



Faculteit Bio-ingenieurswetenschappen

Academiejaar 2013 – 2014

Optimalisering van de helderheid van
vloeibare cosmetica

Sandra Vanoost

Promotor: Prof. dr. Ann Dumoulin

Tutor: R&D Engineer Ria Cools

Masterproef voorgedragen tot het behalen van de graad van
Master in de industriële wetenschappen Chemie

Voorwoord

Op het einde van het vorig academiejaar keek ik al uit naar het begin van dit schooljaar. Er stond een leuke uitdaging te wachten namelijk werken aan mijn masterproef in het labo van McBride Ieper. De firma McBride had ik al een paar keer bezocht en ik verlangde om mijn theoretische kennis van chemie in de praktijk te kunnen toepassen.

Tijdens de uitvoering van mijn masterproef heb ik heel wat kennis opgedaan omtrent het produceren van vloeibare cosmetica en ik heb tevens heel wat ervaring kunnen opdoen met het 'echte bedrijfsleven'.

Ik vond het heel speciaal toen ik 'experimenteel ontwerp', een vak die we vorig jaar geleerd hadden op school, mocht uitleggen aan de collega's in het labo. Het was heel fijn te vernemen dat ze verder gebruik maken van het experimenteel ontwerp.

Ik wil zeker mijn externe promotor, Ria Cools, bedanken voor alle hulp en tijd die ze mij geschonken heeft. Tevens wil ik ook enkele personen speciaal bedanken, meer bepaald Corine P., Laurianne L. en Coraline L. voor hun inbreng en support alsook alle collega's in het labo die geholpen hebben bij het vinden van de producten en bij het aanleren van de werkmethodes op alle nodige toestellen.

Ik wil eveneens mijn interne promotor, Ann Dumoulin, bedanken voor de tussentijdse bijeenkomsten en haar terechte opmerkingen die ervoor gezorgd hebben dat ik op het juiste spoor bleef tijdens de uitvoering van mijn masterproef.

Daarnaast wil ik mijn ouders bedanken voor de steun en het correctief nalezen. Mijn vriend wil ik persoonlijk bedanken om me, wanneer nodig, terug met twee voeten op de grond te brengen.

Tenslotte wil ik alle mensen bedanken die mij rechtstreeks of onrechtstreeks geholpen hebben om mijn masterproef tot een goed einde te brengen.

Sandra Vanoost

Inhoud

Inleiding.....	1
Hoofdstuk 1: Eigenschappen van shampoo	2
1.1 Grondstoffen en hun eigenschappen.....	2
1.1.1 Surfactanten	3
1.1.1.1 Anionisch surfactanten	3
1.1.1.2 Kationisch surfactanten	3
1.1.1.3 Amfoterisch surfactanten.....	4
1.1.1.4 Niet-ionische surfactanten	5
1.1.2 Sequestreermiddelen	6
1.1.3 Viscositeitregelaars	7
1.1.4 Conditioneermiddelen	8
1.1.5 pH-regelende ingrediënten	10
1.1.6 Conserveermiddelen	11
1.1.7 Geurstoffen.....	11
1.1.8 Kleurstoffen	11
1.2 Werking van een shampoo.....	11
1.3 Indeling volgens soort.....	12
1.3.1 Heldere shampoo	12
1.3.1.1 Reinigende shampoo.....	13
1.3.1.2 Conditionerende shampoos.....	14
1.3.2 Parelmoer shampoo.....	16
Hoofdstuk 2: Meetmethoden.....	19
2.1 Meten van viscositeit.....	19
2.2 Meten van turbiditeit	20
2.3 Meten van anionisch actief.....	21
2.4 Experimenteel ontwerp.....	24
2.4.1 Theorie.....	24
2.4.1.1 Voorwaarden van optimaal experimenteel ontwerp	25
2.4.2 Soorten experimenteel ontwerp	27
2.4.2.1 Volledig factorieel ontwerp.....	27
2.4.2.2 Fractioneel factorieel ontwerp	28
2.4.2.3 Centraal composiet ontwerp (CCD).....	29

2.4.3	Lineair of kwadratisch model	29
2.4.4	Afgewerkt ontwerp	31
2.4.4.1	Controle van het ontwerp	31
2.4.4.2	Optimaliseren	32
2.4.5	Toegepast in de praktijk.....	34
2.5	Uitgangsformulaties	35
2.5.1	Interactie van surfactanten onderling	36
2.5.2	Interactie kationisch polymeer met anionisch actief	37
Hoofdstuk 3: Invloeden van besproken ingrediënten.....		40
3.1	Experimenteel onderzoek.....	40
3.1.1	Anionisch actief	40
3.1.2	Amfoterisch actief.....	41
3.1.3	Niet-ionisch actief.....	44
3.1.4	Conditioneringsmiddel.....	46
3.1.5	Parfum	50
3.1.6	Olie	51
3.1.7	Andere parameters	52
3.2	Experimenteel ontwerp.....	54
3.2.1	Invloed van 4 factoren op formule 9	54
3.2.1.1	Invloed op viscositeit.....	55
3.2.1.2	Invloed op anionisch actief	56
3.2.1.3	Invloed op turbiditeit.....	57
3.2.1.4	Optimalisatie	58
3.2.2	Invloed van 3 factoren op formule 10.....	59
3.2.2.1	Invloed op viscositeit.....	60
3.2.2.2	Invloed op anionisch actief	62
3.2.2.3	Invloed turbiditeit	63
3.2.2.4	Optimalisatie	64
Besluit.....		67
Bibliografie		I

Lijst met afkortingen

CAC = Kritische aggregatie concentratie = is de minimale concentratie surfactant en polymeer dat noodzakelijk is om een interactie tussen de stoffen te bekomen (Khan, et al., 2008).

CAPB = Cocamidopropylbetaïne = amfoterisch surfactant die een positieve en negatieve lading bevat (Limbani, et al., 2009).

CMC = Kritische micel concentratie = minimale concentratie surfactanten dat aanwezig moet zijn een oplossing voor het vormen van micellen (Ghosh, 2009).

cP = centipoise = het is de meest geschikte eenheid om de absolute viscositeit te melden en is gelijk aan 1/100 poise (Dabir, et al., 2007).

DSCADA = Dinatrium-cocoamfodiacaat = amfoterisch surfactant dat een positieve en negatieve lading bevat (Limbani, et al., 2009).

EDTA = Ethyleendiaminetetraazijnzuur = wordt het meest toegepast in shampoo als een sequestreermiddel omwille van zijn efficiëntie in het complexeren van meerwaardige metalen, zoals calcium en magnesium (Johansson & Somasundaran, 2007).

EQP = equivalentiepunt = eindpunt van een titratie (Van Dale, 2011).

FNU = formazine nefelometrische eenheid = is een maat voor de turbiditeit die weergegeven wordt door toestellen die voldoen aan ISO 7027 (USGS, 2013).

LOF = lack of fit = toont aan met behulp van statistiek hoe goed een ontwerp de werkelijkheid nabootst (Eriksson, et al., 2008).

MSS = gemiddelde kwadratensom = het delen van de kwadratensom door het aantal overeenkomstige vrijheidsgraden (Ruppert, 2004).

(N)LES = (Natrium)laurylethersulfaat = een anionisch surfactant dat veel toegepast wordt bij het produceren van shampoo (Tai, 2000).

NTU = Nefelometrisch turbiditeit eenheid = eenheid voor de aanduiding van de verstrooiing van het licht door een troebele oplossing (Bika lab systems, 2000-2013).

Pa*s = pascal * seconden = is de SI-eenheid voor het weergeven van de viscositeit (Dabir, et al., 2007).

PQ = polyquaternium = kationisch polymeer dat gebruikt wordt als conditioneringsmiddel in shampoos. De meest gebruikte conditioneringsmiddelen in shampoo zijn polyquaternium-7 en polyquaternium-10 (Barel & Maibach, 2001).

q.s. = quantum satis = zoveel als voldoende is, als vereist wordt (Van Dale, 2011).

SS = kwadratensom = meet de hoeveelheid variatie die wordt toegeschreven aan een bepaalde bron (Schlotzhauer, 2007).

Lijst van tabellen

Tabel 1-1: Eigenschappen van amfoterisch surfactant (Wenninger, et al., 2000).....	4
Tabel 1-2: Niet-ionische surfactanten met hun eigenschappen (Wenninger, et al., 2000) .	5
Tabel 1-3: De eigenschappen van NaCl (Wenninger, et al., 2000)	7
Tabel 1-4: Polymeren met hun eigenschappen (Wenninger, et al., 2000); (Patel & Chopra , 2002).....	9
Tabel 1-5: Samenstelling van reinigende shampoos	13
Tabel 1-6: Samenstelling van conditionerende shampoo	15
Tabel 1-7: Samenstelling van parelmoer shampoo	17
Tabel 2-1: Volledig factorieel ontwerp met 2 niveaus en 3 factoren (Natrella, et al., 2012)	28
Tabel 2-2: Bepalen van significantie van LOF.....	30
Tabel 2-3: Optimaliseren van een ontwerp	33
Tabel 2-4: Samenstelling van heldere shampoos.....	35
Tabel 3-1: Variatie van anionisch surfactant (NLES)	40
Tabel 3-2: Formule 7 met variërende samenstelling van CAPB	41
Tabel 3-3: Formule 8 met variërende samenstelling van DSCADA.....	42
Tabel 3-4: Formule 7 met CAPB vervangen door DSCADA.....	43
Tabel 3-5: Formule 7 met variërende samenstelling van niet-ionisch surfactant	45
Tabel 3-6: Formule 7 met variërende samenstelling van PQ-7	47
Tabel 3-7: Invloed hardheid water op helderheid	52
Tabel 3-8: Vergelijken pH en hardheid van labo- en mixing water zonder/met EDTA.....	52
Tabel 3-9: Concentratie van de 4 factoren in formule 9	55
Tabel 3-10: Optimalisatie van formule 9.....	59
Tabel 3-11: Concentratie van de 3 factoren in formule 10.....	60
Tabel 3-12: Optimalisatie van formule 10	66

Lijst van figuren

Figuur 1-1: Hydrofiele verdikkingsmiddelen met surfactanten op micellaire structuur (Nederlands) (Kortemeier, et al., 2010).....	8
Figuur 1-2: Eerste stappen werking shampoo (Nederlands) (Scali-Snipes, 1998).....	12
Figuur 1-3: Vervolg werking shampoo (Nederlands) (Scali-Snipes, 1998)	12
Figuur 1-4: Parelmoer shampoo	16
Figuur 2-1: LVDV-E Brookfield viscosimeter	19
Figuur 2-2: Schematische voorstelling van de werking van turbiditeitsmeter (Nederlands) (Hanna Instruments, 2012).....	20
Figuur 2-3: Waarden van NTU vergelijken met helderheid van standaardoplossingen.....	21
Figuur 2-4: Automatische titratie	22
Figuur 2-5: Titratie met DP5 foto-elektrode (Nederlands) (Mettler-Toledo, 2010).....	23
Figuur 2-6: Titratiecurve met behulp van standaard evaluatie procedure (Mettler-Toledo, 2010).....	24
Figuur 2-7: Schematisch black box procesmodel (Nederlands) (Natrella, et al., 2012)	25
Figuur 2-8: Histogram van de gestandaardiseerde residuen van de viscositeit van Formule 9	26
Figuur 2-9: a) Residuenplot met gestandaardiseerde residuen en b) z-waarde (te Grotenhuis & van der Weegen, 2008)	27
Figuur 2-10: Volledig factorieel ontwerp met 2 niveaus en 3 factoren (Natrella, et al., 2012).....	28
Figuur 2-11: Grafische voorstelling van een CCD ontwerp met 3 factoren (Brostrom, 2001)	29
Figuur 2-12: De variabelen en responsen onder elkaar plaatsen.....	31
Figuur 2-13: Oplosser	32
Figuur 2-14: Gemixt surfactant systeem (Somasundaran, 2006).....	36
Figuur 2-15: Invloed vorm van de micellen op de viscositeit (Nederlands) (Lomax, 1996)	37
Figuur 2-16: De minimale temperatuur en concentratie nodig om micellen te vormen (Nederlands) (Cosgrove , 2010)	38
Figuur 2-17: Vorming van polymeer-surfactant complex en verschillende zones; a) polymeerketen; b) polymeer-surfactant associatie; c) complexvorming na CAC concentratie; d) complexvorming na CMC concentratie (Ansari, et al., 2013).....	38
Figuur 3-1: Vergelijking formule 9 met variërend anionisch actief.....	41
Figuur 3-2: Vergelijking formule 7 met en zonder CAPB.....	42
Figuur 3-3: Vergelijking formule 8 met en zonder DSCADA	43
Figuur 3-4: Vergelijking formule 7 met CAPB vervangen door DSCADA	44
Figuur 3-5: Vergelijking formule 7 met en zonder decylglucoside.....	44
Figuur 3-6: Vergelijking formule met decylglucoside vervangen door laurylglucoside.....	45
Figuur 3-7: Vergelijking formule 7 decylglucoside vervangen door laurylglucoside.....	46
Figuur 3-8: Formule 7 met PQ-7 en respectievelijk 2.2%, 2.4%,2.6% en 2.8% zout	46
Figuur 3-9: Vergelijking formule 7 met en zonder PQ-7	47
Figuur 3-10: Vergelijking formule 7 met PQ-7 vervangen door PQ-10	48

Figuur 3-11: Formule 7 met PQ-10 en respectievelijk 2.2%, 2.4%,2.6% en 2.8% zout...	48
Figuur 3-12: Vergelijking formule 7 met PQ-7 vervangen door PQ-39	49
Figuur 3-13: Formule 7 met PQ-39 en respectievelijk 2.2%, 2.4%,2.6% en 2.8% zout...	49
Figuur 3-14: Vergelijking formule 7 met PQ-7 vervangen door PQ-10 en PQ-39	50
Figuur 3-15: Vergelijking formule 7 met en zonder premix: parfum en PEG-7	51
Figuur 3-16: Formule 8 met en zonder olie in loop van de tijd.....	51
Figuur 3-17: Invloed factoren op de viscositeit.....	55
Figuur 3-18: Invloed factoren op gemeten anionisch actief	56
Figuur 3-19: Invloed factoren op turbiditeit	57
Figuur 3-20: Invloed kostprijs van de gebruikte factoren	58
Figuur 3-21: Probleem voorspellen viscositeit in het ontwerp	61
Figuur 3-22: Gemeten hoekpunten van zout in functie van anionisch actief in formule 10	62
Figuur 3-23: Invloed factoren op viscositeit	62
Figuur 3-24: Invloed factoren op het gemeten anionisch actief	63
Figuur 3-25: Invloed factoren op de turbiditeit.....	64
Figuur 3-26: Invloed kostprijs van de variërende factoren.....	65

Abstract: English

McBride is a company, located in Ypres, which produces liquid cosmetics and household products. Some shampoos have problems with the viscosity and the turbidity (clarity), this was studied in the master thesis. To reach the required viscosity of a shampoo (approximately 5000 ± 500 mPa.s), a certain amount of salt should be added to the shampoo. When too much salt is added to achieve the required viscosity the shampoo gets turbid. Four shampoos in the company had this problem, they were used in the study.

Experimental research

The maximum amount of salt that should be added is individually determined in a formula and is dependent on the composition of the formula. The effects of the other ingredients, such as surfactants, were studied separately. The effects of these ingredients are summarized below.

- **Influence of anionic surfactant on viscosity:** a surfactant contains a certain fixed quantity of active matter which can be determined. The anionic active matter was located between two specified limits. The viscosity increased when the anionic active matter was increased up to the maximum limit.
- **Influence of amphoteric surfactant on viscosity:** an amphoteric surfactant cocamidopropyl betaine (CAPB) contributes to a higher viscosity of the shampoo. 4% more salt must be added when there is no CAPB present. The shampoo becomes turbid when there is more than 4% salt added. Disodium cocoamphodiacetate (DSCADA) can alternately be used as an amphoteric surfactant. The viscosity is less with DSCADA than with CAPB.
- **Influence of non-ionic surfactant on viscosity and turbidity:** decyl glucoside can be replaced by lauryl glucoside. The viscosity of lauryl glucoside, with a low percentage of salt, was much higher than decyl glucoside with a higher percentage of salt. This effect was monitored with a second formula. The viscosity of decyl glucoside and lauryl glucoside were approximately equal with the same percentage of salt. The composition of the formula has a major influence on the effect that lauryl glucoside has on the viscosity.
- **Influence of conditioning agent on turbidity:** the shampoo remained bright after the addition of a large amount of salt if there was no polyquaternium-7 (PQ-7) added. The shampoo remained also bright after adding a lot of salt when PQ-7 was replaced by polyquaternium-10 (PQ-10). The shampoo became immediately turbid when polyquaternium-39 (PQ-39) was added.
- **Influence of perfume and oil component on turbidity:** Non-water-soluble product may cause turbidity of a shampoo. A premix must be used to avoid this. The premix contains an emulsifying agent that promotes the solubility in water.
- **Hardness of water and pH of formula have no influence**

It became clear, during the experimental research, that there was not only one ingredient but several ingredients which have an influence on the turbidity and the viscosity of the

shampoo. The interaction effects between the ingredients were studied with an experimental design.

Experimental design

The major advantage of using design of experiments (DOE) to develop formulations is that it allows all potential factors to be evaluated simultaneously, systematically, and quickly. Using DOE, one can evaluate the effect of each formulation factor on each response (and possibly the interaction effects between factors) and identify the critical factors based on statistical analysis. Once the critical factors have been identified, the optimal formulation can be defined by using proper DOE to optimize the levels of all critical factors. In this study Factorial Design and Central Composite Design were used for two formulations. Both models studied the influence of ingredients compared to the viscosity, the anionic active matter and the turbidity.

The turbid formula, which was used to set up a first model, was modified by McBride themselves. They obtained a bright formula by adding laureth-2. Four varying ingredients were used in the first model namely CAPB/DSCADA, anionic surfactant, salt and laureth-2. A ratio of CAPB / DSCADA was used to guarantee a constant total amphoteric active matter. Laureth-2 was incorporated into the model because it was required to use less or none laureth-2 in the formula. From the experimental research it was determined that the anionic surfactant has a great influence on the viscosity and not on the turbidity. Salt was incorporated as a thickener. The experimental study confirmed that this ingredient is partially responsible for the turbidity.

- **Viscosity:** the ingredients that have the most influence on the viscosity are listed in descending order: laureth-2, ratio of DSCADA / CAPB, salt and anionic surfactant. The influence of interaction effects is minor compared to the influence of the main effects.
- **Measured anionic active matter:** anionic active matter must be within two limits and this was mostly impacted by the anionic surfactant followed by the ratio of the amphoteric surfactants.
- **Turbidity:** the turbidity is most influenced by the ratio of the amphoteric surfactants, followed by the quantity of salt. The interaction effects of the salt and laureth-2 have a greater impact than the main effect of laureth-2.
- **Optimization:** the model confirms that the formula, already adjusted by McBride, is a good optimization. The required viscosity and clarity cannot be obtained without laureth-2. A higher viscosity with lower turbidity was obtained in one optimization. The values of both factors fall nicely between the specified boundaries instead of on the minimum and maximum limit. The disadvantage of the optimization is that the cost is slightly higher than the original formula with laureth-2.

A given turbid formula was used in the second model. Three varying ingredients were used: anionic surfactant/CAPB, PQ-7 and salt. A ratio was used for total active matter, namely anionic surfactant/CAPB. The experimental research showed that PQ-7 and salt interact strongly and affect the turbidity.

- **Viscosity:** the predicted effect on the viscosity is not in line the observations. There can be concluded that a decrease of anionic surfactant and an increase of amphoteric surfactant has a positive impact on the viscosity. The increase of salt has also a positive impact on the viscosity.
- **Measured anionic active matter:** the anionic active matter was most influenced by the total active which consisted of a ratio of anionic surfactant/CAPB
- **Turbidity:** salt has the most impact on the turbidity. PQ-7 and total active matter have less influence on the turbidity. The biggest interaction effects are salt with total active matter and salt with PQ-7.
- **Optimization:** the design obtained the required viscosity and turbidity by the minimization of PQ-7. Minimization of the conditioning agent is however not desired in practice. In a second optimization there was an imposed minimum limit for PQ-7. The viscosity was achieved by lowering the anionic and by raising the amphoteric surfactant. According to the model, this formula should have a slightly turbid appearance. This should be verified in practice. A positive result of this optimization is that the price is about 6% lower than the original formula.

Generally it can be concluded that all formulas responds differently. The composition of the formulation plays an important role to obtain a clear shampoo. The viscosity and turbidity are most influenced by the surfactants, polymers and electrolytes. Salt is often used as an electrolyte. To summarise: a few possible solutions ranked to obtain a bright shampoo.

- **Turbidity 1:** when the formula without salt is slightly turbid then the solubility of the oil components and perfume must be checked. These components must first be dissolved in a premix.
- **Turbidity 2:** the conditioning agent PQ-7 and PQ-39 can be replaced by the PQ-10. The disadvantage of PQ-10 is the higher cost price. This optimization gives a more expensive formula.
- **Viscosity 1:** if the requested viscosity cannot be reached by using the maximum percentage salt, then the anionic active matter can be increased up to the maximum limit. The anionic active matter has no impact on the turbidity and has a large positive impact on the viscosity.
- **Viscosity 2:** decyl glucoside in a formula can be replaced by lauryl glucoside. Depending on the composition of the formulation the required viscosity can be achieved with a low percentage of salt.
- **Viscosity 3:** an additional thickening agent, such as laureth-2 can be added.

After performing both the experimental research and experimental design, it became clear that it is not easy to make a composition of a clear, lightly conditioning shampoo with required viscosity and active matter. Despite these complexities, a number of optimizations were found for the given problems. The experimental design will further be used in McBride for new formulas.

Abstract: Nederlands

McBride is een bedrijf, gevestigd in Ieper, dat vloeibare cosmetica en huishoudproducten produceert. De masterproef behandelt de problemen met de viscositeit en de turbiditeit (helderheid) van enkele shampoos. Om de gewenste viscositeit, ongeveer 5000 ± 500 mPa.s, van een shampoo te bereiken, wordt er een bepaalde hoeveelheid zout in de shampoo verwerkt. Bij te hoge zoutconcentraties wordt de shampoo troebel. In onderstaand onderzoek werd er gebruik gemaakt van vier shampoos waarmee het bedrijf problemen had.

Experimenteel onderzoek

De maximale hoeveelheid zout die toegevoegd mag worden aan een formule wordt afzonderlijk bepaald en is afhankelijk van de samenstelling van de formule. De invloeden van andere ingrediënten, zoals surfactanten, werden afzonderlijk bestudeerd. De effecten van deze ingrediënten worden hieronder kort samengevat.

- **Invloed van het anionisch surfactant op de viscositeit:** een surfactant bevat een bepaalde vaste hoeveelheid actief die bepaald kan worden. Het anionisch actief moest gelegen zijn tussen twee opgegeven grenzen. Wanneer het anionisch actief verhoogd werd tot aan de maximale grens steeg de viscositeit.
- **Invloed van het amfoterisch surfactant op de viscositeit:** het amfoterisch surfactant cocamidopropylbetaine (CAPB) draagt bij tot een hogere viscositeit van de shampoo. Wanneer er geen CAPB in de formule aanwezig is moet er ongeveer 4% meer zout toegevoegd worden waardoor de shampoo troebel werd. Als alternatief kan er ook gebruik gemaakt worden van dinatrium-cocoamfodietaat (DSCADA) als amfoterisch surfactant. De viscositeit is lager met DSCADA dan met CAPB.
- **Invloed van het niet-ionisch surfactant op de viscositeit en turbiditeit:** wanneer decylglucoside vervangen werd door laurylglucoside was de viscositeit bij laurylglucoside met een laag percentage zout veel hoger dan bij decylglucoside met een hoger percentage zout. Dit effect werd gecontroleerd met een tweede formule en hier was de viscositeit van laurylglucoside en decylglucoside ongeveer gelijk met hetzelfde percentage zout. De samenstelling van de formule heeft een grote invloed op het effect dat laurylglucoside heeft op de viscositeit.
- **Invloed van het conditioneringsmiddel op de turbiditeit:** bij het weglaten van polyquaternium-7 (PQ-7) blijft de shampoo helder na toevoeging van een grote hoeveelheid zout. Wanneer PQ-7 vervangen werd door polyquaternium-10 (PQ-10) bleef de shampoo ook helder na toevoeging van veel zout. Bij polyquaternium-39 (PQ-39) werd de shampoo onmiddellijk troebel.
- **Invloed van het parfum en oliecomponent op de turbiditeit:** een shampoo kan troebel worden door een niet-wateroplosbaar product. Er moet eerst een premix gevormd worden van de niet-oplosbare component en een emulgator.
- **Hardheid van het water en pH van de formule hebben geen invloed**

In het experimenteel onderzoek werd duidelijk dat er niet één ingrediënt maar verschillende ingrediënten een invloed hebben op de turbiditeit en de viscositeit van de

shampoo. De interactie-effecten tussen de ingrediënten werden bestudeerd met een experimenteel ontwerp.

Experimenteel ontwerp

Een ontwerp wordt gebruikt bij het optimaliseren en simuleren van producten omdat het toelaat om meerdere factoren gelijktijdig te evalueren. Er kan bepaald worden welke interacties en ingrediënten het meest invloed hebben op de gekozen respons. Na identificatie van de kritische factoren kan de formulatie geoptimaliseerd worden. In onderstaand onderzoek werd het factorieel ontwerp en centraal composiet ontwerp gebruikt voor twee formulaties. Bij beide ontwerpen werden de ingrediënten bestudeerd ten opzichte van de viscositeit, het gemeten anionisch actief en de turbiditeit.

De troebele formule die gebruikt werd voor het opstellen van een eerste ontwerp werd door McBride zelf aangepast tot een heldere formule door toevoeging van laureth-2. Bij het eerste ontwerp werd er gebruik gemaakt van vier variërende ingrediënten namelijk CAPB/DSCADA, anionische surfactant, zout en laureth-2. Er werd een verhouding opgesteld van CAPB/DSCADA omdat het totaal amfoterisch actief constant moest blijven. Laureth-2 werd in het ontwerp opgenomen omdat er gewenst werd om een formule te creëren met minder of geen laureth-2. Uit het experimenteel onderzoek werd bepaald dat het anionisch surfactant een grote invloed heeft op de viscositeit. Het zout werd opgenomen omdat het een verdikkingsmiddel is.

- **Viscositeit:** de ingrediënten die meest invloed hebben op de viscositeit worden in dalende volgorde opgesomd: laureth-2, verhouding van DSCADA/CAPB, zout en anionisch surfactant. De invloed van interactie-effecten is ondergeschikt aan de invloed van de hoofdeffecten.
- **Gemeten anionische actief:** het anionische actief moet gelegen zijn tussen twee grenzen en dit werd het meest beïnvloed door het anionisch surfactant gevolgd door de verhouding van de amfoterische surfactanten.
- **Turbiditeit:** de turbiditeit wordt het meest beïnvloed door de verhouding van de amfoterische surfactanten gevolgd door de hoeveelheid zout. De interactie-effecten van het zout en laureth-2 hebben een grotere invloed dan het hoofdeffect van laureth-2.
- **Optimalisatie:** uit het ontwerp blijkt dat de door McBride reeds aangepaste formule een goede optimalisatie is. Zonder laureth-2 kan er geen gewenste formule bekomen worden. Bij een optimalisatie werd er een hogere viscositeit en lagere turbiditeit bekomen. Hierdoor vallen de waarden van beide factoren mooi tussen de opgegeven grenzen in plaats van op de minimale en maximale grens. Het nadeel van de optimalisatie is dat de kostprijs iets hoger is dan bij de oorspronkelijke formule met laureth-2.

Bij het tweede ontwerp, opgesteld aan de hand van een opgegeven troebele formule, werden er drie variërende ingrediënten gebruikt namelijk anionisch surfactant/CAPB, PQ-7 en zout. Er werd opnieuw een verhouding opgesteld maar nu van het totaal actief, namelijk anionisch surfactant/CAPB. Uit het experimenteel onderzoek bleek dat PQ-7 en zout een grote interactie hebben die de turbiditeit beïnvloed.

- **Viscositeit:** de voorspelling van de viscositeit komt niet overeen met de praktijk. Er kan wel besloten worden dat het verlagen van anionisch surfactant en het verhogen van amfoterisch surfactant een positieve invloed hebben op de viscositeit. Het verhogen van het zout heeft ook een positieve invloed op de viscositeit.
- **Gemeten anionisch actief:** het anionisch actief werd het meest beïnvloed door het totaal actief die bestond uit verhouding van anionische surfactant/CAPB.
- **Turbiditeit:** de turbiditeit ondervindt de meeste invloed van het zout. PQ-7 en het totaal actief hebben minder invloed op de turbiditeit. De grootste interactie-effecten zijn zout met totaal actief en zout met PQ-7.
- **Optimalisatie:** bij de optimalisatie werd PQ-7 geminimaliseerd door het ontwerp om een gewenste viscositeit en turbiditeit bekomen. Het minimaliseren van het conditioneringsmiddel is echter niet gewenst in de praktijk. Voor een tweede optimalisatie werd er een minimale grens opgelegd voor PQ-7. De viscositeit werd bereikt door het verlagen van het anionisch en verhogen van amfoterisch surfactant. Volgens het ontwerp bevat de formule een licht wazige schijn. Dit moet gecontroleerd worden in de praktijk. Een positief punt in de optimalisatie is dat het ongeveer 6% goedkoper is dan de oorspronkelijke formule.

Algemeen kan er besloten worden dat alle formules verschillend reageren. De viscositeit en turbiditeit worden vooral beïnvloed door de surfactanten, polymeren en elektrolyten. Als elektrolyt wordt er meestal gebruik gemaakt van zout. Er worden enkele mogelijke oplossingen opgesomd die helpen bij het bekomen van een heldere shampoo.

- **Turbiditeit 1:** wanneer de formule licht troebel wordt zonder toevoeging van zout moet de oplosbaarheid van de oliecomponenten en parfum gecontroleerd worden. Dit component moet eerst opgelost worden in een premix.
- **Turbiditeit 2:** het conditioneringsmiddel PQ-7 of PQ-39 kan vervangen worden door PQ-10. Het nadeel van PQ-10 is de hoge kostprijs. Deze optimalisatie zorgt voor een duurdere formule.
- **Viscositeit 1:** indien de viscositeit niet bereikt wordt en het maximale percentage zout aanwezig is dan kan het anionisch actief verhoogd worden tot aan de maximale grens. Het anionisch actief heeft geen invloed op de turbiditeit en een grote positieve invloed op de viscositeit.
- **Viscositeit 2:** indien decylglucoside aanwezig is in een formule kan deze vervangen worden door laurylglucoside. Afhankelijk van de samenstelling van de formule kan de gewenste viscositeit bereikt worden met een laag percentage zout.
- **Viscositeit 3:** er kan een extra verdikkingsmiddel zoals laureth-2 toegevoegd worden.

Na het uitvoeren van het experimenteel onderzoek en het experimenteel ontwerp werd het duidelijk dat het samenstellen van een heldere, licht conditionerende shampoo met gewenste viscositeit en actief materiaal geen gemakkelijke zaak is. Niettemin deze complexiteit werden er een aantal optimalisaties gevonden voor de gestelde problematiek en zal het experimenteel ontwerp verder worden toegepast in McBride voor nieuwe formules.

Inleiding

McBride is als internationaal bedrijf de belangrijkste leverancier in Europa van 'Private Label household & personal care' producten. Dit zijn producten die verkocht worden onder de naam van winkelketens zelf of met andere woorden huismerken. McBride heeft niet één bepaald merk maar produceert onderhoud- en cosmeticaproducten voor verschillende huismerken. In Ieper bevinden zich 2 productie-eenheden, één voor de cosmeticaproducten en één voor de onderhoudsproducten. De normen voor het produceren van cosmetica of 'personal care' producten zijn veel strenger dan voor het produceren van huishoud- of 'household' producten. In McBride werken er momenteel meer dan 5000 werknemers (McBride, 2014).

In kader van deze masterproef wordt de formule van transparante shampoo met een gewenste viscositeit geoptimaliseerd. De viscositeit wordt meestal aangepast door toevoeging van zout en hierdoor wordt er een ongewenste troebele formule bekomen. In het experimenteel onderzoek werd anionische actief, amfoterisch actief, niet-ionische actief, conditioneringsmiddel, parfum, olie en nacrage of lytron afzonderlijk bestudeerd. De externe factoren, zoals hardheid, pH en de verontreinigen door micro-organismen werden ook bestudeerd. De interactie-effecten werden bestudeerd aan de hand van experimenteel ontwerp. De optimalisaties werden uitgevoerd met behulp van experimenteel ontwerp.

In hoofdstuk 1 worden de algemene eigenschappen van een shampoo besproken. Hierna worden de ingrediënten van de shampoos besproken. In de voorlaatste en laatste paragraaf wordt de werking van shampoo en de verschillende soorten kort toegelicht. In hoofdstuk 2 worden de gebruikte methodes besproken. Hier worden de toestellen voor het meten van viscositeit, turbiditeit en anionisch actief besproken. Experimenteel ontwerp wordt kort theoretisch toegelicht. Als laatste paragraaf in dit hoofdstuk wordt de samenstelling van de gebruikte uitgangformulaties toegelicht. In het eerste deel van het laatste hoofdstuk worden de geobserveerde invloeden van de ingrediënten op de formule afzonderlijk uitgebreid besproken. In het tweede deel worden de waargenomen invloeden van de ingrediënten en de interactie-effecten uitgebreid besproken.

Hoofdstuk 1: Eigenschappen van shampoo

Op vandaag is het formuleren van shampoo veel complexer geworden. Vroeger moest een shampoo enkel de haren reinigen, nu moet dit voldoen aan verschillende eisen. Voor ieder doelgroep bestaat er een afzonderlijke shampoo (droog, normaal of vet haar, volumegevend, anti-roos, enz.). Er zijn tal van grondstoffen nodig om de verschillende soorten shampoos te produceren (De Backer, 1989).

De hoofdeigenschap voor een shampoo is het effectief verwijderen van vuil en dode cellen uit het haar en op de huid. Wanneer een shampoo competitief wil zijn in de markt moet deze voldoen aan 12 eigenschappen: (De Backer, 1989); (Tai, 2000)

1. Goed oplosbaar in elk type water zonder het vormen van een neerslag.
2. Goed presteren bij neutraal of licht alkalische pH.
3. Goede schuimproductie omdat gebruikers dit associëren met een goede werking en kwaliteit.
4. Goed reinigend vermogen zonder het extreem verwijderen van olie.
5. Eenvoudig en vlug afspoelen.
6. Na het wassen mogen de haren niet vervuild, olieachtig of kleverig aanvoelen.
7. Na het wassen moeten de haren goed kambaar en soepel zijn.
8. Na het wassen moet de hoofdhuid fris, zacht en zuiver zijn.
9. Het haar moet zuiver, volumineus, levendig, fris en aangenaam ruikend zijn.
10. Het verminderen van statische lading die verantwoordelijk is voor het wapperend of fly-away effect.
11. Moet onschadelijk en niet-irriterend zijn voor de huid en ogen. Het mag zeker niet giftig zijn.
12. Het moet er goed uitzien en verkrijgbaar zijn aan een degelijke prijs.

1.1 Grondstoffen en hun eigenschappen

Een moderne shampoo bestaat uit onderstaande bestanddelen: (De Backer, 1989); (Limhani, et al., 2009)

- Surfactanten of oppervlakte-actieve stoffen
- Sequestremiddelen of chelatoren
- Viscositeitregelaars
- Conditioneermiddelen
- pH-regelende ingrediënten
- Conserveermiddelen
- Geurstoffen
- Kleurstoffen

De laatste 2 bestanddelen worden toegevoegd puur omwille van commerciële redenen (Moerman, 2000). Er bestaan ook helder makende stoffen, zoals onder andere polyolen als propyleenglycol en glycerol, die toegevoegd worden aan licht troebele shampoos. De term cosolvent wordt hiervoor ook gebruikt (De Backer, 1989). De gebruikte formuleringen, weergegeven in hoofdstuk 2.5, maken hiervan geen gebruik.

1.1.1 Surfactanten

De belangrijkste ingrediënten zijn de surfactanten. Deze moleculen bevatten een apolair gedeelte, namelijk hydrofobe staart, bestaande uit een koolwaterstofketen en een polair gedeelte, namelijk hydrofiële kopgroep, bestaande uit een functionele groep die de aard en de eigenschappen van het surfactant beïnvloed (Ghosh, 2009). Het belangrijkste werkingsmechanisme is het verminderen van de oppervlaktetenspanning aan de grensvlakken. Ze zijn verantwoordelijk voor het verwijderen van vuil (Limbani, et al., 2009).

In een formule wordt er telkens gebruik gemaakt van een primaire en secundaire surfactant. De primaire surfactant heeft de grootste reinigende werking en komt voor in relatief grote concentraties. De secundaire surfactant is in kleinere concentraties aanwezig en zorgt voor specifieke huidverdraaglijke, schuimbevorderende en soms conditionerende eigenschappen (De Backer, 1989).

1.1.1.1 Anionisch surfactanten

De meest gebruikte anionisch surfactant is laurylethersulfaat (LES), deze kan gebruikt worden bij heldere oplossingen (Limbani, et al., 2009).

Laurylethersulfaat ($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3^-$) heeft als belangrijkste eigenschappen: (Tai, 2000)

- Niet toxisch
- Goed reinigend
- Goed schuimvormend
- Weinig irriterend
- Weinig tot geen kleur en geur
- Eenvoudig verkrijgbaar
- Gemiddelde kost

Natriumlaurylethersulfaat (NLES) wordt verder gebruikt bij het afzonderlijk bestuderen van de invloeden van de ingrediënten. Ook wordt dit ingrediënt gebruikt bij het optimaliseren van formules. In heldere shampoos wordt er ook gebruik gemaakt van ammoniumlaurylethersulfaat (Halloran & Vincent, 1993).

1.1.1.2 Kationisch surfactanten

Kationisch surfactanten zorgen voor het conditionerend effect van de shampoo. De haarvezel is negatief geladen en dit veroorzaakt een hoge affiniteit met kationische surfactanten. Dit effect zorgt voor zachtheid, het gemak van kammen en het verminderen van het fly-away effect (De Backer, 1989); (Limbani, et al., 2009).

De kationische surfactanten zijn onverenigbaar met anionische surfactanten en worden hierdoor weinig gebruikt. Ze zijn wel verenigbaar met niet-ionische surfactanten en worden toegepast in specifieke shampoos (Limbani, et al., 2009). In kader van deze masterproef wordt er geen gebruik gemaakt van kationische surfactanten.

1.1.1.3 Amfoterisch surfactanten

Deze surfactanten bevatten zowel positieve als negatieve ladingen. Bij lagere pH-waarden treden ze op als kationische surfactanten en bij hogere pH als anionische surfactanten. Ze worden veelal gebruikt in combinatie met andere surfactanten. In combinatie met een anionisch surfactant wordt er een verbeterd effect aangetoond op de viscositeit, schuim en zachtheid door synergetisch effect (Limhani, et al., 2009).

Betaïnes zijn de meest gebruikte amfoteren, meer bepaald amidopropylbetaïnes. De eigenschappen van de twee toegepaste amfoterische surfactanten in deze masterproef worden weergegeven in tabel 1-1.

Tabel 1-1: Eigenschappen van amfoterisch surfactant (Wenninger, et al., 2000)

Amfoterisch surfactant	Eigenschappen
Cocamidopropylbetaïne (CAPB)	<p>Is het dipolair ion, inwendig zout, dat algemeen overeenkomt met de formule: $\text{RCO-NH(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{COO}^-$</p> <p>waar RCO- het vetzuurderivaat van kokosolie voorstelt.</p> <p>Chemische categorie: Betaïne</p> <p>Functies:</p> <ul style="list-style-type: none">• Antistatisch middel• Haarconditioneringsmiddel• Huidconditioneringsmiddel• Surfactant-reinigingsmiddel• Surfactant-schuimverhoging• Verdikkingsmiddel – watermilieu
Dinatrium-cocoamfodiacetaat (DSCADA)	<p>Is een amfoterisch organische verbinding die voldoet aan de formule: $\text{RCO-NHCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa)CH}_2\text{COONa}$</p> <p>Waar RCO- de vetzuren vertegenwoordigt die afgeleid zijn van kokosolie.</p> <p>Chemische categorie: Alkylamide-alkylamine</p> <p>Functies:</p> <ul style="list-style-type: none">• Haarconditioneringsmiddel• Surfactant-reinigingsmiddel• Surfactant-schuimverhoging

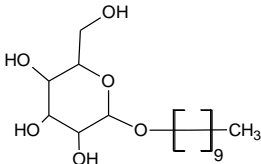

In het verder experimenteel onderzoek en experimenteel ontwerp werd er gebruik gemaakt van CAPB en DSCADA.

1.1.1.4 Niet-ionische surfactanten

Dit zijn surfactanten zonder elektrische ladingen en ze zijn hierdoor compatibel met alle surfactanten. Ze worden veelal gebruikt wegens hun goed dispergerende, emulgerende en reinigende eigenschappen (Limbani, et al., 2009).

De meest gebruikte niet-ionische surfactanten met hun eigenschappen worden weergegeven in tabel 1-2 (Wenninger, et al., 2000). Decylglucoside en laureth-2 worden verder in deze masterproef bestudeerd.

Tabel 1-2: Niet-ionische surfactanten met hun eigenschappen (Wenninger, et al., 2000)

Niet-ionisch surfactant	Eigenschappen
Decylglucoside (National Library of Medicine, 2013)	Wordt verkregen uit condensatie van decylalcohol met een glucosepolymeer.  Chemische categorie: Koolhydraten: ether Functies: <ul style="list-style-type: none">• Surfactant-reinigingsmiddel
Laureth-2 (National Library of Medicine, 2013)	Is de polyethyleenglycoether van laurylalcohol die voldoet aan de formule:  Deze stof wordt enkel gebruikt bij shampoos. Chemische categorie: Gealkoxyleerde alcohol Functies: <ul style="list-style-type: none">• Surfactant-emulgeermiddel
PEG-4 koolzaadamide	Is een polyethyleenglycolamide van vetzuurderivaat afkomstig van koolzaadolie met een gemiddelde van 4 mol ethyleenoxide. Chemische categorie: Gealkoxyleerde amide Functies: <ul style="list-style-type: none">• Surfactant-emulgeermiddel• Verdikkingsmiddel - watermilieu
PEG-6 caprylzuur	Is een polyethyleenglycolderivaat van een mengeling van mono-, di- en triglyceriden van capryl- en caprinezuur met een gemiddelde van 6 mol ethyleenoxide. Chemische categorie: Glycerylester en derivaten Functies: <ul style="list-style-type: none">• Huid-conditionering• Verzachtende eigenschappen• Surfactant-emulgeermiddel

<p>PEG-7 glycerylcocooat</p>	<p>Is een polyethyleenglycolether van glycerylcocooat die voldoet aan de formule: $RCO-OCH_2-C(OH)HCH_2(OCH_2CH_2)_7OH$ waar RCO- het vetzuurderivaat van kokosnootolie voorstelt. Chemische categorie: Gealkoxyleerde alcohol; glycerylester en derivaten Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Huid-conditionering • Verzachtende eigenschappen • Surfactant-emulgeermiddel
<p>PEG-40 gehydrogeneerde ricinusolie</p>	<p>Is een polyethyleenglycolderivaat van gehydrogeneerde ricinusolie met een gemiddelde van 40 mol ethyleenoxide. Chemische categorie: Gealkoxyleerde alcohol; glycerylester en derivaten Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Surfactant-emulgeermiddel • Surfactant-hydrotroop
<p>PEG-60 amandelglyceride</p>	<p>Is een polyethyleenglycolderivaat van de mono- en diglyceriden van amandelolie met een gemiddelde van 60 mol ethyleenoxide. Chemische categorie: Gealkoxyleerde alcohol; glycerylester en derivaten Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Huid-conditionering • Verzachtende eigenschappen • Surfactant-emulgeermiddel
<p>PEG-200 gehydrogeneerd glyceryl palmolie</p>	<p>Is een polyethyleenglycolderivaat van gehydrogeneerd glyceryl palmolie en heeft een gemiddelde van 200 mol ethyleenoxide Chemische categorie: Gealkoxyleerde alcohol; glycerylester en derivaten Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Surfactant - hydrotroop

1.1.2 Sequestreermiddelen

Een sequestreermiddel voorkomt een ongewenste binding van shampoo met de hardheidsionen (Ca^{+2} en Mg^{+2}) in het water. Deze stoffen vormen een complex en vermijden zo een dofte neerslag op de haren tijdens het wassen en spoelen van het haar. EDTA is een veel gebruikt sequestreermiddel. In het algemeen wordt er 0,1 tot 0,3% EDTA toegevoegd aan de formule (Tai, 2000); (De Backer, 1989).

1.1.3 Viscositeitregelaars

Een groot aantal producten worden gebruikt voor het verhogen of verlagen van de viscositeit. Ze kunnen significant zijn voor de stabiliteit en textuur van de formule. De ingrediënten worden in 3 groepen verdeeld op basis van hun specifieke functie, namelijk ingrediënten die zorgen voor:

- een daling van de viscositeit
- een verhoging van de viscositeit op waterige basis
- een verhoging van de viscositeit op niet waterige basis, niet toegepast in shampoo

Het verlagen van de viscositeit is soms noodzakelijk voor het verbeteren van de vloeibaarheid zonder de concentratie van de actieve bestanddelen te verlagen. In praktijk wordt er veelal gebruik gemaakt van het solvent water. Er mag maximaal 3% extra water aan een formule toegevoegd worden. Wanneer er meer dan 3% extra water aan de formule wordt toegevoegd veranderen de percentages van de andere ingrediënten in de formule teveel. Anorganische en organische zouten kunnen ook gebruikt worden voor het verlagen van de viscositeit. De effectiviteit is afhankelijk van de concentratie en is zeer specifiek voor elk type product (Wenninger, et al., 2000). In verder onderzoek wordt er geen gebruik gemaakt van een zout of solvent voor het verlagen van de viscositeit.

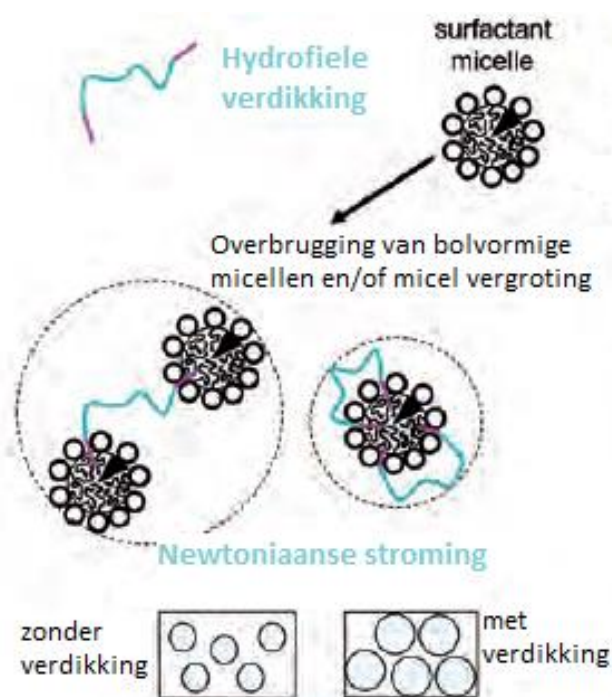
Het verhogen van de viscositeit op waterige basis gebeurt aan de hand van zout (NaCl). NaCl zorgt voor een associatie van laurylethersulfaatmicellen en dit leidt tot grotere micellen (De Backer, 1989). De viscositeit stijgt tot aan een maximum door toevoeging van NaCl. Na het maximum daalt de viscositeit snel omwille van het teveel aan elektrolyten en dit vernietigt het netwerk van de micellen. Het verdikkingseffect is ook afhankelijk van de aanwezigheid van anionische en amfoterische surfactanten (Kortemeier, et al., 2010). De invloeden van dit ingrediënt werd bestudeerd in het onderzoek. Dit ingrediënt werd ook gebruikt bij de optimalisatie van de formules.

Tabel 1-3: De eigenschappen van NaCl (Wenninger, et al., 2000)

Natriumchloride of zout	Is het anorganische zout dat voldoet aan de formule: NaCl Chemische categorie: Anorganische zout Functies: <ul style="list-style-type: none">• Verdikkingsmiddel - watermilieu
--------------------------------	---

Ander gebruikte verdikkingsmiddelen op waterige basis zijn acrylamide copolymeren, laurylcohol, PEG-4 koolzaadamide, anionische en amfoterische surfactanten (Wenninger, et al., 2000). De aanwezige surfactanten onderling reageren met elkaar tot vorming van grotere micellen. De anionische en amfoterische surfactanten werden in het onderzoek gevarieerd. PEG-4 koolzaadamide is aanwezig in sommige onderzochte formules maar dit ingrediënt werd niet gevarieerd.

In figuur 1-1 wordt het verdikkingseffect weergegeven op micellaire structuur met behulp van PEG-ketens. De hydrofobe groep van de PEG-keten dringt binnen in de micellen. Dit leidt tot een overbrugging van micellen of een vergroting van de micel. De micellen hebben nu minder plaats om te bewegen en dit leidt tot een verhoging van de viscositeit (Kortemeier, et al., 2010). Onderaan links in figuur 1-1 wordt de startsituatie weergegeven, hier zijn de micellen klein en hebben ze veel plaats om te bewegen. Na toevoegen van PEG-ketens worden de micellen groter waardoor er minder plaats is om te bewegen.



Figuur 1-1: Hydrofiële verdikkingsmiddelen met surfactanten op micellaire structuur (Nederlands) (Kortemeier, et al., 2010)

Ingrediënten die de viscositeit verhogen op basis van niet-waterige basis, zoals stearyl alcohol, worden niet toegepast bij shampoo. Deze stoffen worden toegepast bij het verdikken van lippenstift of tandpasta (Wenninger, et al., 2000).

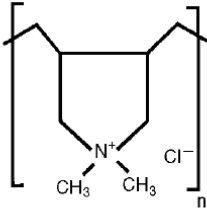
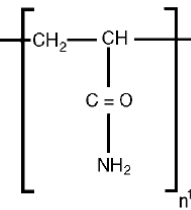
1.1.4 Conditioneermiddelen

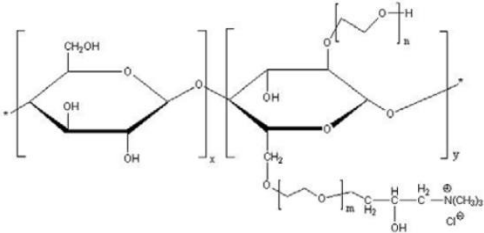
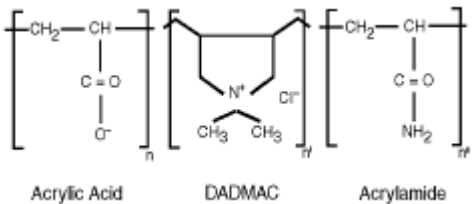
Nat haar is veel zwakker dan droog haar en kan beschadigd worden door mechanische werkingen tijdens het vormgeven zoals kammen. Conditioneermiddelen verbeteren veel eigenschappen, bv. kambaarheid, zachtheid, gladheid, glans, weerstand tegen beschadiging en vermindering van gespleten haarpunten. Deze toevoeging is ontstaan op vraag van de consument. De meerderheid van de shampooformuleringen op de markt

bevatten kationische surfactanten, kationische polymeren en siliconen als conditioneermiddelen. De kationische surfactanten worden vooral gebruikt in de duurdere shampoo (Limbani, et al., 2009); (Kirk-Othmer, 2012).

Polyquaternium 7, 10 en 39 werden onderzocht in het experimenteel onderzoek. In het experimenteel ontwerp werd er enkel gebruik gemaakt van polyquaternium 7 en 10.

Tabel 1-4: Polymeren met hun eigenschappen (Wenninger, et al., 2000); (Patel & Chopra, 2002)

Polymeer	Eigenschappen
<p>Dimethiconcopolyol (Hughes, 2001)</p>	<p>Is een polymeer van dimethylsiloxaan met polyoxyethyleen en / of polyoxypropyleen zijketens.</p> $\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\right]_n-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{O}\right]_m-\left[\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y\text{X}\right]_m-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\right]_q-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ <p>Chemische categorie: Silicone en silaan Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Haarconditioneringsmiddel • Verzachtend huidverzorgend middel
<p>Polyquaternium 7 (PQ-7) (Lubrizol Advanced Materials, 2012)</p>	<p>Is een quaternairammoniumzout polymeer bestaande uit acrylamide en dimethyl diallyl ammoniumchloride (DADMAC) monomeren.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>DADMAC</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Acrylamide</p> </div> </div> <p>Chemische categorie: Quaternaire ammoniumverbinding en synthetische polymeren Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Antistatisch middel • Film vormer • Haarversteviger <p>8,5% actief aanwezig, bevat ook nog:</p> <ul style="list-style-type: none"> • NaCl • Natriumbenzoaat • EDTA • Water

<p>Polyquaternium 10 (PQ-10) (Lubrizol Advanced Materials, 2012)</p>	<p>Is een quaternairammoniumzout polymeer van hydroxyethylcellulose tot reactie gebracht met een trimethylammonium gesubstitueerd epoxide.</p>  <p>Chemische categorie: Quaternaire ammoniumverbinding en synthetische polymeren</p> <p>Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Antistatisch middel • Film vormer • Haarversteviger <p>91% actief aanwezig, bevat ook nog</p> <ul style="list-style-type: none"> • Water
<p>Polyquaternium 39 (PQ-39) (Lubrizol Advanced Materials, 2012)</p>	<p>Is een quaternairammoniumzout polymeer van acrylzuur, diallyldimethylammoniumchloride en acrylamide.</p>  <p>Chemische categorie: Quaternaire ammoniumverbindingen; synthetische polymeren</p> <p>Functies:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Antistatisch middel • Film vormer • Haarversteviger <p>9,5% actief aanwezig, bevat ook nog:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Natriumbenzoaat • Water

1.1.5 pH-regelende ingrediënten

De fysiologische neutrale pH is gelijk aan 7. De huidneutrale pH is gelijk aan 5,5-5,7. Omwille van het contact van shampoo met de huid wordt er gewenst om de pH ongeveer gelijk te stellen aan de huidneutrale pH. Verschillende ingrediënten in de shampoo hebben een invloed op de pH, na het produceren van de formule wordt de pH aangepast met pH-regelende ingrediënten. Citroenzuur en melkzuur worden het meest toegepast om de pH te laten dalen tot gewenste waarde. Natriumhydroxide wordt toegepast om de pH

te verhogen (De Backer, 1989). In de formules die gebruikt werden tijdens het onderzoek werd er altijd citroenzuur toegevoegd.

1.1.6 Conserveermiddelen

Het eindproduct moet afgewerkt worden met conserveermiddelen. De formule moet stabiel en veilig zijn tijdens opslag en consumentengebruik. De conserveermiddelen moeten vooral de infecties van de consument voorkomen. Indien er infecties aanwezig zijn in de formule moet het conserveermiddel de productkwaliteit vermindering minimaliseren (Barel & Maibach, 2001). In de masterproef werd er gebruik gemaakt van 2-broom-2-nitropropan-1,3-diol en Euxyl K100.

2-broom-2-nitropropan-1,3-diol is een wit poeder dat op het einde van de productie toegevoegd moet worden. De concentratie die toegevoegd moet worden moet geëvalueerd worden door middel van een herhaalde "challenge test". Te hoge pH waarden, groter dan acht, moet vermeden worden. Euxyl K100 is een vloeibaar cosmetisch conserveermiddel. Het kan gebruikt worden in een shampoo. Euxyl werkt niet enkel tegen bacteriën maar werkt ook effectief tegen gisten en schimmels. Het product werkt effectief bij lage concentraties (Schülke&Mayr GmbH, 2014).

1.1.7 Geurstoffen

Deze stoffen worden toegevoegd omwille van de appreciatie door de consument. Men wil nu eenmaal dat het haar en de huid na het wassen fris of bloemig ruikt. De geur moet ook een tijd na het wassen stabiel blijven. De verschillende parfums moeten getest worden op irritatie van ogen en huid (De Backer, 1989).

1.1.8 Kleurstoffen

Ook deze stoffen worden toegevoegd omwille van commerciële redenen. Bij elke geur wordt er een bepaald kleur verwacht. Zo wordt bijvoorbeeld bij aardbeiengeuren geen gele maar rode kleur verwacht.

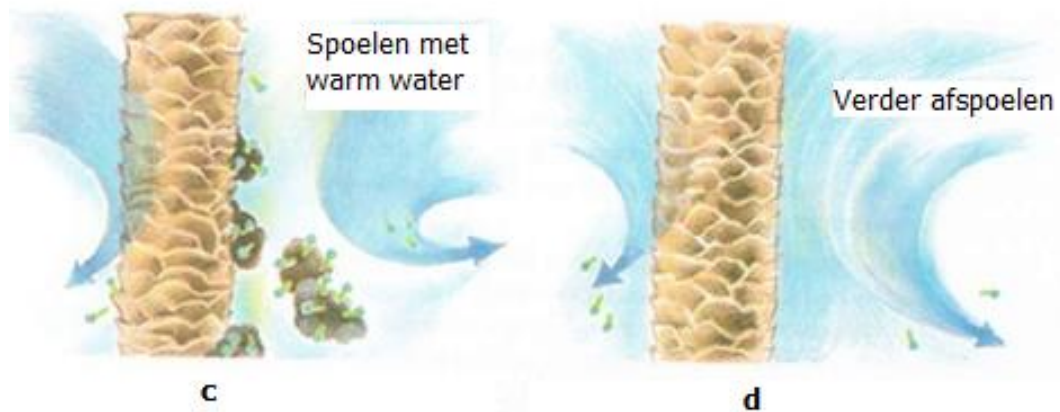
1.2 Werking van een shampoo

Shampoo wordt gebruikt voor het verwijderen van vuil en stof uit het haar en op de huid. Het verwijderen van vuil is een complex proces en vindt enkel plaats in aanwezigheid van surfactanten. Water en surfactanten zorgen voor een volledig nat haaroppervlak. De surfactanten gaan onmiddellijk reageren met het vuil, figuur 1-2a. Door hun dubbel karakter wordt het vuil eenvoudig afgescheiden van het haar. Shampoo moet ook een hoog schuimend kenmerk bevatten. Het schuim staat voor de gebruiker gelijk aan het reinigend effect. Shampoo moet tevens goed oplosbaar zijn in het water en mag geen resten nalaten op het haar. Ingrediënten die aan deze voorwaarden voldoen zijn anionische surfactanten (Wong, 2001); (Scali-Snipes, 1998).



Figuur 1-2: Eerste stappen werking shampoo (Nederlands) (Scali-Snipes, 1998)

De surfactanten vormen boven een bepaalde concentratie en temperatuur micellen, dit punt wordt de kritische micel concentratie (CMC) genoemd. De micel vorming rond het vuil wordt weergegeven in figuur 1-2b (Wong, 2001); (Scali-Snipes, 1998).



Figuur 1-3: Vervolg werking shampoo (Nederlands) (Scali-Snipes, 1998)

De micellen zijn verantwoordelijk voor het oplosbaar en emulgerend effect van vuil in water. Bij het uitspoelen van shampoo worden de micellen met het vuil verwijderd van het haar, weergegeven in figuur 1-3c. De micellen worden grotendeels gevormd uit anionische surfactanten, dit zorgt voor een afstotende kracht met de negatieve haarvezel. De lichte afstotingskrachten bevorderen het uitspoelen van de micellen. Het haar moet afgespoeld worden tot alle surfactanten verwijderd zijn, zichtbaar in figuur 1-3d (Wong, 2001); (Scali-Snipes, 1998).

1.3 Indeling volgens soort

1.3.1 Heldere shampoo

In de markt zijn heldere shampoos populairder dan de andere shampoos omdat ze een indruk creëren van zuiverheid door hun transparante karakter (Limbani, et al., 2009). Heldere shampoos worden onderverdeeld in twee hoofdgroepen, namelijk reinigende en conditionerende shampoos. In het onderzoek werd er gewerkt met (licht) conditionerende shampoos.

1.3.1.1 Reinigende shampoo

De basis van een reinigende heldere shampoo bestaat uit verschillende ingrediënten met dezelfde eigenschappen. Er kan gebruik worden gemaakt van verschillende surfactanten, verdikkingsmiddelen en bewaarmiddelen, weergegeven in tabel 1-5. Formule 1 en 2 zijn twee willekeurige samenstellingen van reinigende shampoos. Hiermee wordt er aangeduid dat formules met dezelfde eigenschappen verschillend opgesteld kunnen worden.

Tabel 1-5: Samenstelling van reinigende shampoos

Ingrediënten	Formule 1 (Limbani, et al., 2009)		Formule 2 (Robbins, 2012)	
	Naam	Hoeveelheid(%)	Naam	Hoeveelheid (%)
Surfactanten	Natriumlaureth-sulfaat Triethanolamine lauryl sulfaat	30-40	Natriumlaureth-sulfaat + Ammonium lauryl sulfaat + Cocamide MEA + Cocamidopropyl-betaïne	8 + 7 + 2 + 2
Viscositeit-regelaars	Glycerine Polypropyleen-glycol Polyglyceryl-4-capraat Natriumchloride Ammonium-chloride	5-10 q.s.	Glycerine Natriumchloride Ammonium-chloride	1 q.s.
Sequestreer-middelen	EDTA	0.01	EDTA	q.s
Conserveer-middelen	Methylparabeen Ethylparabeen Propylparabeen Butylparabeen Isopropyl-parabeen	0.4-0.6	Isothiazolinonen Natriumbenzoaat	q.s.
Waterig medium	Gedemineraliseerd water	Tot 100	Gedemineraliseerd water	Tot 100
pH-regelende ingrediënten	Citroenzuur Triethanolamine	q.s.	Citroenzuur Natriumcitraat	q.s.
Geurstoffen	Parfums	q.s.	Parfums	q.s.

De ketenlengte van een primaire surfactant bevat 12-14 koolstoffen. Deze ketenlengte heeft een positieve invloed op de viscositeit, het schuimend en het reinigend karakter. De secundaire surfactanten bevorderen de positieve effecten van de primaire surfactanten (Limbani, et al., 2009); (Robbins, 2012).

De eenvoudigste manier om een heldere formule te produceren bestaat uit 4 stappen: (Robbins, 2012)

1. Los het surfactant al roerend op in water. De volgorde van de surfactanten kan een belangrijke rol spelen vooral bij de schuimproductie.
2. Voeg geur, kleur en conserveringsmiddelen toe. Blijf roeren tot een uniform heldere oplossing bekomen wordt.
3. Voeg een zuur of base toe tot de gewenste pH bereikt wordt.
4. Voeg het zout toe tot de gewenste viscositeit.

Soms moet de gewenste pH bereikt worden voor het toevoegen van het conserveringsmiddel. Bij een te grote afwijking van de pH kan het effect van het conserveringsmiddel teniet gedaan worden. Soms is het ook noodzakelijk om een parfum- of een oliecomponent eerst op te lossen in een premix voor het toevoegen aan het waterig mengsel (Robbins, 2012).

1.3.1.2 Conditionerende shampoos

Bij licht conditionerende shampoos wordt er soms gebruik gemaakt van niet-ionische surfactanten als primair surfactant. Amfoterische surfactanten worden gebruikt als secundaire surfactanten om de zachtheid, het reinigend vermogen en schuimproductie te bevorderen. Bij het produceren van conditionerende shampoos moet er meer aandacht besteed worden aan de aanwezige interactie-effecten. In tabel 1-6 worden er twee mogelijke theoretische samenstellingen van conditionerende shampoos weergegeven. Een twee in één shampoo bevat een hoger percentage conditioneringsmiddelen dan een licht conditionerende shampoo (Robbins, 2012).

Tabel 1-6: Samenstelling van conditionerende shampoo

Ingrediënten	Formule 3 (Limbani, et al., 2009)		Formule 4 (2in1) (Robbins, 2012)	
	Naam	Hoeveelheid (%)	Naam	Hoeveelheid (%)
Surfactanten	Natriumlaureth-sulfaat Ammonium lauryl sulfaat	25-30	Natriumlaureth-sulfaat + Ammonium lauryl sulfaat + Ammonium-xyleensulfonaat + Cocamide MEA	6 + 10 + 2 + 2
Conditioneermiddelen	Cocamidopropyl-betaïne Siliconen Quaternium-16 Cyclomethicone Dimethicone en zijn derivaten	3-10	Dimethicone + Glycol distearaat	2.5
Viscositeit-regelaars	Propyleenglycol + PEG-120 methylglucose dioleaat + PEG-150 pentaerythyl tetrastearaat Natriumchloride + Ammoniumchloride	1-5 q.s.	Hydroxylethyl cellulose Stearylalcohol	0.3 0.3
Sequestreermiddelen	EDTA	0.01		
Conserveermiddelen	Derivaten van parabenen	0.5-0.6	Propyleenglycol + Propylparaben + Methylparaben + Diazolidinyl-ureum	0.5
Waterig medium	Gedemineraliseerd water	Tot 100	Water	Tot 100
pH-regelende ingrediënten	Citroenzuur Triethanolamine	q.s.		
Geurstoffen	Parfum	q.s.	Parfum	1

De meeste conditionerende shampoos bestaan uit een olie-water emulsie. Het is complexer om een heldere formule te produceren die bestaat uit olie-componenten en water. Onderstaande procedure kan gebruikt worden om een heldere shampoo te vormen (Robbins, 2012):

1. Maak gebruik van gedeïoniseerd water en voeg alle water oplosbare bestanddelen toe. De volgorde van toevoeging kan kritiek zijn. Roer en warm het mengsel op.
2. Verhit indien nodig alle olie-oplosbare componenten. Deze componenten kunnen samen of afzonderlijk toegevoegd worden, de volgorde van toevoeging is vaak kritiek. Voeg deze componenten al roerend toe aan het waterig deel van de formule die gevormd werd in stap 1.
3. Na toevoeging van alle componenten moet er minimaal 10-15 min geroerd worden.
4. Koel het mengsel af en voeg het conserveermiddel, geur en kleur toe.
5. Stel de pH en viscositeit in.

Om een stabiele formule te vormen is de snelheid van het roeren, mate van afkoeling en volgorde van toevoeging belangrijk (Robbins, 2012).

1.3.2 Parelmoer shampoo



Figuur 1-4: Parelmoer shampoo

De helderheid van de shampoo speelt hier geen rol, zichtbaar in figuur 1-4, omdat er opacifiëermiddelen of parelmoermiddelen toegevoegd worden. Er zijn veel verschillende materialen bekend waaruit parelmoermiddelen gevormd kunnen worden. De materialen zijn afkomstig van natuurlijke en anorganische materialen zoals vermalen visschubben, mica, kwikchloride en parelmoer van schelpdieren. Ook wordt er veel gebruik gemaakt van ethyleenglycolmonostearaat en ethyleenglycoldistearaat (Preston, 1984); (Tai, 2000).

In tabel 1-7 worden er twee theoretische samenstellingen van parelmoer shampoo weergegeven. In formule 5 is myristylmyristaat een conditioneermiddel en tegelijkertijd is het ook een parelmoermiddel. Een parelmoermiddel zorgt voor het glanzend ondoorschijnend effect. Om een effectieve werking te verkrijgen van myristylmyristaat moet er tussen 0,2-2,5 m% aanwezig zijn in de formule (Preston, 1984). Bij formule 6 worden glycol distearaat, laureth-4 en cocamidopropylbetaine toegevoegd, beter gekend onder de naam 'Quickpearl™ PK3 Pearlizer', om het glanzend ondoorschijnend effect te verwezenlijken (Lubrizol Advanced Materials, 2012).

Tabel 1-7: Samenstelling van parelmoer shampoo

Ingrediënten	Formule 5 (Preston, 1984)		Formule 6 (Lubrizol Advanced Materials, 2012)	
	Naam	Hoeveelheid (%)	Naam	Hoeveelheid (%)
Surfactanten	Ammoniumlauryl-sulfaat	35.0	Natriumlaureth-sulfaat Cocamidopropylbetaine	30 + 10
Conditioneermiddelen	Myristylmyristaat	0.60	PQ-10	0.45
Viscositeit-regelaars	Cellulose	1	PEG-120 Methyl glucose trioleaat Natriumchloride	1.5 + 0.10
Sequestreermiddelen	EDTA	0.20		q.s.
Conserveermiddelen		0.05	DMDM hydantoïne Joodpropynylbutylcarbamaat (IPBC)	0.30
Waterig medium	Water	58.90	Geïoniseerd water	54.75
pH-regelende ingrediënten	Ammoniumchloride Citroenzuur	0.8 + 0.2	Citroenzuur	0.10
Anderen	Cocamide diethanolamide Parfums Kleur	3.0 + q.s.	Methyl Gluceth-20 Glycol Distearaat Laureth-4	1.5 + 1.5

Theoretisch kunnen deze formules gebruik maken van minder wateroplosbare ingrediënten omdat de helderheid niet van belang is. Deze voorgaande redenering wordt in de praktijk echter tegengesproken. Een belangrijke parameter om de parelmoer in suspensie te houden is de viscositeit (Kirk-Othmer, 2012). Er zijn verschillende nadelen gekend bij het gebruik van parelmoermiddel (Preston, 1984).

Het grootste nadeel is het moeilijk produceren van een stabiele formule. Tijdens de productie wordt er een stabiele formule gevormd maar na verloop van tijd wordt er vaak een ongewenste afscheiding teruggevonden. Om dit nadeel te minimaliseren kan er gebruik gemaakt worden van ethyleenglycolmonostearaat en ethyleenglycoldistearaat die een stabielere formule vormen. Het grote nadeel van deze laatste twee stoffen is dat wanneer de temperatuur hoog is, zoals in de zomer, er een fasescheiding kan optreden (Preston, 1984).

Een nadeel bij sommige natuurlijke parelmoermiddelen, zoals vermalen visschubben, is dat het een schurend effect heeft aan de shampoo tijdens het wrijven op de hoofdhuid en het haar (Preston, 1984).

Hoofdstuk 2: Meetmethoden

Er bestaan heel wat toestellen voor het meten van de viscositeit, turbiditeit en anionisch actief. In onderstaande paragrafen worden enkel de toestellen toegelicht die gebruikt werden bij het experimenteel onderzoek en experimenteel ontwerp. In het tweede deel van het onderzoek werd er gebruik gemaakt van een experimenteel ontwerp. De theorie van het experimenteel ontwerp wordt in paragraaf 2.4 samengevat. In de laatste paragraaf worden de samenstellingen van de 4 uitgangformulaties voor het onderzoek weergegeven.

2.1 Meten van viscositeit

De viscositeit wordt gemeten aan de hand van een LVDV-E brookfield viscosimeter, weergegeven in figuur 2-1 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 2013).



Figuur 2-1: LVDV-E Brookfield viscosimeter

Viscositeit is een maat van de weerstand voor een stromende vloeistof. De viscositeit wordt bepaald aan de hand van de opgegeven rotatiesnelheid, de vorm van het beschermingsbeen, de grootte van de beker, de grootte en vorm van de spindel. De spindel wordt schuin in de oplossing gebracht om het aantal luchtbelletjes te minimaliseren. Tijdens het onderzoek werd er altijd gebruik gemaakt van spindel nummer 2.

De snelheid dient ingesteld te worden in functie van de verwachte viscositeit. Tijdens de meting moet er rekening gehouden worden met de weergegeven torsie%. Er wordt best gewerkt bij een torsie% dat gelijk of groter is dan 50%. Onder de 3000 mPa.s (cP) wordt er gebruik gemaakt van 6 rpm en indien de viscositeit heel laag is wordt er gebruik gemaakt van 12 rpm. Tussen de 3000 en 7000 mPa.s (cP) wordt er gebruik gemaakt van 3 rpm. Boven de 7000 mPa.s (cP) wordt er gebruik gemaakt van 1,5 rpm. Wanneer de viscositeit buiten het bereik gelegen is wordt dit aangeduid op het scherm met EEEE.

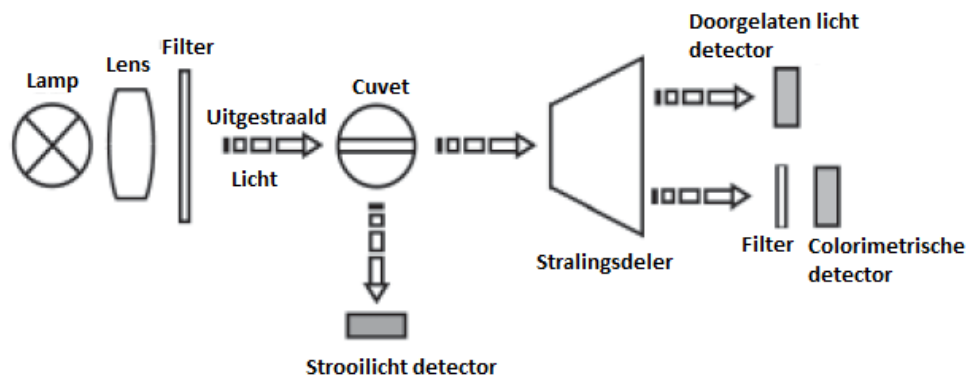
De torsiekracht van spindel 2 wordt opgemeten en hiermee wordt de viscositeit bepaald. De waarde van de viscositeit mag maar afgelezen worden wanneer deze waarde stopt met knippen. Het knippen van de waarde duidt op een niet stabiele waarde (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 2013).

De opgemeten viscositeit wordt door het toestel weergegeven in centi-Poise (cP), dit is niet gelijk aan de SI-eenheid. De SI-eenheid is Pascal*seconde (Pa.s) en is gelijk aan 1000 cP. Er moet een kleine omrekening gebeuren, namelijk delen door 1000, om de waarde om te zetten in de SI-eenheid (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 2013).

2.2 Meten van turbiditeit

Voor het bestuderen van de turbiditeit wordt er gebruik gemaakt van het blote oog en van een draagbare turbiditeitsmeter, Hanna Instruments 98703. Wanneer een heldere shampoo er troebel uitziet met het blote oog wordt deze shampoo afgekeurd.

Bij het experimenteel onderzoek werd er geen gebruik gemaakt van de turbiditeitsmeter. Bij het experimenteel ontwerp werd de turbiditeitsmeter gebruikt om objectieve waarden te kunnen geven aan de helderheid voor de optimalisatie.



Figuur 2-2: Schematische voorstelling van de werking van turbiditeitsmeter (Nederlands) (Hanna Instruments, 2012)

De turbiditeit wordt gemeten door het uitstralen van een lichtbundel, afkomstig van een wolframbron met een kleurtemperatuur tussen 2200K-3000K, op het staal. Het staal bestaat uit 10 ml shampoo in een glazen cuvet, weergegeven in figuur 2-3. De turbiditeitsmeter voldoet aan USEPA Methode 180,1 en standaard methode 2130B. De EPA methode 180,1 is gebaseerd op het vergelijken van de verstrooiing van het licht door het staal en referentie. De samenstelling van het staal zorgt voor verstrooiing van het licht. De verstrooiing wordt opgemeten door een detector die geplaatst is onder een hoek van 90° ten opzichte van wolframlamp, weergegeven in figuur 2-2. Een deel van het uitgestraald licht op het staal wordt doorgelaten en wordt gedetecteerd met behulp van een tweede detector. De detector en filtersysteem, indien deze gebruikt wordt, moet een spectraal gebied van 400-600nm bevatten. De turbiditeit wordt berekend door een verhouding op te stellen van het verstrooid licht op het doorgelaten licht. Hoe meer verstrooiing van het licht hoe hoger de turbiditeit (Hanna Instruments, 2012); (AWWA Research Foundation, 2002).

Er zijn veel factoren die een invloed hebben op het meten van de turbiditeit. De meest gekende factoren zijn de golflengte van de lichtstraal, de grootte en vorm van deeltjes in de oplossing, de aanwezigheid van luchtbelletjes in de oplossing. De luchtbelletjes moeten verwijderd worden. Het verwijderen van luchtbelletjes kan gebeuren door gebruik te maken van een ultrasoon bad maar dit mag de turbiditeit niet aantasten. Een turbiditeit die ontstaat door een suspensie wordt immers beïnvloed door ultrasone bewerkingen. Een andere methode is het opwarmen van het genomen staal. Voor het meten van de turbiditeit moet het staal terug afgekoeld worden tot de gewenste temperatuur omdat de temperatuur ook een invloed heeft op de turbiditeit (Hanna Instruments, 2012).

Ook de kleur van de oplossing heeft een invloed op de meting. Om de kleur van de oplossing buiten beschouwing te brengen is er een colorimetrische detector aanwezig, weergegeven in figuur 2-2 (Hanna Instruments, 2012).



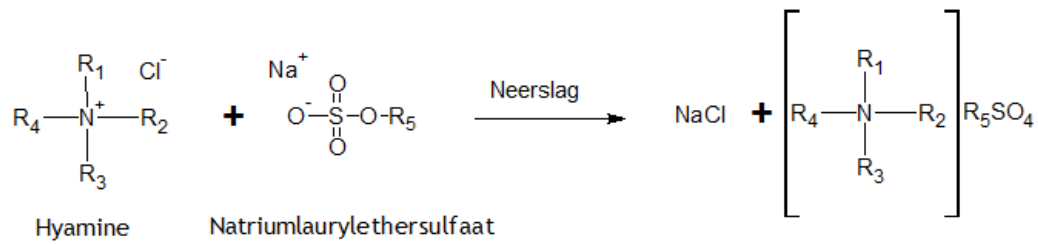
Figuur 2-3: Waarden van NTU vergelijken met helderheid van standaardoplossingen

De turbiditeit wordt uitgedrukt in nefelometrische turbiditeitsseenheden (NTU), in figuur 2-3 worden de kalibratie-oplossingen weergegeven. NTU is de meest gebruikte eenheid in de US. Er mag enkel gewerkt worden met NTU-waarden wanneer het toestel voldoet aan de EPA methode 180,1. Buiten de US wordt er meer gebruik gemaakt van formazine nefelometrische eenheid (FNU). Een toestel mag enkel FNU gebruiken wanneer het voldoet aan ISO 7027 of de Europese drinkwater norm (USGS, 2013).

2.3 Meten van anionisch actief

Het anionische actief wordt bepaald aan de hand van een automatische titratie, met behulp van een 'Mettler Toledo' titrator. Het surfactant moet getitreerd worden met een contra-ionogene surfactant. Dit leidt tot een titrant-analyt verbinding ter vorming van zout, weergegeven in vergelijking 2-1. Als titrant wordt er gebruik gemaakt van Hyamine[®]1622 (Mettler-Toledo, 2010); (Fluka, 2013).

Vergelijking 2-1

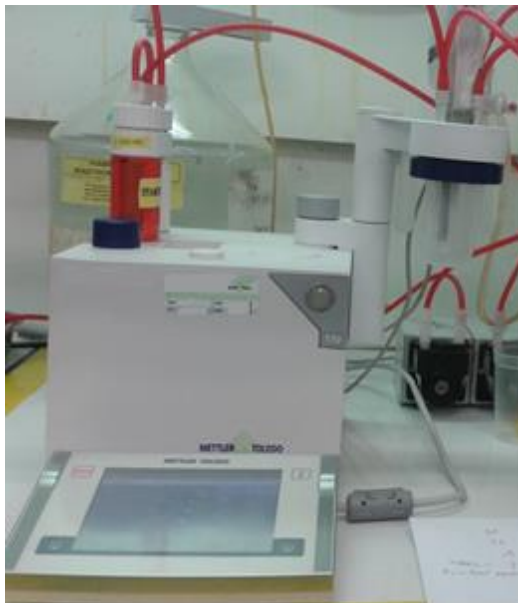


Er bestaan drie manieren om het eindpunt van de titratie te identificeren, namelijk

- Potentiaalverschil = potentiometrische indicatie
- Stijging in turbiditeit = turbidimeterische indicatie
- Kleurverandering = fotometrische indicatie

Voor het bepalen van anionische actief wordt er in McBride gebruik gemaakt van een turbidimeterische indicatie. Er wordt een DP5 foto-elektrode gebruikt voor het opmeten van de turbiditeit, weergegeven in figuur 2-4, en staat in verbinding met de 'Mettler Toledo' titrator. De DP5 foto-elektrode meet de turbiditeit met een golflengte van 550nm (Mettler-Toledo, 2010).

De roersnelheid moet afgesteld worden in functie van de oplossing en werd tijdens het onderzoek altijd ingesteld op 70% van de maximale snelheid van de mixer. Er moet voldoende snel geroerd worden om een homogene oplossing te bekomen, maar er mogen geen wervelingen ontstaan. Het insluiten van lucht moet vermeden worden omwille van onnauwkeurige metingen (Mettler-Toledo, 2010).



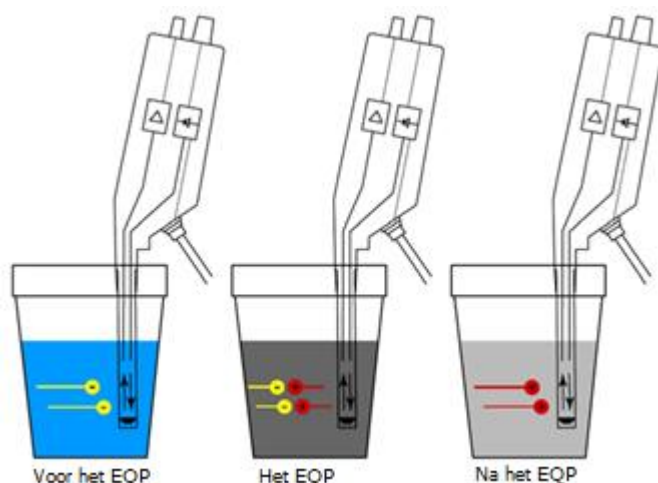
Figuur 2-4: Automatische titratie

Voor de start van de meting moet men de massa van het staal en de moleculaire massa van het surfactant opgeven. Een surfactant bestaat uit een brede verdeling van

alkylketens, dit wil zeggen dat de alkylketens verschillende lengtes bevatten. Omwille van deze reden moet de moleculaire massa, een gewogen gemiddelde, opgegeven worden. In het onderzoek werd er altijd gebruik gemaakt van natriumlauryl ethersulfaat met een gekende molaire massa van 385 g/mol. De hoeveelheid die afgewogen moet worden kan afgelezen worden in een tabel en is afhankelijk van de hoeveelheid anionisch actief die in de oplossing aanwezig is. De theoretische hoeveelheid anionisch actief in de oplossing kan berekend worden.

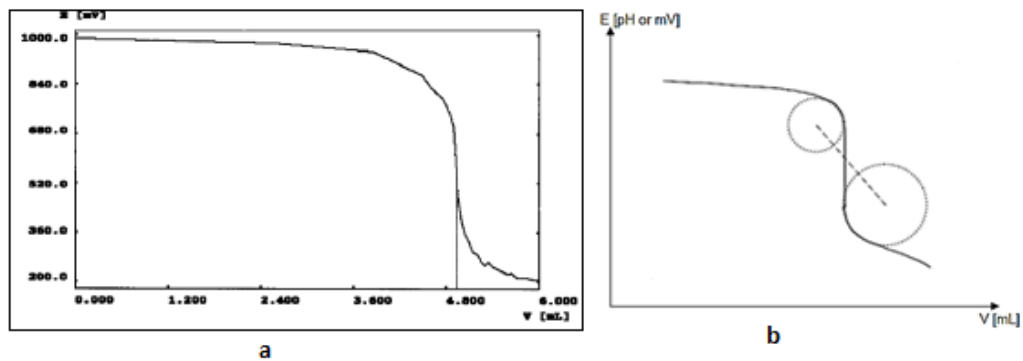
Een anionisch surfactant wordt getitreerd met een kationische surfactant in een twee fase systeem. De eerste fase bestaat uit water met methanol. Methanol wordt toegevoegd om een betere emulsie te bekomen met de tweede fase en een tweede reden is om de schuimproductie tijdens het voortdurend roeren te minimaliseren. De tweede fase bestaat uit chloroform, deze fase is noodzakelijk om turbiditeit te veroorzaken.

Bij het equivalentie punt (EQP) wordt er een colloïdale neerslag bekomen, hierdoor wordt de oplossing troebel. Door verdere titratie met het kationisch surfactant lost de neerslag terug op en wordt de oplossing minder troebel, de verschillende stappen worden weergegeven in figuur 2-5.



Figuur 2-5: Titratie met DP5 foto-elektrode (Nederlands) (Mettler-Toledo, 2010)

Bij het bereiken van de maximale turbiditeit wordt er een minimale lichttransmissie gemeten. In sommige gevallen is er duidelijk een maximale turbiditeit waarneembaar, hier kan er dan gewerkt worden met de 'minimum procedure'. In andere gevallen, meest voorkomend in de praktijk en altijd gebruikt tijdens het onderzoek, wordt het anionisch actief bepaald door een grote verandering in de turbiditeit. Er wordt dan gewerkt met een 'standaard evaluatie procedure' de titratiecurve wordt weergegeven in figuur 2-6a.



Figuur 2-6: Titratiecurve met behulp van standaard evaluatie procedure (Mettler-Toledo, 2010)

Uit de curve die bepaald wordt met de 'standaard evaluatie procedure' kan het EQP bepaald worden door twee cirkels te tekenen, zoals in figuur 2-6b, langs de binnenzijde van de curve. Hierna worden de middelpunten van de cirkels met elkaar verbonden en het snijpunt met de curve geeft het EQP weer (Mettler-Toledo, 2010). Na de titratie worden alle gegevens, inclusief het EQP, weergegeven op het scherm van de titrator en is bovenstaande methode voor het bepalen van EQP niet nodig tijdens het onderzoek.

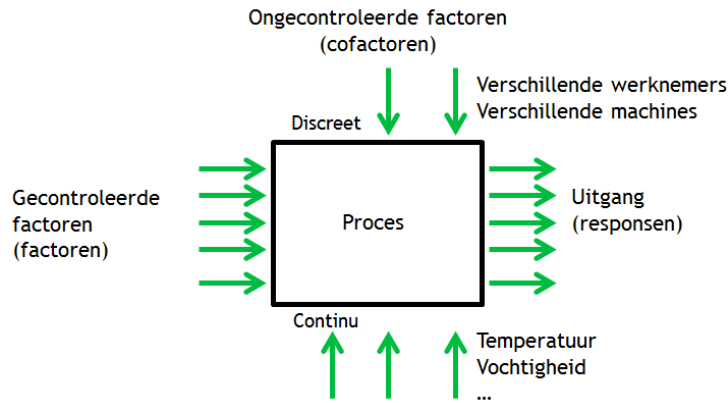
Na elke metingen moet de foto-elektrode gespoeld worden met water of indien nodig met ethanol. Tijdens de titratie wordt er een neerslag bekomen die de elektrode gedeeltelijk bedekt zodat de meting voor het volgend staal niet optimaal verloopt. Om een turbidimetrische titratie met succes uit te voeren moet er gezorgd worden voor een transparant en indien mogelijk een kleurloos staal (Mettler-Toledo, 2010).

2.4 Experimenteel ontwerp

2.4.1 Theorie

Bij optimaal experimenteel ontwerp worden de verschillende procesparameters, ook wel procesvariabelen of factoren genoemd, bewust gevarieerd. Dit ontwerp wordt gebruikt voor het optimaliseren of simuleren van processen. In functie van de verschillende procesvariabelen wordt de respons bestudeerd (Natrella, et al., 2012).

De theoretische achtergrond start vanuit een procesmodel, meer bepaald een black box, weergegeven in figuur 2-7. In een procesmodel zijn er gecontroleerde factoren, zoals concentratie zout, aanwezig. Er zijn ook ongecontroleerde factoren aanwezig zoals omgevingstemperatuur.



Figuur 2-7: Schematisch black box procesmodel (Nederlands) (Natrella, et al., 2012)

Aan de hand van experimentele data en wiskundige formules wordt er een verband opgesteld tussen de factoren en de responsen. Het verband is meestal lineair of kwadratisch.

Wanneer er gebruik wordt gemaakt van drie factoren wordt er bij een lineair verband drie hoofdeffecten en vier interactie-effecten waargenomen. Onderstaande vergelijking 2-2 geeft een wiskundig lineair verband weer tussen de drie factoren en de respons. Elke factor bevat een coëfficiënt die afhankelijk is van de factoren en de bekomen respons.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \text{fout}$$

Met: x_x = hoofdeffecten **Vergelijking 2-2**
 $x_x x_x / x_x x_x x_x$ = interactie-effecten
 β = coëfficiënt

Bij een kwadratisch verband moeten er kwadratische termen toegevoegd worden. Enkel de hoofdeffecten worden gekwadrateerd, dit is weergegeven in vergelijking 2-3.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \text{fout}$$

Met: x_x = hoofdeffecten **Vergelijking 2-3**
 $x_x x_x / x_x x_x x_x$ = interactie-effecten
 x_x^2 = kwadratisch effect
 β = coëfficiënt

2.4.1.1 Voorwaarden van optimaal experimenteel ontwerp

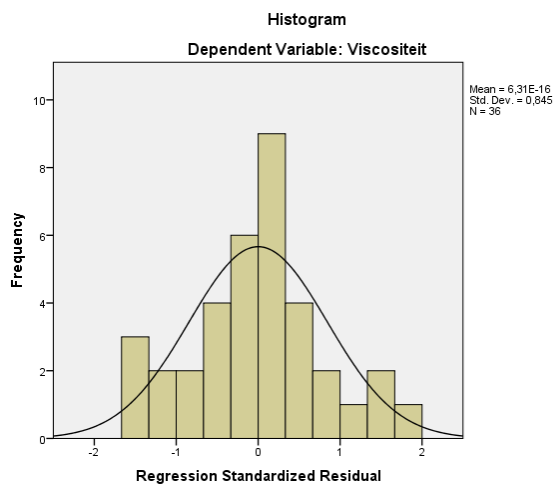
Voor het opstellen van een optimaal experimenteel ontwerp moet er rekening gehouden worden met enkele voorwaarden en denkpistes: (Natrella, et al., 2012)

- De meetapparatuur moet gecontroleerd en gekalibreerd worden.
- Zorg voor voldoende tijd voor het geval er iets onverwachts gebeurt.
- Voorkom ongeplande veranderingen, zoals gebruik maken van andere soorten materialen of producten.
- Maak het experiment zo eenvoudig mogelijk.

- Noteer alles wat er gebeurt en bewaar niet enkel de gemiddelde waarden.

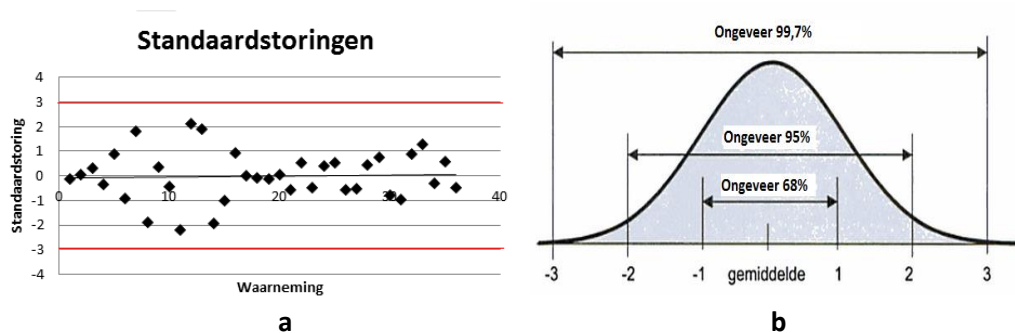
Bij het opstellen van een regressie moet de correlatiecoëfficiënt, r^2 , en aangepaste r^2 gecontroleerd worden. De correlatiecoëfficiënt is gelegen tussen 0 en 1. Deze waarde drukt het verschil uit tussen de gemeten variabele en de berekende variabele. Om een goed passend ontwerp te bekomen moet de correlatiecoëfficiënt één benaderen (Brown, 2001).

De gemeten responsen moeten normaal verdeeld zijn voor het opstellen van het ontwerp. Aan de hand van Anova en klassieke regressieanalyse kan de normaliteit bestudeerd worden. Anova staat voor variantieanalyse en is een krachtig, flexibel hulpmiddel met veel toepassingen (Natrella, et al., 2012).



Figuur 2-8: Histogram van de gestandaardiseerde residuen van de viscositeit van Formule 9

Een manier om de normaliteit te controleren is het bestuderen van de residuen. De residuen moeten normaal verdeeld zijn en dit kan gecontroleerd worden met behulp van een histogram of een residuenplot. Voor het opstellen van een histogram, figuur 2-8, kan er gebruik gemaakt worden van een statisch programma, zoals onder andere SPSS. Voor het opstellen van een residuenplot, figuur 2-9a, kan er gebruik gemaakt worden van Excel. Er wordt gebruik gemaakt van dezelfde residuen als deze bij figuur 2-8. Tijdens het onderzoek werden de gestandaardiseerde residuen bestudeerd met behulp van Excel. De standaardresiduen worden weergegeven in Excel door het uitvoeren van een regressie. De responsen zijn normaal verdeeld als de standaardstoringen in een willekeurige puntenwolk gelegen zijn tussen -3 en 3 (UTwente, 2005).



Figuur 2-9: a) Residuenplot met gestandaardiseerde residuen en b) z-waarde (te Grotenhuis & van der Weegen, 2008)

De grenzen, -3 en 3, voor de normaliteit van de standaardstoringen zijn te verklaren door gebruik te maken van een statistisch begrip, namelijk de z-waarde. De z-waarde is een gestandaardiseerde waarde die zich ten opzichte van andere z-waarden laat vergelijken en laat zien hoeveel standaardafwijkingen de waarde gelegen is van de verwachtingswaarde. De z-waarde wordt berekend met behulp van vergelijking 2-4.

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Vergelijking 2-4

Met x = gestandaardiseerde waarde

μ = verwachtingswaarde

σ = standaardafwijking

Een normale verdeling heeft een verwachtingswaarde van nul en standaardafwijking gelijk aan één. Bij een normale verdeling wordt er dus geminimaliseerd met nul en gedeeld door één. De gestandaardiseerde residuen zijn gelijk aan de z-waarden. Wanneer een z-waarde groter is dan 3 of kleiner dan -3 dan wordt de waarde aanzien als een uitschieter. Ongeveer 99,7% van alle waarden zijn gelegen binnen de normale verdeling weergegeven in figuur 2-9b (te Grotenhuis & van der Weegen, 2008).

2.4.2 Soorten experimenteel ontwerp

Er bestaan heel wat experimentele ontwerpen, in dit onderzoek werd er gebruik gemaakt van een volledig factorieel ontwerp (Full Factorial Design) en een centraal composiet ontwerp (Central Composite Design).

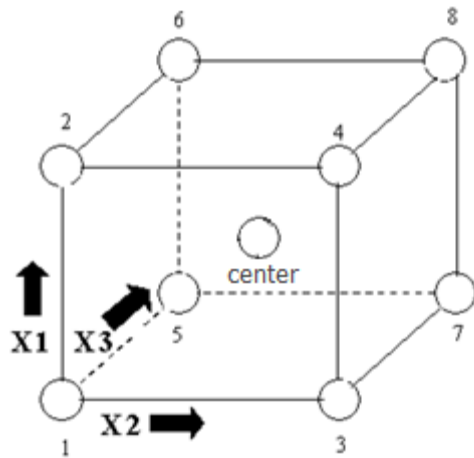
2.4.2.1 Volledig factorieel ontwerp

Bij een volledig factorieel ontwerp worden de factoren gevarieerd over twee niveaus, namelijk laag en hoog niveau of bijvoorbeeld een lage en hoge concentratie. Een laag niveau wordt gecodeerd met -1 en een hoog niveau met +1. Het aantal factoren zijn verantwoordelijk voor het aantal experimenten, zoals weergegeven in vergelijking 2-5.

$$\text{Aantal experimenten} = 2^{\text{aantal factoren}}$$

Vergelijking 2-5

Wanneer er drie factoren aanwezig zijn, moeten er 2^3 of 8 experimenten uitgevoerd worden. Dit wordt weergegeven in tabel 2-1. Een 2^3 factorieel ontwerp kan grafisch voorgesteld worden als een kubus, weergegeven in figuur 2-10.



Tabel 2-1: Volledig factorieel ontwerp met 2 niveaus en 3 factoren (Natrella, et al., 2012)

run	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Figuur 2-10: Volledig factorieel ontwerp met 2 niveaus en 3 factoren (Natrella, et al., 2012)

Bij de eerste run, weergegeven in tabel 2-1, zijn alle factoren gelijk gesteld aan het lage niveau. Randomisatie van de experimenten is noodzakelijk. Door randomisatie kan men een correcte en verdedigbare conclusie bekomen. Randomisatie gebeurt door een toewijzing van een schema voor het uitvoeren van de experimenten. Door gebruik te maken van randomisatie is het experiment niet afhankelijk van de voorwaarden van het vorig/volgend experiment of van de omstandigheden. De continue cofactoren vanuit het black box proces, weergegeven in figuur 2-7, worden hierdoor geminimaliseerd.

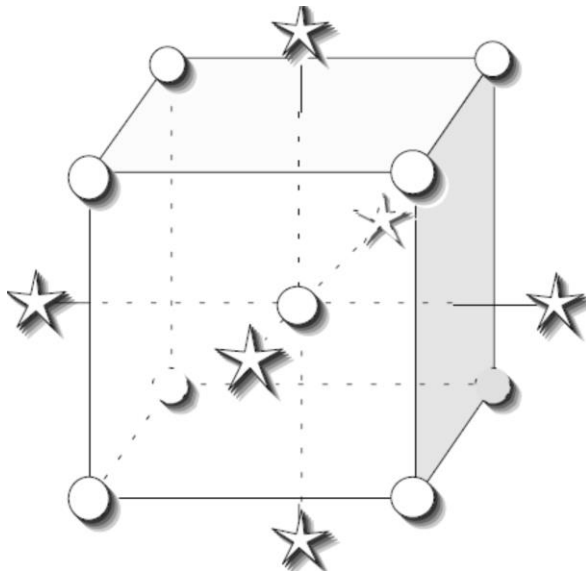
Elke meting moet in duplo uitgevoerd worden. Het uitvoeren van een herhaling geeft een beeld weer van de spreiding en homogeniteit van de variantie van de responsen bij de gewenste instellingen. Er moeten ook 4 centerpunten toegevoegd worden. Een centerpunt is een oplossing waarbij alle factoren een niveau hebben die gelijk zijn aan nul of dus een praktische waarde hebben die in het midden gelegen is tussen het hoge en lage niveau. Aan de hand van alle metingen met herhalingen en centerpunten kan er bepaald worden of het verband al dan niet lineair is (Natrella, et al., 2012).

2.4.2.2 Fractioneel factorieel ontwerp

Dit ontwerp werd niet toegepast bij het onderzoek. Bij dit ontwerp moeten er minder experimenten uitgevoerd worden. Het basisprincipe is gelijk aan een volledig factorieel ontwerp. Wanneer een factorieel ontwerp bestaat uit 4 factoren dan moet men 16 of 2^4 experimenten uitvoeren. Bij een fractioneel factorieel ontwerp bestaande uit 4 factoren moeten er maar $2^{4-1} = 2^3$ of 8 experimenten uitgevoerd worden (Natrella, et al., 2012).

2.4.2.3 Centraal composiet ontwerp (CCD)

CCD is een ontwerp dat gebruikt moet worden wanneer er een kwadratisch verband is tussen de factoren en de responsen. Er kan verder gewerkt worden vanuit het opgestelde factorieel ontwerp. Er worden enkele experimenten toegevoegd, sterpunten, die de schatting van de kromming toestaan. Hier wordt er gebruik gemaakt van twee nieuwe niveaus namelijk alfa, $-a$ en $+a$. Alfa wordt berekend met behulp van vergelijking 2-6 en is afhankelijk van het aantal factoren. In figuur 2-11 is het zichtbaar dat de alfa waarden of sterpunten gelegen zijn buiten de kubus van de al aanwezige niveaus, -1 en $+1$.



$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad \text{Vergelijking 2-6}$$

Met: k = aantal factoren

Figuur 2-11: Grafische voorstelling van een CCD ontwerp met 3 factoren (Brostrom, 2001)

In het ontwerp moet er naast de hoofdeffecten en de interactie-effecten ook kwadratische effecten toegevoegd worden. Het gebruik van alfa, met een absolute waarde groter dan 1, zorgt ervoor dat de kwadratische term in rekening gebracht wordt (Natrella, et al., 2012).

2.4.3 Lineair of kwadratisch model

Bij het opstellen van een ontwerp wordt er doorgaans eerst een factorieel ontwerp gebruikt behalve als men 100% zeker is dat het een kwadratisch verband is.

De statistische alfa is in de meeste gevallen gelijk aan 0,05 omdat er gewerkt wordt met een betrouwbaarheidsinterval van 95%. Indien er gewerkt wordt met een betrouwbaarheidsinterval van 99% wordt alfa gelijk aan 0,01 (Eriksson, et al., 2008).

De significantie van alle hoofd- en interactie-effecten moeten gecontroleerd worden. In Excel werd de significantie van de effecten gecontroleerd met de t-test. Wanneer de p-waarde van de t-test groter of gelijk is aan de statistische alfa-waarde dan is het effect niet significant. De niet-significante effecten werden uit het ontwerp verwijderd (Cameron, 2009).

Een F-test die gebruikt werd tijdens het onderzoek wordt de 'lack of fit' test (LOF) genoemd. Deze test kan niet uitgevoerd worden wanneer er herhalingen en centerpunten ontbreken. De LOF vormt de basis voor de geldigheid van het ontwerp. De p-waarde, die berekend wordt in Excel, wordt vergeleken ten opzichte van de statistische alfa-waarde. Indien de p-waarde kleiner is dan alfa moet de nulhypothese verworpen worden. De nulhypothese voor LOF is gelijk aan een LOF-fout die gelijk is aan nul of m.a.w. het ontwerp komt goed overeen met de werkelijke waarden. Indien de bekomen p-waarde groter is dan 0,05 dan wordt de nulhypothese aanvaard en is het ontwerp goed voor verder gebruik. Wanneer de p-waarde kleiner is dan 0,05 dan moet het lineair model verder uitgewerkt worden tot een kwadratisch model (Schlotzhauer, 2007); (Eriksson, et al., 2008); (Ruppert, 2004).

Het bepalen van significantie van LOF wordt kort samengevat in tabel 2-2. De vrijheidsgraden van LOF en van de factoren is altijd gelijk aan één. De vrijheidsgraden voor het ontwerp is gelijk aan het aantal aanwezige factoren. De vrijheidsgraden worden verschillend berekend voor de totale en pure fout. Het bepalen van de vrijheidsgraad voor de totale fout wordt weergegeven met vergelijking 2-7. De vergelijking voor het bepalen van de vrijheidsgraad voor de pure fout is idem als van de totale fout maar de één moet vervangen worden door twee (Eriksson, et al., 2008); (Ruppert, 2004).

$$Df_{TE} = n - 1 - p$$

Vergelijking 2-7

met Df_{TE} = aantal vrijheidsgraden voor totale fout

n = aantal experimenten

p = aantal factoren

Het gemiddelde van de kwadratische som (MSS) wordt bepaald door de kwadratische sommen (SS) te delen door de vrijheidsgraden. Het verschil tussen de kwadratische som van de totale fout met de pure fout is gelijk aan LOF, weergegeven rechts boven in tabel 2-2 (Ruppert, 2004).

Tabel 2-2: Bepalen van significantie van LOF

	$Y_{\text{gemeten}} = y$	Y_{berekend}	Totale fout	$Y_{\text{lokaal gemiddelde}}$	Pure fout	LOF
1	$(y - Y_{\text{ber}})^2$...	$(y - Y_{\text{gem}})^2$	
1.2	
		SS	Som TE		Som PE	=SSTE - SSPE
		DF	n-1-p		n-2-p	1
		MSS	$= \frac{SSTE}{DF_{TE}}$		$= \frac{SSPE}{DF_{PE}}$	$= \frac{SS}{DF}$
		F waarde				$= \frac{MSS_{LOF}}{MSS_{PE}}$
		P waarde	=F.VERDELING(F waarde; DF LOF; DF PE)			

Bij het uitvoeren van de experimenten wordt de respons in duplo gemeten, deze waarden worden in kolom y_{gemeten} geplaatst. Met behulp van regressie wordt er een wiskundige vergelijking opgesteld en hiermee wordt y_{berekend} bepaald. De totale fout (TE) wordt bepaald door het kwadratisch verschil te nemen tussen y_{gemeten} en y_{berekend} . De metingen worden in duplo uitgevoerd, met andere woorden er worden telkens twee y waarden opgemeten, hiervan wordt er een gemiddelde bepaald namelijk $y_{\text{lokaal gemiddelde}}$. Het kwadratisch verschil tussen de y_{gemeten} en $y_{\text{lokaal gemiddelde}}$ is gelijk aan de pure fout (PE). De som van de kwadratische verschillen worden gedeeld door het aantal vrijheidsgraden. Hierdoor wordt het gemiddelde van de kwadratische sommen bepaald, zichtbaar in de derde laatste rij van tabel 2-2. De verhouding van het gemiddelde van de kwadratische som van LOF en pure fout geeft een F-waarde weer. De p-waarde wordt berekend op basis van de F-waarde en de vrijheidsgraden van LOF en pure fout, weergegeven in de laatste rij van tabel 2-2. Wanneer de p-waarde kleiner is dan de statistische alfa dan is LOF significant en wijken de voorspelde waarden te sterk af ten opzichte van de werkelijke waarden. Het ontwerp moet uitgebreid worden tot een kwadratisch model (Natrella, et al., 2012).

Deze stappen moeten bij ieder respons afzonderlijk overlopen worden om te kunnen vaststellen of er gewerkt moet worden met een lineair of een kwadratisch model. Indien er gewerkt wordt met een kwadratisch model moeten er extra stalen aangemaakt worden. Na het opmeten van de extra stalen moeten dezelfde stappen overlopen worden en LOF is nu niet-significant. Indien LOF nog significant is moeten de afwijkende waarden extra gecontroleerd worden.

2.4.4 Afgewerkt ontwerp

Wanneer het ontwerp voor ieder respons afgewerkt is worden de responsen samengebracht. De variabelen worden onder elkaar geplaatst en hieronder worden de verschillende responsen geplaatst in Excel, zichtbaar in figuur 2-12. Dit maakt het eenvoudiger om het ontwerp te optimaliseren aan de hand van alle variabelen en responsen.

	Gegeven
Laureth-2 (%)	
Conc. zout (%)	
Disodium	
Betaine	
Anionisch actief (%)	
Totaal amfoteer actief	
Totaal Actief (Anion + Amfoteer)	
Viscositeit	
Gemeten anionisch actief (%)	
Troebeelheid (NTU)	

Figuur 2-12: De variabelen en responsen onder elkaar plaatsen

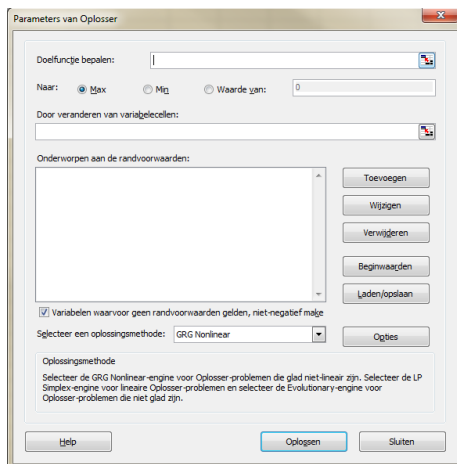
2.4.4.1 Controle van het ontwerp

Wanneer het ontwerp afgewerkt is moet het gecontroleerd worden op het al dan niet correct voorspellen. Hiervoor moeten enkele controlemetingen aangemaakt worden. De controlemetingen worden gevormd met willekeurige concentratie van de verschillende

factoren. Wanneer de voorspelde waarden van het ontwerp overeenkomen met de werkelijke waarden mag het ontwerp verder gebruikt worden.

2.4.4.2 Optimaliseren

Aan de hand van de wiskundige formules en de gekende factoren kan er geoptimaliseerd worden. Het ontwerp is afgewerkt en gecontroleerd en dus klaar om de formule te optimaliseren. Optimalisatie gebeurt in Excel, zichtbaar in figuur 2-13, aan de hand van oplosser. Met oplosser kan er een waarde maximaal, minimaal of gelijk gesteld worden aan een getal door het variëren van andere waarden, in dit geval zijn het de factoren die gevarieerd worden. In oplosser kunnen er ook voorwaarden of grenswaarden toegevoegd worden.



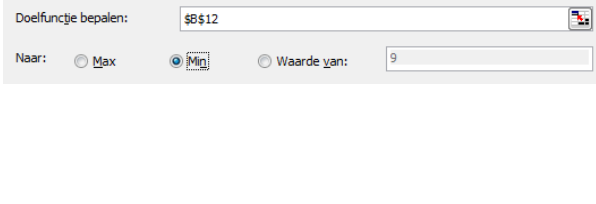
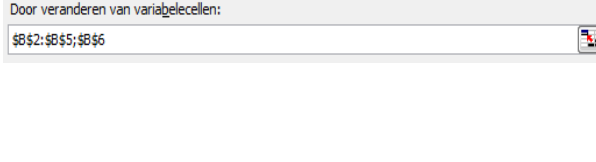
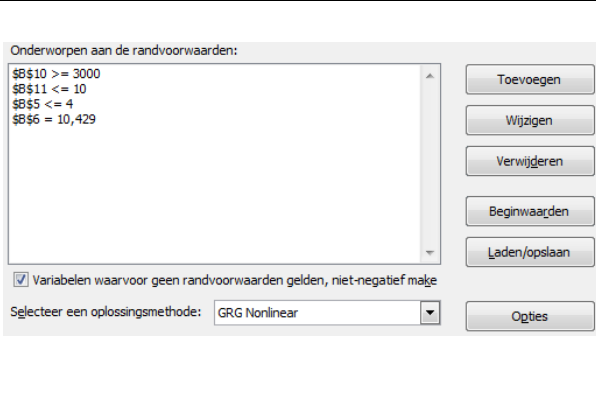
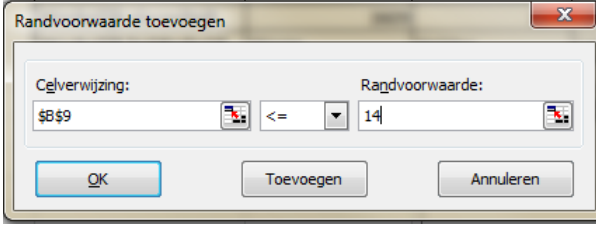
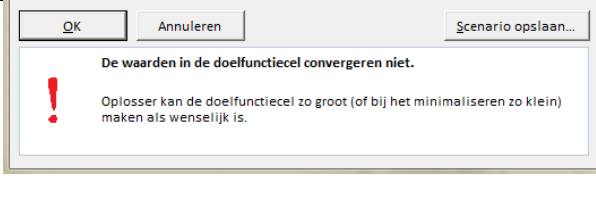
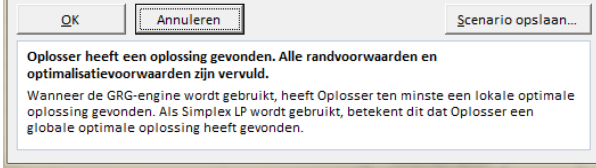
Figuur 2-13: Oplosser

Oplosser van Excel maakt gebruik van een iteratief algoritme, meer bepaald een gegeneraliseerd gereduceerde gradiënt algoritme (GRG). De GRG wordt hier niet verder uitgelegd omdat dit te sterk afwijkt van het onderwerp. De iteratiefunctie wordt kort uitgelegd.

Bij een lineaire regressie minimaliseert de iteratiefunctie de som van het gekwadrateerde verschil tussen de gemeten datapunten en de theoretische datapunten of ook de som van de kwadraten genoemd. Bij een lineaire regressie zijn de hogere afgeleiden van de functie gelijk aan nul en omwille van deze reden is er maar één berekening noodzakelijk. Bij een niet-lineaire regressie, zoals kwadratische regressie, zijn de hogere afgeleiden niet gelijk aan nul en moeten er meerdere berekeningen uitgevoerd worden. Bij een niet-lineaire regressie wordt er eerst een schatting gemaakt van de parameterwaarden. De parameterschatting is gebaseerd op eerdere ervaringen of op kennis van gegevens. De som van de kwadraten van de oorspronkelijk parameterwaarden worden berekend met de eerste iteratie. Bij de tweede iteratie worden de oorspronkelijke parameterwaarden een beetje veranderd en wordt de som van de kwadraten opnieuw berekend. Dit bovenstaand proces wordt vele malen herhaald met kleine veranderingen van de parameterwaarden tot de kleinste waarde van de som van de kwadraten bekomen wordt. Een kleine som van de kwadraten duidt op weinig afwijking tussen de gemeten en berekende waarden (Brown, 2001).

Het optimaliseren van een ontwerp, in dit onderzoek het optimaliseren van een formule, wordt weergegeven in stappen in tabel 2-3. Het grote voordeel van oplosser is dat er veel minder rekenwerk is en dat het heel snel reageert. Een ander voordeel is dat de grensvoorwaarden opgegeven kunnen worden. Zo kan bijvoorbeeld de opgegeven grenswaarden van de klanten ingegeven worden.

Tabel 2-3: Optimaliseren van een ontwerp

Vul de gekende factoren in.	Figuur 2-14
Maak gebruik van oplosser en selecteer de waarde die moet geminimaliseerd worden Vb. Turbiditeit	
Het minimaliseren gebeurt aan de hand van het variëren van andere waarden in dit geval zijn dit de ingevulde factoren.	
Randvoorwaarden kunnen toegevoegd, gewijzigd of verwijderd worden. De toegevoegde voorwaarden worden dan weergegeven in de witte kolom. Vb. grenzen voor viscositeit, anionisch actief De oplossingsmethode staat op GRG Niet-lineair.	
Voor het toevoegen van randvoorwaarden moet de celverwijzing een invloed hebben op het ontwerp. Dit wil zeggen dat er dus verwezen moet worden naar een factor of een respons.	
Wanneer oplosser nu iteratiefuncties uitoefent wordt er na een bepaalde tijd al dan niet een oplossing geven. Hier is er geen oplossing mogelijk.	
Hier wordt er wel een optimalisatie bekomen. De optimalisatie voldoet aan alle randwoorden en de voorwaarde voor de doelfunctie.	

2.4.5 Toegepast in de praktijk

In de praktijk werden er twee formules geoptimaliseerd. De variabelen werden gekozen op basis van theoretische kennis en experimentele ondervindingen tijdens het onderzoek.

Bij formule 9, de samenstelling wordt teruggevonden in tabel 2-4 paragraaf 2.5, werd er gebruik gemaakt van twee soorten verdikkingsmiddelen. Zout wordt vaak toegevoegd aan een formule omdat het een goedkoop en goedwerkend ingrediënt is. De formule werd echter na toevoeging van een meer dan 1% zout troebel, wat ongewenst is. Laureth-2 werd extra toegevoegd aan de formule om een heldere en viskeuze oplossing te verkrijgen. Er werd een verhouding opgesteld van twee amfoterische surfactanten waarvan het totaal amfoterisch actief constant moet blijven. Ieder surfactant bevat een bepaalde hoeveelheid actief die berekend kan worden. Het anionisch actief werd gevarieerd tussen twee opgegeven grenzen. De interactie-effecten van het anionische surfactant met het amfoterische surfactant en de verdikkingsmiddelen kunnen bestudeerd worden. Bij het variëren van deze variabelen werd de viscositeit, het anionisch actief en de turbiditeit bestudeerd.

Bij formule 10, de samenstelling kan ook teruggevonden worden in tabel 2-4 paragraaf 2.5, werd er gebruik gemaakt van 3 factoren. Zoals al eerder vermeld bevat het surfactant een bepaald gekend actief. Eerst werd er een verhouding opgesteld tussen het anionisch actief en amfoterisch actief. Het 'totaal actief' moet constant blijven. Het kationisch polymeer, namelijk polyquaternium-7, werd gevarieerd omdat uit het experimenteel onderzoek bleek dat dit ingrediënt een grote invloed heeft op de helderheid van de formule in aanwezigheid van zout. Omwille van deze reden werd als laatste variabele opnieuw zout gekozen. Ook hier werd de viscositeit, het anionisch actief en de turbiditeit bestudeerd.

2.5 Uitgangsformulaties

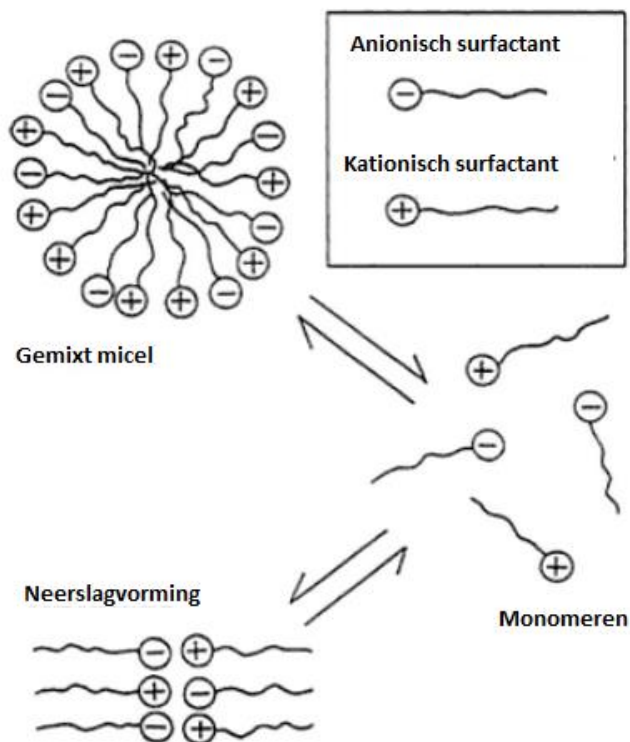
In het onderzoek werd er gebruik gemaakt van licht conditionerende shampoos. In hoofdstuk 1.3 werd er al meegedeeld dat het produceren van heldere conditionerende formules complexer is wegens de vele interactie-effecten. De heldere shampoos, in tabel 2-4, worden troebel met uitzondering van formule 8.

Tabel 2-4: Samenstelling van heldere shampoos

Groep	Product	Formule 7 (%)	Formule 8 (%)	Formule 9 (%)	Formule 10 (%)
Anionisch surfactant	Natriumlaurylethersulfaat	15,14	15,00	13,57	10,43
Amfoterisch surfactant	Cocamidopropylbetaïne	6,32		7,90	3,16
	Dinatrium-cocoamphodiacaat		10,00	1,25	
niet-ionisch surfactant	Decylglucoside	0,91			
	Laureth-2			q.s.	q.s.
	PEG-4 koolzaadamide		q.s.		
	PEG-6 caprylzuur			q.s.	
	PEG-7	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	Peg-200/peg-7			2	
	PEG-40 gehydrogeneerde ricinusolie		q.s.	q.s.	
	PEG-60 amandelglyceride			q.s.	
Sequestreermiddelen	Natrium EDTA	0,02	0,02	0,02	0,02
Viscositeitregelaar	FA glycerine		q.s.	q.s.	q.s.
	NaCl	1,92	0,71	0,80	2,88
conditioneermiddelen	Dimethicone copolyol		q.s.		
	Polyquaternium 7	2,35		2,35	2,35
	Polyquaternium 10		0,33		
pH-regelende ingrediënten	Citroenzuur	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Conserveermiddelen	2-brom-2nitropropan-1,3-diol	q.s.	q.s.		
	Euxyl			q.s.	q.s.
Geurstoffen	Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Vitamine	Nt provitamine b5		q.s.		
Natuurlijke additieven	Extracten				q.s.
	Olie		q.s.	q.s.	
	Nt hydr. Silk		q.s.		
	Leidingwater	Tot 100	Tot 100	Tot 100	Tot 100

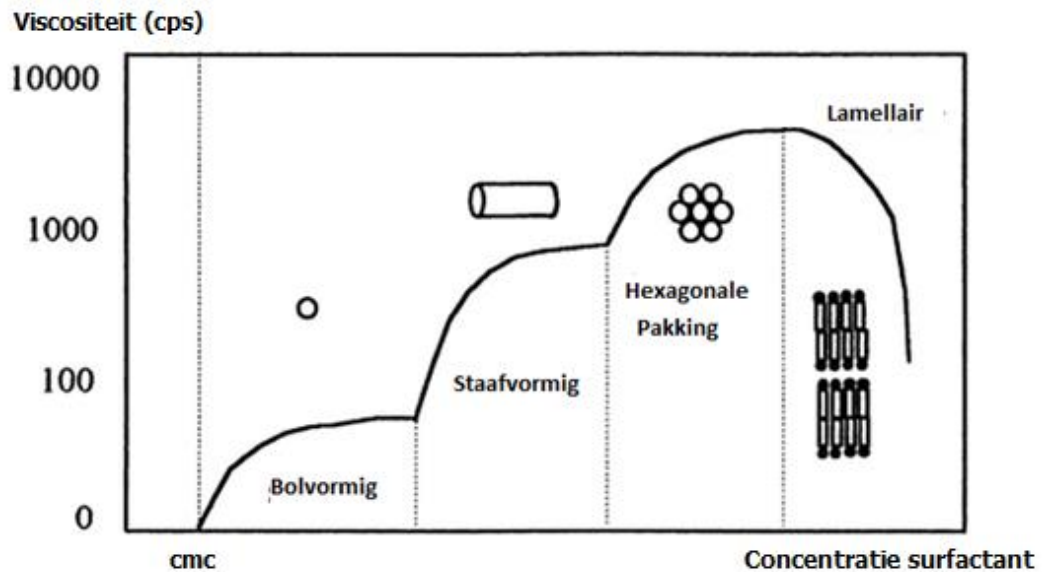
2.5.1 Interactie van surfactanten onderling

Gemixte surfactanten in een oplossing vormen gemixte micellen zoals weergegeven bovenaan in figuur 2-14. De eigenschap van de formule is afhankelijk van de complexvorming van de surfactanten en niet van de eigenschappen van de surfactanten afzonderlijk (Somasundaran, 2006).



Figuur 2-14: Gemixt surfactant systeem (Somasundaran, 2006)

Wanneer er veel geladen surfactanten in de formule aanwezig zijn wordt de oplossing zodanig geordend dat ofwel de oplosbaarheid van het neerslagproduct overschreden wordt ofwel de viscositeit van de oplossing toeneemt door vorming van gemixte micellen. Afhankelijk van de verhouding waarin de surfactanten zich bevinden ten opzichte van de oplossing wordt er een gemixte micel of neerslag gevormd, weergegeven in figuur 2-14 (Piculell & Lindman, 1992); (O'Lenick, et al., 2008).



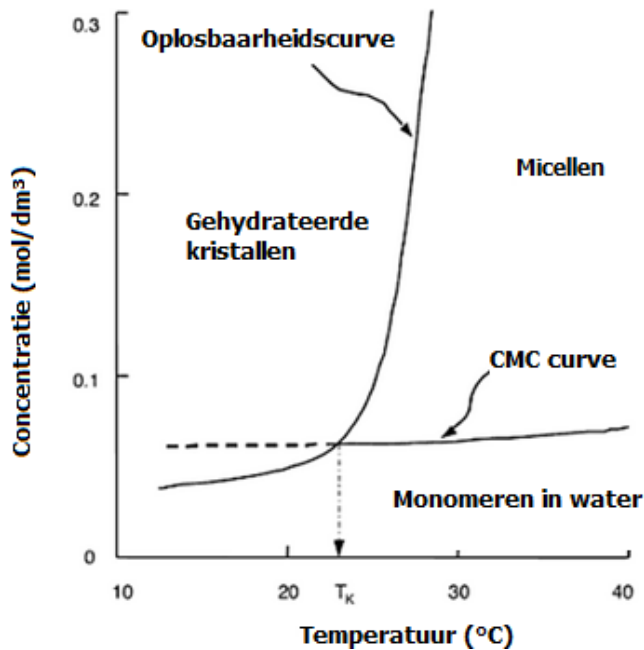
Figuur 2-15: Invloed vorm van de micellen op de viscositeit (Nederlands) (Lomax, 1996)

Het mengen van verschillende surfactanten zorgt voor een daling in onderlinge afstoting tussen de surfactanten in de micel. Hierdoor kunnen er meer surfactanten aanwezig zijn in één micel en wordt er dus een dichtere pakking bekomen. In een systeem waar er enkel anionische surfactanten aanwezig zijn worden er bolvormige micellen gevormd. Door toevoeging van een co-surfactant kunnen de micellen veranderen van vorm omwille van een daling van afstotingskrachten. Zo kunnen er cilindrische micellen gevormd worden. De vorm van de micellen hebben een heel grote invloed op de viscositeit weergegeven in figuur 2-15 (Somasundaran, 2006); (Piculell & Lindman, 1992); (Lomax, 1996).

2.5.2 Interactie kationisch polymeer met anionisch actief

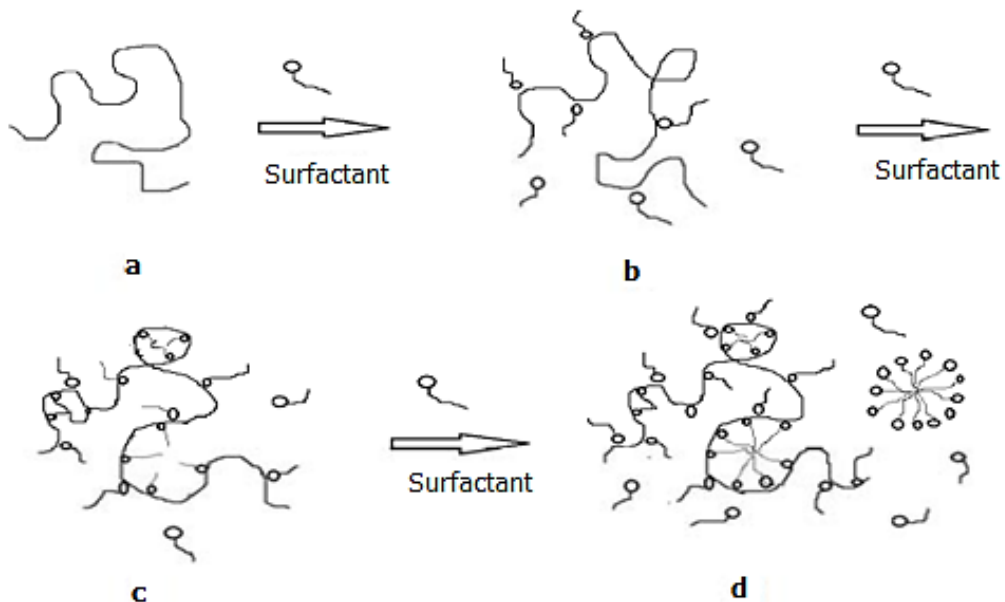
De polymeer-surfactant interacties zijn al uitgebreid bestudeerd met diverse experimentele technieken en thermodynamische modellering (Ansari, et al., 2013), (Khan, et al., 2008) en (Goddard, 1990).

De complexen worden bestudeerd omwille van hun rol in de farmaceutica, cosmetica, detergents, pesticiden en verbeterde oliewinning. Er zijn nog veel controverses en onzekerheden op het gedrag van surfactant-polymeer systemen omwille van hun complex gedrag in waterige oplossing. Het karakteristiek gedrag van polymeer met surfactant is vergelijkbaar met micellering van surfactant en treedt pas op boven de kritische aggregatie-concentratie (CAC). De micellering treedt pas op boven de kritische micel concentratie (CMC). CMC is afhankelijk van de concentratie surfactanten en van de temperatuur. Er worden pas micellen gevormd boven de Krafft temperatuur (T_k) en dit kan bepaald worden door het snijdingspunt van de CMC-curve en oplosbaarheidscurve, zichtbaar in figuur 2-16 (Ghosh, 2009); (Cosgrove, 2010).



Figuur 2-16: De minimale temperatuur en concentratie nodig om micellen te vormen (Nederlands) (Cosgrove , 2010)

De CAC is lager gelegen dan de overeenkomstige CMC. Hieruit kan afgeleid worden dat het vormen van complexen energetisch gunstiger is dan micelvorming. Bij een verzadiging van het polymeer, of dus een overvloed aan surfactanten, worden er terug regelmatige micellen gevormd, zichtbaar in figuur 2-17d. Het is bekend dat het hydrofoob karakter van zowel het polymeer en surfactant een verantwoordelijke rol spelen in de interactie (Goldraich, et al., 1996); (Khan, et al., 2008); (Ghosh, 2009).



Figuur 2-17: Vorming van polymeer-surfactant complex en verschillende zones; a) polymeerketen; b) polymeer-surfactant associatie; c) complexvorming na CAC concentratie; d) complexvorming na CMC concentratie (Ansari, et al., 2013)

In het geval van een geladen polymeer en een tegengesteld geladen surfactant vindt er een fasescheiding plaats als gevolg van sterke elektrostatische aantrekkingskrachten. Dit kan leiden tot precipitatie van een polymeer-surfactant complex, er bestaan drie verschillende zones. De eerste zone is een heldere zone, met een overvloed aan polymeer, zie figuur 2-17b. De tweede zone is een precipitatiezone, dit treedt op bij een evenwicht waar het polymeer-surfactant complex beperkt oplosbaar is (zichtbaar in figuur 2-17c). De laatste zone is terug een heldere zone, waar het surfactant nu in overvloed aanwezig is, zie figuur 2-17d. De laatste zone is afhankelijk van de ladingsdichtheid van het polymeer, wanneer deze hoog is wordt deze zone moeilijk bereikt. De structuren die gevormd worden zijn het resultaat van een complex samenspel tussen hydrofobe effecten, elektrostatische effecten en de ion sterkte (Goldraich, et al., 1996); (Goddard, 1990).

De complexvorming wordt beïnvloed door de structuur en ketenlengte van surfactant, de aanwezigheid van zout en het polymeer. De interactie wordt verzwakt indien er vertakkingen aanwezig zijn bij de surfactanten. Zout zorgt voor een daling in CMC bij ionische surfactanten. Ook de CAC bij complexen daalt drastisch bij aanwezigheid van zout. De oppervlaktespanning in de oplossing daalt enorm en is waarschijnlijk te verklaren door een hoger bindingsvermogen tussen het surfactant en polymeer bij aanwezigheid van zout. Bij een zoutoplossing wordt de vorming van micellen en surfactant-polymeercomplexen bevorderd door het verlagen van de elektrostatische afstoting tussen de ionogene kopgroepen (Goddard, 1990); (Khan, et al., 2008).

Hoofdstuk 3: Invloeden van besproken ingrediënten

3.1 Experimenteel onderzoek

In het experimenteel onderzoek werden de ingrediënten eerst afzonderlijk bestudeerd in functie van de viscositeit en turbiditeit. De turbiditeit werd bestudeerd met het blote oog. De interactie-effecten van de ingrediënten werden daarna verder bestudeerd in het experimenteel ontwerp en dit wordt besproken in de volgende paragraaf 3.2. Bij het experimenteel ontwerp werd er gebruik gemaakt van de turbiditeitsmeter om waarden te kunnen geven aan de turbiditeit van de oplossing.

Bij het onderzoek werd er gebruik gemaakt van 4 formules waarvan de samenstellingen verschillen. De samenstellingen van deze formules wordt weergegeven in tabel 2-4 in paragraaf 2.5.

Uit onderstaande paragrafen wordt duidelijk dat de viscositeit van heel veel factoren afhankelijk is. Bij sommige formules blijft de viscositeit stijgen na toevoeging van extra zout tot vorming van gel. Andere formules bereiken een maximum viscositeit en dalen na verdere toevoeging van extra zout.

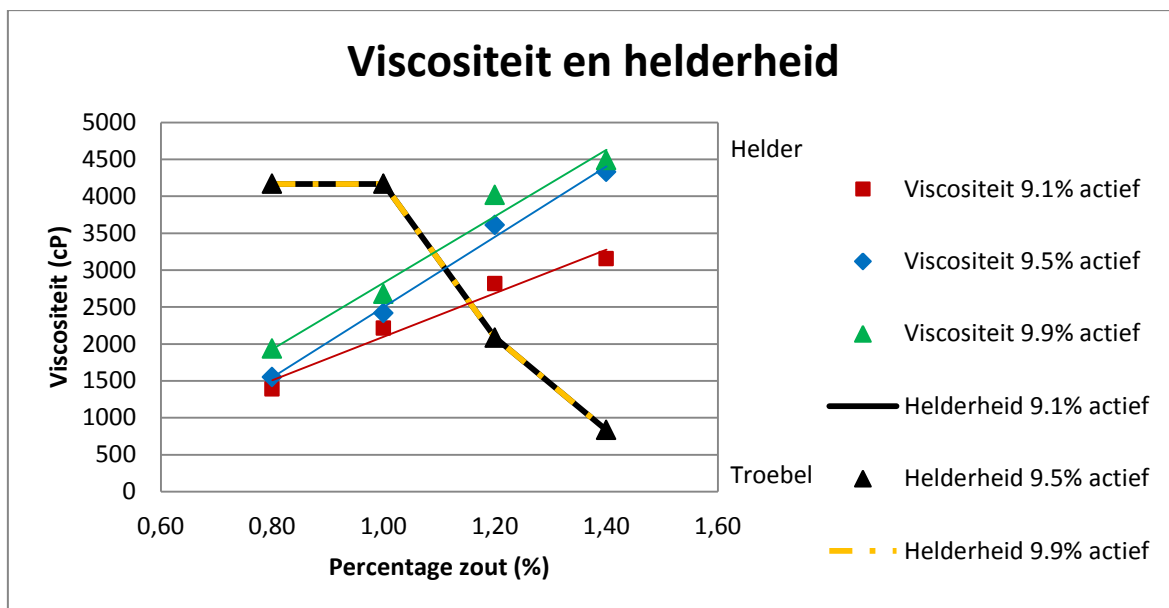
3.1.1 Anionisch actief

Een anionisch surfactant bevat een bepaalde hoeveelheid anionische actief. Het anionisch actief moet gelegen zijn binnen twee vaste grenzen, opgegeven door de klanten. Het anionisch surfactant dat gebruikt wordt in het onderzoek is natriumlaurylethersulfaat (NLES) en bevat 70% anionisch actief. Volgens de samenstelling van formule 9 wordt er 13,57% NLES toegevoegd en dit is gelijk aan 9,5% anionisch actief, weergegeven in tabel 3-1.

Het totaal toegevoegd percentage ingrediënten moet gelijk zijn aan 100%. De variatie van het percentage NLES wordt opgevangen door het percentage water te laten variëren, zie tabel 3-1.

Tabel 3-1: Variatie van anionisch surfactant (NLES)

Toevoegen water (%)	NLES (%)	Anionisch actief (%)
65,72	13	9,1
65,15	13,57	9,5
64,58	14,14	9,9



Figuur 3-1: Vergelijking formule 9 met variërend anionisch actief

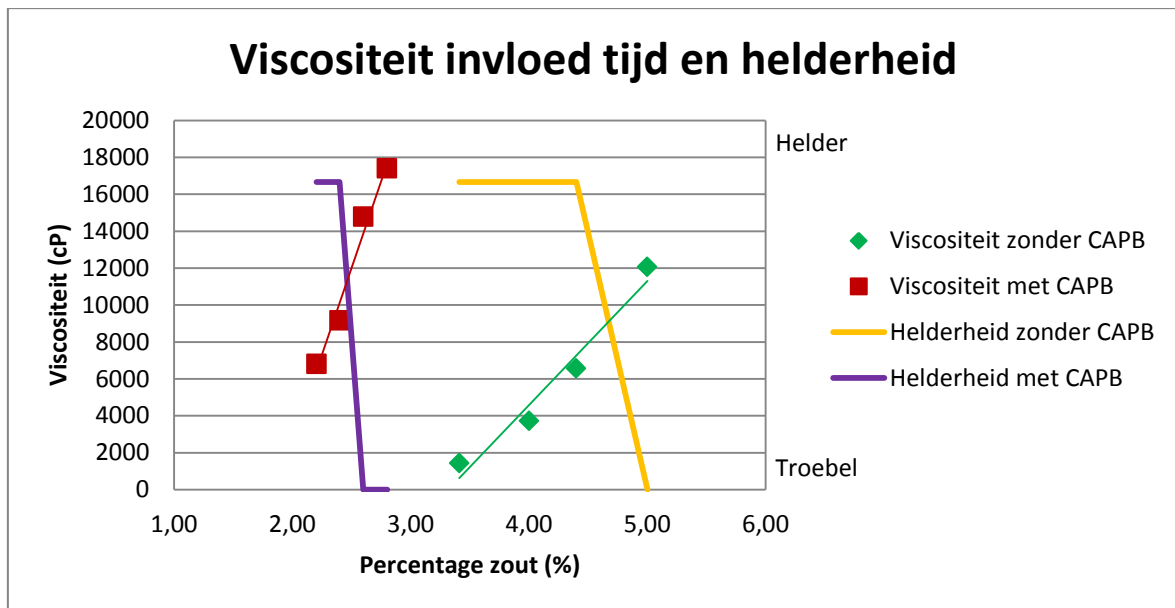
Bij 9,9% anionisch actief is de viscositeit hoger en moet er iets minder zout toegevoegd worden om de gewenste viscositeit van $5500 \pm 500 \text{cP}$ te bereiken. Uit figuur 3-1 kan er besloten worden dat hoe hoger percentage zout, hoe hoger de viscositeit wordt. De formule wordt echter troebel bij een percentage zout hoger dan 1. Het toevoegen van minder zout heeft een positieve invloed op de turbiditeit van de formule. Zoals besproken in paragraaf 2.5.2 heeft zout een bevorderende invloed op de complexvorming van een polymeer/surfactant complex.

3.1.2 Amfoterisch actief

Formule 7 bevat Cocamidopropylbetaine (CAPB) als amfoterisch surfactant. Net zoals bij anionische surfactanten wordt er hier ook gebruik gemaakt van een omrekeningsfactor om het actief te bepalen. CAPB bevat een standaard percentage zout namelijk 6,5% en zorgt hierdoor voor 0,41% extra zout aan de totale oplossing, weergegeven in tabel 3-2. Zonder CAPB in de formule moet er meer zout namelijk $\pm 4\%$ toegevoegd worden om de gewenste viscositeit van $6000 \pm 500 \text{cP}$ te bereiken. Tijdens het onderzoek werd het duidelijk dat CAPB een groot invloed heeft op de viscositeit, weergegeven in figuur 3-2.

Tabel 3-2: Formule 7 met variërende samenstelling van CAPB

	Water (%)	CAPB (%)	Zout in CAPB (%)	Zoutgebied (%)
Met CAPB	71,98	6,32	$= (6,32/100) * 6,5 = 0,41$	2,2-2,8
Zonder CAPB	71,98	0	0	3,4-5



Figuur 3-2: Vergelijking formule 7 met en zonder CAPB

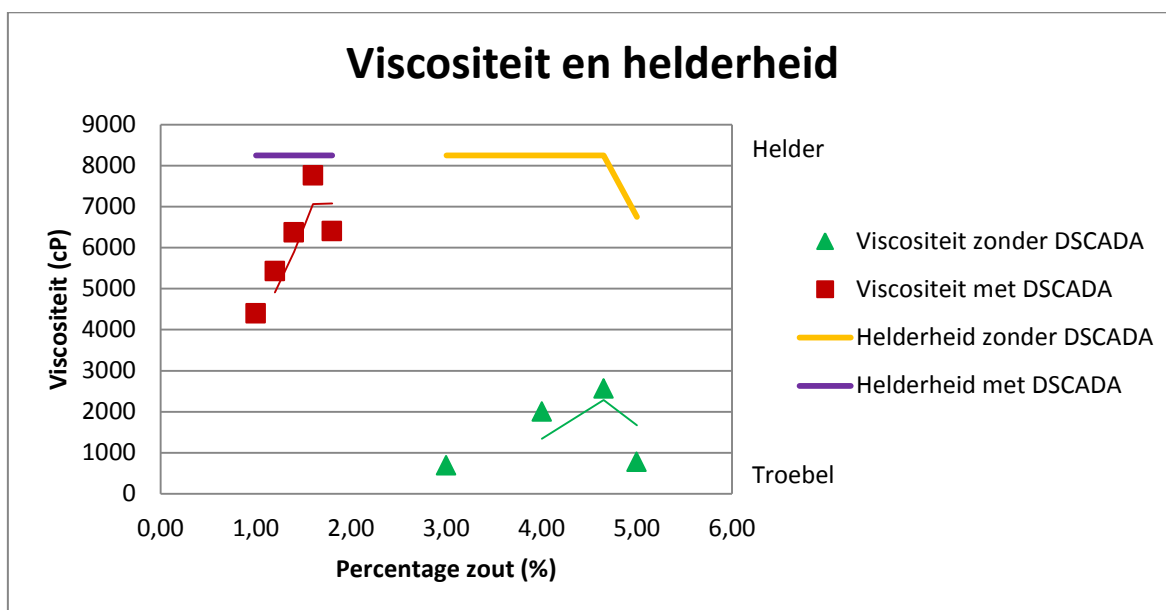
Bij formule 8 wordt er dinatrium-cocoamphodiacetaat (DSCADA) gebruikt als amfoterisch surfactant. De variërende samenstelling van formule 8 tijdens het onderzoek wordt weergegeven in tabel 3-3. Het aanwezige percentage DSCADA moet vervangen worden door het percentage water. Hier werd er een probleem vastgesteld met het toevoegen van het percentage water. In de praktijk mag er maximaal 3% extra water toegevoegd worden aan de formule, hier werd er 10% extra water toegevoegd. Het toegevoegde water kan ook een rol spelen in het verloop van de viscositeit en turbiditeit.

Tabel 3-3: Formule 8 met variërende samenstelling van DSCADA

	Water (%)	DSCADA (%)	Zout in DSCADA (%)	Zoutgebied (%)
Met DSCADA	66,76	10	$=(10/100)*10 = 1$	1-1,8
Zonder DSCADA	76,76	0	0	3-5

Bij de viscositeit van formule 8 werd er een maximum bereikt en na extra toevoeging van zout daalt de viscositeit opnieuw. Dit is sterk verschillend van het viscositeitsverloop van formule 7. De verschillende samenstellingen en aanwezigheden van de stoffen hebben duidelijk een grote invloed op de viscositeit.

De viscositeit van formule 8 zonder DSCADA is heel laag in vergelijkingen met DSCADA, weergegeven in figuur 3-3. Het toevoegen van extra zout, aan formule 8 zonder DSCADA, om de gewenste viscositeit van $5500 \pm 500 \text{cP}$ te bereiken heeft geen effect. Zonder DSCADA wordt de gewenste viscositeit nooit bereikt, er werden hiervoor 2 oorzaken gevonden. Een eerste oorzaak is het teveel toevoegen van extra water dat een verdunnend effect heeft op de formule. Een tweede oorzaak is het ontbreken van een amfoterisch surfactant dat volgens de theorie duidelijk een rol speelt in het vormen van grotere micellen. De grotere micellen zorgen voor een hogere viscositeit.



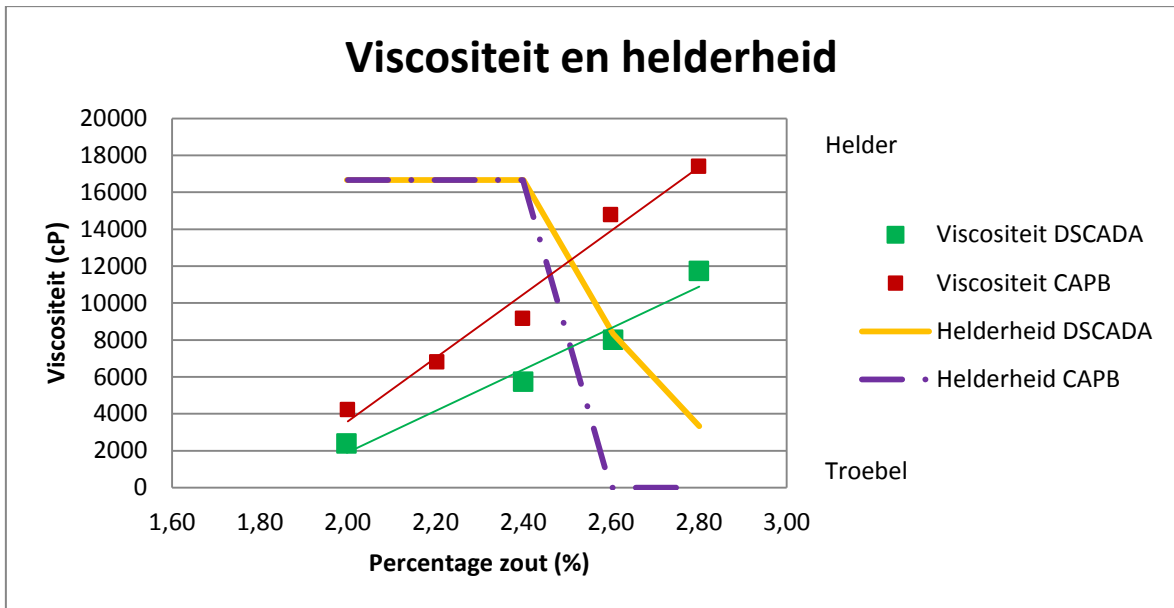
Figuur 3-3: Vergelijking formule 8 met en zonder DSCADA

DSCADA kan CAPB vervangen in een formule. Het amfoterisch actief bij DSCADA is gelijk aan 40% en is hoger dan het amfoterisch actief van CAPB, namelijk 38%. Hierdoor moet er iets minder DSCADA toegevoegd worden en moet het verschil in percentage opgevangen worden door water.

Tabel 3-4: Formule 7 met CAPB vervangen door DSCADA

Water (%)	CAPB (%)	DSCADA (%)	Zoutgebied (%)
71,98	6,32		2,0-2,8
72,30		6,00	2,0-2,8

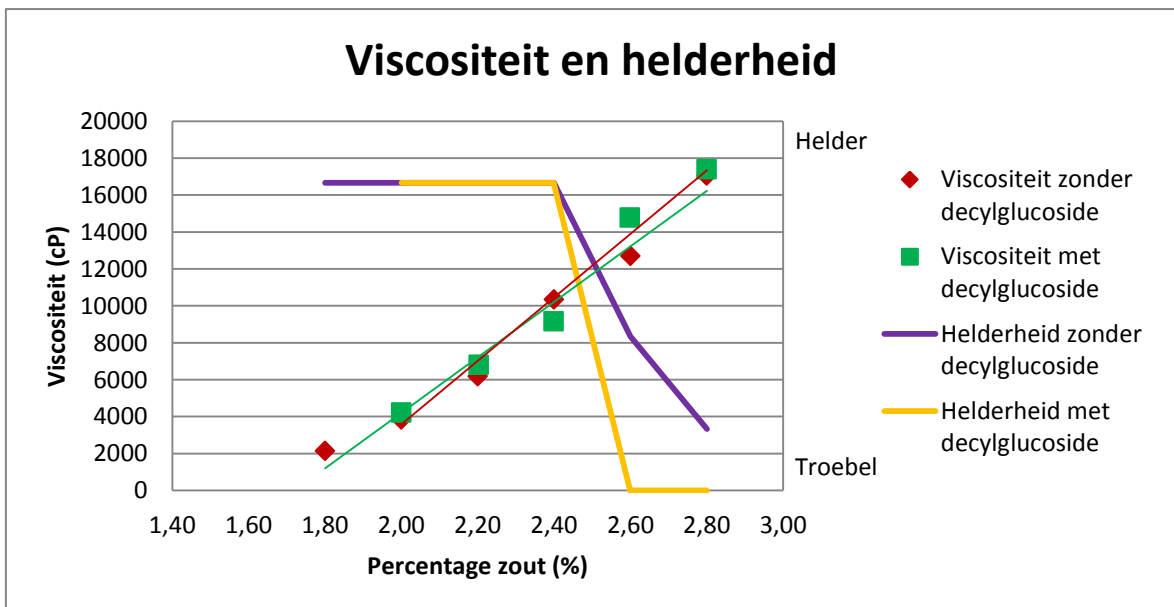
In formule 7 wordt CAPB vervangen door DSCADA. De variërende samenstelling wordt weergegeven in tabel 3-4. In figuur 3-4 is het zichtbaar dat het type amfoterisch surfactant een invloed heeft op de viscositeit en de turbiditeit. Uit tabel 3-2 en 3-3 kan er geconcludeerd worden dat er meer zout aanwezig is in DSCADA. Er werd ook een hogere viscositeit verwacht met DSCADA maar dit was niet het geval. Formule 7 met DSCADA werd troebel bij een lagere viscositeit. Hieruit kan er besloten worden dat er best gewerkt wordt met het amfoterisch surfactant CAPB. Er werd een hogere viscositeit bekomen bij een lager percentage zout en de formule werd pas troebel bij een viscositeit van rond de 10000cP.



Figuur 3-4: Vergelijking formule 7 met CAPB vervangen door DSCADA

3.1.3 Niet-ionisch actief

Decylglucoside is een niet-ionisch surfactant met een goede reinigende eigenschap en het wordt veel gebruikt omwille van zijn uitstekende compatibiliteit met andere surfactanten.



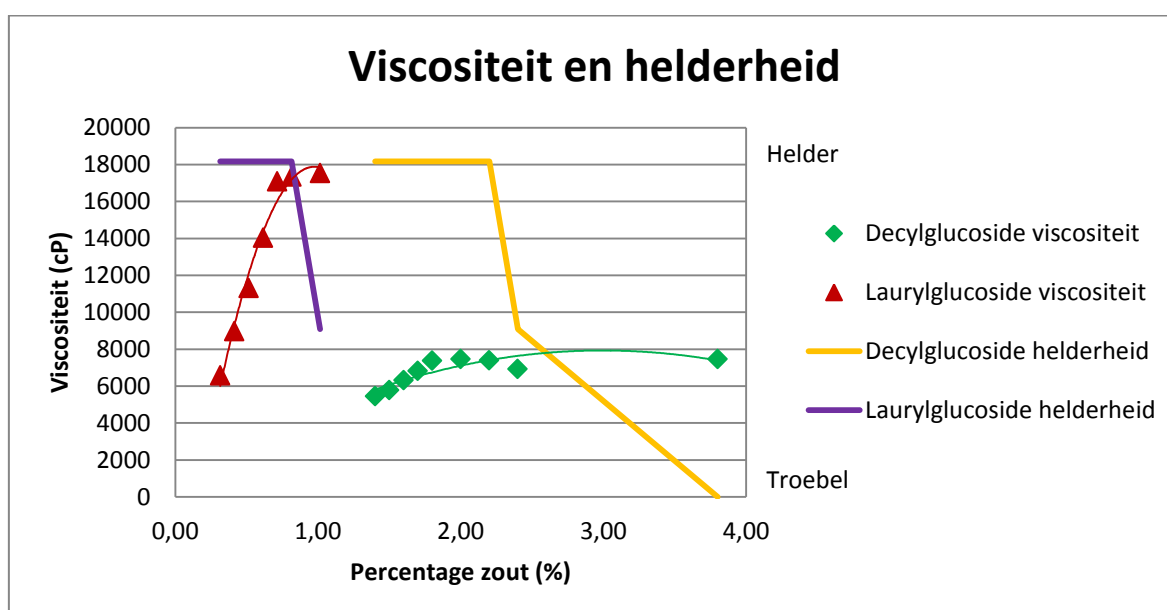
Figuur 3-5: Vergelijking formule 7 met en zonder decylglucoside

Uit figuur 3-5 kan er besloten worden dat decylglucoside weinig effect heeft op de viscositeit en de turbiditeit. In tabel 3-5 wordt de variërende samenstelling van formule 7 met en zonder decylglucoside weergegeven.

Tabel 3-5: Formule 7 met variërende samenstelling van niet-ionisch surfactant

	Water (%)	Decylglucoside (%)	Laurylglucoside (%)	Zoutgebied (%)
Zonder decylglucoside	72,89	0	0	1,8-2,8
Met decylglucoside	71,98	0,91	0	1,8-2,8
Met laurylglucoside	71,95	0	0,94	1,6-2,9

Laurylglucoside is een niet-ionisch surfactant dat decylglucoside kan vervangen. Hun percentage niet-ionisch actief is gelijkaardig. De invloed van decylglucoside en laurylglucoside op de viscositeit werd eerst getest op een formule waarvan de samenstelling niet weergegeven wordt.

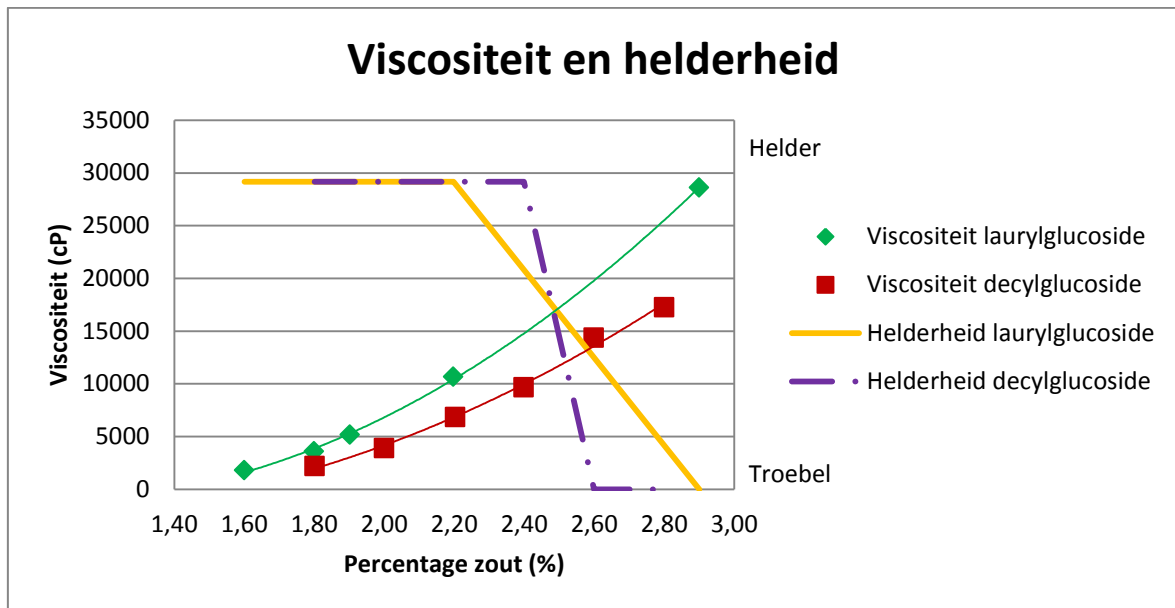


Figuur 3-6: Vergelijking formule met decylglucoside vervangen door laurylglucoside

In figuur 3-6 is het zichtbaar dat er meer zout toegevoegd moet worden aan de formule met decylglucoside om de gewenste viscositeit van $5500 \pm 500 \text{ cP}$ te bereiken in vergelijking met laurylglucoside. De formule met decylglucoside werd troebel rond de gewenste viscositeit. De formule met laurylglucoside werd troebel bij het bereiken van de maximale viscositeit. De maximale viscositeit van laurylglucoside is veel hoger dan de gewenste viscositeit. Bij de gewenste viscositeit werd er een heldere formule bekomen met laurylglucoside en een laag percentage zout.

Het verschil tussen laurylglucoside en decylglucoside wordt ook vergeleken in formule 7, de samenstelling is terug te vinden in tabel 3-5. Decylglucoside en laurylglucoside gedragen zich helemaal anders in formule 7, zichtbaar in figuur 3-7. De viscositeit met laurylglucoside is iets hoger in vergelijking met decylglucoside maar het verschil is niet zo groot als bij de formule in figuur 3-6. De samenstelling van de algemene formule speelt

ook duidelijk een rol in de viscositeit en turbiditeit. Formule 7 met decylglucoside werd minder snel troebel dan met laurylglucoside, maar de viscositeit is lager.

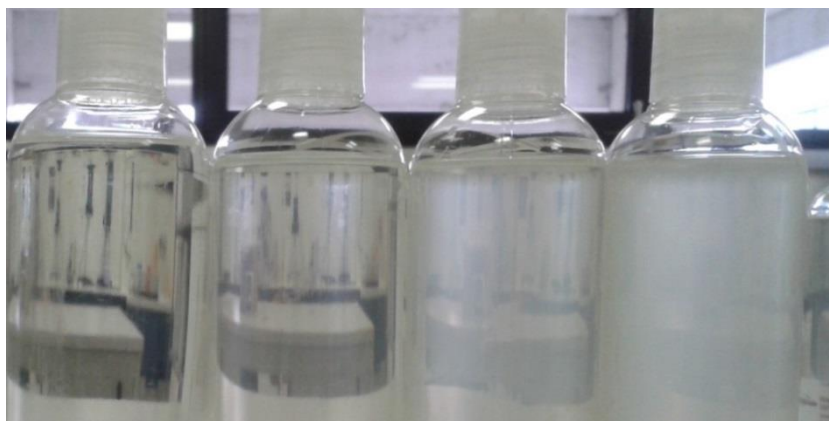


Figuur 3-7: Vergelijking formule 7 decylglucoside vervangen door laurylglucoside

Uit dit experimenteel onderzoek kan er besloten worden dat het gebruik van laurylglucoside een heel positieve invloed kan hebben op de viscositeit afhankelijk van de samenstelling van de formule.

3.1.4 Conditioneringsmiddel

In McBride wordt er meest gebruik gemaakt van drie soorten conditioneringsmiddelen, namelijk polyquaternium-7, polyquaternium-10 en polyquaternium-39. De invloeden op de viscositeit en turbiditeit van de conditioneringsmiddelen werden in het experimenteel onderzoek bestudeerd.



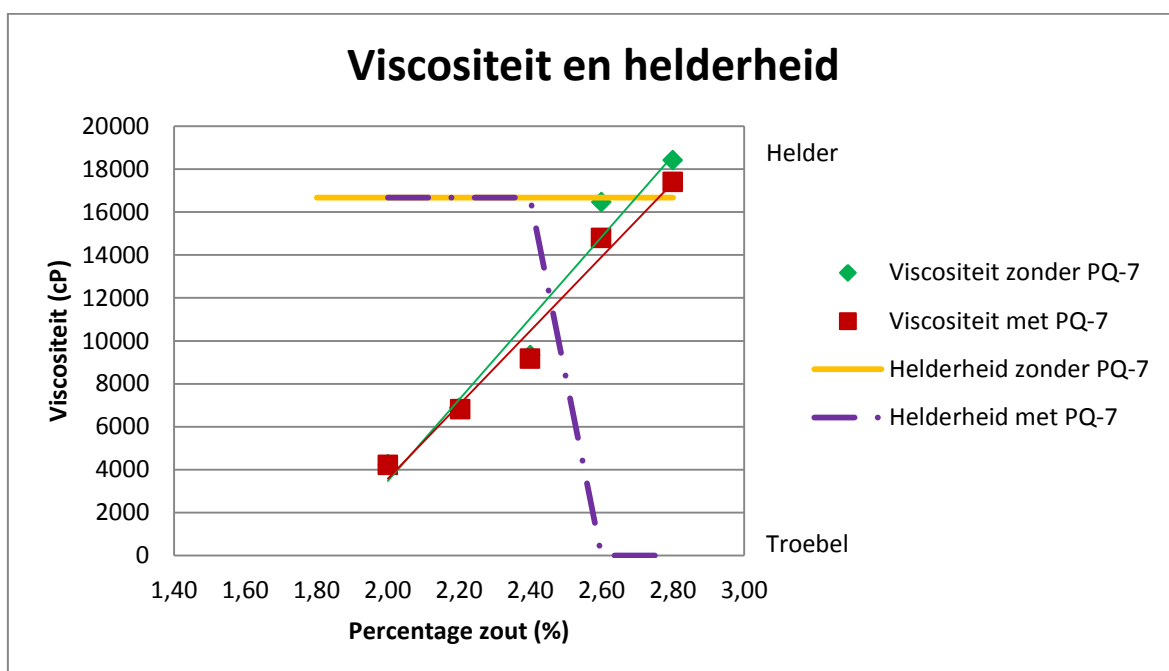
Figuur 3-8: Formule 7 met PQ-7 en respectievelijk 2.2%, 2.4%,2.6% en 2.8% zout

In formule 7 wordt polyquaternium 7 (PQ-7), kationische polymeer, toegepast als conditioneringsmiddel. Het is een relatief goedkoop en effectief goedwerkend middel. De samenstelling van de variërende stoffen in formule 7 wordt weergegeven in tabel 3-6.

Tabel 3-6: Formule 7 met variërende samenstelling van PQ-7

	Water (%)	PQ-7 (%)	Zoutgebied (%)
Met PQ-7	71,98	2,35	2-2,8
Zonder PQ-7	74,33	0	2-2,8

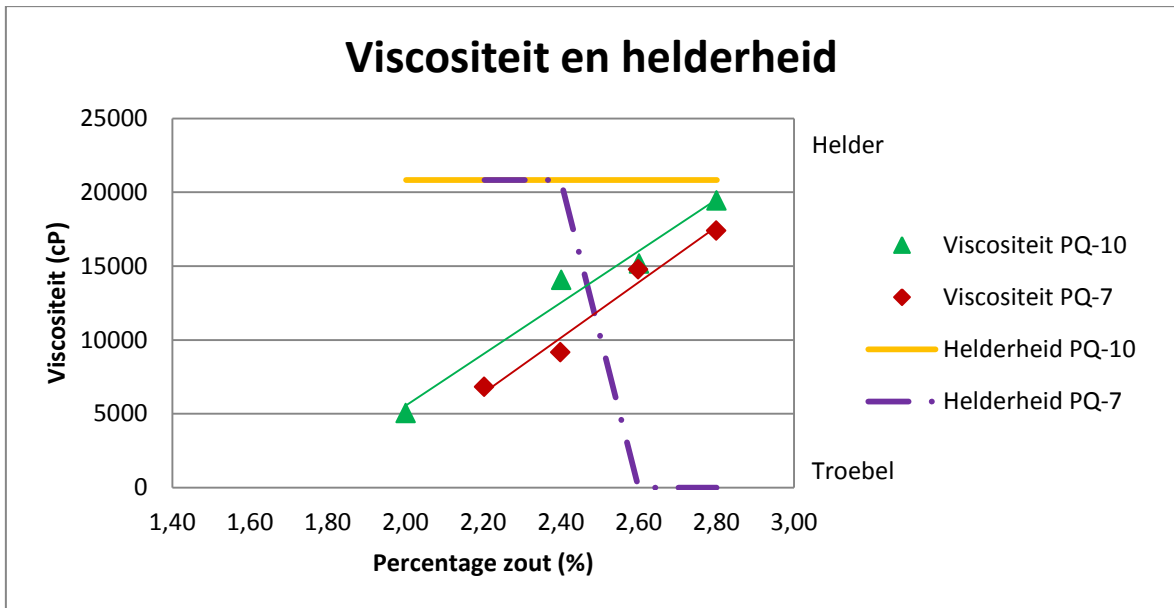
In formule 7 heeft PQ-7 geen invloed op de viscositeit. In aanwezigheid van zout heeft PQ-7 wel een grote invloed op de turbiditeit, dit is zichtbaar in figuren 3-8 en 3-9. Zonder PQ-7 blijft de oplossing helder bij toevoeging van extra zout. Het interactie-effect van PQ-7 en zout hebben duidelijk een grote invloed op de turbiditeit.



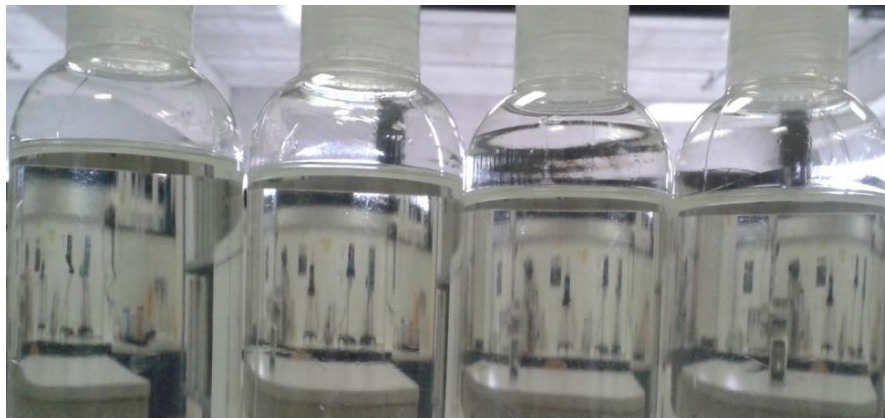
Figuur 3-9: Vergelijking formule 7 met en zonder PQ-7

Polyquaternium-10 (PQ-10), kationisch polymeer, is een conditioneringsmiddel dat soms wordt toegepast in formules, zoals in formule 8. PQ-10 heeft een veel hoger kationisch actief dan PQ-7 hierdoor moet er minder toegevoegd worden aan de formule.

Er is een groot verschil tussen het produceren van een formule met PQ-10 en PQ-7. PQ-10 is een poeder dat eerst volledig opgelost moet worden in warm water. Na het oplossen van PQ-10 worden de overige ingrediënten toegevoegd aan de formule. PQ-7 is vloeibaar en moet niet eerst opgelost worden in water. PQ-7 wordt halverwege de productie toegevoegd aan de formule. De stoffen worden dus op een verschillend moment in de formule toegevoegd. Tijdens experimenteel onderzoek werd PQ-7 op dezelfde plaats als PQ-10 toegevoegd. In een technische datasheet van PQ-7 werd er teruggevonden dat het eerst toevoegen van PQ-7 zorgt voor een heldere formule maar in de werkelijkheid heeft de plaats van toevoeging van PQ-7 weinig invloed op de helderheid.



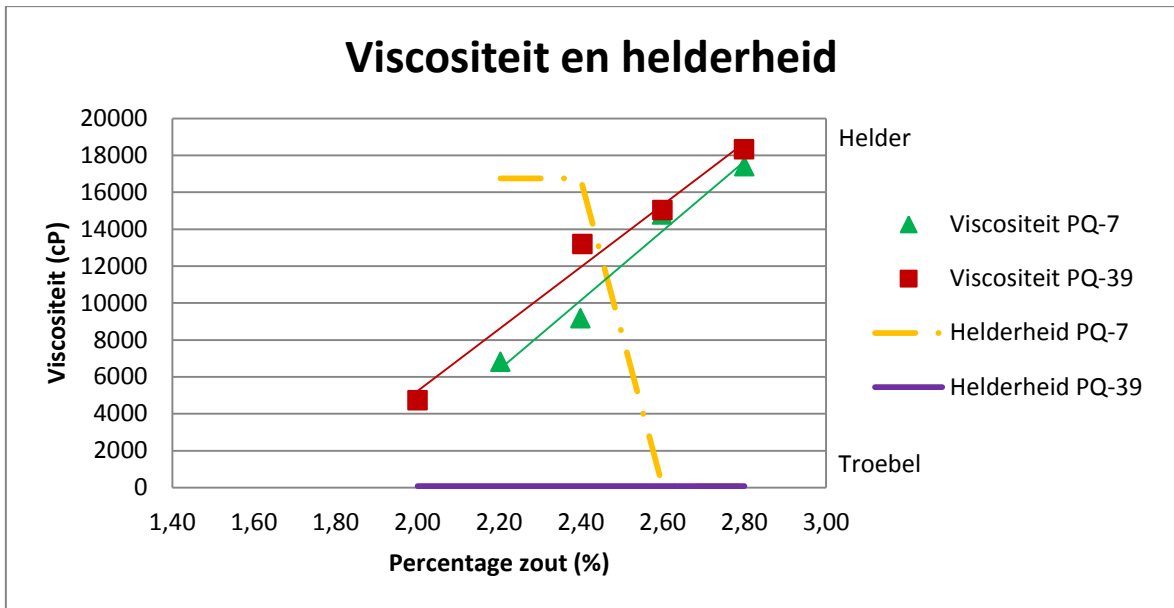
Figuur 3-10: Vergelijking formule 7 met PQ-7 vervangen door PQ-10



Figuur 3-11: Formule 7 met PQ-10 en respectievelijk 2.2%, 2.4%, 2.6% en 2.8% zout

In formule 7 waar PQ-7 vervangen werd door PQ-10, werd een licht positieve invloed op de viscositeit en een grote positieve invloed op de turbiditeit waargenomen, dit is zichtbaar in figuur 3-10 en 3-11.

Ter controle werd er bij formule 8 PQ-10 vervangen door PQ-7. Met PQ-10 blijft formule 8 helder en door het vervangen van PQ-10 door PQ-7 werd de formule troebel na toevoeging van zout. Het grote voordeel van PQ-10 is dat de formule helder blijft, zichtbaar in figuur 3-11. Het nadeel van PQ-10 is dat het een duurder ingrediënt is.



Figuur 3-12: Vergelijking formule 7 met PQ-7 vervangen door PQ-39

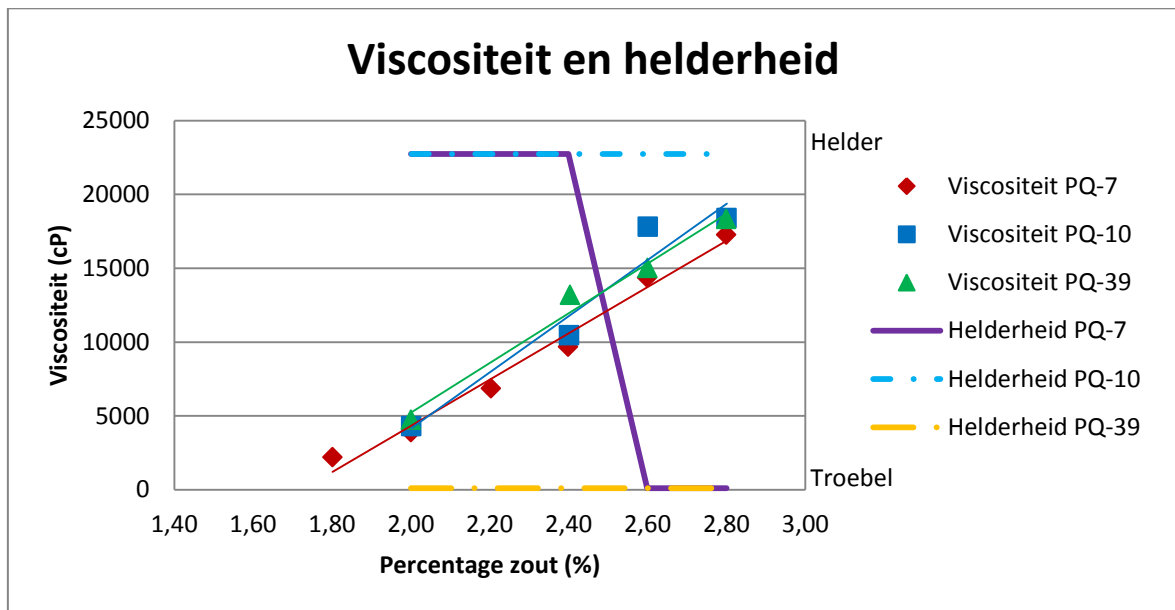
PQ-39 wordt niet veel toegepast als conditioneermiddel. De kostprijs van PQ-39 situeert zich tussen die van PQ-7 en van PQ-10. Het kationisch actief is iets hoger gelegen in vergelijking met PQ-7 en hierdoor moet er iets minder toegevoegd worden aan de oplossing. De formule met PQ-39 werd onmiddellijk troebel na toevoeging van zout. Hoe meer zout er aan formule 7 toegevoegd werd hoe troebeler de oplossing werd.

PQ-39 heeft weinig invloed op de viscositeit en een grote negatieve invloed op de turbiditeit, zichtbaar in figuren 3-12 en 3-13. In figuur 3-13 is er weinig verschil merkbaar tussen de concentraties zout. Met figuur 3-13 wordt het duidelijk dat de formule al troebel werd bij de laagste concentratie zout.



Figuur 3-13: Formule 7 met PQ-39 en respectievelijk 2.2%, 2.4%, 2.6% en 2.8% zout

In figuur 3-14 wordt PQ-7, PQ-10 en PQ-39 met elkaar vergeleken in formule 7.



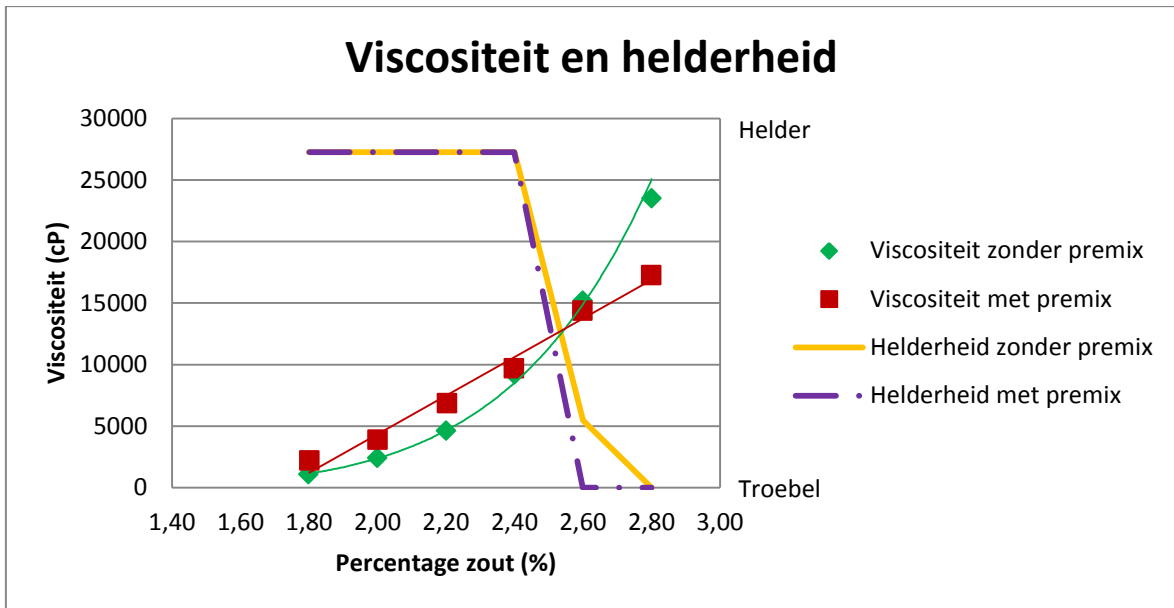
Figuur 3-14: Vergelijking formule 7 met PQ-7 vervangen door PQ-10 en PQ-39

Uit figuur 3-14 kan er ook geconcludeerd worden dat de soorten polyquaterniums weinig invloed hebben op de viscositeit. Ze hebben wel een grote invloed op de helderheid. Een troebele formule met PQ-7 of PQ-39 kan helder worden door het gebruik van PQ-10.

3.1.5 Parfum

Parfum, een oliecomponent, is in de meeste gevallen een slecht wateroplosbaar product. Om parfum goed oplosbaar te maken in shampoo wordt er gebruik gemaakt van een emulgator. In de meeste gevallen wordt PEG-7 gebruikt, deze zorgt voor een goede olie-water samenstelling beter gekend als een premix. Een oliecomponent kan door de onoplosbaarheid zorgen voor een troebele formule en dit wordt voorkomen door gebruik te maken van een premix.

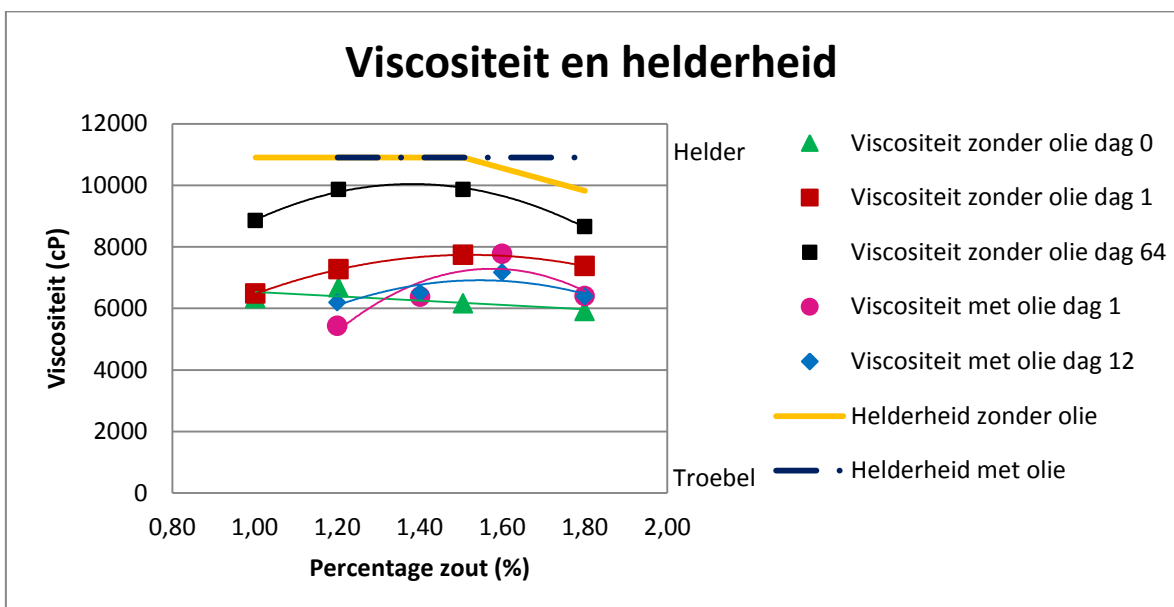
In formule 7 heeft de premix weinig effect op de turbiditeit, dit is zichtbaar in figuur 3-15. De viscositeit werd minimaal beïnvloed door de premix. Dit is te verklaren door aanwezigheid van olie in de premix. Wanneer parfum zonder emulgator aan formule 7 toegevoegd wordt werd de formule licht troebel zonder toevoeging van zout, dit wordt niet weergegeven in de figuur 3-15.



Figuur 3-15: Vergelijking formule 7 met en zonder premix: parfum en PEG-7

3.1.6 Olie

Formule 8 zonder olie heeft een hogere viscositeit dan met olie, weergegeven in figuur 3-16. De helderheid werd in formule 8 weinig beïnvloed door aanwezigheid van olie. Wanneer olie niet oplosbaar is in het waterig milieu heeft dit wel een grote invloed op de helderheid en om dit te voorkomen wordt er gebruik gemaakt van een premix.



Figuur 3-16: Formule 8 met en zonder olie in loop van de tijd

De viscositeit van formule 8 met olie blijft constant in de tijd en zonder de olie stijgt de viscositeit in functie van de tijd. De olie in de formule 8 werd eerst opgelost in een premix met een niet-ionisch surfactant om ervoor te zorgen dat de olie oplosbaar is in water.

Omwille van het niet toevoegen van olie wordt er een niet-ionisch surfactant, dat aanwezig was in de premix, vrijgesteld in de formule. Het vrije niet-ionisch surfactant kan interageren met andere stoffen. Zoals eerder vermeld in hoofdstuk 1.1.3 worden er PEG-ketens, niet-ionisch surfactanten, gebruikt als verdikkingsmiddel. In de loop van de tijd worden er grotere micellen gevormd waardoor de viscositeit stijgt.

3.1.7 Andere parameters

Hardheid van water kan een invloed hebben op de helderheid van de shampoo (Kirk-Othmer, 2012). De hardheid van het productiewater wordt zowel in het labo als in de productieomgeving, de mixing, gecontroleerd. De hardheid van het labo water is gelijk aan 0°d, dit komt overeen met 0 mg/l CaCO₃. Het water van de mixing heeft een hardheid van 25°d, dit komt overeen met 445 mg/l CaCO₃. Boven 360 mg/l CaCO₃ wordt het water aanzien als heel hard water. Uit tabel 3-7 kan er besloten worden dat de hardheid van het mixing water geen effect heeft op de helderheid.

Tabel 3-7: Invloed hardheid water op helderheid

Staal		Viscositeit dag 1 (cP)	Helderheid	Turbiditeit dag 3 (NTU)
Formule 7	Labo water	4389,0	Helder	4,8
	Mixing water	4629,0	Helder	4,7
Formule 8	Labo water	4504,0	Helder	4,6
	Mixing water	4409,0	Helder	4,0

Om ongewenste verbindingen met de hardheidsionen te voorkomen wordt er gebruik gemaakt van een sequestreermiddel. In de meeste gevallen wordt er gebruik gemaakt van EDTA. Bij de 4 gebruikte formules wordt er telkens 0,02% EDTA toegevoegd voor het verzachten van het water. Bij het labowater is dit niet noodzakelijk omdat dit water al heel zacht is. Bij het mixing water is dit wel aangeraden. In tabel 3-8 wordt het duidelijk dat het toevoegen van EDTA niet onmiddellijk zorgt voor zacht water.

Tabel 3-8: Vergelijken pH en hardheid van labo- en mixing water zonder/met EDTA

	pH	Hardheid (°d)	CaCO ₃ (mg/l)	
Labo water	7,78	0	0	Zeer zacht water
Labo + 0,02 % EDTA	9,44	0	0	Zeer zacht water
Mixing water	7,86	25,00	445,00	Heel hard water
Mixing + 0,02 EDTA	8,20			
Mixing + 0,03 EDTA	8,39			
Mixing + 0,04 EDTA	8,55	10,00	178,00	Gemiddeld hard water

De hardheid werd gemeten met behulp van hardheidsticks van Aquadur. De test is gebaseerd op de complexvormende reactie tussen calcium- of magnesiumionen en dinatrium-EDTA zout. Bij de reactie ontstaat er een kleurverandering van groen naar rood. De kleurverandering ontstaat door gebruik te maken van een indicator zoals onder

andere eriochroomzwart T. Eriochroomzwart T is een veel gebruikte indicator voor het meten van hardheid met behulp van EDTA (MACHEREY NAGEL GmbH & Co. KG, 2013); (Ambasta, 2006).

Na toevoeging van tetranatrium-EDTA aan zacht water stijgt de pH sterk, zichtbaar in tabel 3-8, dit is niet het geval bij hard water. De pH van een formule geproduceerd in de mixing is lager dan de pH van een formule geproduceerd in het labo. Tetranatrium-EDTA is een alkalischere stof dan dinatrium-EDTA. EDTA reageert met positieve ionen, voornamelijk Ca^{+2} , Mg^{+2} , in het hard water. Door het vormen van complexen in hard water daalt de pH-waarde van EDTA. Bij het zacht water reageert EDTA niet met Ca^{+2} , Mg^{+2} en hierdoor blijft de pH basisch (Brezonik & Arnold, 2011).

Theoretisch verwacht men dat bij een hoge pH er eenvoudiger een heldere oplossing bekomen wordt. Bij een hoge pH waarde reageren amfoterische surfactanten, die een dubbele lading bevatten, als anionische surfactanten. Bij het iso-elektrisch punt worden er vooral amfoterische ionen, met een dubbel geladen kopgroep, teruggevonden. De amfoterische ionen vertonen een minimale oplosbaarheid in het water. In het algemeen heeft pH een grote invloed op alle soorten surfactanten, namelijk op de carboxylaatgroepen en niet op de quaternaire ammoniumgroepen. De pH kan ook een ionisch surfactant met sterk adsorberende krachten wijzigen in een neutrale molecule met enkel waterstofbinding of dispersiekrachten (Rosen & Kunjappu, 2012); (Johansson & Somasundaran, 2007). In de praktijk moet de pH gelijk zijn aan $5,7 \pm 0,3$, een heel zure of heel basische shampoo is niet gewenst. In de praktijk kon er vastgesteld worden dat de pH, gelegen tussen de twee bovenvermelde grenzen, geen invloed heeft op de turbiditeit.

De verontreinigingen door micro-organismen zijn hier niet van toepassing. Tijdens de productie van shampoo mogen er geen micro-organismen aanwezig zijn. Het leidingwater, dat gebruikt wordt voor productie van shampoo, wordt van micro-organismen ontdaan met behulp van een UV-filter. Conserveermiddelen worden toegevoegd om de overlevingskansen van de micro-organismen te minimaliseren. Bij de consument zelf komen micro-organismen in contact met shampoo (Johansson & Somasundaran, 2007).

Men zou kunnen denken dat het toevoegen van nacrage of lytron een oplossing is om een licht troebele formule af te werken. Nacrage of lytron zorgt voor het parelmoereffect of met andere woorden het zorgt voor een ondoorschijnend glanzend effect, zichtbaar in figuur 1-4 (Kirk-Othmer, 2012). In de praktijk werd er vastgesteld dat dit geen oplossing is en dat er na 3 maanden een afscheiding gevormd wordt door toevoeging van nacrage of lytron. De shampoos die een afscheiding vertonen van nacrage of lytron worden ook troebel in de koelkast na 1 dag. Dit wijst op een onstabiele samenstelling van de formule. De tijd voor het wachten en controle van de afscheiding van nacrage of lytron kan ingekort worden naar 1 dag door het bewaren bij 5°C . Men is momenteel verder aan het onderzoeken of dit het geval is bij alle soorten formules.

3.2 Experimenteel ontwerp

Voor het bepalen van de turbiditeit werd er tijdens het experimenteel onderzoek met het blote oog bepaald welke formules er helder en welke wazig waren. Bij het experimenteel ontwerp werd er gebruik gemaakt van een turbiditeitsmeter. Aan de hand van de turbiditeitsmeter en het blote oog werd er een heldere en troebele grens opgesteld. Een formule is 100% helder indien de waarde lager is dan 9,7 NTU en een formule is wazig indien de waarde hoger is dan 11,2 NTU. Tussen deze waarden bevat de oplossing een licht wazige schijn. Deze waarden werden toegepast voor beide ontwerpen.

3.2.1 Invloed van 4 factoren op formule 9

Formule 9 is een formule met een veel gebruikte basissamenstelling die problemen heeft met de helderheid. Met een basissamenstelling worden alle ingrediënten bedoeld met uitzondering van de specifieke parfum of additieven. In McBride werd de formule al veranderd omwille van de troebelheid. Om deze formule te optimaliseren eventueel zonder het toegevoegd extra ingrediënt, namelijk laureth-2, werd het experimenteel ontwerp toegepast. Formules met een gelijkaardige verhouding van stoffen kunnen ook gebruik maken van dit ontwerp.

Dinatrium-cocoamfodiacetaat (DSCADA) en cocamidopropylbetaine (CAPB) zijn amfoterische surfactanten. Er moet een bepaalde hoeveelheid amfoterisch surfactant toegevoegd worden aan de formule om een bepaalde hoeveelheid amfoterisch actief te bereiken. Het amfoterisch actief wordt berekend met behulp van een omrekeningsfactor. De omrekeningsfactor is afhankelijk van de soort surfactant. Het totaal amfoterisch actief moet constant blijven, er werd hiervoor gebruik gemaakt van een ratio. Het totaal amfoterisch actief werd bepaald aan de hand van vergelijking 3-1. Vergelijking 3-2 is noodzakelijk om een niveau in te stellen voor het ontwerp. Aan de hand van deze 2 vergelijkingen werden de concentraties voor CAPB en DSCADA bepaald.

$$\begin{aligned} \text{Totaal actief} &= 0.4 * \text{toegevoegd DSCADA} + 0.38 * \text{toegevoegd CAPB} && \text{Vergelijking 3-1} \\ &= \text{actief DSCADA} + \text{actief CAPB} \end{aligned}$$

$$\text{Niveau laag/hog} = \text{toegevoegd DSCADA} - \text{toegevoegd CAPB} \quad \text{Vergelijking 3-2}$$

De gekozen factoren en hun concentraties (niveaus) worden weergegeven in tabel 3-9. Er werd gebruik gemaakt van 4 factoren. Bij het opstellen van het ontwerp werd de concentratie van de vier factoren gevarieerd, hiervoor moesten er 16 stalen aangemaakt worden. Deze 16 stalen werden gebruikt bij alle responsen. Afhankelijk van de respons werd er een lineair of een kwadratisch model opgesteld. Wanneer er bij een respons een kwadratisch model aanwezig is moet dit afzonderlijk uitgebreid worden, omdat de extra stalen afhankelijk zijn van de significante hoofdeffecten. De drie responsen worden afzonderlijk besproken in volgende paragrafen.

Formule 9 bevat PQ-7 en uit experimenteel onderzoek, paragraaf 3.1.4, blijkt dat PQ-7 geen of heel weinig invloed heeft op de viscositeit maar een grote invloed heeft op de

turbiditeit in aanwezigheid van zout. In dit ontwerp werd er geen rekening gehouden met de interactie-effecten van PQ-7.

Tabel 3-9: Concentratie van de 4 factoren in formule 9

Factoren	Niveau		Factoren	Niveau		Respons
Zout	0,8	-1	DSCADA/ CAPB	0,5/3	-1	Viscositeit Anionisch actief Turbiditeit
	1	0		1,75/1,75	0	
	1,2	1		3/0,5	1	
Anionisch actief	9,1	-1	Laureth-2	0	-1	
	9,5	0		0,25	0	
	9,9	1		0,5	1	

3.2.1.1 Invloed op viscositeit

De viscositeit is een belangrijke respons voor vloeibare cosmetica. Bij formule 9 moet de viscositeit gelegen zijn tussen 5500 ± 500 cP. Niet alle factoren hebben evenveel invloed op de viscositeit.

Uit figuur 3-17 kan het gewicht van elke factor afgeleid worden. Hoe groter het balkje, hoe meer de factor doorweegt of met andere woorden hoe meer invloed deze factor heeft op de viscositeit. Het valt meteen op dat de interactie-effecten veel minder doorwegen dan de hoofdeffecten. Bij de hoofdeffecten weegt laureth-2 het meest door. Hierna volgt, in dalende volgorde, DSCADA/CAPB, concentratie zout en anionisch actief. Bij het opstellen van het ontwerp werd er altijd een basishoeveelheid zout gebruikt. Wanneer er geen zout aanwezig was in de formule werd het duidelijk in de praktijk dat laureth-2 geen invloed heeft op de viscositeit.



Figuur 3-17: Invloed factoren op de viscositeit

De viscositeit is een lineair model of een factorieel ontwerp, er werden 16 experimenten uitgevoerd. Deze experimenten werden herhaald en er werden 4 centerpunten (nulpunten) toegevoegd. Figuur 3-17 werd opgesteld door het uitvoeren van een lineaire regressie op de metingen. De balken komen overeen met de coëfficiënten van de wiskundige formule, weergegeven in vergelijking 3-3. De wiskundige formule werd verder gebruikt bij het optimaliseren.

$$\text{Viscositeit} = 3496,04 + 1237,14 * X_1 + 625,86 * X_2 + 591,30 * X_3 - 663,80 * X_4 + 177,20 * X_1X_3 - 418,45 * X_1X_4 + 88,48 * X_2X_3 - 178,17 * X_2X_4 - 152,67 * X_3X_4 - 110,52 * X_1X_3X_4$$

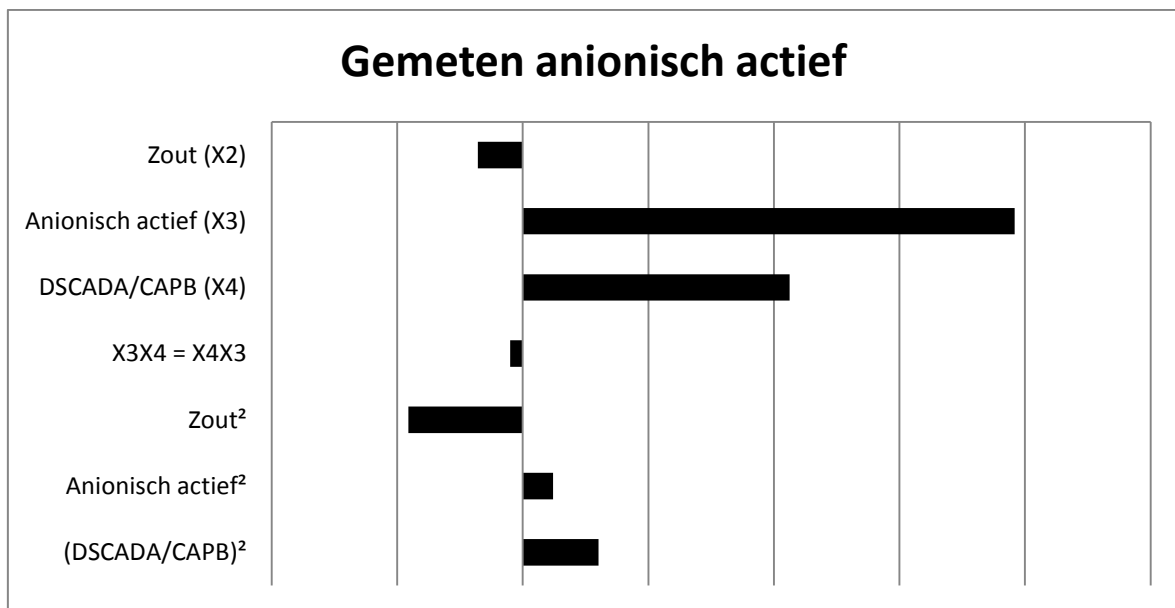
Met: x_x = hoofdeffecten

$x_x x_x / x_x x_x x_x$ = interactie-effecten

Vergelijking 3-3

3.2.1.2 Invloed op anionisch actief

Factoren die veel invloed hebben op de viscositeit hebben niet specifiek een grote invloed op het anionisch actief zichtbaar bij vergelijking van figuur 3-17 en 3-18. Het is logisch dat de toegevoegde anionische surfactant, de grootste invloed heeft op het gemeten anionisch actief. Daarnaast heeft DSCADA/CAPB, amfoterische surfactanten, ook een grote invloed op het gemeten anionisch actief. Het berekende anionisch actief is niet helemaal gelijk aan het gemeten anionisch actief. Zout heeft het minst invloed op het anionisch actief. Ook de kwadratische termen hebben minder invloed op het ontwerp.



Figuur 3-18: Invloed factoren op gemeten anionisch actief

Het opgesteld ontwerp 'gemeten anionisch actief' is een kwadratisch model of een centraal composiet ontwerp. Na het opstellen van het lineair model werd LOF bepaald. De p-waarde voor LOF is kleiner dan de statistische alfa die gelijk is aan 0,05. Zoals weergegeven in paragraaf 2.4.3 zegt de nulhypothese dat het ontwerp goed overeenkomt met de werkelijke waarden. In dit geval moet de nulhypothese verworpen worden en wil dit zeggen dat het ontwerp niet goed overeenkomt met de werkelijke waarden. Er moet dus een kwadratisch model opgesteld worden.

Voor het opstellen van een kwadratisch model moeten er extra stalen aangemaakt worden met de variërende significante hoofdeffecten. Hier werden er vier stalen aangemaakt met als variërende factoren anionisch actief en de verhouding van DSCADA/CAPB. De wiskundige formule die gebruikt werd voor het optimaliseren wordt weergegeven in vergelijking 3-4

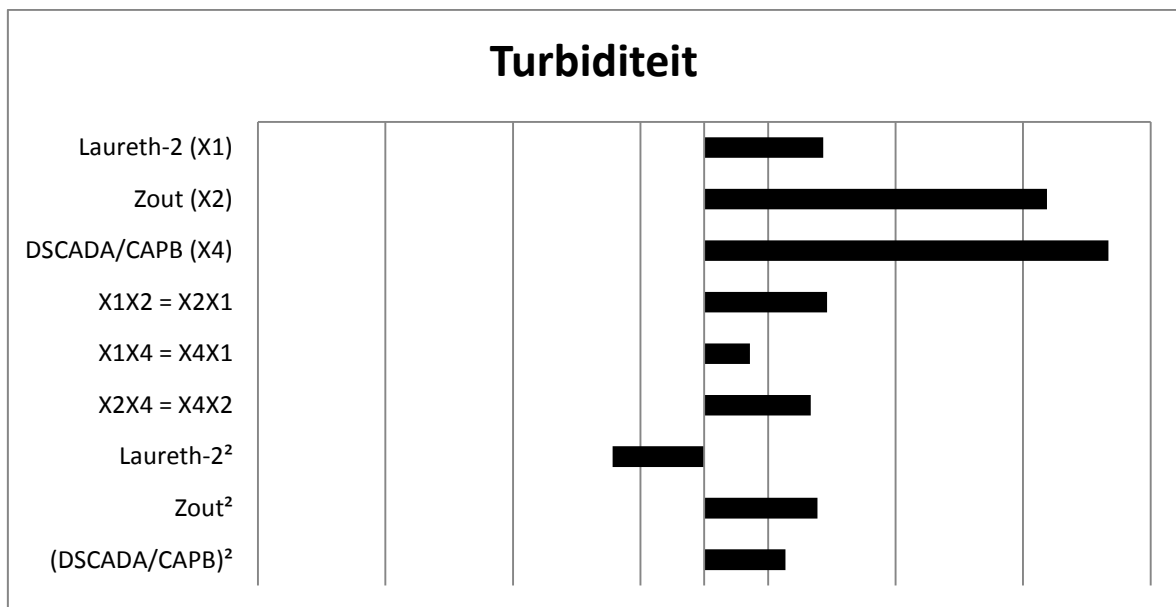
$$\text{Anionisch actief} = 9,70 - 0,04 * X_2 + 0,39 * X_3 + 0,21 * X_4 - 0,01 * X_3X_4 - 0,09 * X_2^2 + 0,02 * X_3^2 + 0,06 * X_4^2$$

Vergelijking 3-4

Met: x_x = hoofdeffecten
 $x_x x_x$ = interactie-effecten
 x_x^2 = kwadratisch effect

3.2.1.3 Invloed op turbiditeit

Het laatste respons die bestudeerd werd voor dit ontwerp is de turbiditeit. De turbiditeit wordt het meest beïnvloed door de verhouding van DSCADA/CAPB en door zout. Het interactie-effect tussen laureth-2 en zout heeft iets meer invloed dan laureth-2 afzonderlijk. Zoals eerder vermeld in paragraaf 3.2.1.1 is er bij laureth-2 afzonderlijk een basisconcentratie zout noodzakelijk.



Figuur 3-19: Invloed factoren op turbiditeit

Het ontwerp om turbiditeit te voorspellen en te optimaliseren is een kwadratisch model of een centraal composiet ontwerp, de wiskundige formule wordt weergegeven in vergelijking 3-5. Na het opmeten van de stalen van het lineair model werd LOF bepaald. De p-waarde van LOF was kleiner dan 0,05 en dit wijst op het verwerpen van de nulhypothese. De theoretische waarden van het ontwerp wijken dus sterk af van de werkelijke waarden. Hierdoor werd het kwadratisch model opgesteld met de significante hoofdeffecten. Er werden 6 extra stalen aangemaakt omdat er 3 significante hoofdeffecten aanwezig waren.

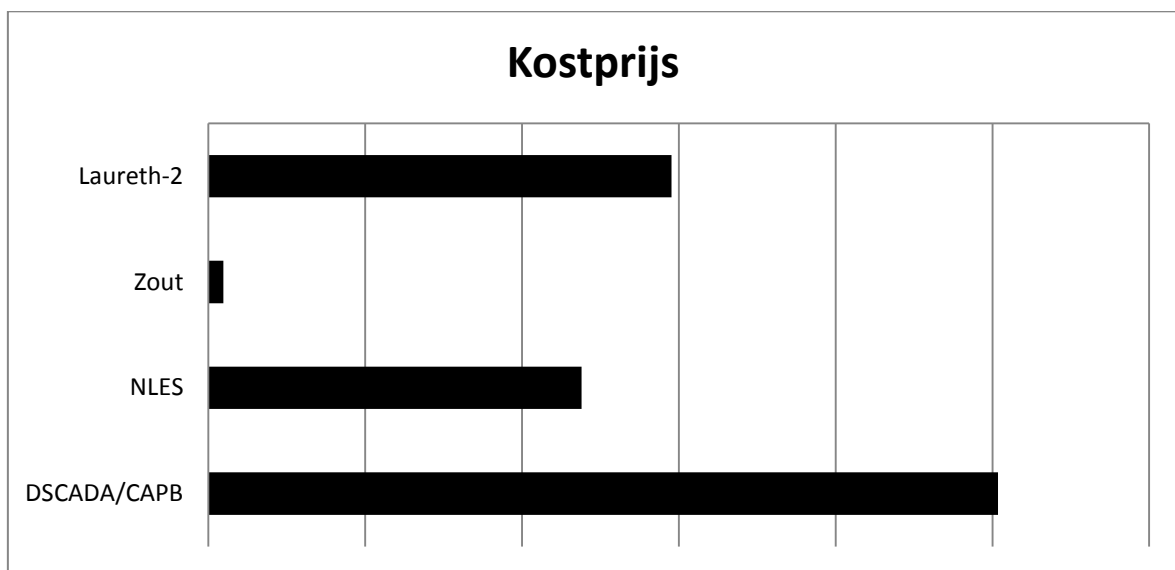
$$\text{Turbiditeit} = 15,48 + 1,87 * X_1 + 5,38 * X_2 + 6,34 * X_4 + 1,92 * X_1X_2 + 0,72 * X_1X_4 + 1,67 * X_2X_4 - 1,44 * X_1^2 + 1,77 * X_2^2 + 1,28 * X_4^2 \quad \text{Vergelijking 3-5}$$

Met: x_x = hoofdeffecten
 $x_x x_x$ = interactie-effecten
 x_x^2 = kwadratisch effect

3.2.1.4 Optimalisatie

Voor de optimalisatie werd er gebruik gemaakt van de wiskundige formules, weergegeven in vergelijking 3-3 tot 3-5. De wiskundige formules werden verkregen door het uitvoeren van regressie op de gemeten waarden per respons. In de optimalisatie werd er ook rekening gehouden met de kostprijs. In figuur 3-20 wordt er aangetoond hoeveel elke factor doorweegt in de kostprijs, ook hiervan kan er een wiskundige formule opgesteld worden, weergegeven in vergelijking 3-6. De berekende kostprijs is niet gelijk aan de totale kostprijs omwille van een tekort van prijzen voor alle ingrediënten. Hier werd de kostprijs berekend voor een samenstelling van laureth-2, NLES, DSCADA/CAPB en zout.

$$\text{Kostprijs} = 0,20 + 0,006 * \text{Laureth} - 2 + 0,0002 * \text{Zout} + 0,005 * \text{NLES} + 0,01 * \text{DSCADA/CAPB} \quad \text{Vergelijking 3-6}$$



Figuur 3-20: Invloed kostprijs van de gebruikte factoren

De optimalisaties werden bekomen door gebruik te maken van oplosser, zie paragraaf 2.4.4. De bekomen optimalisaties zijn afhankelijk van de vooropgestelde voorwaarden. Er moeten basisvoorwaarden opgegeven worden zoals de grenzen van de viscositeit, anionisch actief en turbiditeit. Ook kunnen er randvoorwaarden opgegeven worden zoals het beheren van de concentratie laureth-2.

Bij de eerste optimalisatie, weergegeven in tabel 3-10 kolom 3, werd de concentratie van laureth-2 gelijk gesteld aan nul. Uit het ontwerp kan er kan besloten worden dat er een heldere formule bekomen kan worden zonder laureth-2 maar dat de viscositeit veel te

laag gelegen is. Er kan dus geen heldere formule bekomen worden met gewenste viscositeit van 5500 ± 500 cP in afwezigheid van laureth-2.

Bij optimalisatie 2, weergegeven tabel 3-10 kolom 4, werd het toevoegen van laureth-2 wel toegelaten. De gewenste viscositeit, anionisch actief en turbiditeit werd bekomen met minder toevoeging van laureth-2. Er moet wel meer zout en NLES aan de formule toegevoegd worden. Kostprijs-technisch is de oorspronkelijke formule 1% (2,38€/ton) voordeliger dan optimalisatie 2. De oorspronkelijke formule is beter dan optimalisatie 2.

Tabel 3-10: Optimalisatie van formule 9

Ingrediënten	Oorspronkelijk	Optimalisatie 1	Optimalisatie 2	Kostprijs
Laureth-2 (%)	0,5	0	0,38	0,5
Zout (%)	0,795	1,03	0,87	1,03
DSCADA (%)	1,25	2,13	1,26	0
CAPB (%)	7,895	6,97	7,89	9,21
NLES (%)	13,57	14,13	14,19	12,89
Voorwaarden waaraan de formule moet voldoen				
Amfoterisch actief (%)	3,5	3,5	3,5	3,5
Viscositeit (cP)	5500 ± 500	3016	5394	5000
Anionisch actief (%)	9,5 ± 0,5	10	10	9,05
Turbiditeit (NTU)	Helder (<9,7)	9,51	8,35	8,35
Kostprijs (€/ton)	191,87	187,82	194,25	182,35

Bij een laatste optimalisatie, weergegeven in tabel 3-10 laatste kolom, werd de kostprijs geminimaliseerd. De minimale kostprijs is ongeveer 5% (9,52€/ton) goedkoper dan oorspronkelijke formule. De concentratie van DSCADA werd door het ontwerp gelijk gesteld aan nul om de kostprijs te minimaliseren. DSCADA is ongeveer dubbel zo duur als CAPB en wordt aan de formule toegevoegd omwille van zijn meer hydraterend en conditionerend effect. Het is niet aangeraden om DSCADA gelijk te stellen aan nul in deze formule. Opnieuw kan er besloten worden dat de oorspronkelijke formule beter is dan deze kostprijs optimalisatie.

3.2.2 Invloed van 3 factoren op formule 10

Formule 10 is een formule die momenteel gevraagd wordt en die problemen heeft met de turbiditeit. Deze formule werd gebruikt om een ontwerp op te stellen met 3 variërende factoren. Voor het opstellen van een lineair model moeten er 8 stalen geproduceerd worden. De factoren en responsen worden weergegeven in tabel 3-11. De eerste factor is het totaal actief en is een verhouding van het amfoterisch en anionisch actief. Het actief wordt bepaald door gebruik te maken van een omrekeningsfactor, weergegeven in

vergelijking 3-7. Met behulp van vergelijking 3-7 kan het totaal actief bepaald en constant gehouden worden. Het niveau wordt bepaald door vergelijking 3-8.

$$\text{Totaal actief} = 0.7 * \text{toegevoegd NLES} + 0.38 * \text{toegevoegd CAPB}$$

$$= \text{anionisch actief} + \text{amfoterisch actief}$$

Vergelijking 3-7

$$\text{Niveau laag/hog} = \text{toegevoegd NLES} - \text{toegevoegd CAPB}$$

Vergelijking 3-8

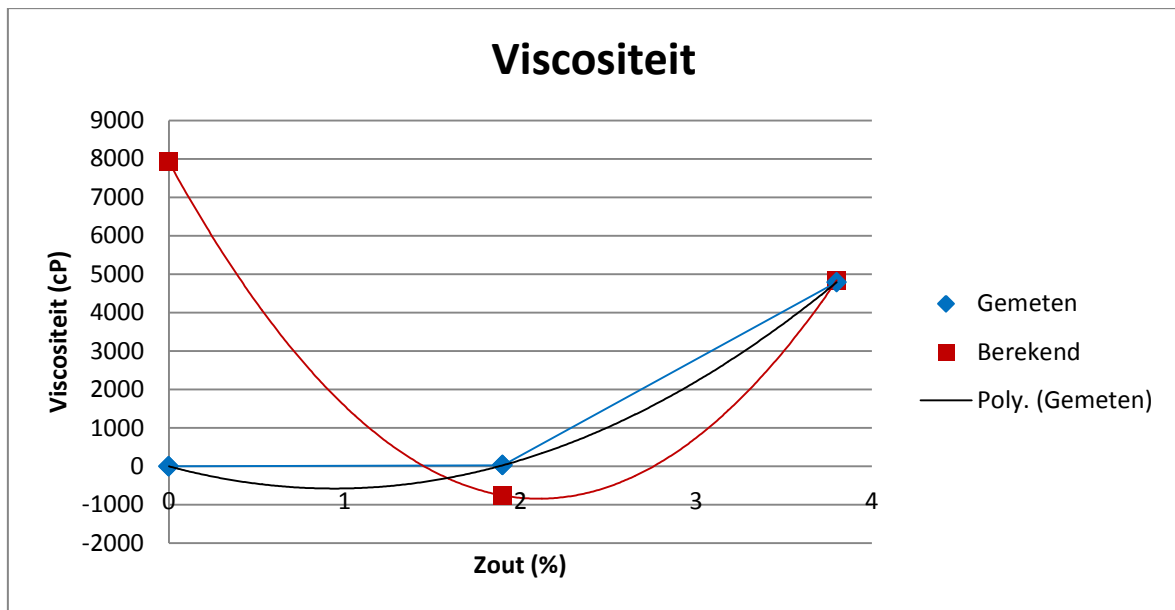
Tabel 3-11: Concentratie van de 3 factoren in formule 10

Factoren	Niveau		Respons
Totaal actief (NLES/CAPB)	10/3,95	-1	Viscositeit Anionisch actief Turbiditeit
	10,43/3,16	0	
	10,86/2,37	1	
PQ-7	1,18	-1	
	1,76	0	
	2,35	1	
Zout	2	-1	
	3	0	
	4	1	

Uit het experimenteel onderzoek en de theorie blijkt dat PQ-7 en zout een grote invloed hebben op de turbiditeit van de oplossing. Het totaal actief heeft een grote invloed op de viscositeit maar niet op de turbiditeit.

3.2.2.1 Invloed op viscositeit

Na het opmeten en uitvoeren van een regressie op de viscositeit werd er een probleem vastgesteld. Het bekomen wiskundig model is kwadratisch. Maar bij een laag percentage zout wordt de theoretische viscositeit heel hoog, iets wat niet blijkt in de praktijk. Bij een hoger percentage zout wordt de viscositeit negatief en dit wijkt sterk af van de praktijk. Pas boven een bepaald percentage zout benadert de berekende waarden de werkelijke waarden, weergegeven in figuur 3-21.

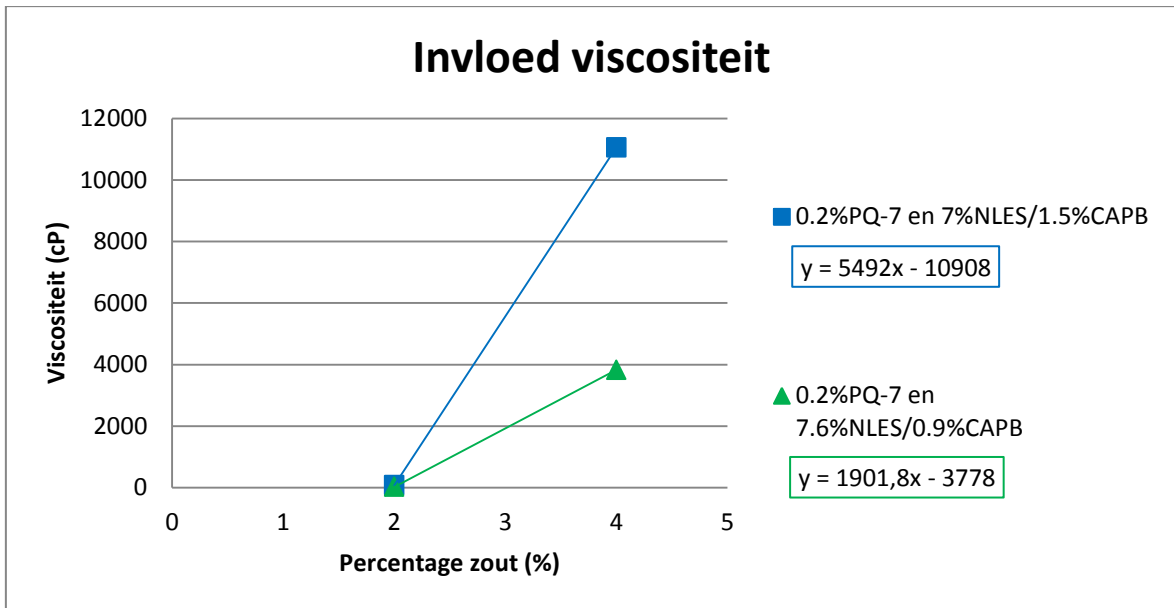


Figuur 3-21: Probleem voorspellen viscositeit in het ontwerp

Het probleem werd vastgesteld door gebruik te maken van controle-oplossingen. PQ-7 en de verhouding van totaal actief werden constant toegevoegd, namelijk 2,35% PQ-7. Het totaal actief bestond uit een verhouding van 10,43% NLES en 3,158% CAPB.

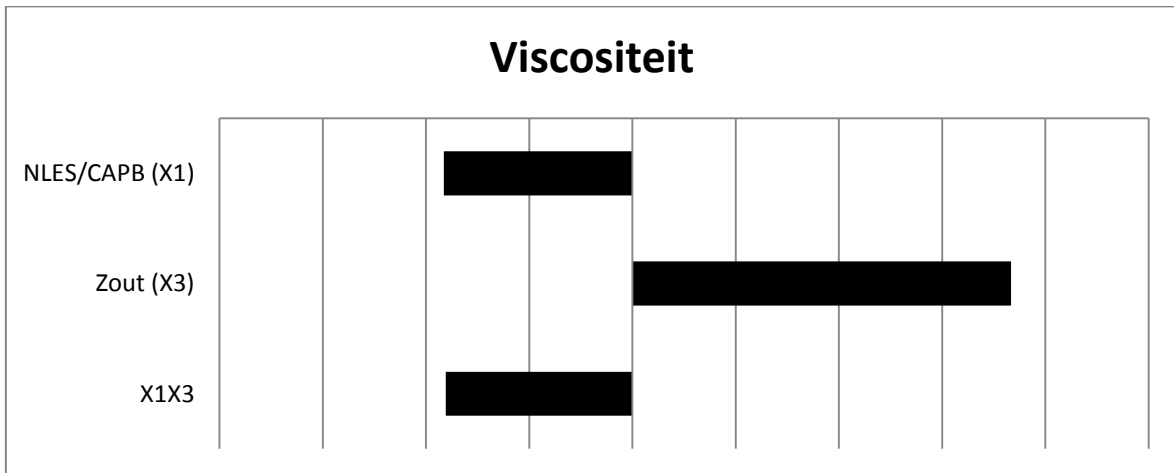
Het probleem werd veroorzaakt door gebruik te maken van te grote concentratieverschillen van zout, met andere woorden het hoge en lage niveau zijn te ver uit elkaar gelegen. De zwarte trendlijn weergegeven in figuur 3-21 geeft een kwadratisch verband weer tussen de gemeten waarden. Deze trendlijn gaat onder de x-as en in de praktijk is dit niet mogelijk. De werkelijke viscositeit bevat geen kwadratisch verband maar twee lineaire verbanden, weergegeven met de blauwe trendlijnen in figuur 3-21. Het eerste lineair verband is gelegen tussen 0% en 2%. Het tweede lineair verband is gelegen tussen 2% en 4%. Het lage niveau zou gelijk gesteld moeten worden aan 3% en het hoge niveau aan 4% met als nulpunt 3,5% dit zou een beter resultaat opgeleverd hebben.

Omwille van deze fout mag het ontwerp voor het optimaliseren van de viscositeit niet toegepast worden. In figuur 3-22 worden de gemeten punten van het ontwerp in een grafiek geplaatst. Aan de hand van deze grafieken en de vergelijkingen werd er een schatting gemaakt van de viscositeit. De wiskundige formule werd niet opgenomen in de optimalisatie. De viscositeit werd afzonderlijk berekend met behulp van de twee grafieken in figuur 3-22.



Figuur 3-22: Gemeten hoekpunten van zout in functie van anionisch actief in formule 10

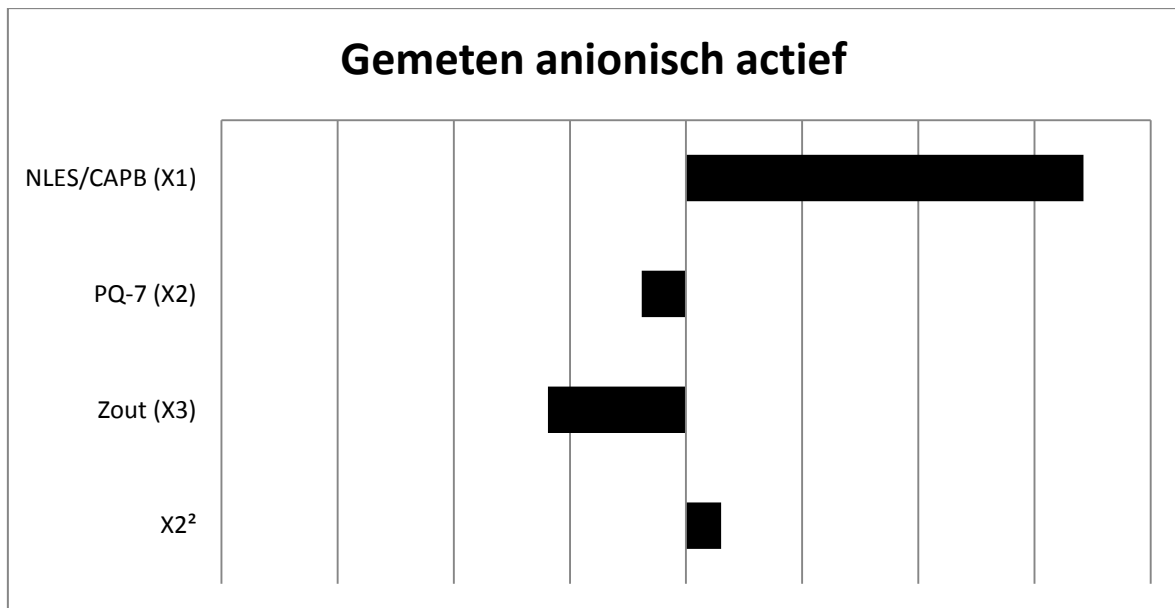
De viscositeit is afhankelijk van het percentage zout en het totaal actief. Het interactie-effect zout en het totaal actief heeft ook een grote invloed op de viscositeit, weergegeven in figuur 3-23.



Figuur 3-23: Invloed factoren op viscositeit

3.2.2.2 Invloed op anionisch actief

Het totaal actief beïnvloedt het gemeten anionisch actief het meest, zichtbaar in figuur 3-24. Enkel de kwadratische term van PQ-7 heeft invloed op het gemeten anionisch actief. De kwadratische termen van NLES/CAPB en zout zijn niet significant en mogen hierdoor niet gebruikt worden bij de optimalisatie.



Figuur 3-24: Invloed factoren op het gemeten anionisch actief

Dit ontwerp is een kwadratisch model of centraal composiet ontwerp met 3 significante hoofdeffecten in het lineair model. De berekende actieven zijn ongeveer gelijk aan de bekomen gemeten actieven. De respons van dit ontwerp mag gebruikt worden. De wiskundige formule die gebruikt werd bij de optimalisatie is weergegeven in vergelijking 3-9.

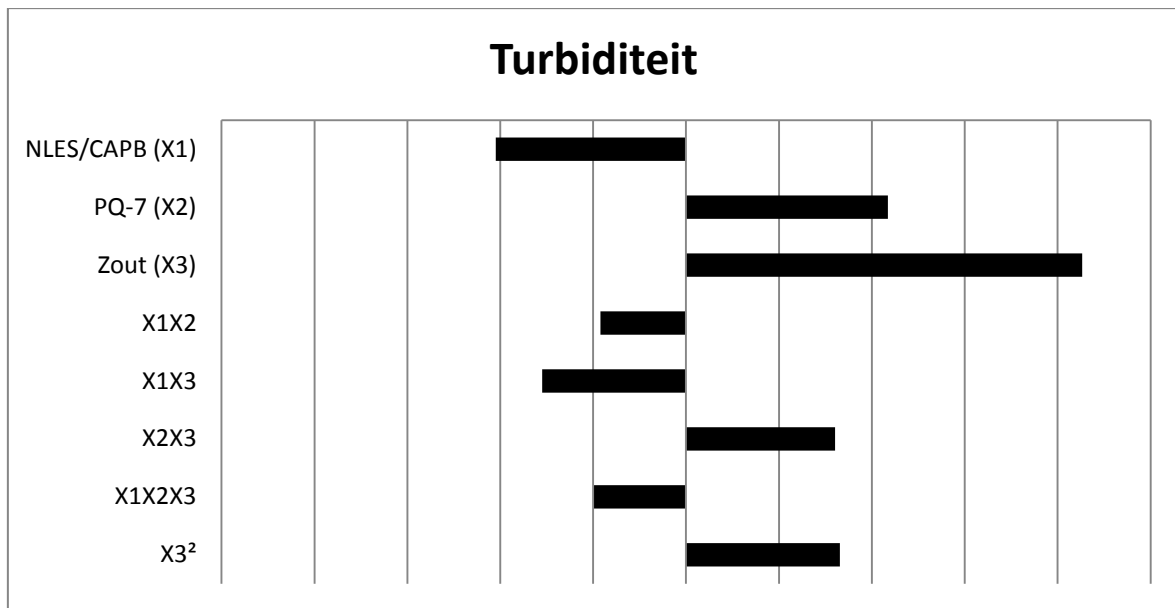
$$\text{Gemeten anionisch actief} = 7,25 + 0,34 * X_1 - 0,04 * X_2 - 0,12 * X_3 + 0,03 * X_2^2$$

Met: x_x = hoofdeffecten
 x_x^2 = kwadratisch effect

Vergelijking 3-9

3.2.2.3 Invloed turbiditeit

De turbiditeit wordt het meest beïnvloed door zout en door PQ-7, weergegeven in figuur 3-25. Dit werd ook besloten uit het experimenteel onderzoek. Er zijn veel interactie-effecten die een kleinere invloed hebben op de turbiditeit. De berekende turbiditeit komt overeen met de controlemetingen in de praktijk.



Figuur 3-25: Invloed factoren op de turbiditeit

Voor het berekenen van de turbiditeit werd er gebruik gemaakt van een kwadratisch model of een centraal composiet ontwerp. Er zijn 3 significante hoofdeffecten aanwezig en hierdoor werden er 6 extra stalen aangemaakt. De wiskundige formule die gebruikt werd bij de optimalisatie wordt weergegeven in vergelijking 3-10

$$\text{Turbiditeit} = 11,98 - 2,05 * X_1 + 2,17 * X_2 + 4,26 * X_3 - 0,92 * X_1X_2 - 1,55 * X_1X_3 + 1,61 * X_2X_3 - 0,99 * X_1X_2X_3 + 1,66 * X_3^2 \quad \text{Vergelijking 3-10}$$

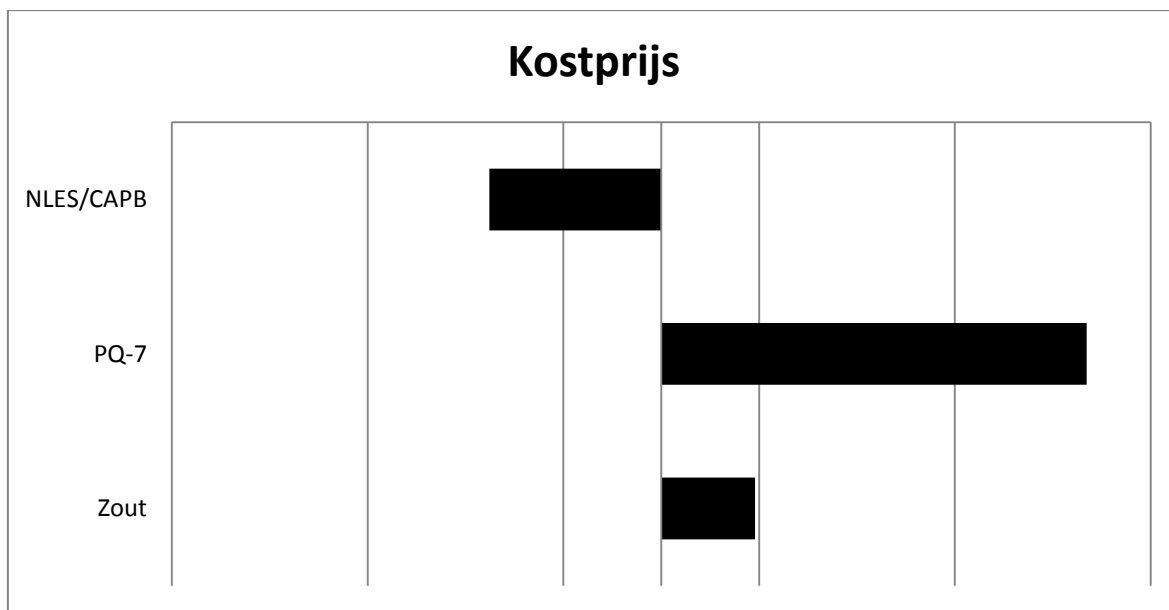
Met: x_x = hoofdeffecten
 $x_x x_x / x_x x_x x_x$ = interactie-effecten
 x_x^2 = kwadratisch effect

3.2.2.4 Optimalisatie

Voor de optimalisatie werd er gebruik gemaakt van de wiskundige formules, weergegeven in vergelijking 3-9 en 3-10, die opgesteld werden met behulp van regressie. Een schatting van de viscositeit werd opgenomen in de optimalisatie met behulp van de twee vergelijkingen weergegeven in figuur 3-22.

De kostprijs van de variërende factoren werd ook opgenomen in de optimalisatie, de wiskundige formule wordt weergegeven in vergelijking 3-11. PQ-7 zorgt voor een prijsstijging in de formule, weergegeven in figuur 3-26.

$$\text{Kostprijs} = 0,13 - 0,002 * \text{NLES/CAPB} + 0,004 * \text{PQ} - 7 + 0,001 * \text{zout} \quad \text{Vergelijking 3-11}$$



Figuur 3-26: Invloed kostprijs van de variërende factoren

De optimalisaties werden berekend met behulp van oplosser, zie paragraaf 2.4.4.2. De viscositeit in tabel 3-12 wordt tussen haken geplaatst omdat het een schatting is van de viscositeit. De viscositeit werd berekend door extrapolatie van twee punten met ongeveer dezelfde verhouding LES/CAPB met variatie van zout, weergegeven in figuur 3-22. Afhankelijk van het percentage PQ-7 en zout werd er een vergelijking gekozen voor de schatting van de viscositeit. Deze vergelijking werd dan samen met de 2 wiskundige formules in verband met elkaar gebracht met behulp van oplosser.

Bij de optimalisaties zijn er basisvoorwaarden opgesteld voor oplosser namelijk de grenzen voor viscositeit, anionisch actief en turbiditeit. De oorspronkelijke formule is troebel, weergegeven in tabel 3-12 kolom 2. Zoals eerder vermeld bevat de formule een licht wazige schijn wanneer de turbiditeit gelegen is tussen 9,7-11,2 NTU.

In de kolom optimalisatie 1, weergegeven in tabel 3-12, wordt de goedkoopste en heldere samenstelling weergegeven. Bij deze optimalisatie werd PQ-7 geminimaliseerd door het ontwerp, maar in de praktijk is dit niet gewenst omwille van de conditionerende effecten. Wanneer optimalisatie 1 toch gebruikt zou worden, dan bespaart men ongeveer 12 % (15,88€/ton).

Na de eerste optimalisatie werd er vastgesteld dat er een randvoorwaarde opgesteld moest worden voor PQ-7. In de kolom optimalisatie 2 van tabel 3-12 werd PQ-7 gelijk of groter gesteld aan de minimale aanwezige concentratie. De gewenste viscositeit, namelijk 5000cP, werd bereikt. De turbiditeit is nog aan de hoge kant maar is al gelegen in de grijze zone. In deze zone kan het ontwerp niet bepalen of de formule helder of licht wazig is. Om dit te kunnen bepalen moet de formule in praktijk uitgewerkt en gecontroleerd worden. De helderheid van optimalisatie 2 is al veel beter dan van de oorspronkelijke formule. Bij de tweede optimalisatie wordt er ongeveer 6 % (8,1€/ton) bespaard ten opzichte van de oorspronkelijke formule.

Tabel 3-12: Optimalisatie van formule 10

Ingrediënten	Oorspronkelijk	Optimalisatie 1	Optimalisatie 2	Kostprijs
NLES (%)	10,429	10,6	10	11,08
CAPB (%)	3,158	2,84	3,16	2,75
PQ-7 (%)	2,35	0,15	1,17	1,17
Zout (%)	2,879	4,01	2,9	3,16
Voorwaarden waaraan de formule moet voldoen				
Totaal actief (%) (anionisch + amfoterisch)	8,5 ± 0,3	8,5	8,2	8,80
Viscositeit (cP)	5500 ± 500	(5325,65)	(5000)	(2234)
Anionisch actief (%)	7,3 ± 0,3	7,6	7,2	7,6
Turbiditeit (NTU)	Helder (<9,7) Werkelijk (13,46)	8,23	9,89	9,2
Kostprijs (€/ton)	128,41	112,53	120,31	118,42

In de laatste optimalisatie, weergegeven in de laatste kolom tabel 3-12, werd de kostprijs geminimaliseerd met een randvoorwaarde bij PQ-7 en de turbiditeit. Bij de kostprijs wordt er niet voldaan aan de viscositeit, maar wel aan de turbiditeit. Er wordt ongeveer 8% (9,99€/ton) bespaard ten opzichte van de oorspronkelijke formule.

Voor het optimaliseren van formule 10 kan er gebruik gemaakt worden van optimalisatie 2. Deze formule moet in de praktijk gevormd en gecontroleerd worden om met zekerheid te kunnen zeggen dat de formule helder is.

Besluit

Om een gewenste viscositeit te bereiken van een shampoo moet er gebruik gemaakt worden van verdikkingsmiddelen. In de praktijk wordt er meest gebruik gemaakt van zout omdat dit een goedkoop en efficiënt middel is. De onderzochte formules werden echter troebel na toevoegen van een bepaald percentage zout. Tijdens het onderzoek werd er naar optimalisaties gezocht om een heldere shampoo te bekomen met de gewenste viscositeit en dit door een aantal ingrediënten te laten variëren.

Eerst werd de impact van de meest gebruikte ingrediënten bestudeerd aan de hand van experimenteel onderzoek. Door één bepaald ingrediënt te laten variëren in één formule werd de impact van de ingrediënten afzonderlijk bestudeerd. Uit het experimenteel onderzoek bleek in de praktijk dat de ingrediënten veel invloed hebben op elkaar.

Om de interactie-effecten van de meest beïnvloedbare ingrediënten te bestuderen werd er gebruik gemaakt van een experimenteel ontwerp. Experimenteel ontwerp is het opstellen van een wiskundig model tussen de factoren (ingrediënten) en de responsen. De responsen bestaan uit de viscositeit, gemeten anionisch actief en turbiditeit. Er werden in het onderzoek twee formules geoptimaliseerd met behulp van een experimenteel ontwerp.

Er werden verschillende oplossingen gevonden die helpen bijdragen om een heldere, licht conditionerende shampoo te produceren met de gevraagde viscositeit en percentage actief. De optimaliseringen die helpen bijdragen om van een troebele formule een heldere formule te maken worden hieronder opgesomd.

- **Turbiditeit 1:** wanneer er een troebele formule bekomen wordt zonder toevoeging van zout moet de soort parfum, het extract of een ander olie-component gecontroleerd worden. Soms wordt de turbiditeit veroorzaakt door een water-olie samenstelling. Dit probleem kan verholpen worden door gebruik te maken van een premix waardoor de olie-component oplosbaar wordt in water.
- **Turbiditeit 2:** het toevoegen van een bepaald conditioneringsmiddel heeft een heel grote invloed op de turbiditeit van de formule. Wanneer er gebruik wordt gemaakt van PQ-7 wordt de oplossing troebel na toevoeging van een bepaald percentage zout die noodzakelijk is om de gewenste viscositeit te bekomen. Bij PQ-39 wordt de formule onmiddellijk troebel. Een optimalisatie voor het toevoegen van een conditioneringsmiddel is het gebruik maken van PQ-10. Het nadeel van PQ-10 is dat dit resulteert in een hogere kostprijs.
- **Viscositeit 1:** wanneer de viscositeit iets te laag is en de maximale grens van het percentage zout bereikt is kan men het percentage anionisch actief verhogen tot aan de maximale grens, zoals weergegeven in figuur 3-1. Dit heeft geen invloed op de helderheid en zorgt voor een verhoging van de viscositeit.
- **Viscositeit 2:** bij het niet bekomen van een gewenste heldere formule die decylglucoside bevat kan er gebruik gemaakt worden van laurylglucoside. Het vervangen van decylglucoside door laurylglucoside is een heel efficiënte oplossing

bij bepaalde formules. De viscositeit van laurylglucoside kan heel snel stijgen bij een laag percentage zout.

- **Viscositeit 3:** wanneer de maximale grens van zout bereikt wordt en er geen enkele van bovenstaande optimalisatie voldoende blijkt kan er gebruik gemaakt worden van een tweede verdikkingsmiddel. In dit onderzoek werd er gebruik gemaakt van laureth-2. Er kan niet onbeperkt laureth-2 toegevoegd worden omdat dit ingrediënt de turbiditeit licht beïnvloed.

Na het uitvoeren van het experimenteel onderzoek en het experimenteel ontwerp werd het duidelijk dat het samenstellen van een heldere en licht conditionerende shampoo met gewenste viscositeit en actief materiaal geen gemakkelijke zaak is. De interactie-effecten tussen polymeren, surfactanten en zout hebben een grote invloed op de viscositeit en de turbiditeit van de formule. Het ene surfactant reageert sneller en anders met een polymeer dan de andere surfactanten. Ook de onderlinge reactie van surfactanten is afhankelijk van de soorten surfactanten en van de algemene oplossing waarin de surfactanten zich bevinden. Het zout in de oplossing reageert als een elektrolyt die de bindingen tussen surfactanten onderling of met polymeren kan bevorderen.

Ondanks deze complexiteit werden er een aantal optimalisaties gevonden voor de gestelde problematiek en zal het experimenteel ontwerp verder worden toegepast in McBride voor nieuwe formules.

Bibliografie

Ambasta, D. B., 2006. *Chemistry for Engineers*. s.l.:Laxmi Publications.

Ansari, A. A., Kamil, M. & Kabir-ud-Din, 2013. Interaction of Oppositely Charged Polymer–Surfactant System Based on Surface Tension Measurements. *Journal of Petroleum Science Research*, Januari, 2(1), pp. 35-40.

AWWA Research Foundation, 2002. *A Study of Low-Level Turbidity Measurements*. USA: American Water Works Association.

Barel, A. & Maibach, H. I., 2001. *Handbook of cosmetic science and technology*. New York: CRC Press.

Bika lab systems, 2000-2013. *Bikalabs*. [Online]
Available at: <http://www.bikalabs.com/helpcentre/glossary/ntu-nephelometric-turbidity-unit>
[Accessed 29 November 2013].

Brezonik, P. & Arnold, W., 2011. *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*. New York: Oxford University Press.

Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 2013. *Brookfield*. [Online]
Available at: <http://www.brookfieldengineering.com/>
[Accessed 25 December 2013].

Brostrom, S., 2001. *Stat-Ease*. [Online]
Available at: http://www.statease.com/dx8_man.html
[Accessed 10 November 2013].

Brown, A. M., 2001. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, Juni, Issue 3, pp. 191-200.

Cameron, A. C., 2009. *Excel 2007: Multiple Regression*. [Online]
Available at: <http://cameron.econ.ucdavis.edu/excel/ex61multipleregression.html>
[Accessed 25 Mei 2014].

Cosgrove, T., 2010. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

Dabir, V. S. et al., 2007. *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Dordrecht: Springer.

De Backer, D., 1989. *Verzorgende cosmetica*. Sint-Martens-Latem: Aurelia Books.

Eriksson, L. et al., 2008. *Design of Experiments: Principles and Applications*. Sweden: MKS Umetrics AB.

- Fluka, 2013. *Sigma aldrich*. [Online]
Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/>
[Accessed 6 Januari 2013].
- Ghosh, P., 2009. *Colloid And Interface Science*. New Delhi: PHI Learning Pvt..
- Goddard, E., 1990. Polymer/Surfactant interaction. *Journal of the society of cosmetic chemists*, Issue 41, pp. 23-49.
- Goldraich, M., Schwartz, . J., Burns , J. & Talmon, Y., 1996. Microstructures formed in a mixed system of a cationic polymer and an anionic surfactant. In: *Colloids and surfaces*. s.l.:s.n., pp. 231-244.
- Halloran, D. J. & Vincent, J. M., 1993. *Method of making clear shampoo products*. US, Patent No. US5326483 A.
- Hanna Instruments, 2012. *Turbidity Meter*. [Online]
Available at: <http://www.hannainst.com>
[Accessed 10 November 2013].
- Hughes, L. A., 2001. *Oral compositions containing dimethicone copolyols*. VS, Patent No. US 6294154 B1.
- Johansson, I. & Somasundaran, P., 2007. *Handbook for cleaning/decontamination of surfaces*. 1e ed. Oxford : Elsevier.
- Khan, M. Y., Samanta, A., Ojha, K. & Mandal, A., 2008. Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties. *ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, Volume 3, p. 579–585.
- Kirk-Othmer, 2012. *Kirk-Othmer Chemical Technology of Cosmetics*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Kortemeier, U. et al., 2010. Thickening Agents for Surfactant Systems. *SOFW Journal*, Issue 3, pp. 30-38.
- Limhani, M., Dabhi, M., Raval, M. & Sheth, N., 2009. Clear shampoo: An important formulation aspect with consideration of the toxicity of commonly used shampoo ingredients. In: *Cosmetic science technology*. Boxmoor: T4 International, pp. 143-149.
- Lomax, E. G., 1996. Surfactant science series. In: *Amphoteric Surfactants*. 2 ed. s.l.:CRC Press, p. 440.
- Lubrizol Advanced Materials, 2012. *Lubrizol*. [Online]
Available at: <http://www.lubrizol.com/personalcare/>
[Accessed 12 Februari 2014].

- Lubrizol Advanced Materials, 2012. *Merquat™ 3330PR Polymer*. [Online]
Available at: www.lubrizol.com/personalcare
[Accessed 19 September 2013].
- Lubrizol Advanced Materials, 2012. *Merquat™ 550 Polymer*. [Online]
Available at: www.lubrizol.com/personalcare
[Accessed 15 September 2013].
- Lubrizol Advanced Materials, 2012. *Sensomer™ 10M Polymer*. [Online]
Available at: <http://www.lubrizol.com/personalcare>
[Accessed 19 September 2013].
- MACHEREY NAGEL GmbH & Co. KG, 2013. *Aquadur*. [Online]
Available at: ftp://ftp.mn-net.com/english/Instruction_leaflets/Testpapers/91210en.pdf
[Accessed 18 April 2014].
- McBride, 2014. *McBride: Passionate about Private Label*. [Online]
Available at: <http://www.mcbride.co.uk/media-centre/heritage>
[Accessed 2 Maart 2014].
- Mettler-Toledo, 2010. *Surfactant titration*. [Online]
Available at: <http://be.mt.com/be/nl/home.html>
[Accessed 23 November 2013].
- Moerman, C., 2000. *Infobrochure grondstoffen cosmetica*. Ieper: s.n.
- National Library of Medicine, 2013. *PubChem*. [Online]
Available at: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
[Accessed 23 April 2014].
- Natrella, M. et al., 2012. *Nist sematech*. [Online]
Available at: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>
[Accessed 1 December 2013].
- O'Lenick, T., Anderson, L. & O'Lenick, T., 2008. *Surfa Tech Corporation*. [Online]
Available at: www.surfaTech.com
[Accessed 3 Maart 2014].
- Patel, A. & Chopra, S., 2002. *Low static conditioning shampoo*. US, Patent No. EP0874620.
- Piculell, L. & Lindman, B., 1992. Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences. *Advances in Colloid and Interface Science*, Issue 41, pp. 149-178.
- Preston, J. C., 1984. *Pearlescent shampoo*. United States, Patent No. 4.438.096.

- Robbins, C., 2012. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag .
- Rosen, M. J. & Kunjappu, J. T., 2012. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4e ed. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Ruppert, D., 2004. *Statistics and Finance: An Introduction*. USA: Springer.
- Scali-Snipes, M. T., 1998. *Milady's Standard Textbook of Professional Barber-Styling*. s.l.:Cengage Learning.
- Schlotzhauer, S. D., 2007. *Elementary Statistics Using JMP*. USA: SAS Institute.
- Schülke&Mayr GmbH, 2014. *Schülke*. [Online]
Available at: <http://www.schulke.co.uk/>
[Accessed 23 April 2014].
- Somasundaran, P., 2006. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2 ed. New York: CRC Press.
- Tai, L. H. T., 2000. *Formulating Detergents and Personal Care Products*. English ed. New York: AOCS Press.
- te Grotenhuis, M. & van der Weegen, T., 2008. *Statistiek als hulpmiddel*. Assen: Uitgeverij Van Gorcum.
- USGS, 2013. *Turbidity--Units of Measurement*. [Online]
Available at: <http://or.water.usgs.gov/grapher/fnu.html>
[Accessed 21 Februari 2014].
- UTwente, 2005. *Regressie*. [Online]
Available at: <http://wwwhome.math.utwente.nl/~albersw/MedStatEpRegression.pdf>
[Accessed 24 Februari 2014].
- Van Dale, 2011. *Van Dale Elektronische woordenboeken Universiteit Gent*, s.l.: s.n.
- Wenninger, J. A. et al., 2000. *International cosmetic ingredient Dictionary and Handbook*. 8ste ed. Washington: The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association.
- Wenninger, J. A. et al., 2000. *International cosmetic ingredient dictionary and handbook*. 8e ed. Washington: The cosmetic, toiletry and fragrance Association.
- Wong, M., 2001. *Multifunctional Cosmetics*. New York: Marcel Dekker, Inc..