n'a d'effet significatif sur cette propriété.

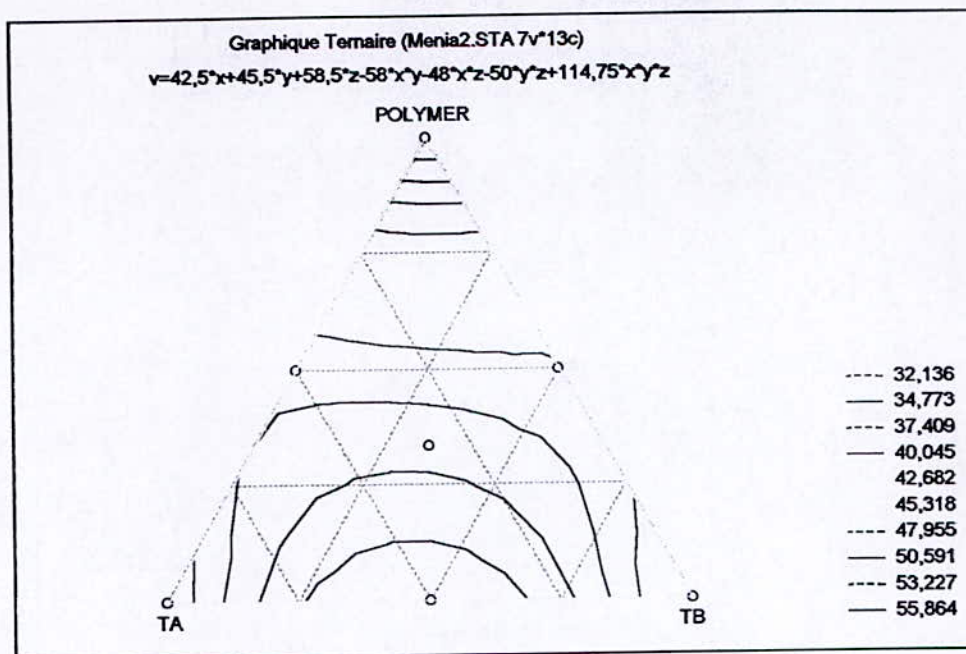


Figure 15 : Graphique ternaire lissage cubique spécial pour la turbidité

Nous remarquons que la plus grande valeur de la turbidité correspond à la plus forte concentration en polymère et que la plus petite valeur de celle-ci correspond à la plus faible concentration de ce dernier.

$$\text{Turb} = 42,5 \text{ TA} + 45,5 \text{ TB} + 58,5 \text{ Polymère} - 58 \text{ TA} \times \text{TB} - 48 \text{ TA} \times \text{Polymère} - 50 \text{ TB} \times \text{Polymère} + 114,75 \text{ TA} \times \text{TB} \times \text{Polymère} \quad (6)$$

La précision plutôt médiocre de ce modèle est appréciée à l'aide de la figure ci-dessous, avec $R^2=0,59$.

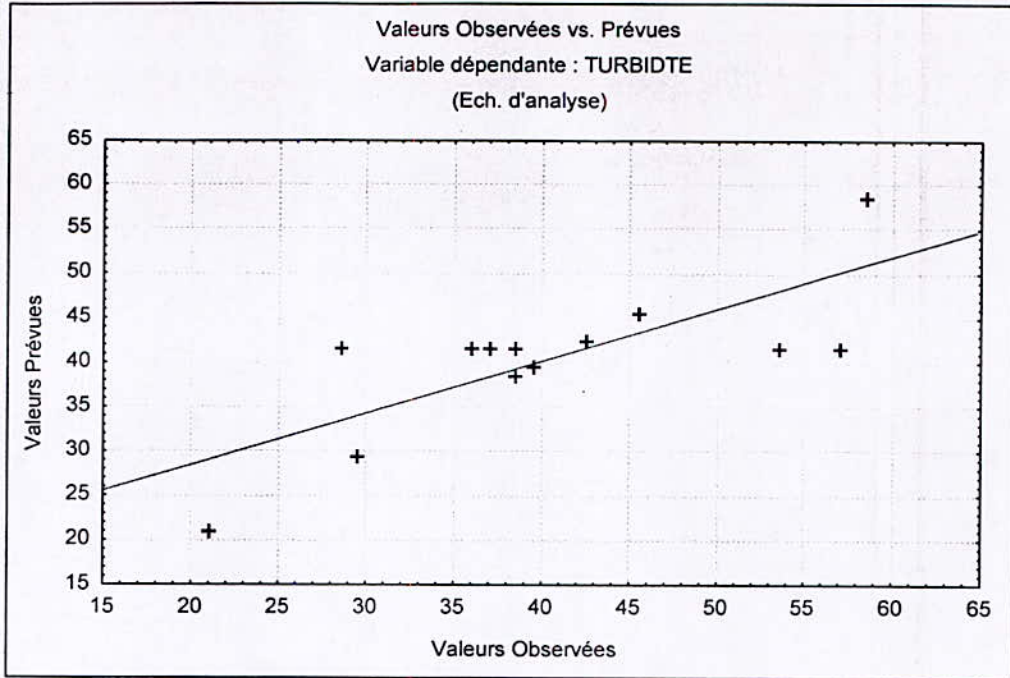


Figure 16 : Valeurs de la turbidité prévues en fonction des valeurs observées.

d- Modélisation du point de trouble :

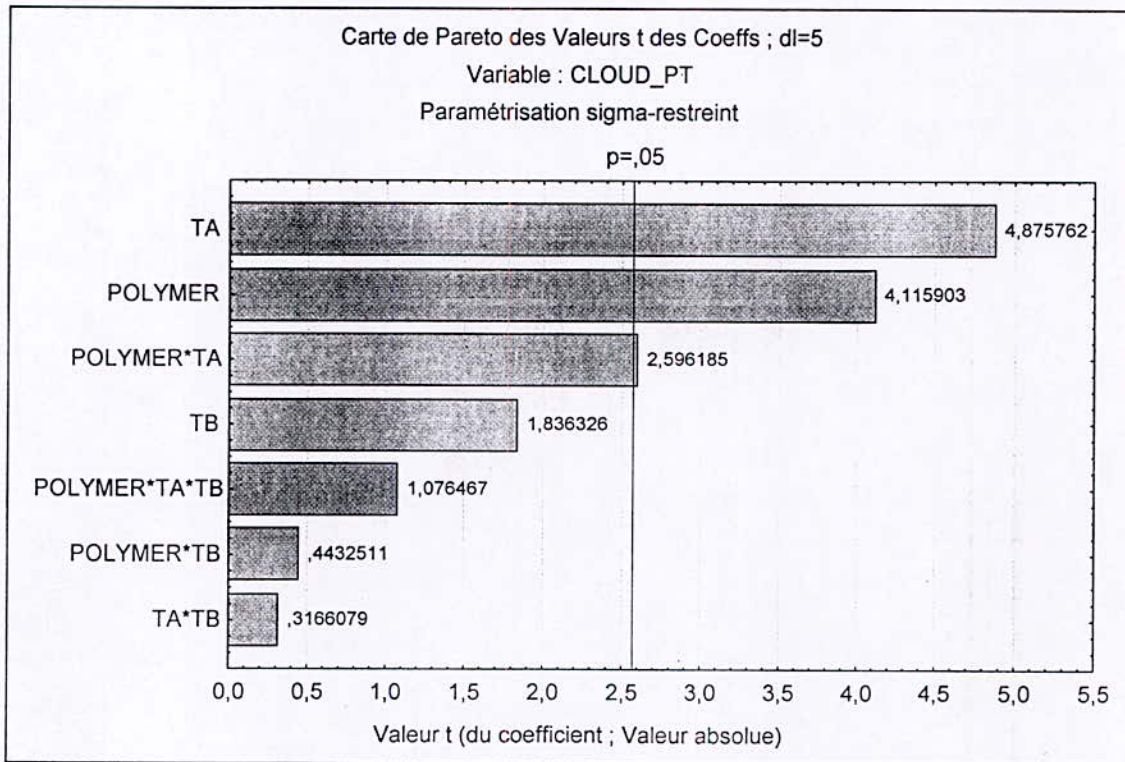


Figure 17 : Diagramme de Pareto pour le point de trouble

Nous remarquons qu'au seuil de signification $\alpha=0,05$, seuls les effets de TA et polymère sont significatifs, de même que les effets conjugués de ces derniers.

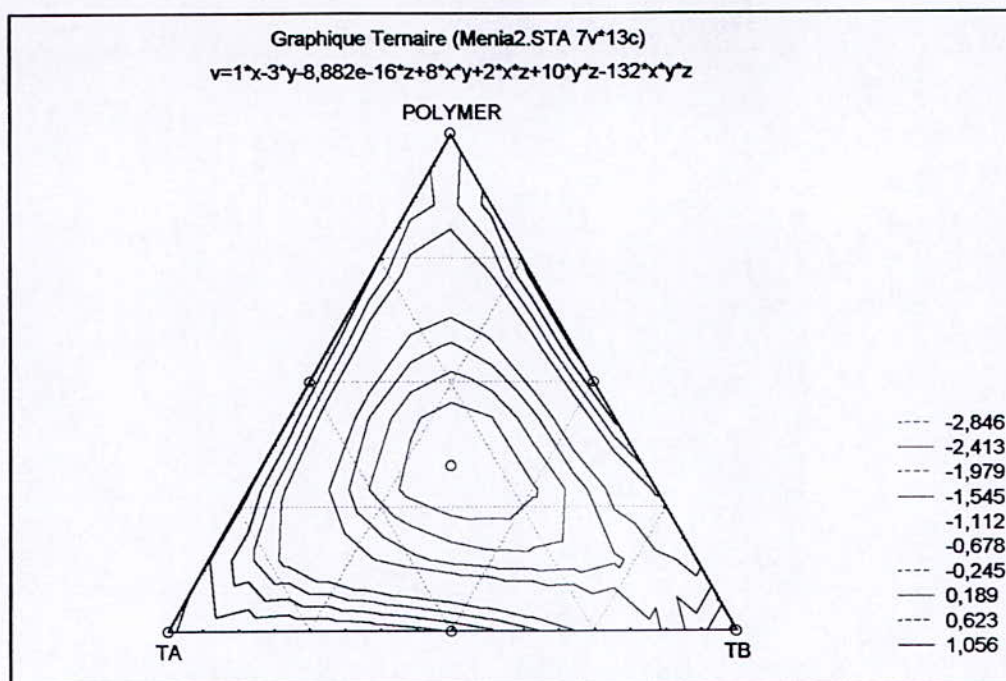


Figure18 : Graphique ternaire lissage cubique spécial pour le point de trouble

Nous remarquons que la température de trouble la plus basse se situe vers le centre du diagramme. Nous constatons cependant que l'ensemble des valeurs enregistrées rentre dans le domaine de désirabilité du point de trouble (valeurs inférieures à 5°C).

$$CP=TA - 3 TB-8,882 \times 10^{-16} Polymère+8 TA \times TB+2 TA \times Polymère+10 TB \times Polymère - 132 TA \times TB \times Polymère \quad (7)$$

La précision du modèle est appréciée à l'aide de la figure ci-dessous, avec $R^2=0,96$.

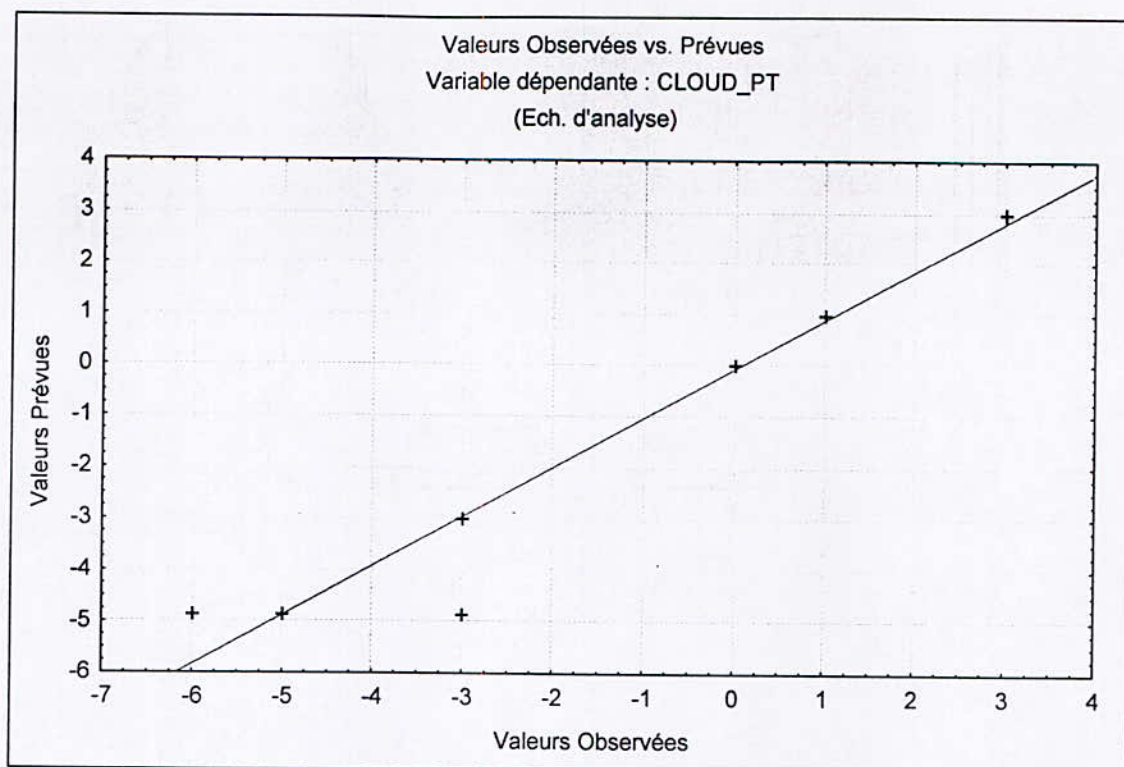


Figure 19 : Valeurs prévues pour le point de trouble en fonction des valeurs observées

e- Validation des modèles :

Afin de tester les modèles générés par le logiciel, nous avons formulé deux produits dont les compositions (point de contrôles) sont les suivantes et qui correspondent respectivement à une formule pauvre en polymère et la deuxième riche en polymère :

Tableau 5 : Validation des modèles obtenus

FORMULE A	FORMULE B
TA = 0,75 TB=0,5 Polymère = 0,25	TA= 0,25 TB= 0,5 Polymère = 0,75
Propriétés mesurées : Plates = 30 Viscosité = 175 cSt Pt de trouble = - 5°C	Propriétés mesurées : Plates = 10 Viscosité = 355 cSt Pt de trouble = - 6°C
Propriétés calculées : Plates = 24 Viscosité = - 10 ⁵ cSt !!! Pt de trouble = -37 °C	Propriétés calculées : Plates = 11 Viscosité = 41219 cSt Pt de trouble = - 37,4 °C

D'après ce tableau, nous pouvons conclure que seul le modèle du pouvoir nettoyant a réussi au test de validation.

IV- Conclusion :

Ce travail avait pour objectif d'étudier les propriétés d'un détergent liquide pour laver la vaisselle formulé à partir de trois ingrédients de base : deux agents de surface anioniques : le lauryl mérestyl sulfate de sodium et le dodécyl benzène sulfonate de sodium, tous deux d'origine industrielle (Henkel), et un polymère synthétique hydrosoluble : le polyacrylate de sodium, ajouté à faibles doses en tant qu'agent viscosifiant.

Un plan de mélange sous contraintes a été mis en œuvre pour étudier l'effet de chacun des ingrédients sur les performances et caractéristiques des formules et des modèles mathématiques traduisant les propriétés en fonction des concentrations sont générés, ce qui permet d'optimiser les intervalles de concentration pour chacun des ingrédients.

A travers les mesures que nous avons effectuées, nous avons cherché à mettre en relief l'interaction polymère-agent de surface. Le résultat principal est que le polymère, tout en apportant l'effet viscosifiant recherché, affecte négativement le pouvoir nettoyant du liquide vaisselle, ce qui peut s'expliquer par une neutralisation partielle de l'agent de surface. Plus précisément, une partie des molécules d'agent de surface, à cause d'interactions électrostatiques, seront captées par les chaînes du polymère comme l'illustrent le schéma ci-dessous [23].

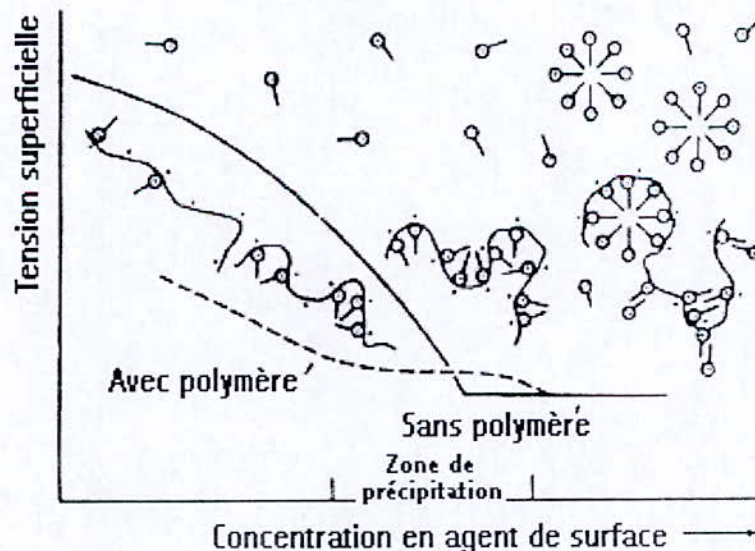


Figure 20 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en agent de surface [23]

D'autre part, à l'inverse du pouvoir nettoyant, certaines propriétés que nous avons cherché à modéliser n'ont pas réussi au test de validation. Il s'agit notamment de la viscosité, du point

de trouble et de la turbidité. Dans le cas de la viscosité, cette constatation n'est pas surprenante puisque les mélanges étudiés, du fait de la présence du polymère, n'ont pas un comportement newtonien et présentent plutôt un caractère thixotropique. Quant à la turbidité, qui est une mesure indirecte de la stabilité de l'émulsion, nous pensons que la méthode d'agitation (manuelle) de la fiole n'offre pas des conditions de reproductibilité idéales. Ce test est sans doute une méthode efficace pour tester différents agents émulsifiants. Dans notre cas, les formules contiennent les mêmes tensioactifs à des niveaux de concentrations divers, et, tenant compte de l'interaction polymère-surfactant dont il a été fait mention plus haut, il est tout à fait possible que les émulsions produites ne soient pas significativement différentes dans le domaine de concentration étudié.

Ce travail ouvre par conséquent des perspectives d'études très vastes sur les interactions possibles entre les agents de surfaces et les polymères qui sont présents en même temps dans nombre de produits manufacturés d'intérêt industriel (peintures, pesticides, détergents, produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques).

Bibliographie :

- [1] Gilbert SCHORSCH, La formulation : de l'art à la science du compromis, l'actualité chimique, (décembre 2000).
- [2] PUISIEUX et M. SEILER, Agents de surface et émulsions, techniques et documentation, Lavoisier, 1983.
- [3] C. E. CHITOUR, physico-chimie des surfaces, Vol 1, OPU, Alger 1992.
- [4] Kuo-Yann Lai, Liquid detergents, Surfactant science series, volume 67, Marcel Dekker (1997).
- [5] A. N. SCHWARTZ et A. W. PERRY, Chimie et technologie des agents tensioactifs, Dunod 1955.
- [6] Louis HO TAN TAI, Détergents et produits de soins corporels, Dunod, Paris 1999
- [7] JOSEPH C. SALAMONE, Polymeric materials encyclopedia, 1996.
- [8] Jaques GOUPY, Plans d'expériences : les mélanges, Dunod (2000).
- [9] Logiciel STATISTICA, kernel version 5.5, éd. StatSoft France (1984-2000).
- [10] Jaques GOUPY, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod (1998).
- [11] techniques de l'ingénieur p 230, plans de surfaces, J. GOUPY, Analyse des plans d'expériences.
- [12] Recueil des normes françaises : Agents de surfaces, détergents, savons, AFNOR, Paris-la- Défence.
- [13] J. A. DYET, P. R. FOLEY, International application WO/06171, Procter & Gamble (1992).
- [14] T. P. MATSON and M. BERRETZ, Soap cosmet. Chem S Dpec. 55(12): 41. (1979).
- [15] REILLY J. T., HOBSON R. B., ABDEY G. J., brevet Unilever, CA 1 109 756-A1.
- [16] GERRITSEN J., ATKINSON R. E., MARTIN A. F., brevet P&G, US 4 435 317-A
Welsh J. B. brevet P&G, EP 34 039-B1.
- [17] Douglas C. Montgomery, Design & Analysis of Experiments, John Wiley & Sons (1976)
- [18] M. MOUSSAOUI, L. SACI, optimisation des formulations d'un détergent liquide, projet de fin d'études, ENP (1994).
- [19] N. BENZAGHOU, N. GUELAÏ, optimisation de la formulation d'un détergent pour machine à laver, ENP (1995).
- [20] L. BENSARI, Formulation d'un détergent liquide vaisselle, projet de fin d'étude, ENP (2002).
- [21] H. GHERBI, formulation d'un détergent liquide vaisselle, ENP (2003).
- [22] I. BOUZETINE, Optimisation de la formulation d'une lessive liquide à base d'alkylpolyglucosides, magister, ENP (2005).
- [23] Goddard E.D. Colloids Surf. , 1986.

Annexes

Fiches techniques des ingrédients utilisés

MARANIL® PASTE A 55

Product name:

MARANIL® PASTE A 55

Function/substance class:

Anionic surfactant

Chemical name:

Linear sodium dodecylbenzene sulphonate

INCI name:

Sodium dodecylbenzene-sulphonate

International standard: further information

Quality control data:

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

Additional product descriptive data:

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

Form of delivery:

Pasty

Classification and Labeling according to European Legislation:

Xi Irritant R 36/38

Uses:

Dishwashing agent, cleaners, laundry detergents

Properties/Characteristics/Comments:

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

TEXAPON® LS 35

Product name:

TEXAPON® LS 35

Function/substance class:

Wetting agent

Chemical name:

Sodium C12 – C14 sulphate

International standard: further information

Quality control data:

Anionic surfactant (%, MW 297)	34.0 – 35.0	DIN ISO 2271 mod. / Henkel method Q-C-3602.0
-----------------------------------	-------------	--

pH value (10%)	10.5 – 11.5	DGF H – III / Henkel method Q-P-1044.0
----------------	-------------	--

Additional product descriptive data:

Unsulphated matter (%)	< 1.5	Henkel method Q-C-1114.2
------------------------	-------	--------------------------

Sodium chloride (%)	max. 1	DGF H – III 9
---------------------	--------	---------------

Sodium sulphate (%)	max. 2	DGF H – III 8 a
---------------------	--------	-----------------

Form of delivery:

Liquid

Classification and Labeling according to European Legislation:

Xi Irritant R 38, R 41

Uses:

Dishwashing agents, cleaners, detergents

Properties/Characteristics/Comments:

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

Poly acrylic acid

Acronyms; chemical abstracts number; trade names:

PAA, PAAc; [9003-01-4]; Acrysol, Acumer, Acusol, Duolite (Rohm & Haas); Alcogum, Alcosperse, Aquatreat (Alco); Carbopo, Good-ritel (B F Goodrich); Sokalan (BASF)

Class:

Vinyl polymers

Structure:

$[-CH_2-CH-]$



Major applications:

Thickening and suspension agents for petroleum recovery, pigment dispersements in paint, ion exchange resins (with cross-linking), flocculating agents for particles suspended in water, adhesives. Many applications involve copolymers of acrylic acid.

Properties of special interest:

Amorphous polymers

Property	Units	Conditions	Value
Molecular weight (of repeat unit)	g mol^{-1}		72.06
IR spectrum			
Density	gcm^{-3}		1.22
Solvents	Water, dioxane	ethanol, dimethylformamide	methanol
No solvents	Acetone, diethyl ether	benzene	aliphatic hydrocarbons
Partial specific volume	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Water, 25°C	0.648
Apparent adiabatic compressibility in solution	$\text{cm}^3 \text{bar}^{-1} \text{g}^{-1}$	25°C, water	1.2×10^{-6}
		25°C, PAAc 25% neutralized with NaOH, water	-18×10^{-6}
		25°C, PAAc 100% neutralized with NaOH, water	-54×10^{-6}
		25°C, PAAc 25% neutralized with NaOH, 1.0 M NaCl (aq.)	-53×10^{-6}
Theta temperature θ	K	Dioxane	303 ± 1 (LCST)
		Water, 1.245 M in NaCl, and enough NaOH to neutralize 1/3 of acid groups	305 ± 3 (UCST)
Interaction parameter χ		0.2 M HCl (aq.)	287
		0.2 M HCl (aq.); $M_v = 0.43 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$	
		20°C	0.498
		68°C	0.490

Enthalpy parameter χ_H		Water; $M = 0.43 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ 20°C 68°C	0.0631 0.0542
Second virial coefficient A_2	$\text{molcm}^3 \text{ g}^{-2}$	0.2 M HCl (aq.); 20-68°C; $M_v = 0.43 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$	49.9(1-287 K/T)
Mark-Houwink parameters: K and a	K = ml g^{-1} (with $[\eta]$) a= None	1,4-Dioxane; 30°C; $M = 0.13-0.82 (\times 10^6) \text{ g mol}^{-1}$	K = 8.5×10^{-2} a= 0.50
Huggins constant k'		1,4-Dioxane, 30°C 0.5 M NaBr (aq.)	0.25-0.30 0.30
Characteristic ratio $\langle r^2 \rangle / nl^2$ ($l=0.154 \text{ nm}$)		1,4-Dioxane; 30°C; $M = 0.13-0.82 (\times 10^6) \text{ g mol}^{-1}$	9.0 ± 0.5
Glass transition temperature T_g	K		376 379 ± 2 399
Refractive index increment dn/dc	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	1,4-Dioxane, 25°C, $\lambda = 436 \text{ nm}$ 0.2 M HCl (aq.), 20-60°C, $\lambda = 546 \text{ nm}$	0.089 0.146
Water absorption (wt% water)	%	30°C, 32% relative humidity 30°C, 54% relative humidity 30°C, 69% relative humidity	4.8 7.7 13.7

ANNEXE D

NORME INTERNATIONALE



2271

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

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

Première édition — 1972-09-01

CDU 661.185 : 543

Réf. N° : ISO 2271-1972 (F)

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

Prix basé sur 4 pages

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

1 OBJET

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

2 DOMAINE D'APPLICATION

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

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

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

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

3 RÉFÉRENCES

ISO/R 385, *Burettes*.

ISO/R 648, *Pipettes à un trait*.

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

4 PRINCIPE

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

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

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

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

5 RÉACTIFS

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

Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques suivantes:

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

5.2 Acide sulfurique, solution 5 N.

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

5.3 Acide sulfurique, solution 1,0 N.

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

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

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

5.5.1 *Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2 Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0,004 M

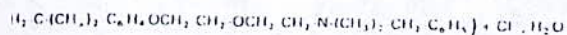
à 1 mg près, 1,14 à 1,16 g de laurylsulfate de sodium, dissoudre dans 200 ml d'eau. Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, et compléter le volume avec de l'eau.

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

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

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

Chlorure de benzéthonium¹⁾, solution titrée 0,004 M. Le chlorure de benzyldiméthyl [(p-tétraméthyl-1,1,3,3,3-éthoxy)-2-éthoxy]-2-éthyl ammonium, monohydraté.



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

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

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

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

les noms commerciaux de ce produit est «Hyamine 1622».

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

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

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

5.7 Phénolphthaléine, solution éthanolique à 10 g/l.

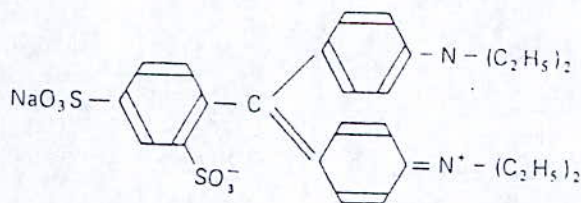
Dissoudre 1 g de phénolphthaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (V/V)

5.8 Solution d'indicateur mixte.2)

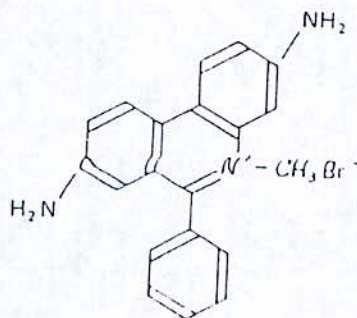
5.8.1 Solution mère

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

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



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



5.8.1.3 Préparation de la solution mère

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

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

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

5.8.2 Solution acide d'indicateur mixte

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

6 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

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

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

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

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

7 MODE OPÉRATOIRE

7.1 Étalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium

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

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

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

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

où

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

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

7.2 Prise d'essai

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

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

TABLEAU — Masse de la prise d'essai

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

7.3 Détermination

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

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

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1 Mode de calcul

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

$$\frac{V_1 \times T_1 \times 1000 \times M \times 100}{25 \times 1000 \times m_0} = \frac{4 \times V_3 \times T_1 \times M}{m_0}$$

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

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

où

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

M est la masse molaire de la matière active anionique;

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

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

7 Répétabilité

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

8 Reproductibilité

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

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

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

FASCICULE
DE
DOCUMENTATIONAGENTS DE SURFACE
DÉTERGENTS POUR LE LAVAGE
DE LA VAISSELLE À LA MAIN
Principes directeurs pour des essais
comparatifs d'évaluation de performance

T 73-802

Janvier 1985

ISO 4198

AVANT-PROPOS

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

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

SOMMAIRE

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

© afnor 1985
Droits de reproduction
et de traduction réservés
pour tous pays

roduction

Il est nécessaire de tenir compte de plusieurs paramètres les uns aux autres ou apparemment indépendants. Les paramètres particuliers et l'attention qu'on y porte varieront d'une région et d'un pays à un autre, en fonction

de la variété des souillures provenant des habitudes différentes de restauration;

des matériaux utilisés pour la fabrication des ustensiles de cuisine, du service de table et des couverts;

de la qualité de l'eau et des habitudes de lavage à la main.

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

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

Il doit être reconnu que l'odeur, la douceur, l'apparence et la toxicité peuvent influencer le choix, ces facteurs, ainsi que les aspects toxicologiques et écologiques, bien que reconnus d'une certaine 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 main ne détériorent pas les ustensiles de cuisine, la table et les couverts.

La présente Norme internationale montre comment établir de manière satisfaisante les méthodes d'essais comparatifs, en tenant compte de la complexité des habitudes différentes des populations. Cependant ni un seul essai, ni les séries d'essais effectués en laboratoire ne pourront définir entièrement les limites de performance des nombreux détergents pour le lavage de la main actuellement sur le marché.

1 Objet

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

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

2 Domaine d'application

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

3 Références

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

ISO 862, *Agents de surface - Vocabulaire.*

4 Définition

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

5 Généralités

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

¹⁾ Définition dans l'ISO 862.

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

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

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

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

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

6 Caractéristiques liées à la performance propres à chaque étape successive du lavage

6.1 Remarques générales

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

6.2 Étapes de l'opération de lavage

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

L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

- a) élimination par grattage des souillures grossières;
- b) trempage des souillures cuites ou séchées;
- c) prérinçage;
- d) recurage (avant, pendant ou après le lavage);
- e) lavage (avec addition de détergent);
- f) rinçage;
- g) égouttage et séchage à l'air;
- h) essuyage (s'il est prévu).

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

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

- a) Dosage et facilité de dissolution du détergent

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

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

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

- c) Caractéristiques de moussage, comprenant

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

- d) Vitesse de l'égouttage.

- e) Aspect final de la vaisselle (propreté, absence de traînées, de taches ou de macules).

- f) Quantité de produit nécessaire pour atteindre le niveau de performance correspondant à l'objectif de l'essai.

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

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

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

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

être supérieur à une partie de la journée. De plus, la nature de la souillure sera un des paramètres les plus importants.

7 Lot de vaisselle souillée

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.

7.1 Remarques générales

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

Dans les essais, il est préférable d'utiliser de la vaisselle normalement souillée provenant des familles ou des cantines. Étant donné la grande variété des articles et des souillures, des essais répétés sont nécessaires pour obtenir des résultats statistiquement significatifs. Bien qu'un temps court de stockage d'ustensiles souillés devrait être admis comme normal, il ne devrait pas

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
Souillures	Type et composition	Les éléments de nourriture et de préparation de plats utilisés pour la souillure doivent correspondre à ceux qui sont habituellement rencontrés dans le pays ou la région où les produits sont destinés à être utilisés. Par exemple: corps gras, protéines, hydrates de carbone, résidus solides de nourriture et acide tannique du thé, du café et du vin; rouge à lèvres, taches de fruits et nourritures brûlées ou cuites, etc. Plusieurs types de souillures sont nécessaires pour évaluer correctement la performance des produits pour le lavage de la vaisselle.	Plusieurs souillures séparées peuvent être appliquées sur le même support, mais elles devraient être appliquées en des endroits distincts.
	État physique	Utiliser des souillures solides, liquides et en pâte. Pour la reproductibilité de la comparaison, il est recommandé que les composants de la souillure soient identiques et définis, si possible, par leurs propriétés physiques et chimiques.	Théoriquement, les souillures doivent être stables ou être uniformément appliquées ou avoir au moins la même âge avant le lavage pour obtenir une comparaison valable.
Support (vaisselle, couverts et ustensiles de cuisine)	Type de vaisselle et matériau de fabrication	Prévoir une variété de différents supports. Utiliser les types d'ustensiles de cuisine, de service de table et de couverts les plus largement rencontrés dans les pays et fabriqués avec les matériaux habituellement les plus utilisés; par exemple: porcelaine, verre, céramique, métal, plastique, PTFE, etc.; mais les matériaux mous et/ou poreux (bois, grès) ne doivent pas être utilisés pour l'évaluation.	Il est essentiel que la surface de l'article utilisé ne soit pas modifiée au cours des lavages successifs durant une série d'essais; en particulier, tout grattage et toute autre modification de la surface devraient être évités.
	Nature de la surface	Les lots de vaisselle pour essais comparatifs doivent être comparables dans la mesure où la nature de la surface est concernée: poreuse (grès), non poreuse (porcelaine, faïence), hydrophile (bois), hydrophobe (plastique).	Pour cette raison, les plats poreux ne sont pas utilisés pour ce type d'essai; l'utilisation de support en bois n'est pas recommandée.

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres (fin)

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

8 Opération de lavage

8.1 Remarques générales

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

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

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

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

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

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

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

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

8.2 Opération de lavage — Paramètres

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires	
Matériel de lavage	Bassine à lavar Bassine à vaisselle	Spécifier le matériau, le type et la taille de la bassine à vaisselle.	Le choix dépend des habitudes du consommateur.	
	Instrument auxiliaire	Utiliser un instrument auxiliaire de lavage bien défini et habituellement employé tel que brosse, éponge, lavette.	Le même que celui utilisé dans les foyers.	
a) manuel	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	Durété	Contrôler la durété totale et le rapport Ca/Mg. Une eau adoucie peut modifier la performance du produit. Plusieurs essais à différentes durétés peuvent être exigés, en fonction de l'étendue de la durété de l'eau dans le pays où le produit est destiné à être utilisé.	Une eau dure synthétique peut convenir.	
	Température	La température initiale pour toutes les opérations de lavage doit être constante. Contrôler la vitesse d'abaissement de la température et/ou effectuer l'essai à une température constante.	La température modifie l'état physique de la souillure (par exemple les souillures graisseuses) et la stabilité des mousses et, de ce fait, elle est un facteur important. Le contrôle de la température permet de comparer les produits dans des conditions identiques.	
	Volume	Mesurer exactement le volume.	Cela dépend des habitudes du consommateur.	
Préparation de la solution pour le lavage de la vaisselle	Quantité de produit	Fixer la quantité du produit à utiliser.	Cela dépend de l'objectif de l'essai.	
	Mode d'introduction du produit dans l'eau	Certains consommateurs introduisent d'abord le produit dans la bassine à vaisselle, ensuite, ils versent l'eau; d'autres font le contraire. Des essais, en tenant compte des divers ordres d'introduction, peuvent être exigés.	Ces paramètres sont importants car ils peuvent modifier le dosage, la facilité de dissolution, le volume initial de mousse, et le toucher et l'odeur de la solution. Tout cela peut modifier notablement le jugement du consommateur.	
	Préparation de la solution	Mélanger la solution de lavage de la vaisselle avant le début du lavage. La méthode, la vitesse du mélange et sa durée devraient être contrôlées.	Cela dépend des habitudes du consommateur.	
Lot ou vaisselle souillée	C'est l'un des facteurs les plus importants pour un essai comparatif fidèle. Les détails quant à la composition du lot de vaisselle souillée sont indiqués dans le tableau en 7.2.			
Méthode de lavage	Ordre d'introduction des articles souillés dans la solution de lavage de la vaisselle	Laver les ustensiles souillés pièce par pièce et lorsque le lot souillé comprend différents articles, les laver dans l'ordre: verrerie, service de table et ustensiles de cuisson.	Quoique certains consommateurs commentent par introduire la totalité du lot de vaisselle et, ensuite, ils le lavent; cette méthode ne peut être recommandée pour des essais comparatifs à cause de son inconvénient et de son effet sur la reproductibilité.	
	Apport d'énergie	a) manuelle	Opérer calmement et régulièrement avec un mouvement aussi constant que possible pour maintenir l'apport d'énergie mécanique ou le temps aussi constant que possible, ou utiliser une méthode qui englobe l'ensemble des différences entre opérateurs.	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 du lavage	Laver chaque type d'article dans un temps donné et contrôler le temps qui s'écoule entre les articles. L'emploi d'un chronomètre est nécessaire.	En pratique, le consommateur fait varier la durée du lavage selon le degré et le type de souillure sur les articles à laver et les lave jusqu'à ce qu'ils soient propres.	

8.2 Opération de lavage — Paramètres (fin)

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
Opérations complémentaires	Rinçage	Maintenir la température de l'eau de rinçage et le temps de rinçage constants, quelle que soit la méthode utilisée (soit dans une bassine à vaisselle séparée ou sous le robinet). Contrôler la dureté de l'eau et l'importance de l'agitation.	La méthode dépend des habitudes du consommateur.
	Égouttage et séchage et/ou essuyage	Quelle que soit la méthode utilisée (égouttage et séchage à l'air, séchage avec un torchon), contrôler la vitesse d'égouttage et le temps de séchage, la position des articles en cours d'égouttage et de séchage à l'air et la propreté des torchons.	Tous les paramètres mentionnés peuvent avoir une influence décisive sur l'aspect final de la vaisselle et doivent de ce fait être contrôlés.

8.3 Difficultés de l'évaluation de la performance

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

Les modifications sont dues

- aux différences dans les techniques utilisées par les différents opérateurs;
- à l'habitude de l'essai et, en particulier, du mode opératoire;
- à la fatigue;
- à l'orientation naturelle de l'essai.

Si le nombre de produits à comparer nécessite plus d'un seul opérateur, l'attribution des essais devrait être faite de manière à répartir au hasard les influences personnelles possibles des opérateurs. Différents procédés expérimentaux, en fonction du nombre de produits à comparer, peuvent être utilisés pour minimiser cette erreur expérimentale.

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

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

9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance

9.1 Bases et objectifs d'appréciation

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

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

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

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

- comparer les quantités utilisées en fonction des habitudes du consommateur dans le pays ou la région concernée;
- comparer des masses ou volumes égaux;
- comparer des quantités à prix égal;
- déterminer des quantités donnant la performance optimale;
- déterminer des quantités donnant une performance équivalente.

9.2 Efficacité du nettoyage

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

En conséquence, l'étude générale des essais comparatifs des produits de lavage de la vaisselle à la main correspond à l'évaluation du nombre d'articles qu'une solution donnée peut nettoyer. Cette étude nécessite que le moment où le pouvoir de nettoyage de la solution devient nul soit défini. L'apparition d'un anneau de saleté autour de la bassine et/ou la disparition de mousse et la formation d'une couche graisseuse à la surface de la solution peut être l'effet apparent de la non-efficacité de la solution de lavage de la vaisselle. Les critères pour déterminer la fin d'efficacité, qui sont basés sur le jugement de l'opérateur, doivent demeurer constants au cours d'une série d'essais.

9.3 Moussage

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

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

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 valuer.

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 résidus de résidus des nourritures sur la vaisselle, une mesure de la performance du nettoyage. Une comparaison effectuée par des juges expérimentés peut donner une évaluation de l'aspect global, celui-ci comprenant le brillant et l'éclat en termes de critères de choix. Cet aspect est naturellement fonction des opérations faisant suite au lavage, c'est-à-dire les méthodes de rinçage et de séchage.

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

9.6 Estimation globale de la performance technique

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

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

9.7 Autres caractéristiques

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

10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

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

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

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

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

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

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



Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents¹

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

1. Scope

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

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

2. Summary of Guide

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

3. Significance and Use

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

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

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

4. Recommended Conditions

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

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

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

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

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

5. Materials

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

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

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

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

6. Standard Soils

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

6.1.1 Soil A:

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

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

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

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

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

6.1.2 Soil B:

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

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

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

6.1.3 Soil C—Shortening.

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

6.1.4 Soil D:

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

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

7. Preparation of Soiled Plates

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

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

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

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

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

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

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

8. Preparation of Dishwash Solution

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

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

8.1.2 Draw 100 mL of test water from the reservoir.

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

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

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

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

9. Washing Procedure

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

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

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

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

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

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

D 4009

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

10. Cleaning Procedure

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

11. Reference Blend

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

12. Arrangement of Tests

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

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

12.1.2 Testing products on a comparative basis, and

12.1.3 Conducting at least four replicate tests.

12.2 The products should be tested until a suitable and

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

13. Data Evaluation

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

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

14. Precision and Bias

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

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.

United States Patent [19]

Simion et al.

[11] Patent Number: 4,923,635

[45] Date of Patent: May 8, 1990

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

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

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

[21] Appl. No.: 283,034

[22] Filed: Dec. 5, 1988

Related U.S. Application Data

[63] Continuation of Ser. No. 09,679, Jul. 6, 1987, abandoned.

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

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

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

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

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

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

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

[57] ABSTRACT

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

3 Claims, No Drawings

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TABLE I

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

TABLE II

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

TABLE III

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

TABLE IV

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

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

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

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

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

0: No emulsification observed

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

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

3: Emulsification rate equal to said laboratory liquid

4: Emulsification rate superior to said laboratory liquid.

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

NORME
EXPÉRIMENTALE

AGENTS DE SURFACE
PRÉPARATION D'UNE ÉMULSION
ÉTUDE DE SES PROPRIÉTÉS
ÉVALUATION DU POUVOIR ÉMULSIFIANT

T 73-409

Additif 1
Décembre 1977

ADDITIF 1 À LA NORME T 73-409 (décembre 1976)

1 OBJET

Ajouter le paragraphe suivant :

• Elle décrit en outre en annexe une méthode simple et rapide qui peut se substituer à celle du chapitre 6 lorsque l'on a à préparer simultanément une série d'émulsions. Elle permet alors de comparer, en une seule opération, divers émulsifiants ou de déterminer la teneur à utiliser pour un agent émulsifiant donné.

ANNEXE A

Ajouter l'annexe A suivante :

A.1 PRINCIPE

Préparation d'une émulsion par agitation rotationnelle, après introduction des phases à émulsionner (la phase contenant l'émulsifiant et l'autre phase) dans une éprouvette modifiée pour favoriser la mise en émulsion.

A.2 APPAREILLAGE

A.2.1 **Éprouvette graduée**, 100, **NF B 35-302**, munie d'un joint conique rodé et de quatre pointes Vigreux en son milieu (voir figure).

Il est conseillé de prévoir des ergots permettant de bloquer le bouchon rodé de l'éprouvette avec un élastique ou un ressort.

A.2.2 **Seringue hypodermique** de 10 ou 20 ml.

A.2.3 **Moteur électrique** à vitesse réglable, permettant d'entraîner les éprouvettes à (10 ± 1) tr/min.

A.2.4 Montage approprié permettant de faire tourner à 10 tr/min une série d'éprouvettes.

© AFNOR 1977
Droits de reproduction
et de traduction réservés
pour tous pays

Alnor 77622

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

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

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

A.3 MODE OPÉRATOIRE

A.3.1 Préparation des phases avant mise en émulsion

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

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

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

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

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

A.4 APPLICATION DE LA MÉTHODE

A.4.1 Mesure du temps de mise en émulsion

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

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

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

Le choix de l'émulsifiant découle des résultats obtenus.

A.4.3 Détermination de la concentration optimale en agent émulsifiant

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

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

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

A.5.1 Détermination du type (voir 7.1)

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

A.5.2 Observations macroscopiques (voir 7.2)

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

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

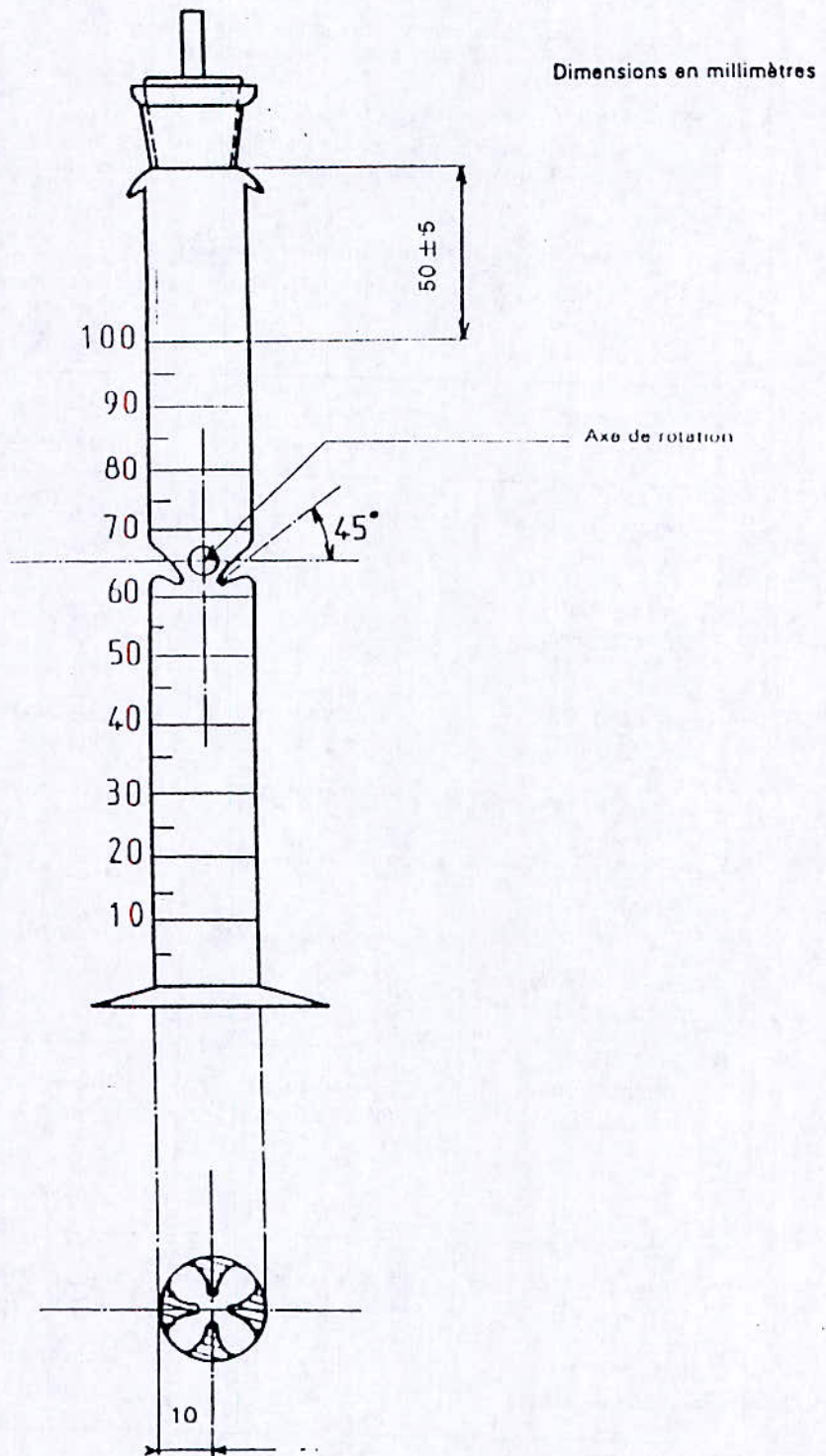


Figure — Éprouvette graduée modifiée