(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 602 337**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **87 10698**

(51) Int Cl⁴ : G 01 N 13/00, 21/84, 27/06, 33/00; D 06 F 35/00; D 06 B 23/28.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 28 juillet 1987.

(30) **Priorité :** DE, 30 juillet 1986, n° P 36 25 817.2.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 5 du 5 février 1988.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH.* — DE.

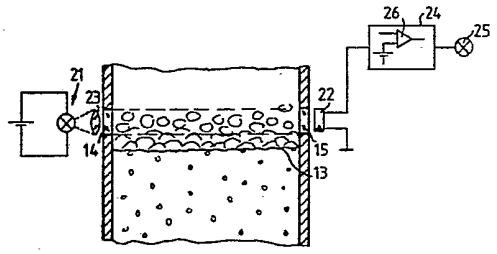
(72) **Inventeur(s) :** Willy Bonsels.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Madeuf.

(54) Procédé et dispositif pour la détermination de la présence dans une solution aqueuse de tensioactifs.

(57) Il est prévu pour la solution une cellule de mesure dans laquelle ou sur laquelle est placé un dispositif d'introduction d'air dans le liquide, et il est prévu également au-dessus du niveau 13 correspondant à la solution, une barrière destinée à produire un faisceau de rayons et disposée dans la cellule de mesure parallèlement à la surface à une certaine distance du niveau 13 et un circuit d'exploitation 24 est monté en aval du récepteur 22 de la barrière.



FR 2 602 337 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention a pour objet un procédé destiné à déterminer la présence ou l'absence de tensioactifs qui ne sont pas liés chimiquement ou physiquement dans une solution aqueuse par d'autres substances se trouvant dans cette solution, ainsi qu'un dispositif de mise en oeuvre de ce procédé. Pour laver du linge ou d'autres surfaces telles que des métaux, de la céramique, du verre, etc., on utilise des tensioactifs dans des liquides aqueux pour diminuer la tension superficielle ou pour améliorer le mouillage.

Les tensioactifs ne sont actifs que s'ils ne forment pas de liaisons physiques ou chimiques avec d'autres substances se trouvant dans la solution aqueuse. On doit donc avoir une certaine quantité de tensioactifs libres dans la solution aqueuse. Suivant le volume de la solution considérée, il existe une quantité optimale de tensioactifs libres. Lorsque cette quantité optimale est dépassée, l'effet des tensioactifs ne s'en trouve pas accru. Pour éviter une consommation inutile de tensioactifs, il faut déterminer la quantité de tensioactifs libres contenus dans la solution aqueuse considérée.

Si l'on connaît les conditions ambiantes, la présence ou l'absence de tensioactifs libres dans de l'eau très pure peut être déterminée par la mesure de la tension de surface. Or, cette méthode est perturbée dans les eaux souillées ou contenant des sels.

La mise en évidence directe de tensioactifs par des analyses chimiques est connue. Elle doit se faire séparément pour les différents groupes de tensioactifs (anioniques, cationiques et non-

ioniques). Les publications suivantes décrivent la mise en évidence de tensioactifs.

1) METHODS FOR DETERMINATION OF SURFACE-ACTIVE AGENTS IN WASTE WATERS (REVIEW)
Yu.M. Dedkov et E.I. Subbotina
Industrial Laboratory 43 (1977) pages,1630-37

2) Analytik grenzflächenaktiver Substanzen
E. Kunkel
Fresenius Z. Anal. Chem. (1985) 320; 687-688

3) Analytische Bestimmung von Tensiden
H. Hellmann
Fresenius Z.Anal.Chem. 295, 393 - 397 (1979)
Fresenius Z.Anal.Chem. 297, 102 - 106 (1979)
Fresenius Z. Anal.Chem. 300, 44 - 47 (1980)
Fresenius Z.Anal.Chem. 310, 224 - 229 (1982)

Les analyses chimiques destinées à mettre en évidence la présence de tensioactifs sont longues et coûteuses.

La présente invention a pour but de mettre au point un procédé simple et rapide permettant de déterminer la présence ou l'absence de tensioactifs qui ne sont pas liés chimiquement ou physiquement dans une solution aqueuse par d'autres substances se trouvant dans cette solution.

Ce but est atteint avec le procédé suivant l'invention en ce que l'on constate si de la mousse se forme au-dessus de la solution après que l'on y a introduit de l'air. Dans ce procédé, on exploite la propriété qu'ont les tensioactifs de se rassembler à la surface de séparation de l'air et de l'eau. Lorsqu'on introduit de l'air dans la solution aqueuse, de la mousse ne se forme au-dessus de la solution qu'en présence de tensioactifs libres. La

mousse permet donc de constater la présence de tensioactifs libres.

Par rapport aux méthodes de détermination connues, ce procédé a pour avantage important qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une deuxième phase liquide pour séparer les tensioactifs et qu'il n'y a pas dépendance à l'égard du pH.

Dans un mode de réalisation préféré, on introduit une quantité d'air pouvant être prédéfinie, dans une solution de volume donné et de surface préalablement définie, cette quantité d'air étant uniformément ou à peu près uniformément répartie au fond de la solution. Après que l'on a introduit l'air, la mousse se formant au-dessus de la solution est utilisée pour constater la présence de tensioactifs. Il est donc prévu des conditions reproductibles qui permettent une corrélation entre la quantité de mousse et la quantité de tensioactifs libres se trouvant dans la solution. La quantité de mousse qui se traduit par exemple dans un récipient de section transversale constante par une variation du niveau de la mousse, est mesurée une fois dans des conditions (énumérées plus haut) constantes, en fonction de la quantité de tensioactifs dissous libres. Ceci permettra, lors de mesures ultérieures, de fournir une indication quantitative concernant la quantité de tensioactifs libres contenus dans la solution.

La mousse formée peut être mesurée de manière très simple par la mesure de l'intensité d'un faisceau de rayons parallèles à la surface de la solution. Il est intéressant aussi de mesurer la mousse formée au-dessus de la solution par la variation de la conductibilité électrique d'un parcours séparant deux électrodes disposées au-dessus

de la surface de la solution. La conductibilité électrique est considérablement accrue par rapport à celle de l'air du fait de l'absence de la mousse. Cette variation de la présence ou de l'absence de tensioactifs libres convient plus particulièrement aux solutions de détergents. On peut l'utiliser pour contrôler l'addition dosée de détergents dans une lessive, afin d'éviter un excès inutile de tensioactifs. L'opération de lavage peut ainsi se dérouler dans des conditions moins coûteuses. En outre, la pollution des eaux par les tensioactifs s'en trouve réduite.

Un dispositif de mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus réside suivant l'invention en ce qu'il est prévu pour la solution une cellule de mesure dans laquelle ou sur laquelle est placé un dispositif d'introduction d'air dans le liquide, en ce qu'il est prévu, au-dessus du niveau correspondant à la solution, une barrière destinée à produire un faisceau de rayons et disposée dans la cellule de mesure parallèlement à la surface à une certaine distance du niveau et en ce qu'un circuit d'exploitation est monté en aval du récepteur de la barrière. L'intensité du faisceau de rayons qui parvient au récepteur varie en fonction de la mousse. La diminution de l'intensité indique que de la mousse s'est formée qui révèle la présence de tensioactifs libres dans la solution.

Il est particulièrement intéressant d'introduire de l'air sous pression au fond du récipient par une plaque de verre fritté. On a ainsi une distribution uniforme de l'air dans le récipient, et la mousse qui se forme à la surface est également uniforme. Les différences d'intensité avec et sans mousse sont ainsi plus nettes, ce qui permet une mesure plus

précise; en d'autres termes, on peut dire rapidement et de manière simple si la solution contient ou non des tensioactifs.

D'une manière avantageuse, le dispositif d'introduction de l'air est un agitateur. De l'air est introduit dans la solution au moyen de l'agitateur. Il se forme des bulles d'air qui montent à la surface et produisent de la mousse en liaison avec les tensioactifs libres.

La barrière est de préférence une cellule photoélectrique. La mousse atténue suffisamment fortement la lumière. Les variations d'intensité lumineuse peuvent être constatées avec des appareils simples.

Dans un mode de réalisation intéressant, la paroi du récipient est transparente tout au moins aux emplacements de l'émetteur et du récepteur de la cellule photoélectrique disposée à l'extérieur du récipient, et polie sur sa face intérieure. Une surface polie assure que la mousse n'adhère pas et glisse bien. La mousse peut donc être éliminée sans que des résidus gênent la mesure.

Il est prévu de préférence au niveau du faisceau lumineux un dispositif d'envoi d'air dont le point d'entrée est diamétralement opposé à une évacuation destinée à la mousse. Avant de procéder à la mesure, on envoie dans ce dispositif un jet d'air qui nettoie le parcours de mesure en éliminant la mousse éventuellement présente. Ce dispositif permet d'effectuer des mesures à des intervalles de temps rapprochés.

Diverses autres caractéristiques de l'invention ressortent de la description détaillée qui suit. Un mode de réalisation de l'invention est représenté, à titre d'exemple non limitatif, aux dessins annexés.

La figure 1 représente schématiquement un dispositif de lavage comportant un dispositif de détermination de la présence ou de l'absence de tensioactifs qui ne sont pas liés chimiquement ou physiquement dans une solution aqueuse par d'autres substances se trouvant dans cette solution,

La figure 2 est une vue en coupe longitudinale schématique d'une partie du dispositif représenté à la figure 1.

Une machine à laver 1 comportant un tambour 3 disposé de manière à pouvoir tourner dans un carter 2, destinée à recevoir du linge à laver, présente un conduit 5 partant du fond 4 de l'enceinte contenant le tambour 3, qui mène à une pompe 6 en aval de laquelle est monté un conduit 7 qui débouche dans une cellule de mesure 8, par exemple dans un récipient. La cellule de mesure 8 a une section transversale constante sur toute la hauteur. La cellule de mesure 8 est de préférence cylindrique. Sur son bord supérieur se trouve un trop plein 9.

Au fond de la cellule de mesure 8 se trouve une plaque de verre fritté 10 au-dessus d'une cavité 11 qui communique avec une pompe à air 12 par un conduit non référencé. Le liquide peut monter dans la cellule de mesure 8 jusqu'à un niveau maximal 13 qui est déterminé par la hauteur du trop plein 9 et représenté en pointillés à la figure 1. Au-dessus du niveau 13, il est prévu dans la cellule de mesure 8 deux fenêtres 14, 15, diamètralement opposées. Les fenêtres 14, 15 sont fermées par des vitres transparentes étanches au liquide. Les vitres des fenêtres 14, 15 sont polies (optiquement transparentes) sur leurs faces situées à l'intérieur de la cellule de mesure 8 afin que la mousse et les restes de liquide puissent s'écouler facilement.

De la pompe 12 part une dérivation 16 vers un conduit 17 qui s'étend au niveau des fenêtres 14, 15 perpendiculairement à celles-ci. Le conduit 17 contient sur sa face intérieure à la cellule de mesure, diamètralement opposée à un orifice d'entrée 18, un orifice d'évacuation 19 qui est relié à l'enceinte contenant le tambour 3, par une conduite non représentée. Le conduit 17 peut être fermé par un clapet.

Devant chacune des fenêtres 14, 15, est disposé un émetteur de lumière 21 et un récepteur photoélectrique 22. La lumière de l'émetteur 21 est transformée par un objectif 23 en un faisceau lumineux parallèle qui parvient au récepteur 22 par la fenêtre 14, la cellule de mesure 8 et la fenêtre 15, lorsqu'aucun obstacle ne se trouve dans le récipient sur le parcours séparant les fenêtres 14, 15. En aval du récepteur 22 est monté un circuit d'exploitation 24 qui alimente un dispositif d'affichage 25, par exemple une lampe. Le circuit d'exploitation 24 contient par exemple un comparateur 26 qui intervient lorsque l'intensité lumineuse diminue au-dessous d'un seuil donné sur le récepteur photoélectrique.

Dans l'enceinte dans laquelle se trouve le tambour 3, on introduit de l'eau pour une opération de lavage à laquelle on ajoute un détergent qui contient des tensioactifs. Avec la pompe 6, on prélève une certaine quantité d'eau que l'on envoie dans la cellule de mesure 8 jusqu'à ce que le liquide atteigne le niveau 13. Le trop plein 9 maintient le niveau de liquide au niveau 13. Au moyen de la pompe 12, on introduit de l'air, par la plaque de verre fritté 10 dans la cellule de mesure 8 en quantité constante par unité de temps. L'air dont la majeure

partie n'est pas dissoute dans le liquide de la cellule de mesure 8, produit des bulles d'air dans le liquide. Les tensioactifs contenus dans le liquide, qui ne sont pas liés chimiquement ou physiquement à d'autres substances dissoutes, se rassemblent à la surface de séparation de l'air et de l'eau. Les tensioactifs ont une propriété hydrophobe et une propriété hydrophile. Ce qui veut dire que les tensioactifs libres se rassemblent sur les surfaces de séparation des bulles d'air. Du fait des bulles d'air qui sortent de la surface du liquide, il se forme de la mousse qui s'accumule au-dessus du niveau 13. Lorsque la mousse parvient dans le parcours séparant les fenêtres 14, 15, la lumière de la cellule photoélectrique est absorbée ou dispersée, ce qui diminue l'intensité lumineuse sur le récepteur 22. Avant d'effectuer la mesure, on coupe la pompe 12. Lorsqu'à la suite d'une quantité suffisante de mousse, une limite inférieure donnée de l'intensité lumineuse est atteinte, le circuit d'exploitation 24 délivre lors de la mesure un signal qui fait que la lampe 25 s'allume.

Les pertes de liquide dues à la formation de mousse sont compensées par un pompage continu. On assure aussi de cette façon que le liquide contribuant à la formation de la mousse est représentatif de la totalité de l'échantillon.

Après que la mesure a été effectuée, le parcours séparant les fenêtres 14, 15 est nettoyé par envoi d'un jet d'air à travers le conduit 17 au moyen de la pompe 12. Ce courant d'air expulse la mousse par l'orifice d'évacuation 19. La mousse éventuellement présente sur les vitres des fenêtres 14, 15 s'écoule vers le bas. On dispose ainsi d'une surface fraîche pour une nouvelle mesure. Les mesures

peuvent être renouvelées aussi fréquemment que souhaité. Les durées d'insufflation d'air dans la formation de la mousse doivent être réglées en fonction des conditions d'emploi particulières.

Le procédé décrit dans l'invention peut servir par exemple de sonde de mesure pour la commande d'opérations de lavage. On évite ainsi de surdoser les tensioactifs et on protège donc l'environnement. Pour atteindre le dosage optimal de tensioactifs pour la machine à laver 1, le détergent est introduit avantageusement non en continu mais par intermittence, la teneur en tensioactifs libres étant mesurée dans les intervalles de temps pendant lesquels on n'introduit pas de détergent. La quantité de mousse produite traduit la teneur de la solution en tensioactifs libres. Les fenêtres 14, 15 peuvent être montées par exemple à une certaine distance du niveau 13 qui correspond à une teneur souhaitée du liquide en tensioactifs. La quantité de liquide recyclé doit dans ce cas être réglée en conséquence. Cette teneur en tensioactifs est déterminée au préalable par des mesures d'essais.

REVENDICATIONS

1. Procédé permettant de déterminer la présence ou l'absence de tensioactifs qui ne sont pas liés chimiquement ou physiquement dans une solution aqueuse par d'autres substances se trouvant dans cette solution, caractérisé en ce que l'on constate si de la mousse se forme au-dessus de la solution quand on y introduit de l'air.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit une quantité d'air pouvant être prédéterminée par unité de temps qui est uniformément ou à peu près uniformément répartie au fond d'une solution de volume donné et de surface préalablement définie, et en ce que l'on utilise la mousse se formant au-dessus de la solution après que l'on a terminé d'introduire de l'air, pour constater la présence de tensioactifs.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de mousse est déterminée une fois en fonction de la quantité de tensioactifs libres dissous et est utilisée comme valeur de référence.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la mousse formée au-dessus de la solution est mesurée par la variation de l'intensité d'un faisceau de rayons parallèles à la surface de la solution.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la mousse formée au-dessus de la solution est mesurée par la variation de la conductibilité électrique d'un parcours séparant deux électrodes disposées au-dessus de la surface de la solution.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution est une solution de produits détergents.

7. Dispositif de mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est prévu pour la solution une cellule de mesure (8) dans laquelle ou sur laquelle est placé un dispositif d'introduction d'air dans le liquide, en ce qu'il est prévu au-dessus du niveau (13) correspondant à la solution, une barrière destinée à produire un faisceau de rayons et disposée dans la cellule de mesure (8) parallèlement à la surface à une certaine distance du niveau (13) et en ce qu'un circuit d'exploitation (24) est monté en aval du récepteur (22) de la barrière.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dispositif d'introduction d'air est un agitateur.

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'air peut être introduit sous pression au fond de la cellule de mesure (8) par une plaque de verre fritté (10).

10. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la barrière est une cellule photoélectrique (21, 22, 23).

11. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que la paroi du récipient est optiquement transparente tout au moins aux emplacements de l'émetteur (21) et du récepteur (22) de la cellule photoélectrique disposée à l'extérieur de la cellule de mesure (8), et est polie sur sa face intérieure.

12. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'il est prévu un dispositif d'envoi d'air à la hauteur du faisceau lumineux, dont

le point d'entrée est diamétralement opposé à une évacuation destinée à la mousse.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que la direction d'insufflation de l'air et l'axe médian du faisceau lumineux se coupent à angle droit.

14. Dispositif selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé par l'utilisation d'une machine à laver.

FIG.1

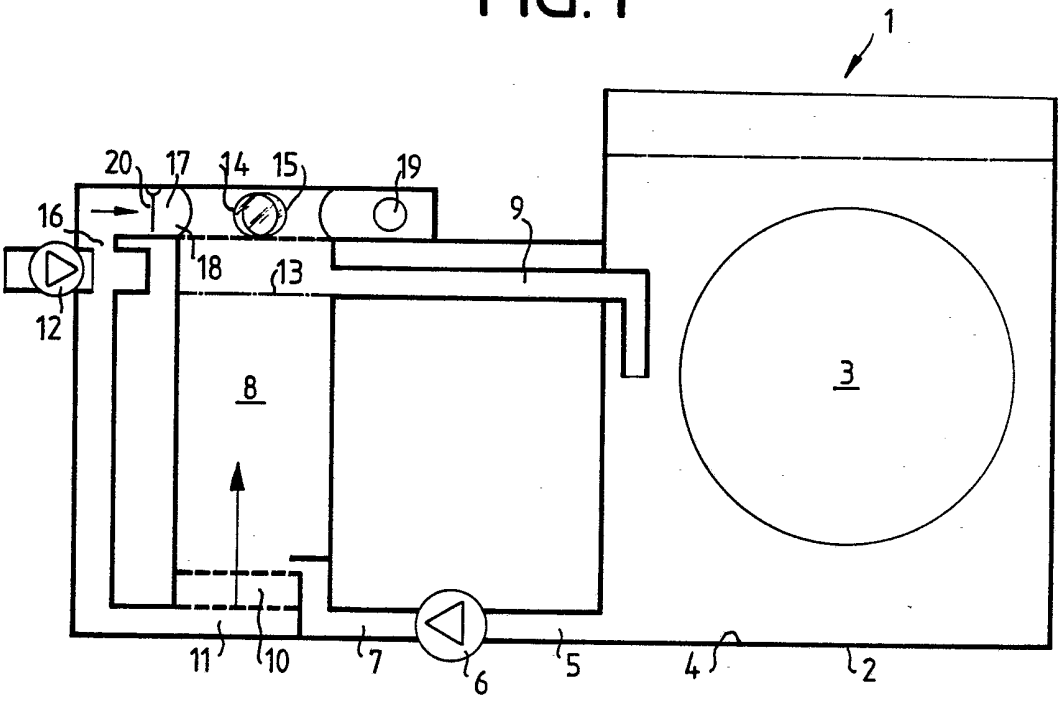


FIG.2

