

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



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

Thème

***CARACTERISATION D'UN
DETERGENT LIQUIDE VAISSELLE***

Proposé par :
Dr. T. AHMED ZAID

Etudié par :
Y.BAKACHE

Dirigé par :
Dr. T. AHMED ZAID

PROMOTION JUIN 2006
ENP,10Avenue Hassan Badi EL-Harrach Alger

SOMMAIRE

PARTIE THEORIQUE

I. INTRODUCTION

| | |
|--|-----------|
| II GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS..... | 01 |
| II. 1 Les tensioactifs..... | 01 |
| II 1.1 Définition..... | 01 |
| II.1. 2 Classification des agents de surface | 01 |
| II 1.2.1 Les tensions non ioniques | 01 |
| II 1.2.2 Les tensioactifs anioniques | 02 |
| II 1.2.3 Les tensioactifs cationiques | 03 |
| II 1. 2. 4 Les tensioactifs amphotères | 04 |
| II.2 Propriétés des tensioactifs | 05 |
| II.2.1 Tension superficielle..... | 05 |
| II .2.2 Micelles, concentration micellaire critique | 05 |
| II 2.3 Mécanisme de la détergence | 07 |
| II.2.4 HLB (Hydrophilie-Lipophilie –Balance) | 08 |
| II. 3 Propriétés spécifiques des agents de surface..... | 08 |
| II.3.1 Pouvoir moussant | 08 |
| II.3.2 Pouvoir émulsionnant | 09 |
| II.3.3 Pouvoir dispersant | 10 |
| II.3.4 Pouvoir détergent | 11 |
| II.3.5 Point de trouble | 11 |
| II. 4 Surfaces dures et salissures | 12 |
| II .4.1 Les surfaces dures | 12 |
| II .4.2 Les salissures | 13 |
| II. 5 Les détergents liquides vaisselles | 15 |
| II. 5.1 Type des détergents liquides vaisselles | 15 |
| II. 5.1.1 Liquides conventionnels | 15 |
| II. 5.1.2 Liquides concentrés | 15 |
| II.5.2 Composition d'un détergent liquide vaisselle | 16 |

| | |
|---|----|
| II.6 Influence des différents facteurs sur le lavage | 16 |
| II.6.1 L'eau | 16 |
| II.6.2 La température d'utilisation | 18 |
| II.6.3 La durée du nettoyage | 19 |
| II.6.4 L'action mécanique | 19 |
| II.7 Tests spécifiques pour l'évaluation de la performance | |
| du produit liquide vaisselle | 19 |
| a. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL)..... | 19 |
| b. Pouvoir émulsionnant..... | 20 |
| c. La teneur de matière active anionique..... | 20 |
| d. Le point de trouble | 20 |
| e. La viscosité..... | 20 |
| f. Pouvoir moussant | 21 |

PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|---|----|
| Objectif de travail | 24 |
| Le taux de matière active anionique..... | 24 |
| Le pouvoir détergent | 26 |
| La turbidité (pouvoir émulsionnant) | 28 |
| La viscosité | 29 |
| Le point de trouble | 30 |
| La concentration micellaire critique..... | 30 |
| Le pouvoir moussant | 33 |
| Conclusion | 35 |
| Bibliographie | 39 |
| Annexe | 40 |

Introduction

L'objet du présent travail est la caractérisation aussi complète que possible d'un produit destiné au lavage manuel de la vaisselle.

Le produit, qui nous a été confié par un industriel désireux de commercialiser ce produit se présente sous la forme d'un liquide transparent concentré.

Des informations complémentaires ont été demandées à ce fabricant qui a consenti à nous fournir une fiche technique qui correspondrait à ce produit. Il s'agirait selon cette fiche technique du TEXAPON N70, produit très courant et largement utilisé dans les liquides vaisselle. Ce produit, qui est en fait du lauryl éther sulfate de sodium (C12-C14 + 2 O E sulfate de Sodium) est fabriqué et commercialisé par Cognis-Henkel. La fiche technique détaillé de ce produit est donnée dans l'Annexe 1.

L'examen de cette fiche technique nous a révélé que le produit a été dilué, vraisemblablement contaminé avec une huile végétale, en raison de l'odeur rance caractéristique de ces produits.

Tenant compte de ces premières observations, nous avons procédé à une évaluation du produit en comparant ses caractéristiques physico-chimiques et ses performances avec un produit du marché que nous considérons comme un standard. Il s'agit en l'occurrence du produit ISIS vaisselle commercialisé par ENAD-Henkel Algérie.

La caractérisation du produit a porté sur les propriétés spécifiques et physico chimiques suivantes :

- Pouvoir détergents vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL) ;
- Pouvoir moussant ;
- Test de stabilité de l'émulsion ;
- Viscosité ;
- Concentration micellaire critique (CMC) déterminée par deux méthodes.

II GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS

II.1 LES TENSIOACTIFS

II 1.1 Définition

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part, un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) (**Fig.1**).

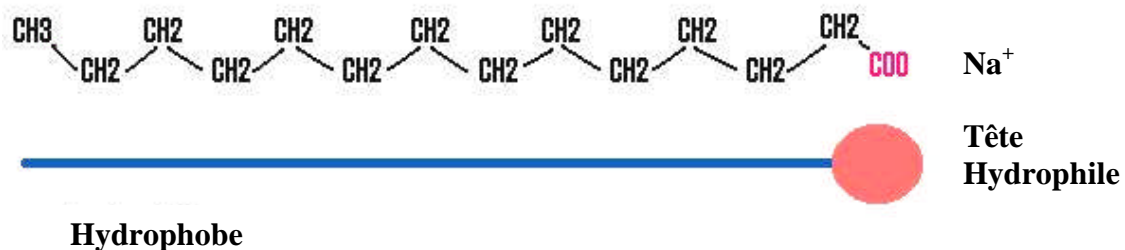


Fig. 1 : Structure d'un tensioactif.

II. 1. 2 Classification des agents de surface

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

II.1.2.1 Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques constituent la catégorie des agents de surface qui connaît le plus fort développement actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de poly glycol (CH₂-CH₂-O)_n, qui permet en milieu neutre ou alcalin la formation de liaisons hydrogène avec l'eau. Le caractère polymérique de la partie hydrophile permet notamment d'ajuster l'importance relative des parties hydrophiles et hydrophobes.

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à l'eau dure et au pH c'est-à-dire une grande stabilité en eau dure et dans une large gamme de pH, ainsi que de faibles CMC, permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin [10]. Certains d'entre eux, dont la balance hydrophile-lipophile (HLB) est bas (inférieur à 8), nécessitent la présence dans la solution nettoyante d'agents hydrotropes

pour permettre leur solubilisation. Contrairement aux ioniques, la solubilité des non ioniques diminue lorsqu'on augmente la température alors qu'ils donnent à froid des solutions limpides, elles se troublent à partir d'une certaine température appelée température de trouble. Ce trouble correspond à une insolubilisation du produit, phénomène parfaitement réversible. Au voisinage de cette température (juste en dessous du point de trouble), ces composés possèdent avec un pouvoir moussant minimum un pouvoir détergent maximum. Ces propriétés expliquent l'intérêt des non ioniques dans la fabrication des détergents à mousse contrôlée [9].

II.1.2.2 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés à cause de leur propriétés détergente excellentes, et représentent actuellement le plus grand volume de production mondiale, Il en existe une multitude et leur nombre ne cesse de croître [9]. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C12 à C15 (qui possède entre 12 et 15 atomes de carbone), ramifiée ou linéaire. Ils sont également utilisés comme agents hydrotropes pour favoriser la solubilisation dans la solution détergente d'autres agents peu solubles dans l'eau (notamment certains tensioactifs non ioniques). On reprochait aux tensioactifs anioniques de mousser abondamment. Leur pouvoir mouillant est augmenté par l'élévation de température, par contre, la présence d'électrolytes diminue cette propriété [9]. Les tensioactifs anioniques présentent une faible activité bactériostatique. Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution nettoyante [10]. Les grandes familles de tensioactifs anioniques sont :

- i) Les dérivés sulfonés ou les sulfonates ($R-SO_3^-$) ;
- ii) Les dérivés sulfatés ou sulfates : ($R-O-SO_3^-$) ;
- iii) les sels des acides carboxyliques ou les carboxylates ($RCOOH$) ;
- iv) Les dérivés phosphatés.

II.1.2.3 Les tensioactifs cationiques

Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface.

Leur formule générale est:



R = longue chaîne hydrocarbonée;

R₁; R₂; R₃: groupes à faible poids moléculaire;

X est un anion tel que Cl⁻ ou Br⁻.

Ces composés sont rarement présents dans les nettoyants industriels alcalins, principalement en raison de leur trop forte affinité pour les substrats rencontrés qui sont généralement chargés négativement (en particulier les métaux), et de leur incompatibilité avec les agents anioniques. Dans la plupart des cas, Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides irréversibles que leur confère leur caractère nitré, ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides. Du fait de leur coût de revient élevé, ils sont généralement utilisés en désinfection. L'efficacité est maximum à pH 7 à 9 et vers 40 à 50° C. A partir de 80° C, ils sont détruits.

- Ils sont peu utilisés comme mouillants car ils sont trop réactifs avec les composés anioniques et sont trop sensibles à la présence des ions Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺.
- Ils peuvent également être utilisés comme flocculants.
- Ce sont des agents mouillants excellents avec un pouvoir moussant important. Il faut donc prendre des précautions particulières pour contrôler le rinçage.
- Les composés d'ammoniums quaternaires sont stables en milieu acide et alcalin non oxydants.

II.1.2.4 Les tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères ou plus exactement les ampholytes possèdent un “zwitterion” (ou ion hybride) c'est-à-dire qu'ils forment en milieu acide des cations et en milieu alcalin des anions. Le caractère anionique des ampholytes est dû à la présence d'un groupe acide (CO_2H ou SO_3H) et le caractère cationique à un groupe azote lié à une longue chaîne grasse. Les tensioactifs amphotères sont principalement dérivés des acides aminés. Un groupe intéressant d'amphotères tensioactifs est constitué par les dérivés de la bétaine [9].

Ces composés spécialisés sont le plus souvent utilisés en mélange comme agents hydrotropes ou encore pour améliorer les performances des autres tensioactifs présents, notamment dans les préparations neutres. Leur faible utilisation dans les nettoyants industriels, principalement en raison de leur coût élevé. Deux exemples de tensioactifs amphotères rencontrés fréquemment sont les composés alkylbétaine ($\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$, en milieu acide) et les dérivés de l'imidazolinium.

Ces agents, très peu sensibles à la dureté ou la force ionique de la solution de nettoyage, permettent de diminuer le potentiel d'irritation du détergent et d'améliorer l'efficacité des autres tensioactifs présents dans la solution. Leur prix élevé implique cependant leur utilisation en tant qu'additif plutôt que constituant principal d'un détergent [10].

On peut résumer les propriétés des tensioactifs amphotères comme suit:

- Ils sont insensibles aux agents de dureté.
- Ils sont compatibles avec les électrolytes, les tensioactifs anioniques et non ioniques.
- Ils sont compatibles avec la peau et les muqueuses.
- Ce sont des agents antimicrobiens.
- Leur sensibilité dépend du pH [9].

II.2 Propriétés des tensioactifs

II.2.1 Tension superficielle

La tension superficielle, qui est une énergie par unité de surface, a pour origine la différence d'énergie d'une molécule suivant qu'elle est au sein de la phase liquide ou à la surface.

En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide; son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide. L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile, qui diminue l'énergie superficielle, se traduit par la concentration de ce produit à la surface, par minimisation de l'énergie. Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations.

L'évolution de la tension superficielle d'une solution très diluée d'agent de surface en fonction de sa concentration est donnée par l'équation de GIBBS [2] :

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

Avec :

Γ : Concentration superficielle.

γ : tension superficielle.

C : concentration de la solution.

R : constante molaire de gaz.

T : température absolue.

II .2.2 Micelles, concentration micellaire critique

Les molécules d'agents de surface sont associées d'une façon dynamique en solution aqueuse.

Au dessus d'une certaine concentration critique dite CMC, ces molécules forment de grands agrégats moléculaires de dimensions colloïdales appelées micelles, à une concentration plus faible que la CMC, le surfactant existe généralement sous forme de monomères. Au dessous de la CMC, il existe un équilibre dynamique entre les monomères et les micelles.

Quand la concentration du surfactant est voisine de celle de la CMC, un phénomène d'agrégation se produit, il donne des micelles sphériques ou ellipsoïdes, où les groupements

hydrophiles sont dirigés pour être en contact avec la solution aqueuse et former une surface polaire, les chaînes hydrocarbonées étant dirigées vers l'intérieur pour former le cœur de la micelle qui est apolaire.

Lors d'une contamination, le tensioactif a tendance à s'adsorber sur cette contamination jusqu'à former une micelle, mais il faut noter que même en l'absence de contaminant le détergent aura tendance, en solution aqueuse, à s'agréger au-delà de sa concentration micellaire critique, et qui correspond à l'abaissement maximal de la tension superficielle. Il n'est pas économiquement rentable de dépasser la CMC dans une opération de nettoyage.

La figure 2 met en relief graphiquement les diverses propriétés d'un agent tensioactif, la variation brusque des différentes propriétés se fait quand la concentration micellaire critique est atteinte, on remarque par exemple que le pouvoir détersif se stabilise, les gains supplémentaires de propriétés importantes du point de vue industriel (pouvoir détersif accru..) ne sont plus significatifs quand la CMC est dépassée, celle-ci représente donc l'option à atteindre et à ne pas dépasser [2].

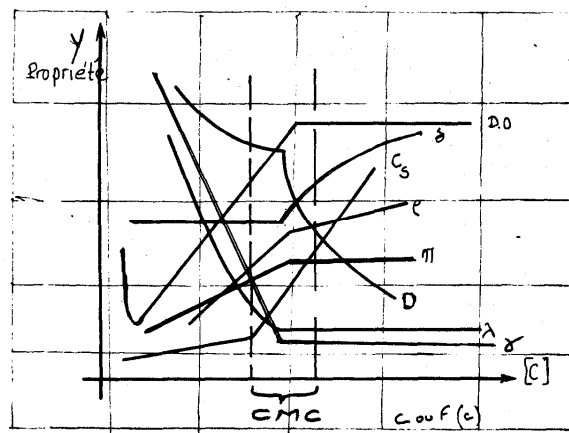


Fig.2 : variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du surfactif [2].

DO : densité optique.

δ : déplacement chimique.

ρ : masse volumique.

D : coefficient de diffusion.

γ : tension interfaciale.

π : pression osmotique.

Cs : concentration d'une substance solubilisée.

λ : conductance équivalente.

II 2.3 Mécanisme de la déterersion

Dès l'origine des travaux modernes sur la détergence, on a reconnu que le pouvoir émulsifiant du bain et son effet colloïde protecteur pour les particules de salissure en suspension étaient très importants. De même, on a reconnu explicitement que l'action peptisante ou dispersante était un facteur primordial de la détergence; on peut ajouter aussi la formation de films adsorbés aux surfaces et aux interfaces.

La déterersion est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse de toutes sortes de contaminations grasses généralement rencontrées à la surface des tissus, des métaux, de la peau, de la céramique et du verre.

Le détergent doit :

- permettre à la solution de mouiller la surface solide,
- déplacer la contamination,
- permettre d'enlever facilement la contamination sous forme de suspension sans redéposition sur le solide (**fig. 3**).

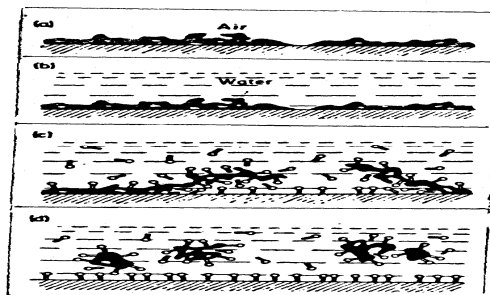


Fig. 3 : mécanisme de la déterersion [2]

Les conditions ci-dessus sont remplies par la substance si elle est capable de diminuer les tensions interfaciales solide-eau et liquide-eau. C'est le cas généralement des agents mouillants ou des agents tensioactifs.

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

II 2.4 HLB (Hydrophilie-Lipophilie –Balance)

Certaines propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives, notamment leur pouvoir émulsionnant, sont étroitement liées à la polarité de leur molécule. Vers 1950, Griffin pensa qu'il était possible de définir cette polarité par une valeur empirique qu'il appela HLB (hydrophilie-lipophilie-balance). C'est une valeur représentant une échelle arbitraire : une composé faiblement hydrophile (c'est-à-dire peu soluble dans l'eau) a une HLB faible.

Une augmentation de la valeur HLB correspond à un accroissement du caractère hydrophile de la molécule. La HLB n'est donc qu'une mesure de la polarité de la molécule. Il existe plusieurs équations permettant de calculer la valeur HLB. Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, les relations entre la solubilité des tensioactifs et leurs valeurs HLB.

Valeurs HLB

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

Il est à noter qu'avec les non ionique, on peut ajuster la valeur HLB à volonté ; il suffit de faire varier le nombre de moles d'oxyde d'éthylène. En ce qui concerne les anioniques, on est plus limité étant donné que la partie hydrophile (groupement ionique) ne varie pas énormément (groupement sulfonate, sulfate) [1].

II. 3 PROPRIETES SPECIFIQUES DES AGENTS DE SURFACE

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les surfactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par des différents pouvoirs, tous définis en 1972 par le comité international des dérivés tensioactifs.

II.3.1 Pouvoir moussant

La principale propriété de l'interface solution-air est le pouvoir moussant. La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formée par la juxtaposition de bulles qui donne un gaz dispersé dans un liquide.

Le degré d'aptitude à former une mousse est caractéristique des solutions possédant une surface organisée ; les liquides purs ne moussent pas. La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité sont directement dépendantes des caractéristiques mécaniques du film superficiel. La stabilité des mousses est maximale quand les films sont dans un état mésomorphe, ni trop solide, ni trop liquide ; un film trop rigide casse facilement lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques ; un film liquide s'écoule très rapidement.

La mesure du pouvoir moussant s'effectue selon des méthodes différentes s'il s'agit de déterminer un pouvoir moussant relativement important ou de comparer des produits très peu moussants. Les méthodes qui ont été proposées pour la mesure du pouvoir moussant sont très nombreuses ; elles peuvent être classées selon le procédé utilisé pour introduire de l'air dans la solution :

- méthode par battage ;
- méthode par secouage ;
- méthode par agitation ;
- méthode par insufflation d'air ;
- méthode par chute de liquide que nous avons appliquée dans la suite de notre travail.

II.3.2 Pouvoir émulsionnant

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

On peut définir l'émulsification, ou formation d'une émulsion, comme étant la dispersion d'un liquide dans un autre liquide dans lequel il n'est pas soluble, sous forme de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. L'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion mais celui-ci doit être stabilisée par l'action des agents tensioactifs migrants à l'interface gouttelette/solution de nettoyage. Les salissures huileuses peuvent ainsi être maintenues en suspension dans la solution de nettoyage après avoir été détachées du substrat.

Le phénomène d'émulsification augmente avec la concentration en agents tensioactifs et se stabilise lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte.

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion. Ce pouvoir émulsionnant, ainsi défini, n'est pas une valeur absolue liée à

chaque agent de surface, il n'a de sens que pour un système de phases liquides déterminé et ne s'applique qu'à ce système. La modification d'un des éléments du système (type de phase en présence, rapport des phases, température...) se traduit par un changement tel que le produit ne peut plus être émulsionnant dans ces nouvelles conditions.

Les émulsions sont des préparations thermodynamiquement instables et toute leur technologie est dominée par le souci de réunir les conditions les plus favorables à l'obtention d'une stabilité satisfaisante ; le choix de l'agent de surface, la détermination de son pouvoir émulsionnant sont basés sur l'examen de la stabilité des émulsions obtenues.

La valeur d'un agent de surface en tant qu'émulsionnant exprimé en nombre de grammes d'agent de surface pour 100 ml de l'émulsion nécessaire pour obtenir une stabilité définie, sont exprimés après étude des caractéristiques de l'émulsion obtenue. Toutes les méthodes décrites font appel à l'examen de la stabilité de l'émulsion, qu'il s'agisse de méthodes d'usage général comme les méthodes normalisées françaises (AFNOR T 73-409) ou des méthodes concernant des applications très particulières comme les méthodes de contrôle des émulsions de bitume par applications routières (DIN52042, 25043 et 52044), les méthodes de contrôle des émulsions de produits phytosanitaires (U.S 0-1-558) ou les méthodes de contrôle des huiles de coupe (A.S.T.M.D 157-271).

II.3.3 Pouvoir dispersant

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

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

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

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

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

II.3.4 Pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence, processus selon lequel des salissures (ou souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion.

Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage ou lavage des surfaces solides. Considéré du point de vue physico-chimique, le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins trois phases principales :

- Mouillage de la salissure et de son support,
- Rupture de la liaison salissure-support,
- Dispersion de la salissure et maintien en suspension (**Fig. 3**).

Le pouvoir détergent fait appel à de très nombreuses propriétés spécifiques des agents de surface : pouvoir mouillant, tension d'adhésion, tension superficielle et interfaciale, charge ionique, pouvoir émulsionnant, pouvoir dispersant, etc.

Le pouvoir détergent d'un agent de surface ne peut être défini en valeur absolue car il dépend de nombreux facteurs :

- nature du support solide
- nature de la salissure
- conditions de lavage : température, durée, agitation, pH...,
- présence d'additifs : sels, agents, complexant...

Comme dans le cas du pouvoir mouillant, les méthodes utilisées pour la mesure du pouvoir détergent sont directement liées à la nature de l'objet souillé, on distingue :

Le pouvoir détergent vis-à-vis des articles textiles,

Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.

II. 3.5 Point de trouble

Les solutions aqueuses des agents de surface non ionique, obtenue par condensation de l'oxyde d'éthylène sur des molécules à hydrogène mobile, deviennent hétérogène lorsqu'on élève leur température, par suite de la formation de deux phases liquides , cette apparition de deux phases est liée à la diminution de solubilité de l'agent de surface, l'énergie des liaisons hydrogène n'étant pas suffisante pour retenir à chaud les molécules d'eau de l'hydrate formé avec les ponts oxygène des molécules de l'agent de surface.

Cette particularité se manifeste par l'apparition d'un trouble, à une température qui est d'autant plus élevée que le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées sur le produit est

plus grand par refroidissement le mélange de deux phases redevient homogène ; la température correspondante et qui est en fait un point de solidification est celle qui est mesurée pour déterminer la valeur du point de trouble de la solution.

La connaissance de ce point de trouble a une importance capitale car les diverses propriétés tensioactives des solutions d'agents de surface non ionique varient très rapidement au voisinage de cette température.

La détermination de cette température de trouble est de plus le moyen de contrôle le plus rapide et le plus précis permettant, en cours de fabrication, d'apprécier la quantité d'oxyde d'éthylène fixée sur un radical donné. A noter toutefois que la courbe de variation du point de trouble en fonction du taux d'éthoxylation tend vers une asymptote et que ce moyen de contrôle perd sa précision pour les produits fortement éthoxylés.

La température de trouble est influencée par la concentration de la solution en agent de surface, par le pH, par la présence de sels, ou d'agents de surface anioniques. Ce phénomène ne se produit plus dans une solution ne contenant pas d'électrolytes. Un produit tensioactif très pur, en solution dans l'eau parfaitement déminéralisée, n'a plus de point de trouble, la mesure de cette caractéristique ne redevient possible qu'après addition d'une trace de sel minéral de l'ordre de 4 méq. par litre de détergent [3].

N.B. Le point de trouble que nous mesurons dans le présent travail traduit simplement la tenue au froid du liquide vaisselle. A basse température, ces liquides peuvent en effet se séparer en deux ou plusieurs phases, ce qui est un inconvénient majeur du point de vue esthétique et de l'acceptabilité du produit par le consommateur.

II. 4 SURFACES DURES ET SALISSURES

II. 4 .1 Les surfaces dures

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

Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle [1].

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

II.4.2 Les salissures

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

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

- des additifs divers (colorants...); et bien souvent les salissures se trouvent sous forme de combinaisons. Les difficultés d'enlèvement de salissures d'une surface dépendent de l'énergie que l'on apporte : la somme des énergies thermiques (eau chaude), chimique (le détergent) et mécanique doit être supérieure aux énergies qui assurent la cohésion de la salissure et son adhésion aux surfaces (**fig. 4**).

Le degré de difficulté d'enlèvement dépend des énergies mises en œuvre :

- dans A (cohésion : par exemple beurre, sucre) ;
- entre A et B (cohésion : colles...).

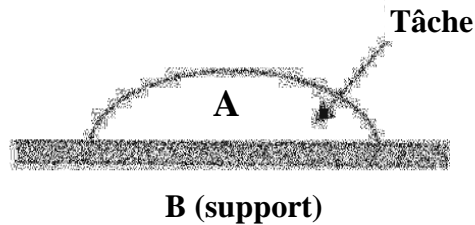


Fig. 4 : Adhésion d'une salissure à un substrat [1]

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

On peut représenter d'une manière simple la difficulté d'enlèvement avec le graphe de la figure 5.

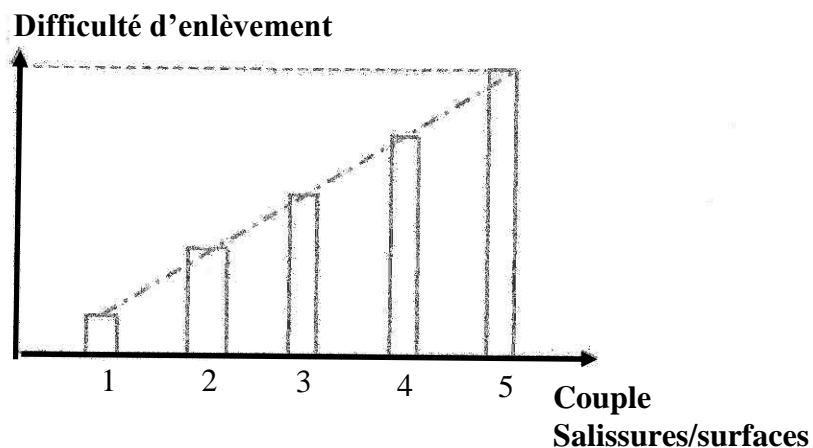


Fig. 5 : Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces [1]

Dans ce graphe, le couple 1 pourrait être par exemple du sirop (sucre) sur du verre, le couple 3 des pâtes collées sur du pyrex et le couple 5 du lait sur de l'inox.

En cas de mauvais résultats, c'est la ménagère qui fera la différence en augmentant l'énergie mécanique (en utilisant au besoin des tampons plus ou moins abrasifs) ou /et en faisant tremper les articles très fortement tâchés dans une solution chaude (énergie chimique et thermique).

II. 5 Les détergents liquides vaisselles

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

De plus, leur fabrication étant très simple, on a pu voir fleurir ces dernières années de nombreuses marques de distributeurs dont les produits inondent les linéaires des grandes surfaces aux cotés des produits de marques.

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

Plus récemment sont apparus d'autre ingrédients dans des compositions davantage positionnées « haut de gamme », par exemple des agents assurant une bonne protection pour les peaux sensibles ou d'autre additifs assurant un meilleur drainage de l'eau (ce qui peut éviter la corvée de l'essuyage dans les meilleurs cas) ou encore des matières premières qui permettent d'obtenir un liquide transparent. [1]

II. 5.1 Type des détergents liquides vaisselles

II. 5.1.1 Liquides conventionnels

Apparus en 1986 aux Etats-Unis (Bright Side de Colgate) et en 1987 en Europe, les liquides représentent aujourd'hui 30% du marché aux Etats-Unis et 15% en Europe. La technologie de base est la même que celle des poudres conventionnelles (avec toutefois un PH et une réserve d'alcalinité réduits) ; la forme liquide nécessite cependant la présence d'un agent structurant (argile par exemple ou polymères). De plus, ils doivent avoir un comportement rhéologique thixotropique pour qu'ils soient faciles à doser, mais suffisamment visqueux pour ne pas fuir dans les distributeurs des machines.

II. 5.1.2 Liquides concentrés

Il n'existe qu'un seul type de produit dans le commerce, dont la particularité consiste en la présence à la fois d'agents chlorés et d'enzymes (Sun).

Pour réussir ce défi technologique, l'idée a été d'introduire l'agent chloré sous forme de microcapsule de cire ayant un point de fusion aux alentours de 46. Cette technique permet de

protéger les enzymes dans le produit au cours du stockage et à ces mêmes enzymes d'agir efficacement dans la machine.

II.5.2 Composition d'un détergent liquide vaisselle

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs en proportions variables :

- Produit économique : pourcentage d'actifs environ 20%
- Produit intermédiaire : pourcentage d'actif environ 30%
- Produit haut de gamme : pourcentage d'actif supérieur ou égal à 40%

associées à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse. D'autres ingrédients vont permettre un produit stable et homogène des ingrédients entre eux [1].

II.6 Influence des différents facteurs sur le lavage

A la différence du dégraissage par solvant organique, qui s'appuie essentiellement sur le pouvoir de solubilisation du composé employé, l'efficacité du nettoyage en solution aqueuse repose sur plusieurs facteurs dont aucun ne peut être laissé de côté sans perte importante d'efficacité de nettoyage [10].

II.6.1 L'eau

La notion de la dureté de l'eau est très importante pour les usagers des détergents, le dosage de produit à utiliser varie en fonction, bien entendu, du degré de salissure, des articles, mais aussi la dureté de l'eau utilisée.

Le produit lessiviel, va utiliser plusieurs propriétés de l'eau pour agir sur les salissures,

- elle peut dissoudre certaines substances ;
- elle est capable de retenir certaines particules en suspension ;
- elle mouille les articles ;
- elle permet aux réactions chimiques d'avoir lieu.

Il s'agit donc d'un allié précieux mais qui ne présente malheureusement pas que des qualités, en effet, toute eau naturelle contient des sels minéraux parmi les quels les bicarbonates de calcium et de magnésium ; ces sels solubles peuvent, sous l'effet de la température, devenir insolubles (carbonates), c'est ce qu'on appelle tartre ou calcaire.

Une eau est dite dure lorsqu'elle est fortement chargée en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et, par opposition, douce lorsqu'elle contient peu de ces ions. Lorsqu'une eau dure est chauffée (60°C), il se forme un précipité insoluble, c'est le tartre ou le calcaire.

La dureté de l'eau résulte de son contact avec les formations rocheuses lors de son passage dans le sous-sol. Elle varie donc en fonction de la nature de celui-ci et de la région d'où provient l'eau.

Théoriquement, si l'on exclut tous les phénomènes liés à la pollution, l'eau de pluie est presque chimiquement pure et totalement déminéralisée.

Par contre, au fur et à mesure qu'elles ruissellent, les eaux se chargent de divers minéraux, notamment des composés de calcium et de magnésium.

Pour définir la concentration de ces éléments dans la composition d'une eau, on emploie le concept de dureté [6].

| Dureté | Abréviation | Définition |
|--------------------------|--------------------|--|
| Dureté totale | TH | Sels de calcium et de magnésium |
| Dureté temporaire | TAC | Bicarbonates et carbonates de calcium et de magnésium. |
| Dureté permanente | TH – TAC | Sels neutres de calcium et de magnésium (soit la teneur globale en sulfates et chlorure de calcium et magnésium) |

Tableau : Définition de la dureté de l'eau [1].

Dureté totale

La dureté totale est la concentration de tous les minéraux contenus dans une eau, plus cette concentration est forte, plus cette eau est dure et plus cette concentration est faible plus cette eau est douce.

Nom de valeur et unités de mesure

Diverses définitions sont utilisées pour exprimer la dureté de l'eau :

La dureté de l'eau est exprimée en TH, qui signifie « Titre Hydrotimétrique » ou en DH : « Dureté Hydrotimétrique ».

| Unités de dureté | Vaut | Equivalent à : |
|-------------------------|---------|--|
| 1 degré allemand (1 DH) | 1.79 TH | 10mg /l de chaux vive |
| 1 degré français (1 TH) | 0.56 DH | 10 mg/l de carbonate de calcium (CaCO ₃) 4 mg/l de Ca ²⁺ ou 2.4 mg/l de Mg ²⁺ |

Il existe aussi des degrés anglais et américains mais qui sont moins employés que les degrés français et allemand.

La grille présentée ci-dessous permet de qualifier les eaux selon leur degré de dureté.

| Type de l'eau | En degré français |
|----------------|---------------------------------------|
| Eau très douce | De 0 à 5 TH |
| Eau douce | De 6 à 10 TH |
| Eau moyenne | De 11 à 15 TH |
| Eau dure | De 16 à 29 TH |
| Eau très dure | Valeurs supérieures ou égales à 30 TH |

II.6.2 La température d'utilisation

La température joue un rôle important lors de l'opération de lavage. Elle exerce peu d'influence sur le mouillage, mais son augmentation améliore l'adsorption des tensioactifs aux interfaces, accélère la cinétique de réactions chimiques comme la saponification et facilite l'action séquestrant de certains adjuvants, notamment les phosphates. L'effet de la température sur la détergence est maximisé d'une part lorsque la température de liquéfaction des graisses est atteinte et d'autre part lorsque la solution nettoyante est portée à ébullition, grâce à l'énergie supplémentaire apportée par la formation de bulles de vapeur.

La température de l'eau utilisée pour laver la vaisselle à la main est très variable et dépend du climat et la disponibilité de l'eau chaude. Dans les régions tropicales où la température ambiante de l'eau est de 30-37°C, beaucoup de graisses comestibles sont au moins partiellement liquéfiées à cette température. Dans les régions à climat modéré, l'eau peut être à une température proche de 0°C, selon sa source et la saison. Sous ces conditions, une source d'eau chaude est essentielle. La température typique de lavage est 32-43°C [7].

La température maximale à laquelle les plats sont lavés est approximativement 50°C. Au-dessus de cette température l'eau devient dangereusement chaude. L'eau plus chaude est utilisée pour les travaux durs, mais les articles y sont laissés tremper et ne sont pas maniés, à moins que peut-être des gants soient utilisés. Élever la température du lavage peut considérablement augmenter l'efficacité du nettoyage [8].

II.6.3 La durée du nettoyage

Il paraît évident que l'efficacité du nettoyage dépend du temps alloué au contact entre le substrat et la solution détergente. En effet, les processus d'émulsion, de dissolution, de saponification et de pénétration des salissures, qui possèdent tous les caractéristiques cinétiques propres, sont d'autant plus complets que le temps de contact avec les salissures est long. La durée de nettoyage peut être diminuée par l'augmentation de l'énergie mécanique ou de la température.

II.6.4 L'action mécanique

L'action mécanique lors du lavage de la vaisselle à la main est très importante car elle facilite l'action de la solution détergente. Cet apport extérieur d'énergie, généralement sous forme d'agitation ou de friction, améliore la séparation et la dispersion des salissures, ainsi que le transfert de masse à l'intérieur du bain.

Rappelons que tout supplément d'énergie mécanique apportée à un système lors de l'opération de lavage permet de réduire la température de fonctionnement ainsi que la durée du cycle de nettoyage.

II.7 tests spécifiques pour l'évaluation de la performance de produit liquide vaisselle

Pour déterminer la performance d'un produit liquide vaisselle donné, on évalue les propriétés suivantes :

- a) pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL) :

La méthode est décrite par la norme AFNOR T 73-802 (**Annexe3**).

Ce pouvoir est déterminé au laboratoire par lavage de la vaisselle, selon un test dit « dishwashing-test » **Fig.6**. Ce test consiste à déterminer le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution détergente.



Fig.6 : Dishwashing test.

b) Pouvoir émulsionnant :

Toutes les méthodes décrites dans la littérature font appel à l'examen de la stabilité de l'émulsion. On s'est basé sur la norme ISO 70 27, en mesurant la turbidité avec un turbidimètre de marque WTW (modèle turb 555) (**Fig. 7**).



Fig.7 : Turbidimètre de marque WTW

c) La teneur de matière active anionique :

La TMA est déterminée en se basant sur la norme ISO 2271-1972(F) (**Annexe1**).

d) Le point de trouble :

Les normes internationales ou nationales : ISO 1065-1975 AFNOR T 73 DIN 53-917 et ASTM D 2024-65, définissent trois méthodes de mesure du point de trouble, qui consiste à mesurer la température à laquelle se produit ce phénomène [**11**].

e) La viscosité :

La viscosité est déterminée selon la norme NF T 60-100.

Elle est déterminée par la méthode classique en utilisant un viscosimètre de type Ubbelohde de constante viscosimétrique 0,5 (**Fig.8**).

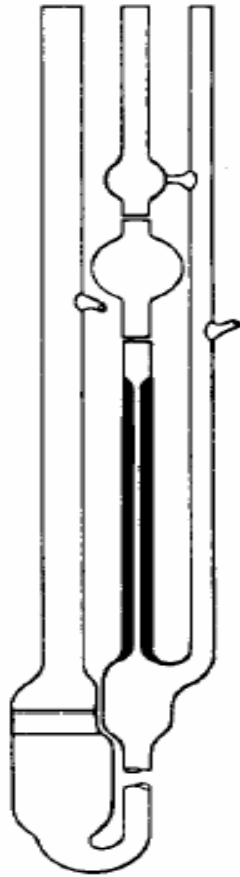


Fig.8 : Viscosimètre de type UBBELHODE.

f) Pouvoir moussant :

Elle est mesurée selon la norme AFNOR T 73-404 qui consiste à noter la hauteur de la mousse 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après la chute d'une hauteur de 450 mm, de 500ml d'une solution détergente, sur une surface liquide de la même solution (**Annexe4**).



Fig.9 : Représentation schématique de l'appareil de mesure du pouvoir moussant.

Partie expérimentale

Objectifs du travail :

Le but de ce travail est d'évaluer les caractéristiques d'un détergent liquide destiné pour le lavage de la vaisselle, de point de vue de l'efficacité du produit. Celles ci sont comparées à celle d'un produit phare du marché des liquides vaisselles (**ISIS vaisselle**).

Les propriétés évaluées sont les suivantes :

- Le taux de matière active anionique.
- La concentration micellaire critique (**CMC**)
- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisse.
- Le pouvoir émulsionnant et la stabilité de l'émulsion formée.
- Le point de trouble
- La viscosité.
- Le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse formée.

Le taux de matière active anionique :

Le taux de matière active est déterminé selon la norme (**Annexe 2**).

Principe :

La teneur en matière active anionique est déterminée dans un milieu composés de deux phases eau-chloroforme, par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée de matière active anionique (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et colorant anionique (bleu de disulfineVN 150).

La matière active anionique forme avec le colorant cationique un sel qui se dissout dans le chloroforme et lui confère une coloration rouge rosée.

Au cours du titrage, le chlorure de benzéthonium déplace le sel par le bromure de dimidium, et celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chlorophormique qui perd sa coloration rose. Un excès de chlorure de benzéthonium conduit à la formation, avec le colorant anionique, d'un sel qui se dissout dans le chloroforme et auquel il confère une coloration bleue.

Calcul de la TMA :

La TMA est calculée à l'aide de la formule suivante :

Avec :
$$\text{TMA (m.e.q/g)} = 40 * V * T / m \quad \dots\dots\dots (1)$$

V : le volume de chlorure de benzéthonium nécessaire pour le titrage (ml).

m : la masse de la prise d'essai (gr).

T : la molarité de la solution de chlorure de benzéthonium (= 0.0004 mol/l).

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

$$\text{TMA \%} = 4 * V * T * M / m \quad \dots\dots\dots (2)$$

Mode opératoire :

Peser 10g de détergent liquide vaisselle à analyser

Dissoudre la prise d'essai dans un peu d'eau

Ajouter quelques gouttes de phenolphthaleine et neutraliser jusqu'à teinte rose pâle avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH), (on utilise NaOH et non l'acide sulfurique car la matière active anionique est généralement acide)

Transverser dans une fiole de 1l. Compléter au volume avec de l'eau distillée.

Bien mélanger et prélever à l'aide d'une pipette 25ml de la solution ainsi préparer, les introduire dans un erlenmeyer.

Ajouter 10ml d'eau distillée, 15ml de chloroforme et 10ml d'indicateur mixte.

Titration de la solution :

Titre à l'aide de la solution 0.004 de chlorure benzéthonium. Après chaque addition, boucher le flacon ou l'erlenmeyer et bien agiter.

Lorsqu'on approche de virage, les émulsions formées pendant l'agitation tendent à se briser facilement.

Continuer le titrage goutte à goutte et en agitant après chaque addition jusqu'au point final. Celui-ci est atteint lorsque la couleur rose a complètement disparu du chloroforme, qui prend alors une teinte gris-bleu-pâle.

Résultats obtenus :

Tableau (1) : les valeurs de TMA (meq) des détergent étudiés .

| Détergent | TMA (meq/g) |
|----------------------|--------------------|
| Produit testé | 0,7 |
| ISIS | 0,2 |

Commentaire :

La masse molaire moyenne de produit testé est donné sur la fiche technique : **382g/mole**.

La TMA peut être calculé en % massique .Ainsi, d'après la formule (2).

La TAM est de 27% en teneur massique.

Le pouvoir détergent :

Le pouvoir détergent est déterminé selon la norme AFNOR T 73-802 qui donne les principes directeurs pour des essais comparatif d'évaluation de performance. Il s'agit du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses ou PDVSL.

Le PDVSL ou encore «Dishwashing test » est défini comme étant le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution de détergent avant la disparition totale de la mousse à la surface de bac de lavage.

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

Composition de la salissure :

La salissure est composée d'huile végétale de marque « Elio » commercialisée par Cevital.

Celle-ci est mélange d'huile de palme et de soja

Principaux paramètres de lavages :

Lot de vaisselle souillée :

Nous avons effectué les tests de lavage sur des assiettes plates en céramique de 20cm de diamètre. Le lavage des assiettes est effectué dans une bassine en matière plastique pouvant contenir un volume de 3l de solution détergente. Le lavage est effectué manuellement à l'aide

d'une lavette de dimension (6x 8,5x4,5 cm) dont le côté éponge est utilisé pour frotter les assiettes.

Préparation de la solution détergente :

On mesure une quantité de 3ml du produit à tester à l'aide d'une éprouvette graduée de 10ml qu'on verse dans la bassine. Puis, on y ajoute 3l d'eau de robinet à l'aide d'une fiole jaugée de 1l maintenue à 20cm au-dessus du bord de la bassine et ce pour favoriser la formation de la mousse.

Le lavage des assiettes :

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

L'assiette est placée au centre de la bassine, à moitié immergée dans la solution de lavage en position inclinée à environ 45° par rapport au fond de la bassine. On frotte les deux côtés de l'assiette à l'aide de la lavette en effectuant des mouvements de rotation durant environ 5 à 10 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet.

L'opération de lavage est terminée lorsque les trois observations suivantes ont été remarquées :

- Disparition de la mousse avec formation d'une couche grasseuse à la solution de la solution lavante ;
- Apparition d'un anneau de souillure (film gras) à l'intérieur de la bassine.

Résultats obtenus :

Le nombre d'assiettes lavées par notre produit est donné sur le tableau 2

Tableau (2) : nombre d'assiettes lavée par chaque produit

| Détergent | Nombre d'assiettes |
|----------------------|---------------------------|
| Produit testé | 19 |
| ISIS | 23 |

Commentaire :

Le détergent « ISIS » a donné une teneur active anionique de 0,2 meq/g malgré que cette valeur soit inférieure à celle de produit testé 0,7meq/g, est un peu plus performant du point de vue

efficacité de lavage (nombre d'assiettes nettoyées). Le produit Isis vaisselle est un produit formulé et optimisé pour de meilleures performances, tandis que le produit testé serait composé uniquement d'un seul ingrédient qui serait du laurylsulfate de sodium à 27 % masse, le reste étant constitué d'eau et d'autres composés organiques indéterminés, rassemblement une huile ou un mélange d'huiles végétales en raison de l'odeur du produit.

La turbidité (pouvoir émulsionnant) :

Les mesures de la turbidité fournissent une bonne indication sur la capacité de la solution détergente à garder les salissures en émulsion et à empêcher leur redéposition sur les articles lavés, ce qui a une grande importance pour l'opération de lavage et pour le résultat final.

La méthode est suggérée par la norme (ISO7027). le turbidimètre utilisé est un appareil de marque WTW modèle Turb 555 (**Fig.7**), ce dernier est un dispositif de mesure qui comprend une source de lumière, la cuve contenant l'échantillon, un diviseur de faisceau et au total 4 détecteurs de lumière.

Mode opératoire :

Préparer une solution détergente de concentration 1ml d1e détergent par un litre d'eau de robinet avec une éprouvette graduée de 25ml, prélever 20ml de cette solution, ajouter 0.2 g d'une huile végétale.

Bien rincer la cuve en verre, avant de remplir de l'échantillon à analyser.

Fermer la cuve avec le couvercle noir étanche à la lumière.

Il faut s'assurer que l'extérieur de la cuve soit propre, sec, exempt d'empreintes digitales.

Inserer la cuve dans le puit de cuve turbidimètre.

Afin de créer l'émulsion de manière reproductible, les cuves de mesure sont d'abord agitées en leur faisant subir un mouvement de rotation de 45 tours/min à l'aide d'un dispositif adapté sur un broyeur à boulet

Après cette phase d'agitation, la cuve est introduite dans le turbidimètre et des mesures sont faites à trois intervalles de temps : 1 min, 3 min et 5 minutes. La valeur enregistrée pour la turbidité correspond à la valeur interpolée à 3 minutes. La plus grande valeur de turbidité correspond à la plus grande stabilité d'émulsion.

Résultats obtenus :

Tableau (3.1) : Les valeurs de turbidité des produits étudiés

| Détergent | ISIS | Produit testé |
|------------------------|-------------|----------------------|
| Turbidité (NTU) | 67.92 | 274.04 |

Tableau (3.2) : Stabilité de l'émulsion

| DETERGENT | Turbidité (NTU) (à 1 min) | Turbidité (NTU) (à 3 min) | Turbidité (NTU) (à 5 min) | Chute de la turbidité (%) |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Produit testé | 316.73 | 302.12 | 274.04 | 13.48 |
| ISIS vaisselle | 83.82 | 71.18 | 67.92 | 18.97 |

Commentaire :

Nous remarquons, que si l'on compare les chutes relatives de la turbidité entre 1 et 5 minutes, le produit testé montrerait une meilleure stabilité de l'émulsion. Notons que la concentration en matière active anionique est plus importante dans le produit testé que dans le produit de référence (0.7 meq/g contre près de 0,2meq/g).

La viscosité :

La viscosité joue un rôle essentiel dans les détergents liquides puisque le dosage que va utiliser la ménagère lui est directement lié : un produit trop visqueux est généralement difficile à doser par pression sur le flacon ; un produit trop liquide peut paraître peu économique à l'utilisateur.

La viscosité a été mesurée à température ambiante (28°C) à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde de constante viscosimétrique égale à 0,5 cSt/sec, La méthode est conforme à la norme **NF T 60 – 100**.

Résultats obtenus :

Tableau (4) : les valeurs de viscosité des produits étudiés.

| Détergent | Viscosité (Sct) |
|---------------|-----------------|
| Produit testé | 460 |
| ISIS | 448 |

Commentaire :

Nous remarquons que les viscosités mesurées à température ambiante sont du même ordre de grandeur. De plus les deux produits présentent des viscosités tout à fait conformes aux valeurs prescrites pour l'application.

Point de trouble :

Le point de trouble est la température pour laquelle un trouble apparaît lorsqu'on diminue graduellement la température du produit dans des conditions normalisées.

Résultats obtenus :

Tableau (5) : les valeurs du point de trouble des produits étudiés.

| Détergent | ISIS | Produit testé |
|-----------------------|------|---------------|
| Point de trouble (°C) | +3 | +12 |

Commentaire :

On peut remarquer que le point de trouble du produit testé est trop élevé. Une température supérieure à 5 °C est considérée comme inacceptable [12].

CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE:

La concentration critique micellaire correspond à la concentration à laquelle de nouvelles additions de tensioactif constituent des groupes micellaires en équilibre avec les molécules de tensioactif dissous [2].

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la CMC. Nous utilisons celle qui exploite les variations de la turbidité en fonction de la concentration du tensioactif.

Mode opératoire :

Préparer une solution détergente de concentration 1ml de détergent par litre d'eau distillée, prélever 20ml de cette solution et procéder aux mesures de turbidité.

Bien rincer la cuve en verre, avant de remplir de l'échantillon à analyser.

Fermer la cuve avec le couvercle noir étanche à la lumière.

Il faut s'assurer que l'extérieur de la cuve est propre, sec, exempt d'empreintes digitales.

Insérer la cuve dans le puit de cuve du turbidimètre.

On mesure la turbidité en fonction de la concentration.

On procède à des dilutions de l'échantillon (par ajout de volumes connus d'eau distillée) et on porte la turbidité en fonction de la concentration (tableau 6-A et B).

Pour produit testé :

Tableau (6-A) : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en produit testé.

| Concentration (ml/l) | Turbidité (NTU) |
|-----------------------------|------------------------|
| 1,00 | 106,54 |
| 0,919 | 93,92 |
| 0, 83 | 82,19 |
| 0,77 | 76,60 |
| 0,71 | 66,44 |
| 0,67 | 58,60 |
| 0,62 | 55,30 |
| 0,59 | 51,39 |
| 0,5 | 49,57 |

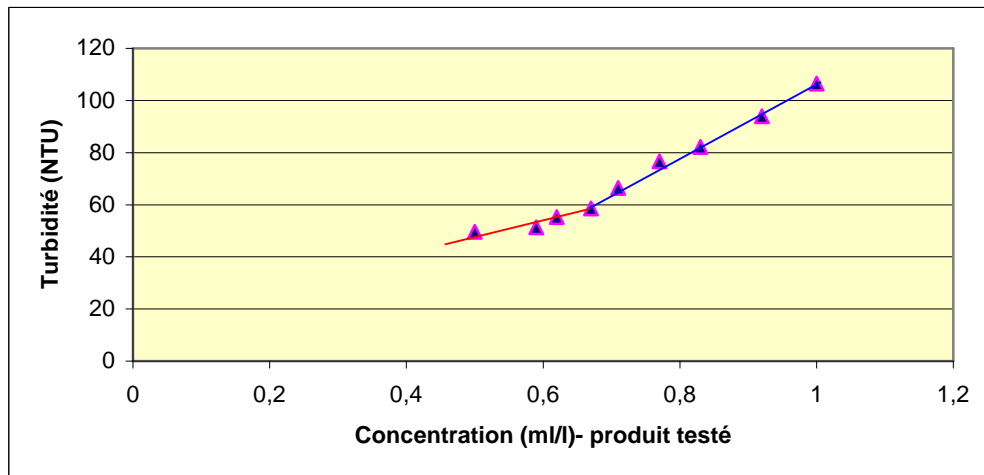


Fig.10 : Détermination de la CMC

Commentaire :

On remarque que la courbe présente un changement de pente vers **0.67ml/l** qui correspond à la valeur de la C. M. C.

Pour ISIS vaisselle :

Tableau (6-B) : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en Isis vaisselle.

| Concentration (ml/l) | Turbidité (NTU) |
|----------------------|-----------------|
| 1 | 5,29 |
| 0,919 | 4,20 |
| 0, 83 | 3,66 |
| 0,77 | 3,50 |
| 0,71 | 3,58 |
| 0,67 | 3,67 |
| 0,62 | 3,42 |
| 0,59 | 3,70 |
| 0,5 | 3,23 |

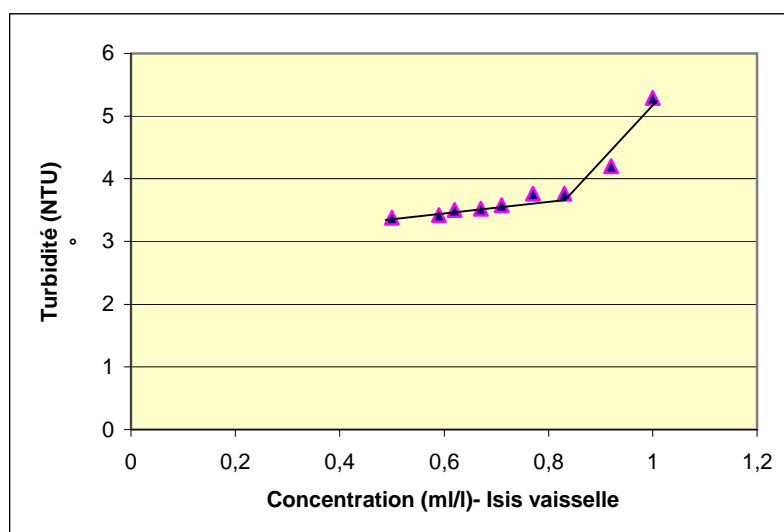


Fig11 : Détermination de la CMC

Commentaire :

On remarque que la courbe présente un changement brusque dans son allure à la concentration de **0.83 ml/l** qui correspond à la valeur de la C. M. C.

Le pouvoir de moussant :

La méthode retenue pour l'évaluation du pouvoir moussant est celle de ROSS MILES. Elle consiste à faire tomber d'une hauteur fixée, une quantité connue de la solution à tester sur la surface de la même solution. **(Fig.9).**

Nous avons préparés des solutions de concentration 1ml de détergent par litre d'eau de robinet, en procédant au mode opératoire indiqué par la norme AFNOR T 73 404 **(Annexe4).**

Les résultats sont rassemblés sur le tableau 7ci-dessous :

Tableau (7) : les valeurs de hauteur de mousse des produits étudiés.

| DETERGENT | Hauteur de la mousse (à 30s) | Hauteur de la mousse (à 3min) | Hauteur de la mousse (à 5min) | Le temps de chute |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Produit testé | 2,2 | 2,0 | 1,8 | 2.32s |
| ISIS vaisselle | 6,5 | 5,5 | 5,5 | 2,29 |

Commentaires :

On peut remarquer que d'après ces résultats, le volume de mousse (hauteur de mousse) est obtenu avec ISIS est plus important que du produit testé.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objet du présent travail était de caractériser aussi complètement que possible un produit liquide vaisselle présenté sous forme concentré. Les premières analyses portant sur la vérification de la teneur en matière active anionique (TMA) ont révélé que le produit était composé de 0.7 méq/g. Nous avons demandé de plus amples informations auprès du fournisseur de l'échantillon. Il nous a présenté une fiche technique d'un produit largement utilisé dans les liquides vaisselles : le Texapon N70. La masse molaire moyenne du tensioactif anionique (lauryl sulfate de sodium, éthoxylé avec deux molécules d'oxyde d'éthylène) étant donnée sur cette fiche ($M = 382 \text{ g/mol}$) nous avons déduit une TMA de 27 % massique. Le Texapon N70 contient 70% environ de matière active anionique et se présente sous la forme d'une pâte. Il était évident pour nous que l'échantillon qui nous a été fourni a été dilué et plus vraisemblablement contaminé par une huile ou un mélange d'huiles végétales en raison de l'odeur caractéristique du produit.

Nous avons néanmoins étudié et comparé le produit testé avec un détergent vaisselle très répandu sur le marché : « **ISIS –vaisselle** » du point de vue performance de lavage, et ce en évaluant les sept propriétés suivantes :

- Le taux de matière active anionique
- La concentration micellaire critique
- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisse.
- Le pouvoir émulsionnant.
- Le pouvoir moussant.
- Le point de trouble
- La viscosité.

Les caractéristiques techniques (TMA, pouvoir détergent, stabilité de la mousse etc....) sont des mesures très importantes pour décrire la performance de lavage.

Le test du pouvoir de détergent nous donne sans doute la meilleure information sur la performance globale du produit.

En s'appuyant sur les caractéristiques techniques de performance du détergent liquide vaisselle et particulièrement sur le pouvoir de détergent vis-à-vis des surfaces lisses, nous avons constaté que bien que la TMA de produit testé était largement supérieure à celle du produit de référence, le pouvoir détergent de ce dernier était légèrement supérieure.

L'aspect esthétique des produits liquides vaisselle est aussi un critère important pouvant influencer le choix du consommateur. Le point de trouble de produit testé est **+12°C**, supérieure aux valeurs habituellement acceptables (entre 0 et 5°C). Le point de trouble doit être suffisamment bas pour qu'il ne pose pas de problème lors du transport et du stockage dans les magasins. Les consommateurs n'accepteraient pas d'acheter un produit qui se trouble et change d'aspect.

Le produit testé présente en revanche un certain nombre de propriétés tout à fait acceptables, comme la viscosité ou la stabilité de l'émulsion. .

En conclusion nous pouvons dire que, globalement, les performances du liquide testé sont acceptables s'il est utilisé à cette concentration. En revanche, le fait que nous ayons détecté une contamination (sans pouvoir préciser laquelle) n'incitent pas à recommander ce produit pour une application ménagère.

Nous pouvons en par contre conseiller un produit plus adapté intégrant le TEXAPON N70 dans sa formule. Il suffit de se référer à des formules déjà testées et ayant fait leur preuve chez Henkel par exemple.

Une telle formule dont les proportions relatives peuvent encore être ajustées pour un meilleur rapport qualité/coût serait la suivante :

| Ingrédient | Pourcentage massique (%) | Rôle joué dans la formule |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|
| <u>MARANIL® PASTE A 55</u> Dodecylbenzene sulphonate de Na | 37.3 | Surfactant |
| <u>TEXAPON® N 70</u> Lauryl ether sulphate de Na | 10.7 | Surfactant |
| <u>GLUCOPON® 600 CS UP</u> Alkylpolyglucoside | 4.0 | Surfactant |
| Cumene sulphonate de Na, 40% | 5.0 | Hydrotrope |
| Urée | 2.0 | Hydrotrope |
| Ethanol | 5.0 | Hydrotrope / conservateur |
| Eau déminéralisée | Qsp 100 | |
| Acide citrique | | Pour ajuster le pH |

Bibliographie :

- [1] : HO TAN TAI. L, Détergent et produits de soin corporels, Dunod, Paris-1999
- [2] : S. E. CHITOUR, Physico-chimie des surfaces, Vol »1 », OPU, Alger-1992
- [3] : F. PUISIEUX et M. SEILER, Agent de surface et émulsion, technique et documentation, Paris, Lavoisier-1983
- [4] : JEAN PORE, Les dispersions aqueuses, techniques et documentation, Lavoisier, Paris-1983
- [5] : M. MOUSSAOUI et L. SACI, optimisation des formulations d'un détergent liquide, projet de fin d'études, ENP-1994
- [6] : www.perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/glossaire.htm
- [7] : C. Kaiser, in Detergent in-Depth `80, Symposium Series by the Soap and Detergent Association, San Francisco, CA, 1980, pp. 30-33.
- [8]: N. C. Power, J. Amer. Oil Chem. Soc. 40:290 (1963).
- [9]: <http://www.Fao.org/DOCREP/004/T0587F/T0587F03.htm>
- [10]: <http://www.irsst.qc.ca/fr/ publicationirsst 834 .htm>
- [11]: <http://www.agr.qc.ca/misb/spccrops/cs-sc php.htm>
- [12]: Kuo-Yann Lai, Liquid Detergents, Surfactant Science Series, volume 67, Marcel Dekker

ملخص: دراسة خصائص سائل غسيل الأواني
يهدف هذا الموضوع إلى دراسة الخصائص الفيزيائية لغسيل الأواني من :

- تركيز المادة الفعالية الأيونية
 - فعالية التنظيف
 - نقطة الظهور أو زوال الاضطراب التعكير
 - اللزوجة, استقرار المستحلب الناتج, ومقارنتها مع غسيل الأواني المتوفر في الأسواق الجزائرية (إيزيس) باتخاذ كمرجع .
- وكذا معرفة مدى صحة النتائج و تطابقها مع ما ورد في ورقة تقنية المرفقة لهذا السائل و إمكانية أو عدم إمكانية بيع هذا السائل في الأسواق الجزائرية باعتباره كمادة قابلة للاستهلاك.

كلمات مفتاحية: سائل غسيل الأواني, الخصائص الفيزيائية ، الفعالية الأيونية

RESUME : *Etude et caractérisation d'un détergent liquide vaisselle*

L'objectif de ce travail est la caractérisation d'un détergent liquide vaisselle par détermination des propriétés physiques. Parmi lesquelles :

- *La Teneur en matière anionique (TMA)*
- *Le Pouvoir d'un détergent vis à vis des surfaces lisse (PDVSL)*
- *Point de trouble*
- *Le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse*
- *La viscosité*
- *Le pouvoir émulsionnant et la stabilité de émulsion formée*
- *La concentration micellaire critique (CMC)*

Ces caractéristiques ont été comparées à celle d'un détergent répandu sur marché algérien ISIS considère ici comme un standard.

Les résultats montrent que la qualité et performance du produit testé sont en dessous de celle du produit de référence bien que celui-ci présente une teneur en matière active anionique supérieure.

MOTS CLES : liquide vaisselle, propriétés physiques, tensioactif anionique.

ABSTRACT: The objective of this work is the characterization of liquid detergent crockery by determination of the physical properties. Among which :

- *Active mater content*
- *Dishwashing test*
- *Critical micelle concentration*
- *Foaming power and foam stability*
- *The cloud point*
- *Viscosity*
- *Emulsifying power and emulsion stability*

These characteristics were compared with that of a detergent spread on Algerian market ISIS regards here as a standard.

Resulted show that the quality and performance of the product tested are below that of the reference product although this one presents a content of higher anion active matter.

KEY WORDS: liquid crockery, physical properties, surface-active anion.