

Les lessives en poudre

Un siècle d'innovations pour éliminer les taches

Véronique Nardello-Rataj, Louis Ho Tan Tai et Jean-Marie Aubry

Summary

Powder detergents. A century of innovations to remove stains

Everybody keeps in mind the famous « enzymes gloutons » and the « Omo's chimpanzees » but very few chemists suspect the complexity of detergent formulations. Actually, they take advantage of the most recent scientific discoveries in various fields: physical-chemistry of surfactants and hydrophilic polymers, enzymology, selective catalytic oxidation, photophysics and photochemistry. On the other hand, formulations are also in constant evolution on account of both increasingly constraining regulations and expectations of the consumers in terms of efficacy, security and practicality.

Mots-clés Key-words

Lessive, détergent, formulation, blanchiment, tensioactif, enzyme, peroxyde.
Detergent, formulation, bleaching, surfactant, enzyme, peroxide.



Figure 1 - TIDE, l'ancêtre des lessives modernes, dans lequel le savon, sensible au calcaire, avait été remplacé par un tensioactif de synthèse [1].

Chacun s'accorde pour reconnaître l'utilité et l'efficacité des lessives destinées au lavage du linge. Cependant, leur utilisation quasi quotidienne et l'apparente naïveté des publicités relatives à ce type de produits ne laissent en rien présumer du foisonnement d'innovations technologiques qu'elles dissimulent (*encadré 1*). Qui plus est, elles laissent croire aux utilisateurs et aux chimistes eux-mêmes, qu'il s'agit d'un produit simple, banal et dont la technologie est pratiquement figée.

Or, la réalité est tout autre car les fabricants de détergents, non seulement proposent aux consommateurs des formes de produits toujours plus pratiques à utiliser, mais imposent également une évolution permanente aux formulations de lessive en incorporant de nouveaux ingrédients permettant d'éliminer les taches plus efficacement, à plus basse température, tout en respectant mieux le linge et l'environnement. Le niveau technologique des lessives est

d'ailleurs si élevé que seules quelques grandes sociétés sont à même de maîtriser leur formulation, leur mise en forme et leur distribution à l'échelle mondiale (*encadré 2*).

Cet article a pour objectif de montrer, sur l'exemple des lessives en poudre pour lave-linge les plus utilisées en Europe actuellement (*encadré 3*), comment le chimiste de formulation a dû mettre en œuvre une variété de processus physiques, chimiques et biochimiques pour éliminer les salissures les plus rebelles.

Une lessive en poudre : pour faire quoi ?

Les lessives en poudre représentent aujourd'hui environ 50 % de la production mondiale des lessives. Bien que leur fonction principale soit de nettoyer le linge, le consommateur attend bien d'autres qualités de sa poudre à laver. Tous ces critères techniques, réglementaires, environnementaux et économiques constituent le *cahier des charges* que le formulateur doit respecter lors de la conception du produit. Les *critères techniques* concernent à la fois les *fonctions d'usage* et les *contraintes de procédé*. La fonction d'usage principale d'une lessive est le nettoyage du linge, autrement dit, l'élimination de tous les types de salissures et les odeurs corporelles adsorbées sur les fibres textiles. Les fonctions *secondaires* correspondent à des performances techniques moins essentielles mais que le consommateur attend de la part d'un produit évolué. Ainsi, pour une lessive, on cherchera à conserver ou à restaurer la souplesse au linge, à raviver les couleurs ou à empêcher le transfert des couleurs d'un article à l'autre. Les fonctions *tertiaires* sont qualifiées d'*hédoniques* car elles sont associées au plaisir que le consommateur peut éprouver au moment ou après l'utilisation du produit, par exemple l'odeur « de propre » subsistant sur le linge lavé et séché, mais aussi à la satisfaction de contribuer au respect de l'environnement en achetant un produit formulé à partir d'ingrédients complètement biodégradables et élaborés à partir de ressources végétales renouvelables. Les *contraintes de procédé* concernent aussi bien la préparation (homogénéité

Encadré 1.

Quelques exemples de publicités et d'innovations technologiques dans le domaine des lessives [2]

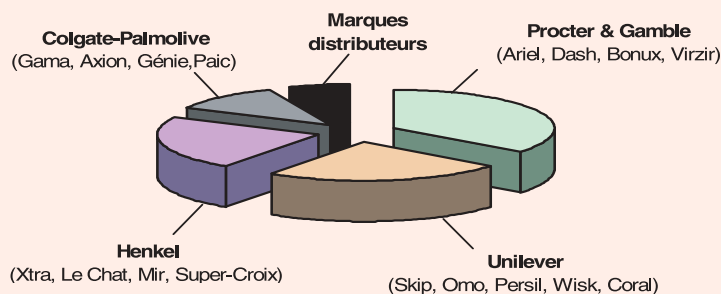
Dates	Innovations	Marques
1907	1 ^{er} détergent à base de PER borate et de SIL icate mélangés à du savon en poudre : « lave tout seul »	PERSIL (Henkel)
1946	1 ^{er} détergent de synthèse lancé aux États-Unis à base d' alkylbenzènesulfonate (ABS) : « un océan de mousse »	TIDE (P & G)
1952	Agents complexants ou « builders » : les tripolyphosphates de sodium (STPP)	OMO (Unilever)
1959	1 ^{ère} lessive en poudre non moussante : « recommandé par 49 marques de machines à laver »	SKIP (Unilever)
1964	L'écologie voit le jour : remplacement des ABS par les LAS (linear alkylbenzene sulfonate) en Allemagne puis en France, en Italie et au Japon	toutes les marques selon la réglementation
1968	1 ^{ères} lessives biologiques en poudre contenant des enzymes dégradant les taches protéiniques à basse température : « enzymes gloutons »	ARIEL poudre (P & G) ALA (Unilever)
1978	Activateur du perborate : le tétraacétyléthylènediamine (TAED)	SKIP (Unilever)
1982	Lessives liquides isotropes à dissolution rapide dans l'eau	VIZIR (P & G)
1983	Lessives liquides structurées à base de liposomes permettant d'incorporer un taux important de STPP 1 ^{ère} lessive concentrée pour tous lavages	WISK (Unilever)
1987	1 ^{ère} lessive en poudre compacte lancée au Japon : « 10 fois plus concentrée »	ATTACK (Kao Corporation)
1989	1 ^{ère} lessive à base de zéolithes en remplacement des phosphates : « la propreté éclatante et la contribution à un meilleur environnement »	LE CHAT (Henkel)
1994	1 ^{ère} lessive à base de catalyseur au manganèse permettant d'éliminer les taches à basse température : « un concentré d'innovations »	SKIP power (Unilever)
1998	1 ^{ère} lessives en pastilles : « la propreté au meilleur de sa forme »	SKIP tablets (Le Chat Tabs)

Encadré 2.

L'industrie des détergents

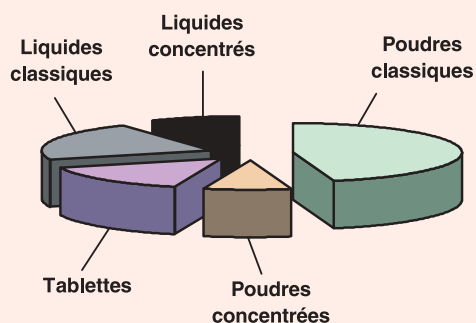
Marché de masse par excellence (20 millions de tonnes/an mondial) et de haute technologie, l'industrie des détergents est dominée par quatre sociétés multinationales, à côté de quelques opérateurs locaux dont le marché reste national [2].

Parts de marché européen par société en 1998



Encadré 3.

Segmentation du marché européen des différentes formes de lessives [2]



Encadré 4.

Exemple simplifié de formules de poudre à laver le linge

Ingrédients	Structures chimiques	Rôles	%
Matières actives			
LAS	$\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$ $(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$ $x + y = 9-15$	• Abaissent la tension interfaciale et facilitent le "mouillage" du linge	10-20
Tensioactifs	PAS $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{SO}_3\text{Na}$ $n=12-15$	• Décollent les salissures et les maintiennent en suspension dans le bain lessiviel	2-5
	FAE $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7-\text{OH}$ $n=12-15$		5-12
Perborate de sodium	$\left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH} \\ \quad / \quad \backslash \quad \\ \text{B} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{B} \\ \quad \backslash \quad / \quad \\ \text{HO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array} \right]^{2-} (\text{Na}^+)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	• Décolore, par oxydation, les taches colorées	12-18
TAED (tétraacétyl-éthylènediamine)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \quad \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	• Activateur du perborate de sodium	5-8
Enzymes	Lipase, protéase, amylase, cellulase	• Dégradent les salissures d'origine biologiques et les fibrilles de coton	1-2
Azurant optique		• Confère au linge un blanc éclatant en fluoresçant dans le bleu	0-1
Auxiliaires de formulation			
Savon	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COONa}$ $n=16-22$		0-1
Silice hydrophobée	Silicones adsorbées sur silice	• Antimousses	0-1
Zéolithe	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	• Anticalcaire	15-20
Copolymère maléique et acrylique	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array} \right]_m$	• Renforce l'action des anticalcaires	4-6
Disilicate de sodium	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	• Alcalinisant, anticalcaire, inhibiteur de corrosion	4-8
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	• Alcalinisant (anticalcaire)	12-16
Carboxyméthylcellulose de sodium		• Empêche la redéposition sur le linge des salissures du bain lessiviel	0-1
Parfum	Mélange complexe de molécules organiques volatiles	• Confère au linge une odeur agréable après lavage	0-1
Eau et sulfate de sodium	Na_2SO_4	• Charges assurant la cohésion des granules	Qsp 100

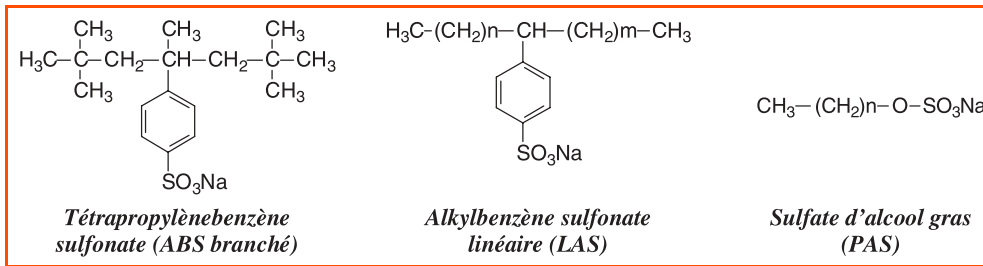


Figure 2.

de la poudre) que l'utilisation (cohésion, coulabilité, dispersion rapide dans l'eau de la poudre). Le cahier des charges inclut également des *critères réglementaires* (absence d'irritation cutanée et respiratoire, dégradation rapide en station d'épuration) et *économiques* (compétitivité vis-à-vis des produits concurrents). Dans cet article, nous n'aborderons que les fonctions d'usage principales des lessives en poudre.

Pour élaborer la formule, il faut tout d'abord comprendre ce que le consommateur considère comme étant du linge sale. Cette notion recouvre des perceptions sensorielles objectives telles que l'observation de taches ou la détection d'odeurs désagréables et des habitudes culturelles plus spécifiques qui exigent, par exemple, qu'un vêtement ayant été porté pendant une durée déterminée soit lavé. Se pose ensuite la question de connaître l'origine et la nature des salissures qui souillent le linge. On les classe habituellement en salissures (i) *grasses* (graisses, cosmétiques, hydrocarbures), (ii) *maigres* (thé, vin, herbe, fruits, encre), (iii) *particulaires* (terre, poussière, suie) et (iv) *corporelles* (sébum, transpiration, sang). Ensuite, on recense tous les processus connus : *chimiques* (saponification, oxydation), *physico-chimiques* (« rolling-up », solubilisation, micellisation, émulsification), *physiques* (fluorescence) ou *biochimiques* (dégradation enzymatique) que le formulateur pourra mettre en œuvre pour éliminer chaque type de taches.

Enfin, on peut choisir les ingrédients de la formule qui assureront le nettoyage du linge. Ce travail aboutit à l'élaboration de la formule simplifiée présentée dans l'encadré 4. Elle est scindée en deux parties : la première rassemble les « *matières actives* » qui participent directement au nettoyage ou au blanchiment du linge et la seconde les « *auxiliaires de formulation* » dont le rôle consiste à exalter l'efficacité des matières actives ou à remplir les fonctions secondaires et tertiaires du cahier des charges.

Mécanismes d'élimination des salissures [3-5]

Enlèvement des salissures grasses : mécanisme du rolling-up [6]

Les tensioactifs assurent le décolllement des salissures et leur maintien en suspension dans le bain lessiviel. Le choix

du tensioactif dépend d'un grand nombre de facteurs (température de lavage, type de textile, forme du produit...), mais les deux paramètres essentiels pour obtenir une détergence optimale sont la *solubilité* du tensioactif et sa *concentration micellaire critique* (CMC). En Europe, on utilise généralement une combinai-

son de tensioactifs anioniques et non ioniques. Les premiers sont plus efficaces vis-à-vis des salissures polaires et particulaires, tandis que les seconds sont mieux adaptés à l'élimination des salissures grasses à des températures légèrement supérieures à leur point de trouble. La longueur moyenne des chaînes hydrocarbonées des tensioactifs employés varie entre C₁₀ et C₁₅. Pour les tensioactifs non ioniques, appartenant le plus souvent à la famille des alcools gras éthoxylés, le nombre de motifs oxyde d'éthylène varie entre 5 et 9.

Les *alkylbenzène sulfonates de sodium* (ABS) sont les tensioactifs anioniques les plus utilisés (figure 2). Aujourd'hui, pour améliorer leur biodégradabilité et éviter ainsi la formation de mousse dans les rivières, les chaînes alkyles sont linéaires. De tous les tensioactifs anioniques de synthèse, ces « *linear alkyl sulfonates* » (LAS) sont les plus sensibles aux ions Ca²⁺ et Mg²⁺ présents dans les eaux dures. En conséquence, si la quantité d'agents anticalcaires est insuffisante, des sels de calcium peuvent précipiter et diminuer l'efficacité de la détergence. En termes de volume, les LAS sont les plus importants dans les détergents en poudre. L'utilisation des PAS (« *primary alkyl sulfate* »), moins sensibles aux ions Ca²⁺ et Mg²⁺ et plus biodégradables, se généralise, surtout dans les poudres concentrées (figure 2). Enfin, en Europe, les savons, ou carboxylates de sodium d'acides gras à chaîne longue (C₁₆-C₂₂) d'origine naturelle, ne sont plus utilisés dans les poudres détergentes que comme anti-mousses grâce à leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions Ca²⁺ et Mg²⁺.

L'enlèvement des salissures grasses fixées sur le tissu fait intervenir plusieurs mécanismes dont le plus important est le *rolling-up*. En s'adsorbant sur la fibre et la salissure, les tensioactifs diminuent les tensions interfaciales entre le liquide lessiviel et la salissure. L'étalement de la salissure sur le tissu, caractérisé par « *l'angle de contact* » θ diminue. Ce phénomène physico-chimique renforcé par l'agitation mécanique du lave-linge provoque le décolllement de la salissure qui est ensuite maintenue dans le bain lessiviel par solubilisation au sein des micelles de tensioactifs ou par émulsification. Enfin, des agents d'antiredéposition, tels que la carboxyméthylcellulose de sodium, vont compléter le rôle des tensioactifs en modifiant d'une part la charge électrique

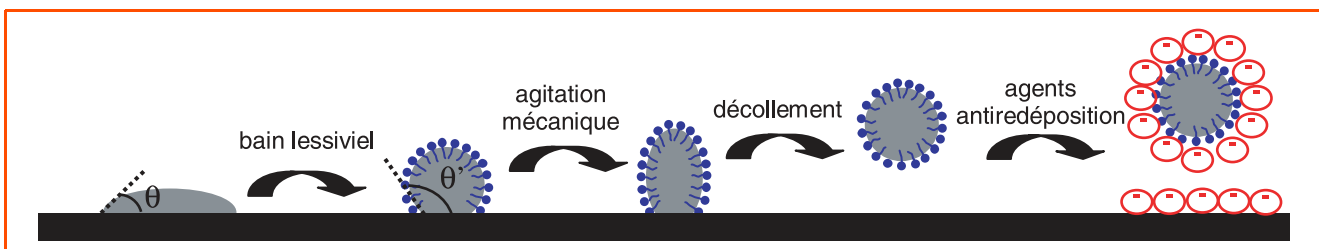


Figure 3.

des particules en suspension par adsorption à l'interface solide-liquide, et d'autre part, les propriétés électriques stériques de la surface des fibres par adsorption sur le tissu (figure 3).

Saponification des graisses

Certains composés minéraux tels que le silicate, le carbonate et le perborate de sodium permettent d'obtenir une certaine alcalinité (pH ≈ 10). Le bain lessiviel, basique et chaud, est alors capable de saponifier les corps gras naturels (triglycérides) pour les convertir en savons de sodium solubles dans l'eau (figure 4).

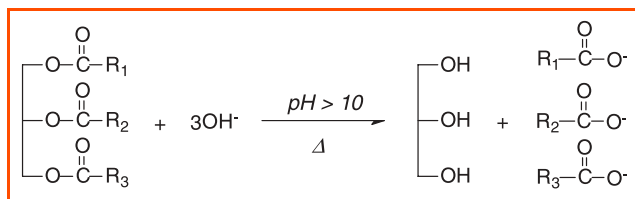


Figure 4.

Oxydation des taches colorées [7]

Baucoup de taches colorées ou de salissures maigres (café, thé, encre) ne peuvent pas être détachées du tissu par « rolling-up ». Elles doivent être éliminées par action d'agents de blanchiment, capables de décolorer des composés organiques insaturés via une réaction chimique, le plus souvent une oxydation. Les produits chlorés, comme l'eau de javel, ont ainsi été les premiers agents de blanchiment utilisés dans les années 1930. Cependant, bien qu'efficaces à basse température et à faible concentration, les produits chlorés sont à l'origine de réactions secondaires car ils oxydent également les colorants, les azurants optiques et certains textiles eux-mêmes. Aujourd'hui, les agents de blanchiment les plus utilisés sont des composés capables de libérer *in situ* des formes « activées » de l'oxygène, notamment de l'eau oxygénée. Ainsi, l'incorporation du perborate de sodium, utilisé en Europe depuis 1907 dans les lessives en poudre, n'a cessé de croître notamment avec le développement des machines à laver dont la température des cycles de lavage peut atteindre 80-90 °C. Par dissolution dans l'eau, le perborate de sodium s'hydrolyse en eau oxygénée et métaborate de sodium. L'anion perhydroxyl, HOO⁻, qui est l'oxydant efficace, est ensuite engendré dans le milieu par déprotonation de H₂O₂ en milieu alcalin (figure 5).

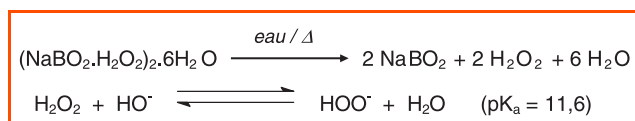


Figure 5.

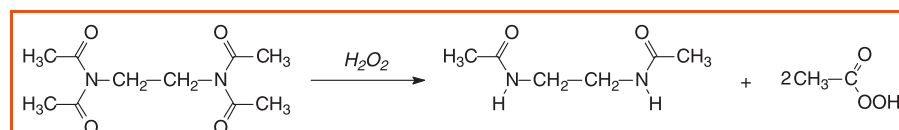


Figure 6.

Encadré 5 - Quelques définitions.

Tensioactifs : molécules amphiphiles constituées d'une chaîne carbonée hydrophobe liée de façon covalente à un groupe polaire anionique, cationique, neutre ou zwitterionique.

Concentration Micellaire Critique (CMC) : concentration à partir de laquelle se forme la première micelle de tensioactifs dans l'eau.

Angle de contact θ : angle avec lequel un liquide rejoint le solide sur lequel il est déposé. Il définit le mouillage et s'exprime par la relation d'Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LA}}$$

où γ_{IJ} désigne la tension de surface entre les phases I et J.

Le percarbonate de sodium, 2Na₂CO₃·3H₂O₂, peut également être utilisé comme précurseur d'eau oxygénée. Il n'est malheureusement pas stable dans une poudre conventionnelle contenant des zéolithes.

Toutefois, le peroxyde d'hydrogène seul n'est pas efficace à des températures inférieures à 60 °C. Il est donc nécessaire de l'utiliser en combinaison avec un *activateur*, c'est-à-dire une molécule capable de réagir avec HOO⁻ conduisant à la formation d'un peracide, plus efficace à basse température. Les deux activateurs les plus couramment utilisés sont le N,N,N',N'-tétraacétyl éthylène diamine ou TAED, qui conduit à la formation d'*acide peracétique* (figure 6) et le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium ou NOBS, qui produit, avec HOO⁻, de l'*acide pernonanoïque*. Le TAED, utilisé pour la première fois en 1978, est aujourd'hui présent dans plus de 50 % des détergents de l'Europe de l'Ouest. Enfin, précisons que si le rôle principal du peracide est le blanchiment, son activité antibactérienne a également clairement été démontrée.

Outre les activateurs stœchiométriques cités ci-dessus, certains complexes métalliques à base de métaux de transition tels que le manganèse ou le fer catalysent la décomposition des peroxydes organiques ou inorganiques, à basse température, en formant des intermédiaires oxydants plus réactifs. En 1994, un complexe de manganèse, l'hexafluorophosphate de 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (MeTACN) a été introduit comme « *super activateur* » dans certaines poudres à laver.

Après son introduction dans les lessives commerciales, ce composé a fait l'objet d'une vive controverse entre les deux géants des détergents, Unilever et Procter & Gamble, ce dernier accusant cet activateur de provoquer une dégradation accélérée des fibres cellulosiques (encadré 6).

Dégradation enzymatique des salissures naturelles [8-9]

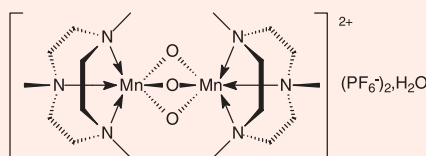
L'idée d'utiliser des enzymes en détergence remonte à 1913, quand Otto Röhm breveta l'utilisation des enzymes pancréatiques pour l'élimination des taches de sang.

Cependant, elles ne sont réellement devenues des additifs importants dans les détergents ménagers qu'à partir de 1968. Les enzymes sont des biocatalyseurs puissants, d'origines animale ou végétale, capables de dégrader rapidement et à basse température les salissures d'origine

Encadré 6.

La saga du « super activateur » de blanchiment au manganèse

Été 1994 : Unilever lance le nouveau Persil Power, à base d'un catalyseur au manganèse, accélérateur de blanchiment à basses températures. Ce composé miracle se révèle agressif vis-à-vis de certains colorants et articles dans des conditions extrêmes. Il est très vite retiré du marché. Il est alors utilisé efficacement pour d'autres formulations, telles que celles des produits de lave-vaisselle.



Hexafluorophosphate de 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (MeTACN)

Cet échec n'a heureusement pas arrêté les travaux de recherches dans ce domaine. On peut même dire que cet épisode a constitué le point de départ d'une course contre la montre pour trouver des catalyseurs aussi efficaces mais encore plus sélectifs.

biologique. Les *protéases* dégradent les taches protéiniques telles que le sang, l'œuf, le lait ou la kératine. Les *lipases* agissent sur les salissures grasses en catalysant l'hydrolyse des triglycérides insolubles comme le sébum, les huiles végétales ou les cosmétiques. Les *amylases* scindent les liaisons α -1,4 des molécules d'amidon rencontrées dans les pâtes ou les pommes de terre. Enfin, les *cellulases* dégradent les microfibrilles qui apparaissent sur le coton au fil des lavages. En effet, à la longue, ces microfibrilles s'enchevêtrent entre elles, provoquant les « bouloches », la rêcheur du linge et emprisonnant des salissures particulières et des graisses polymérisées.

Azurants optiques

La recherche du « blanc », synonyme de propreté et d'hygiène, remonte assez loin dans le temps. Un premier pas dans cette voie a été fait lorsque les teinturiers observèrent que le léger nuançage à l'aide d'un colorant bleu redonnait aux articles devenus jaunâtres un aspect plus blanc. Cette constatation avait conduit à la mise sur le marché des célèbres « boules bleues » (Reckitt). En réalité, ce procédé ne restitue pas la blancheur originelle du tissu. En effet, le colorant bleu déposé sur le tissu absorbe légèrement la partie du spectre complémentaire du jaune. Le spectre de réflectance du tissu ainsi traité est lissé sur l'ensemble du rayonnement visible. Ceci se traduit par un aspect gris très pâle plus flatteur à l'œil qu'une teinte jaunâtre. Grâce à l'expérience de Krais qui, en 1929, rendit un tissu de lin plus blanc en l'imprégnant d'extrait de marron d'Inde (principe actif : l'esculine), le premier brevet concernant l'utilisation de composés fluorescents pour blanchir le textile fut déposé en 1935. Depuis, le développement industriel des azurants optiques n'a cessé de croître, conduisant aujourd'hui à plus de mille molécules différentes.

Les substances fluorescentes sont incolores mais possèdent la propriété d'absorber la lumière située dans le proche UV émise par le soleil ou par certaines sources lumineuses artificielles. L'état excité ainsi obtenu perd une partie de son énergie sous forme de chaleur et le reste par

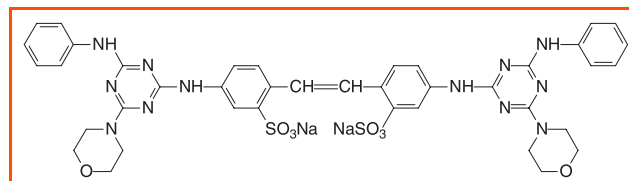


Figure 7 - 4,4'-bis-(4-anilino-6-morpholino-5-triazin-2-ylamino)-stilbène-2,2'-disulfonate de disodium.

émission d'un rayonnement lumineux bleu. Par ce mécanisme, on remplace donc la lumière (bleue) absorbée par le tissu jaunâtre par une fluorescence bleue prélevée dans l'UV. Les azurants optiques confèrent donc au tissu un « blanc plus blanc que blanc » selon la formule moquée, à tort, par les humoristes.

Les azurants optiques les plus utilisés dans les poudres détergentes sont les dérivés de l'acide 4,4'-diaminostilbène-2,2'-disulfonique (figure 7). La nature des substituants fixés sur les noyaux aromatiques permet d'obtenir des propriétés particulières telles que l'hydrosolubilité ou l'adsorption de l'azurant sur le tissu (substantivité).

Les détergents du 3^e millénaire

Les fabricants de produits détergents ménagers devront faire face à différentes contraintes ou pressions, conséquences de l'évolution des machines à laver, des attentes des consommateurs et de l'apparition de nouvelles réglementations concernant le respect de l'environnement et la sécurité des consommateurs. En termes d'exigences consommateurs, la préférence va aux produits moins chers, sans sacrifier pour autant les performances jugées au travers des critères relatifs à l'élimination des taches et au respect des articles (couleurs, aspect du neuf conservé plus longtemps). Les propriétés physiques du détergent, qui doit être facile à utiliser (prélèvement, dosage), sont également importantes (écoulement facile, absence de prise en masse). En matière de sécurité, les consommateurs exigent de plus en plus des produits non agressifs pour la peau et sans risque de toxicité ou d'allergie. En ce qui concerne l'environnement, ils sont de plus en plus sensibilisés aux aspects environnementaux. Depuis 1998, les lessiviers se sont engagés auprès de la Commission européenne à réaliser les efforts nécessaires pour réduire l'impact des constituants des lessives sur l'environnement en diminuant le volume de la dose unitaire du détergent, tout en conservant son efficacité, à diminuer le volume des emballages, à abaisser le taux d'ingrédients organiques faiblement biodégradables et à réduire l'énergie nécessaire au lavage.

De nouveaux ingrédients... toujours « plus verts »**Les tensioactifs**

Les tensioactifs doivent répondre à des critères de plus en plus stricts en matière de biodégradabilité. Désormais, on ne se contente plus d'assurer la biodégradabilité primaire des tensioactifs (disparition des propriétés tensioactives), mais on s'efforce d'obtenir une biodégradation secondaire (conversion totale en CO₂, H₂O et composés minéraux inoffensifs). L'attrait des consommateurs et des responsables politiques pour les composés chimiques dérivés de ressources naturelles et renouvelables devrait faciliter la mise sur le marché de molécules d'origine totalement végétales telles

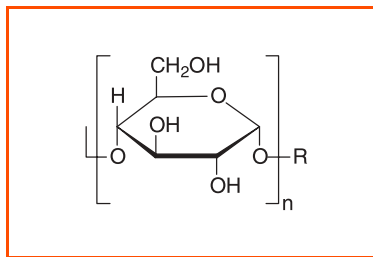


Figure 8 - Alkyl polyglucoside (APG).

que les *alkylpolyglycosides* (APG) (figure 8) présentant de bonnes performances en détergence, mais dont le prix reste encore élevé par rapport à ceux des LAS et PAS.

Les agents de blanchiment

Le duo perborate/TAED a encore de beaux jours devant lui comme système de blanchiment des poudres à laver le linge. Cependant, les pressions écologiques concernant les concentrations de bore admises dans les eaux potables risquent de devenir plus contraignantes, ce qui devrait permettre de généraliser l'utilisation du percarbonate de sodium. Par ailleurs, la course au lavage à basses températures se poursuivra dans les décennies à venir. Elle conduira au développement de matières actives plus efficaces (peracides, activateurs, catalyseurs) pour assurer le blanchiment et garantir l'hygiène, dans la mesure où ces nouvelles molécules sauront respecter le linge. Les recherches s'orientent surtout vers des catalyseurs fonctionnant à plus basse température (10-30 °C) que les activateurs classiques (40-60 °C). Les catalyseurs actuels nécessitent tous la présence d'un précurseur d'eau oxygénée. Des recherches sont en cours pour activer directement l'oxygène de l'air ou l'oxygène dissous dans l'eau de lavage. Trouver une réponse à ce problème offrirait en outre une solution élégante à l'un des grands défis de la détergence qui consiste à concevoir un système de blanchiment compatible avec les lessives liquides.

Les polymères hydrophiles

Des polymères hydrophiles tels que les homopolymères acryliques et les copolymères acryliques/maléiques sont actuellement utilisés comme co-builders pour réduire les quantités d'agents anticalcaires (builders) dans les formulations. L'utilisation de ce type d'additif devrait continuer à se développer, mais de nouveaux polymères, dérivés par exemple de polyesters, de polyamides tels que les *polyacides L-aspartique* ou de l'oxydation de l'amidon, biodégradables et renouvelables, pourraient être commercialisés (figure 9).

La recherche de nouveaux polymères hydrophiles possédant d'autres fonctions d'usage (anti-transfert de couleurs, anti-redéposition des salissures, conditionneurs, fixateurs de parfums...) fait l'objet d'une intense activité car, dans le

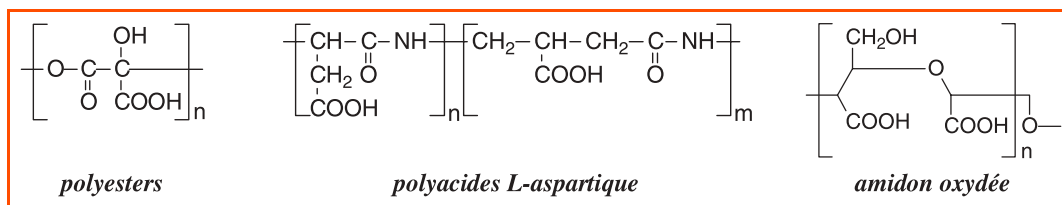


Figure 9.

cadre des nouvelles réglementations européennes, les autorisations pour introduire un nouveau composé dans une formulation sont beaucoup plus faciles à obtenir pour un polymère que pour un composé organique.

Les enzymes

En raison du développement des lessives compactes et de l'abaissement des températures de lavage, les enzymes représentent très certainement les *ingrédients de l'avenir* pour la formulation des détergents de demain. Elles sont en effet efficaces à des taux extrêmement faibles et à température modérée (20-40 °C) vis-à-vis de certaines taches particulièrement difficiles à éliminer par d'autres mécanismes. De plus, elles possèdent intrinsèquement une excellente biodégradabilité et les problèmes d'irritation cutanée qu'elles occasionnent parfois peuvent désormais être évités par microencapsulation. Par ailleurs, les progrès du génie génétique permettront bientôt de produire des enzymes « sur mesure » possédant les caractéristiques désirées : les oxydases et peroxydases, capables de décolorer les taches oxydables, aujourd'hui éliminées par des agents de blanchiment chimiques, et des enzymes fonctionnant dans des conditions difficiles : basses températures, pH élevé, durée d'action réduite, taux de tensioactifs faibles.

Les parfums

La coexistence dans une lessive des molécules de parfum avec des enzymes et des agents oxydants constitue un défi pour le formulateur et le parfumeur. Les recherches actuelles concernent la sélection et la combinaison de molécules parfumées immarcescibles, la préservation de parfums complexes par microencapsulation et la protection des fonctions chimiques sensibles par dérivatisation.

Mondialisation du marché des détergents

La mondialisation et les bouleversements géopolitiques intervenus à la fin du XX^e siècle ont profondément modifié les stratégies industrielles des multinationales de l'industrie de la détergence. Il est vital pour ces sociétés de maintenir un haut niveau d'innovation pour tenter d'accroître leur part de marché dans les pays développés et pour acquérir des positions fortes sur les marchés émergents. A cet égard, l'ouverture du marché chinois, le développement économique des pays du sud-est asiatique et l'intégration dans la Communauté européenne de dix pays de l'ex-empire soviétique constituent autant d'opportunités qu'il convient de saisir en tenant compte des niveaux de vie, des réglementations et des habitudes culturelles de chaque pays. Les enjeux économiques sont considérables car en Europe du Nord, aux États-Unis, au Canada et au Japon, le marché des lessives est pratiquement saturé et un nouveau produit y fait nécessairement sa place au détriment de produits déjà

en place. On peut donc prédire que dans les pays développés et riches, on verra apparaître des détergents de plus en plus sophistiqués dans un marché globalement stagnant. En revanche, en

Europe du Sud et de l'Est, en Amérique latine, en Afrique et en Asie, on devrait assister à des progressions importantes du volume de production de lessives formulées plus simplement à partir de matières premières bon marché et/ou disponibles localement qui permettront une amélioration notable des conditions d'hygiène des habitants de la planète.

Remerciements

Les auteurs de l'article tiennent à remercier les sociétés Unilever, Procter & Gamble et Henkel pour les renseignements et documents fournis.

Références

- [1] Soaps and detergents, *Chemical & Engineering News*, January 20, 2003, p. 15.
- [2] <http://www.unilever.com>, <http://www.perso.wanadoo.fr/cgt.lever>, <http://www.fr.pg.com>, <http://www.henkel.com>.
- [3] Louis Ho Tan Tai, *Formulating detergents and personal care products, A complete guide to product development*, AOCSS Press, 2000.
- [4] Powdered detergents, *Surfactant science series*, vol. 71, Ed. M.S. Showell, 1998.
- [5] Handbook of detergents, part A: properties, *Surfactant science series*, vol. 82, Ed. G. Broze, 1999.
- [6] Aubry J.-M., Carette A., Formulation et modifications de surfaces, *Cahiers de formulation*, EDP Sciences, vol. 8, 2000.
- [7] Milne N.J., Oxygen bleaching systems in domestic laundry, *J. of Surfactants and Detergents*, 1(2), 1998, p. 253.

- [8] La catalyse enzymatique, *L'Act. Chim.*, 8-9, août-sept. 2002.
- [9] Olsen H.S., The role of enzymes in modern detergency, *J. of Surfactants and Detergents*, 1(4), 1998, p. 555.



V. Nardello-Rataj

Véronique Nardello-Rataj¹
est maître de conférence à l'université de Lille*.

Jean-Marie Aubry²
est professeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille*.



J.-M. Aubry



L. Ho Tan Tai

Louis Ho Tan Tai³
est un ancien ingénieur d'Unilever, chef de service R & D Lever France.

* Laboratoire d'oxydation et de formulation, LCOM, UMR CNRS 8009, bât. C6, 59655 Villeneuve d'Ascq.

¹ Tél./Fax : 03 20 33 63 69.

E-mail : veronique.rataj@univ-lille1.fr

² Tél./Fax : 03 20 33 63 64.

E-mail : jean-marie.aubry@univ-lille1.fr

³ 195 avenue du Maréchal Leclerc, 59130 Lambersart.

E-mail : lhotantai@free.fr

