

3/02

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



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

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Formulation d'un Détergent Liquide-vaisselle

Proposé par :
M^r. T. AHMED ZAID
Pr. C.E. CHITOUR

Etudié par:
M^{elle} L. BENSARI

Dirigé par:
Pr. C.E. CHITOUR
M^r. T. AHMED ZAID

PROMOTION JUIN 2002
ENP, 10 Avenue Hassen Badi EL-Harrach Alger

Ministère De l'Enseignement Supérieur
Ecole Nationale Polytechnique
Département De Génie Chimique
Promoteur : M^R Le PR C.E.CHITOUR
Copromoteur : M^R. T.AHMED ZAID
Elève ingénieur : M^{ELLE} L. BENSARI



الموضوع: تركيب سائل غسيل الأواني
الملخص: تهدف هذه الدراسة الى تركيب سائل غسيل الاواني انطلاقا من خمس
مركبات رئيسية هي مادة فعالة أيونية و مادة فعالة غير أيونية و الغليسيرول
و كلوريد الصوديوم و عطر الليمون.
حيث درسنا تأثير هذه المركبات على الخصائص التالية :
فعالية التنظيف و اللزوجة و نقطة ظهور أو زوال الاضطراب و التغير.
و تم تقدير هذه التأثيرات و وضع نماذج لها باستعمال برنامج ستاتيسيتكا حيث يسمح
لنا استغلال مساحات الاجابة المتحصل عليها باختيار الحلول المثلى
التي تأخذ بعين الاعتبار كلا من فعالية المستحضر و كلفته.
المفاتيح سائل غسيل الأواني, نموذج رياضي, التركيبية

Sujet : Formulation d'un détergent liquide

Résumé : L'objectif de ce travail est la formulation d'un détergent liquide pour laver la vaisselle, les formules contiennent cinq ingrédients de base :

Un tensio-actif anionique(LABSNa), un tensio-actif non ionique (alcool gras éthoxylé), un protecteur dermique (glycérol), un électrolyte(pour ajuster la viscosité) et une base parfum (citron).

Les formules ont été évaluées par quatre propriétés :

Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL), la viscosité, le point de trouble et la turbidité.

L'utilisation d'un logiciel (Statistica®) a permit de mettre en évidence les effets des différents ingrédients sur les propriétés étudiées et de modéliser ces dernières.

L'exploitation des surfaces de réponse permet de choisir les meilleures solutions qui sont le plus souvent des compromis entre les différentes propriétés en tenant compte du coût de la formule.

Mots clé : formulation ,modélisation, détergent liquide-vaisselle.

Subject : formulation of a dishwashing liquid detergent.

Abstract : The aim of this study is to formulate a hand dishwashing liquid detergent from five main ingredients :

An anionic surfactant, a non ionic surfactant, a dermal protector, an electrolyte and a perfume. Four properties of the fomulated mixtures have been investigated :

Washing performance, viscosity, cloud point and turbidity.

A commercial software(STATISTICA®) has permitted the evaluation of the effects of the different ingredients on the studied properties and to modelize them.

Response surface methodology (RSM) is an efficient tool to choose the best solutions which must take into account both performance and cost.

Key words : formulation, modelization, dishwashing liquid detergent.

Dédicaces

A la mémoire de mon cher grand père.

A mes chers parents avec mon infinie reconnaissance.

A mes frères et ma sœur.

A ma famille et mes amis.

A tous ceux qui me sont chers.

Je dédie ce modeste travail.

Lamia

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction du Professeur C.E.CHITOUR et Monsieur T.AHMED ZAID, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir suivi et guidé, pour leurs aides et leurs assistances permanentes durant la réalisation de mon travail.

Ma profonde gratitude est également adressée à tous mes enseignants pour la formation qu'ils m'ont prodiguée tout au long de mon cursus à l'ENP.

Je remercie aussi l'Entreprise Nationale des Détergents (ENAD/SEG) pour la fourniture des matières premières nécessaires à la réalisation de ce travail.

Que Madame F.SOUAHI, maître de conférences à l'ENP trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse.

Je remercie également les membres du jury :

Madame S.CHARCHARI, maître de conférences à l'ENP,
Monsieur E.H.BENYOUSSEF, maître de conférences à l'ENP,
Monsieur K.BENMAZA, magister (ENP),
Monsieur M.AISSANI, ingénieur (ENAD/SEG), d'avoir bien voulu juger ce travail.

sommaire

I-Introduction

II-Partie théorique

II-1-Structure et propriétés des agents de surface	04
II-1-1-Structure amphiphile	04
II-1-2-Tension superficielle	04
II-1-3-Concentration critique pour la formation des micelles	05
II-1-4-Balance lipophile-hydrophile	06
II-1-5-Phénomène de solubilisation	07
II-1-6-Mécanisme de la détergence	08
II-1-7-Phénomène de synergisme	08
II-2-Propriétés physico-chimiques des agents de surface	09
II-2-1-Pouvoir moussant	09
II-2-2-Le pouvoir mouillant	09
II-2-3-Pouvoir émulsionnant	10
II-2-4-Pouvoir dispersant	10
II-2-5-Pouvoir détergent	11
II-2-6-Point de trouble	12
II-3-Classification des agents de surface	12
II-3-1-les agents de surface anioniques	13
II-3-2-les agents de surface non-ioniques	13
II-3-3-les agents de surface cationiques	14
II-3-4-les agents de surface amphotères.	14
II-4-Les surfaces dures et les salissures	15
II-4-1-Les surfaces dures	15
II-4-2-Les salissures	15
II-5-Les détergents	16
II-5-1-Généralités	16
II-5-2-Les détergents liquides	17
II.5.3 Formulation des détergents liquides	17
II-5-4-Principes de formulation	17
II-5-5-Détergents liquides structurés	18
II-5-6-Détergents liquides non structurés	18
II-5-7-Formulation des détergents liquides non structurés	18
II-5-8-Les différents ingrédients et leurs rôles	18
II-5-9-Choix des différents ingrédients	19

III-Partie expérimentale

III-1- Le système étudié	24
III-2- La démarche adoptée	24
III.3- Préparation des formules	25
III.4- Mesure des propriétés.	25
III-5- Résultats et commentaires	27
III-5-1 Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL)	27
III-5-2 Modélisation de la viscosité.	28
III-5-3 Modélisation de la turbidité.	31
III-5-4 Modélisation du point de trouble.	34

IV-Conclusions

36

Bibliographie

Annexes

II-1-Structure et propriétés des agents de surface

On considère généralement la détergence comme un effet de nettoyage extraordinairement intense obtenu dans un bain où se trouve un agent spécial, le détergent. Ce dernier agit pour modifier les constantes interfaciales au contact des différentes phases présentes dans le système.

II-1-1-Structure amphiphile

Certains produits ont une affinité naturelle pour l'eau : sucre, glycérol, etc ils sont dits hydrophiles. D'autres produits ont une affinité naturelle pour les solvants apolaires : carbures, huiles, etc. ; ils sont dits hydrophobes ou lipophiles.

Les produits dont la molécule est constituée par une partie hydrophile et une partie lipophile sont dits amphiphiles ; ces produits sont représentés par le symbole ci-dessous:

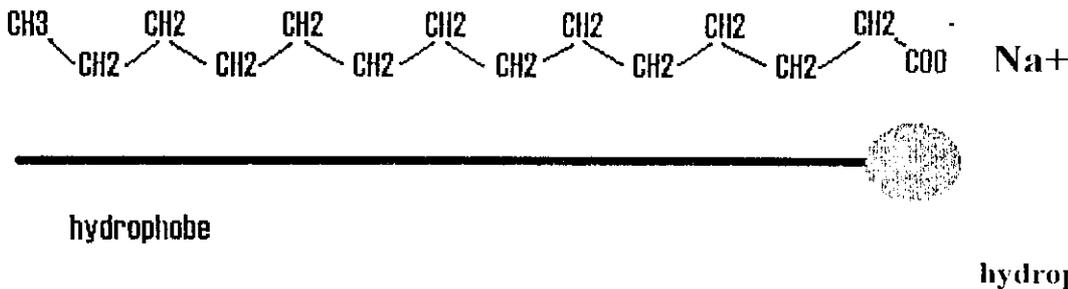


figure II.1 : structure d'un tensio-actif.

Ces produits sont doués de propriétés particulières, mis en solution dans l'eau, ils se rassemblent aux interfaces, pour une raison de minimisation de l'énergie, en s'orientant afin que la partie hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur [3].

Lorsque cette interface est la surface libre de la solution, en contact avec l'air, ils forment un film superficiel de molécules orientées, qui diminue la tension superficielle, d'où les noms donnés à ces produits : agents de surface ou tensioactifs.

II-1-2-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 [4]:

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

Avec :

γ : Tension superficielle

C : concentration de la solution.

R : constante molaire de gaz.

T : température absolue.

Γ : l'excès superficiel de l'agent de surface.

Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithmique de la concentration. Lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de concentration.

II-1-3-Concentration critique pour la formation des micelles

Les molécules d'agents de surface sont associées d'une façon dynamique en solution aqueuse. Au dessus d'une certaine concentration critique dite C.M.C; ces molécules forment de grands agrégats moléculaires de dimensions colloïdales appelées micelles, à une concentration plus faible que la C.M.C, le surfactant existe généralement sous forme de monomères. Au dessous de la C.M.C, il existe un équilibre dynamique entre les monomères et les micelles.

Quand la concentration du surfactant est voisine de celle de la C.M.C, un phénomène d'agrégation se produit, il donne des micelles sphériques ou ellipsoïdes, où les groupements hydrophiliques 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 et qui est apolaire.

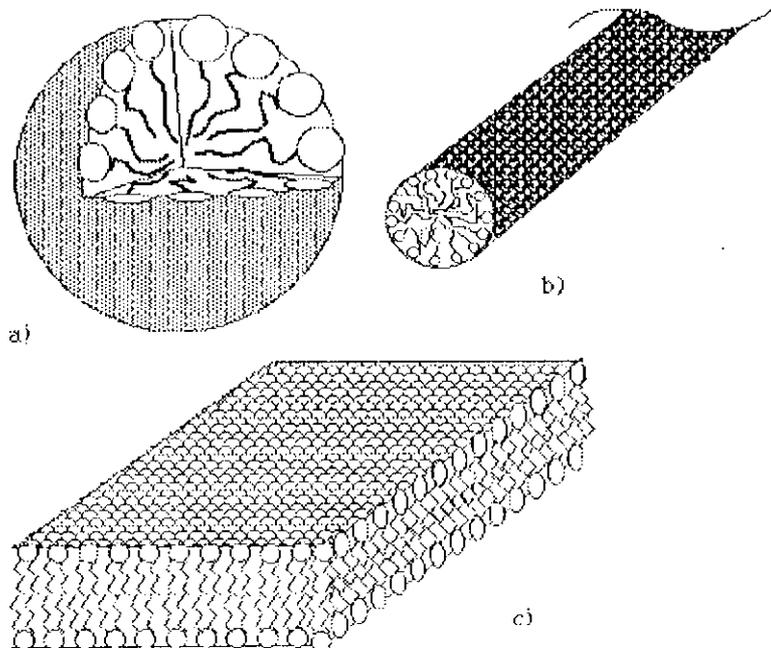


Figure II.2 : a) Micelle Sphérique, b) Micelle Cylindrique, c) Bicouche.

Il convient de rappeler que lors d'une contamination le tensio-actif a tendance à s'absorber sur cette contamination jusqu'à former une micelle, mais il faut retenir 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 II.3 met en relief graphiquement les diverses propriétés d'un agent tensio-actif, 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 C.M.C. est dépassée, celle-ci représente donc l'option à atteindre et à ne pas dépasser[4].

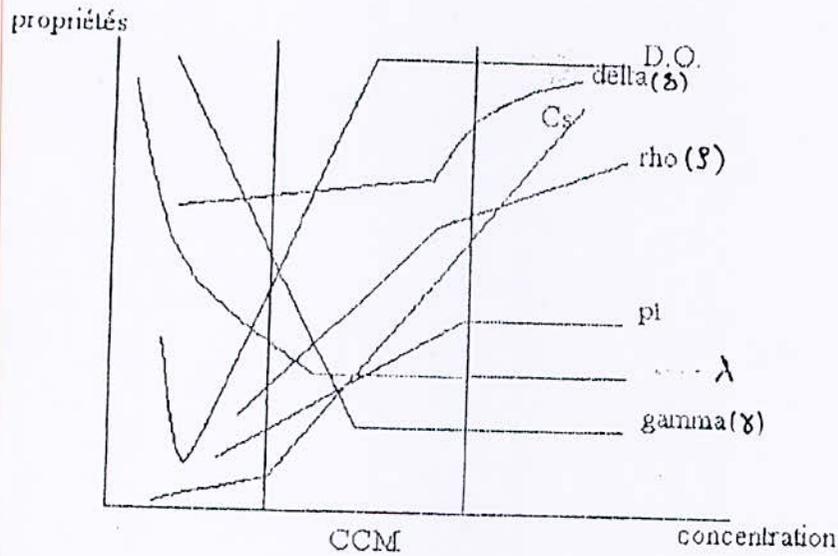


Figure II.3: variation des différentes propriétés en fonction de la concentration du surfactif

avec :

- C_s : concentration d'une substance solubilisée
- π : pression osmotique.
- λ : conductance équivalente.
- γ : tension interfaciale.
- ρ : masse volumique.
- δ : densité optique.
- $D.O.$: coefficient de diffusion.
- Δz : déplacement chimique.

1-4-Balance lipophile-hydrophile

La balance hydrophile-lipophile (H.L.B) est une caractéristique des surfactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle est censée représenter l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949 [5].

C.I.D. (comité international des dérivées tensio-actifs) note pour le rapport hydrophile/lipophile : l'importance relative du (ou des) groupement(s) polaire(s) et de la partie apolaire, c'est-à-dire les affinités respectives de la molécule pour l'eau et pour les solvants organiques polaires. Elle représente le rapport hydro-lipophile du composé. Cette définition ne concerne pas les produits émulsionnants.

La valeur H.L.B est fonction directe de la partie hydrophile dans la molécule de surfactif, elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante ; elle est faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile.

Aux environs de la valeur 10 il y'a équilibre entre les caractères lipophile et hydrophile, les valeurs inférieurs à 10 donnent des surfactifs à prédominance lipophile. L'intérêt de cette classification, fondée sur la H.L.B, est, qu'il est aisé de connaître, d'emblée, les principales propriétés des agents de surface.

Selon GRIFFIN, les valeurs H.L.B. sont additives. Lorsque deux surfactifs sont mélangés, la H.L.B du mélange prend une valeur intermédiaire entre les HLB des deux surfactifs. Cette valeur peut être calculée en tenant compte du taux respectif des deux produits et en faisant appel à la formule suivante [5] :

$$HLB_m = [HLB_A \cdot X + HLB_B \cdot (1-X)]/100$$

Avec :

HLB_m : valeur de la H.L.B. du mélange des tensio-actifs

HLB_A : valeur de la H.L.B. du tensio-actif lipophile

HLB_B : valeur de la H.L.B. du tensio-actif hydrophile

X : quantité exprimée en grammes du surfactif lipophile

Enfin, notons que la détermination de la valeur H.L.B. peut se faire à l'aide de deux types de méthodes :

- des méthodes de calcul,
- des méthodes expérimentales.

II-1-5-Phénomène de solubilisation

La solubilisation est décrite comme l'aptitude des solutions aqueuses amphiphiles à agir comme solvant de composés chimiques divers, tels que les hydrocarbures, les acides gras, les alcools supérieurs et les colorants qui sont très peu solubles dans l'eau pure.

Dans les solutions aqueuses de tensio-actifs, à partir d'une concentration donnée, les chaînes hydrophobes de ces derniers sont orientées vers l'intérieur, et les groupements hydrophiles s'arrangent pour être en contact avec l'eau ; une micelle se forme quand la C.M.C est atteinte, il faut remarquer que la solubilisation n'a en fait lieu qu'au dessus de la C.M.C.

Le composé solubilisé est dissous par les micelles. CORRIN montre que si on ajoute à un colorant cationique un détergent anionique, un changement de couleur se produit quand on atteint la C.M.C. ceci est dû à la solubilisation qui ne peut apparaître avant la formation de micelles.

BARLEY et Mc BAIN proposent une structure lamellaire consistant en couches alternées d'eau et de molécules doubles, c'est-à-dire des molécules amphiphiles, orientés de telle sorte que les groupements non polaires soient face à face, et placés côte à côte laissant ainsi à des molécules hydrocarbures, la possibilité d'être solubilisées entre les plans définis par les pentes non polaires.

Dans une série homologue d'agent de surface, la quantité de la substance organique dissoute augmente avec la chaîne hydrocarbonée, elle est aussi proportionnelle à la concentration du surfactif, enfin, la solubilité diminue lorsque la masse moléculaire de la substance dissoute augmente[4].

II-1-6-Mécanisme de la détergence

Dés 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 crasse en suspension étant 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 détertion est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse de toutes sorte de contaminations graisseuses 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.

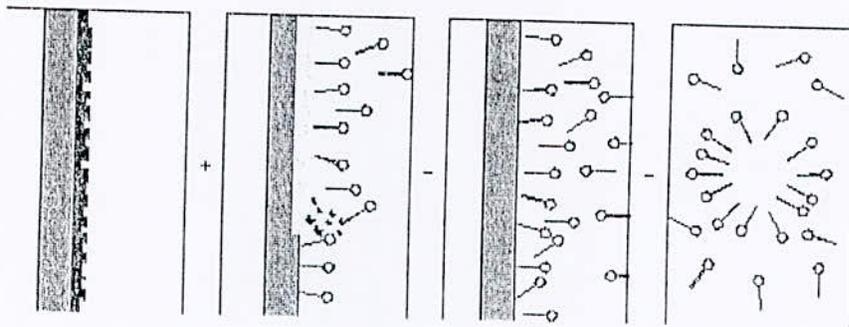


Figure II.4 : mécanisme de la détertion

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 tensio-actifs.

Il n'y a pas de différence fondamentale entre un agent mouillant et un tensio-actif si ce n'est pas que ce dernier a un caractère lipophile très prononcé (une 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 nous aurons une micelle hydrophile, ce qui facilite sa suspension dans la solution [4].

II-1-7-Phénomène de synergisme

Le concept de synergisme est plus important dans l'étude des effets pratiques des agents tensio-actifs.

Ce terme s'applique à un mélange de deux agents tensio-actifs, ou plus, dont l'efficacité est supérieure à celle des composants employés séparément. On rencontre couramment des exemples de synergisme dans le mouillage et l'émulsification aussi bien que dans la détergence. Le synergisme doit être distingué de l'effet produit par l'adjuvant, parce que dans ce cas, chaque constituant possède une tensio-activité propre. Pour mieux le comprendre considérons deux

détergents X et Y ; on mesure séparément leurs pouvoirs détergents dans des conditions bien déterminées sur un tissu souillé étalon et on exprime les résultats en pourcentage de souillure éliminée. Supposons que X à la concentration 0.1% donne un taux d'élimination de 20% et aussi Y à la même concentration, si le mélange X+Y ; 50 /50 ; à la concentration de 0.1% (soit 0.05%de x et 0.05%de y) donne un taux supérieur à 20%, alors X et Y sont synergiques. Considérons maintenant un adjuvant B avec X ; le taux pour X à 0.1% est 20%pour B à toute concentration 0%.si l'on atteint un taux supérieur à 20% avec un mélange de X à 0.1% avec une certaine concentration B; alors B est un véritable adjuvant ou détergent additionnel [6].

II-2-Propriétés physico-chimiques 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 dérivées tensio-actifs.

II-2-1-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 que donne un gaz dispersé dans un liquide.

Le pouvoir moussant, 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 se 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 insulfation d'air.
- méthode par chute de liquide.

II-2-2-Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude d'un produit à favoriser la mouillance, cette dernière étant la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.

Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillance ; l'étalement et le mouillage correspondent à un angle de raccordement nul.

Lorsque le solide à mouiller a une surface lisse, le pouvoir mouillant est directement fonction de la tension d'adhésion, en fait, les techniciens des agents de surface utilisent le terme pouvoir mouillant surtout lorsque le solide à mouiller a une structure tourmentée ou poreuse comme celle du coton ou de la laine.

Le pouvoir mouillant, défini par les normes françaises (N.F. T 73.406) , concerne le pouvoir mouillant des solutions aqueuses vis-à-vis du coton écreu. Ce pouvoir mouillant n'est pas seulement lié à la tension d'adhésion, mais également à :

- la tension superficielle
- la viscosité de la solution,
- la vitesse de formation des couches d'adsorption,
- la mobilité des molécules en solution.

Ce pouvoir mouillant est mis à profit à chaque fois que des corps poreux doivent être traités par une solution aqueuse ; teinture ou blanchiment des textiles, travail de cuir et des peaux, etc.

II-2-3-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 visible à l'œil nu, dans d'autres émulsions leur diamètre peut être inférieur à 0.5µm.

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 exprimée en nombre de grammes d'agent de surface par 100 ml de l'émulsion nécessaire pour obtenir une stabilité définie, sont exprimés après étude des caractéristiques de l'émulsion obtenue et tout spécialement de sa stabilité. 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 par exemple :

- les méthodes de contrôle des émulsions de bitume par applications routières
DIN52042, 25043 et 52044
- les méthodes contrôle des émulsions de produits phytosanitaires :
U.S 0-1-558
- les méthodes de contrôle des huiles de coupe : A.S.T.M. D 157-271

II-2-4-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 tension d'adhésion, empêchant 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.
- soufre et produit phytosanitaires.
- pigments pour peinture.
- Ciment.

Parmi les agents de surface à propriété dispersante importantes, nous pouvons citer :

- les lignosulfonates.
- les polynaphthyméthanesulfonates.

II-2-5-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,

Il 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, complexants...

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. (le mode opératoire sera décrit dans la partie expérimentale).

A côté de ses différentes propriétés le C.I.D. a défini d'autres pouvoirs qui sont:

Pouvoir antiredéposition : il s'agit de la propriété que possèdent certains détergents, d'éviter que les salissures de l'article souillé, dispersées, dans le bain de lavage, salissent de façon uniforme l'objet lavé par redéposition.

Pouvoir séquestrant : aptitude de certain corps à retenir (en solution) d'une manière plus ou moins labile, des cations dont les réactions sont alors généralement dissimulées.

Pouvoir suspensif : degré d'aptitude d'un agent de surface à maintenir en suspension des particules insolubles dans la solution.

II-2-6-Point de trouble

Les solutions aqueuses des agents de surface non-ioniques, obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène sur des molécules à hydrogène mobiles, deviennent hétérogènes, 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 hydrogènes 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 des 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 tensio-actives des solutions d'agents de surface non ioniques 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 surfaces anioniques.

Ce phénomène ne se produit plus dans une solution ne contenant pas d'électrolytes, un produit tensio-actif 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 meq par litre [5].

II-3-Classification des agents de surface

Les agents de surfaces sont repartis en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile :

- les agents de surface anioniques
- les agents de surface non-ioniques
- les agents de surface cationiques
- les agents de surface amphotères.

II-3-1-Agents de surface anioniques

Ils sont classés selon leur groupement hydrophile.

Sulfonates :

Ce sont principalement les alkylarènesulfonates obtenus par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alkylarènes.

Exemple :

Le dodécylbenzènesulfonate de sodium, principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers en poudre.

Les autres sulfonates sont représentés par :

- les alcanes sulfonates : obtenues par sulfonation avec un mélange de dioxyde de soufre et d'air, d'alcanes linéaire activées par les radiations ultraviolettes.
- les alcène sulfonates:obtenues par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alpha-oléfines.
- les sulfosuccinates: comme par exemple le diéthylhexyle sulfoccinate de sodium
Obtenu par sulfonation au bisulfite de sodium de maléate de diéthyl-hexyle.

Sulfates

Les sulfates d'alcools gras : sont obtenus par sulfatation en continu au trioxyde de soufre, des alcools gras naturels ou synthétiques.

Exemple : le laurylsulfate de sodium.

- les sulfates d'alcools gras éthoxylés : sont préparés par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras, puis sulfatation au trioxyde de soufre gazeux de l'éthoxylat.

Exemple : le lauryléthoxyéthersulfate de sodium

- les alkylphénols éthoxylés et sulfatés: sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alkylphénol, puis sulfatation de l'éthoxylat à l'acide sulfamique.

Exemple : le sel d'ammonium de tertio-octylphénoléthoxyéther-sulfate.

Carboxylates et savons

Les savons sont obtenus par saponification à l'aide d'agents alcalins ou graisses naturelles.

Exemple : le lauréate de sodium

Les dérivés des aminoacides résultant de la réaction d'un chlorure d'acide gras sur un aminoacide.

Exemple : le sel de sodium du sarcoside laurique.

Phosphotes et phosphonates

Exemple: le monolaurylphosphate disodique.

H-3-2-Agents de surface non ioniques

Les deux tiers des agents de surface non ionique sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs : alcools gras, acides gras, alkylphénols, amines grasses, propylèneglycols, etc.

Exemple :

- alcool stéarylique éthoxylé
- acide stéarique éthoxylé.
- Nonylphénoléthoxylé.
- amine laurique éthoxylée.

Les autres produits tensio-actif non ioniques sont:

- des esters de polyols (par exemple les esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol de sucres,etc.) obtenus par réaction d'un acide gras sur le polyol correspondant ;
- des éthers du polyols (par exemple les éthers du glucose) synthétisés par réaction entre un alcool gras et le glucose.

- des alcanolamides, par exemple les alkylmonoalkylolamides ou les alkylalkylolamides résultant de la condensation d'un ester méthylique d'acide gras a une alcanolamine monoéthanolamine, diéthanolamine, etc)

II-3-3-Agents de surface cationiques

Ils comprennent les sels d'amines grasse et d'ammonium quaternaire. Ces agents de surface ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface (flottation des minerais par exemple) .les amines grasses sont préparées à partir d'acides gras naturels qui sont d'abord transformés en nitriles :

Ces nitriles sont ensuite hydrogénés catalytiquement sous pression :

A partir de ces amines primaires, il est possible de synthétiser :

- les amines secondaires.
- les amines tertiaires.
- les diamines, par exemple.
- les sels d'ammonium quaternaires.
- les oxydes d'amines.
- les imidazolines sont fabriquées par condensation d'acides gras avec les polyamines légères comme par exemple une diéthylènetriamine:

II-3-4-Agents de surface amphotères

- Les alkylaminoacides sont obtenus par condensation de l'acide acrylique sur les amines grasses, comme par exemple le N-laurylaminopropionate de sodium :
- les alkylbétaines sont obtenues par réaction entre les amines grasses tertiaires et le monochloracétate de sodium, comme par exemple le lauryldiméthylaminobétaine .

Applications des agents de surface

Les agents de surface sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques où ils sont :

- soit des matières premières de base pour la formulation de spécialités à usage ménager : détergent, shampoings, produits d'entretien, etc.
- soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication : auxiliaires textiles, produits d'usinage et de nettoyage des métaux, agent de flottation des minerais, etc.

II-4-Les surfaces dures et les 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, ...

Le tableau II.1 précise les principaux types de surfaces soumis au lavage.

Tableau II.1 - Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle [7].

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

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 protéides (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 (schéma de la figure II.5).

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...).

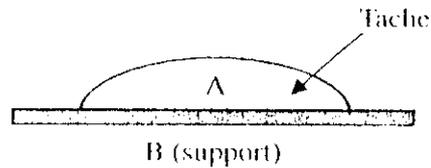


Figure II.5 - Adhésion d'une salissure à un substrat [7].

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 II.6.

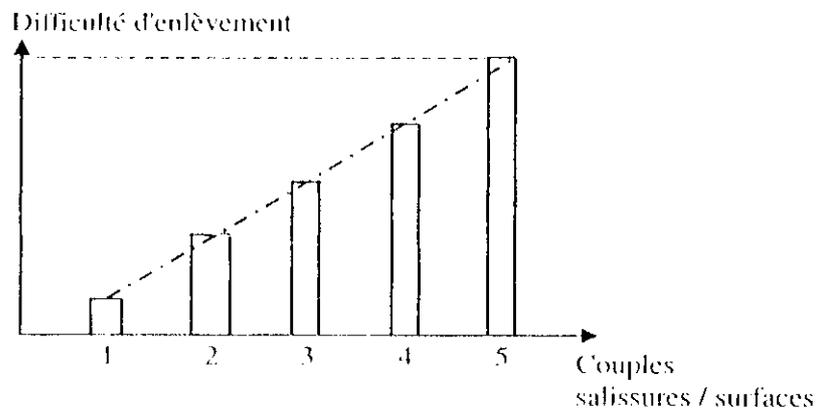


Figure II.6 - Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces [7].

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 cuit sur de l'inox.

En cas de mauvais résultat, 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 attachés dans une solution à haute température de produits vaisselle (énergies chimiques et thermiques).

II-5-Les détergents

II-5-1-Généralités

L'efficacité des détergents en poudre est liée à la présence dans leur formulation d'adjuvants actifs (builders) et en particulier à la teneur en tripolyphosphate (TPP). Le développement des détergents liquides a été freiné par la difficulté d'introduire dans ces produits une quantité suffisante d'adjuvants sans provoquer un trouble ou une décantation.

Cet handicap s'est trouvé diminué par les restrictions d'emploi du tripolyphosphate dans les détergents en poudre : c'est ainsi que le développement des détergents liquides aux États-Unis est plus important dans les états où le tripolyphosphate est interdit.

Un second frein est dû à une efficacité un peu moindre des détergents liquides, aux températures de lavage élevées (60 à 90°) la tendance actuelle à une diminution des températures de lavage est favorable à un développement des formes liquides.

II-5-2- Les détergents liquides [7]

Dans le domaine des détergents ménagers, les consommateurs n'attendent pas uniquement des produits qu'ils soient efficaces, ils désirent en plus qu'ils s'adaptent au monde moderne. Ainsi, depuis de nombreuses années, les produits pour la vaisselle à la main en poudre ont été remplacés par des « liquides vaisselle » plus pratiques à doser et rapides à mettre en solution.

Le facteur de réussite des lessives liquides, mis à part cet aspect nouveau et original, fut d'abord sa grande facilité d'utilisation. La ménagère est maîtresse de son dosage : elle peut effectivement doser « à la goutte près ».

De plus, les taches représentent l'un des problèmes majeurs des consommateurs. Un produit liquide permet un traitement local du tissu taché, ce qui est difficile avec un détergent en poudre (il faut le transformer en pâte avec l'eau, ce qui nécessite une opération supplémentaire).

La mise en solution est quasi immédiate, ce qui permet aux divers ingrédients d'entrer en action dès le début du cycle de lavage.

En dernier lieu, il est en plus pratique de ranger un flacon de 1,5 litre ou même 3 litres qu'un baril de poudre de 5 kg ou de 8 kg.

II-5-3-Formulation des détergents liquides

Les détergents peuvent être considérés comme le mélange de deux sortes de produits:

- les tensio-actifs dont le rôle est d'émulsionner les salissures.
- les adjuvants qui sont des produits ajoutés à ces tensio-actifs et dont le rôle est de parfaire, de compléter l'action de ces produits ou bien d'avoir une toute autre action que ne peuvent effectuer les tensio-actifs, par exemple des agents assurant une bonne protection pour les peaux sensibles.

II-5-4-Principes de formulation

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

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

Les effets néfastes du calcaire sur les performances de lavage ont montré la nécessité d'utiliser des «builders». Trois possibilités de choix s'offrent au formulateur qui peut opter pour :

- des «builders» solubles (type citrate), peu intéressants car très limités (phénomène de « salting out », séparation de phase organique due aux électrolytes);

•du savon, dont la présence nécessite de grandes quantités de tensioactifs pour disperser/solubiliser les savons calcaires qui se forment en présence d'une eau dure. C'est la base des formules des liquides isotropes.

•des «builders» classiques (TPP, zéolites). Un seul inconvénient, ces builders étant solides il faut réussir à les mettre en suspension liquide.

Il y'a actuellement sur le marché deux types de détergents

- des détergents liquides sans builders, dits non structurés ou encore isotropes.
- des détergents liquides avec builders, dits structurés

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

II-5-5-Détergents liquides structurés

Bien que leur place soit faible dans le marché européen, ces produits sont promis à un bel avenir car leur activité et leur composition les rapprochent des poudres.

Devant la difficulté de réaliser des formulations limpides ou seulement très liquides, les producteurs s'orientent de plus en plus vers des suspensions stables plus ou moins visqueuses. Une formule type de détergent liquide structuré, est la suivante :

-produits tensio-actifs	6 à 10 %
-oléate de potassium	1.25 à 2 %
-monoéthanolamide d'acide gras de coprah	1 à 1.25 %
-tripoliphosphate de sodium	20 à 30 %
- complexant et hydrotrope	0 à 5 %
-carboxyméthylcellulose	0.05 à 0.1 %
-azurants optique	0.1%
-Enzyme, colorant, parfum, etc.	q.s p. 100%

II-5-6-Détergents liquides non structurés

Ils sont actuellement les plus importants sur le marché européen où ils ont été introduits en 1981.

II-5-7-Formulation des détergents liquides non structurés

Le cœur de la formulation repose sur le choix des tensioactifs utilisés : le savon, les acides gras en particulier, mais aussi sur les autres tensioactifs (non-ioniques, anioniques), ainsi que les ingrédients qui vont permettre à la formule d'être stable (hydrotropes).

II-5-8-Les différents ingrédients et leurs rôles

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

- **Les tensioactifs**

Le paramètre de base dans la formulation d'un liquide vaisselle concerne la mousse.

La mousse doit être abondante, stable et présente tout au long de l'opération de lavage. Pour la ménagère, le premier signe d'un bon produit est la quantité de mousse qu'il développe lorsqu'il est mis en solution dans l'eau. Puis au fil du lavage (c'est-à-dire au fil de l'introduction d'une quantité de salissures de plus en plus importante), il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage. Le produit n'a plus d'effet.

C'est donc bien, aux yeux de la consommatrice, ce critère qui va déterminer son efficacité (les autres paramètres étant moins importants, comme par exemple la viscosité, la vitesse avec laquelle le produit se mélange à l'eau). Le développeur doit donc tenir compte de ce facteur en tout premier lieu avant de formuler un produit vaisselle. C'est la raison pour laquelle les compositions contiennent en général des niveaux élevés d'anioniques (moussants).

Les non-ioniques (peu moussants) ne sont utilisés qu'en faible quantité, principalement pour contrôler et stabiliser mousse et faciliter le drainage de l'eau sur les articles.

- **Les différentes combinaisons**

Les liquides vaisselle traditionnels (les non structurés) ont des formules basées sur des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) généralement associés à des alcools de sulfates éthoxylés (LES : *Lauryl Ether Sulfate* moins sensible à la dureté de l'eau) permettant un effet de synergie avec les LAS.

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

Les LES, aux points de Kraft très bas, sont très solubles dans l'eau. En général, les LES en C₁₂ - C₁₄ (2-3 OE environ) donnent des résultats optimaux de synergie avec les LAS. Le ratio LAS/LES peut varier entre 80/20 à 70/30 suivant le coût de la formule. Le ratio 70/30 est généralement recommandé.

En cas de liquides vaisselle de faible concentration (moins de 20 % de matière active), on utilise en général un stabilisateur/contrôleur de mousse pour en augmenter l'efficacité vis-à-vis de la graisse. Les alcanolamides sont les plus couramment employés pour cette fonction.

- **Les autres systèmes de tensioactifs**

les systèmes α -oléfine-sulphonate / alkyléthersulfate AOS/LES sont efficaces (mais plus coûteux). Associés à l'oxyde d'amine, ils permettent l'obtention de produits très doux pour la peau. Parmi les AOS, les chaînes en C₁₄ sont les plus performantes (de plus peu sensibles à la dureté de l'eau) [8].

Les mélanges de *Secondary Alkyl Sulphonates* (SAS, par exemple Hostapur, C₁₄ - C₁₇) et LES ont de très bonnes propriétés de pouvoir moussant en eau dure comme en eau douce. Ils présentent en outre une bonne compatibilité avec la peau, autorisant une utilisation fréquente [9]. Les mélanges alcool-sulfates PAS/LES sont très performants mais plus chers que les combinaisons classiques LAS/LES : on les associe généralement à des alcanolamides et au toluènesulfonate.

La présence du sulfate de magnésium permet une synergie dans des systèmes LAS/LES/PAS si le niveau de Mg²⁺ est maintenu à environ 0,5 fois la concentration molaire en alcool sulfates, les

pourcentages d'alcanolamide peuvent être limités à 3-4 % et les formules obtenues sont à la fois plus actives et douces pour la peau [10].

Le tableau III.2 permet de résumer les principales matières premières utilisées ainsi que leurs propriétés les plus importantes.

- **Ingrédients complémentaires**

Pour obtenir un produit stable au cours du stockage, il est nécessaire d'ajouter des agents qui vont faciliter la solubilisation des ingrédients et également permettre de contrôler la viscosité, La stabilité d'un liquide à froid est très importante. En effet, dans les pays froids durant l'hiver, les produits sont transportés et stockés dans les dépôts à des températures inférieures à 0°C. Si le produit n'est pas bien formulé, il se trouble et redevient très lentement clair dans les rayons des magasins, ce qui le rend peu attrayant pour les consommateurs.

Tableau II.2 - Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquide vaisselle à la main [7].

Anioniques	Propriétés
LAS (Linear alkylbenzenesulfonate)	Prix bas Mousse abondante sauf en eau dure Bonne détergence en général
AES (Alcohol Ether Sulfate) ou LES (Lauryl Ether Sulfate)	Synergie avec LAS (mousse) Bonne tolérance à la dureté de l'eau Bonne solubilité dans l'eau Bonne compatibilité avec la peau
AOS (Alfa Olefine Sulfonate)	Bonne détergence Très bonne compatibilité avec la peau Propriétés moussantes faibles
PAS (Primary Alcohol Sulfates)	Bon pouvoir moussant Solubilité et détergence acceptables Moins sensible à la dureté de l'eau
SAS (Secondary Alkyl Sulfonates)	Bonne détergence Bonne solubilité Bonne compatibilité avec la peau Bon pouvoir moussant
Non ioniques	Propriétés
EA (Éthoxylated Alcohols)	Performants sur salissures grasses Insensibles à la dureté de l'eau peu de mousse
APG (Alkyl Poly Glucoside)	Bonne performance Bon comportement. vis-à-vis de la peau Meilleure biodégradabilité

La viscosité joue aussi un rôle essentiel dans ce domaine puisque le dosage que va utiliser la ménagère lui est directement lié : un produit trop visqueux est difficile à doser, généralement par pression sur le flacon (un produit trop liquide paraîtra par contre peu économique à l'utilisatrice).

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

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

- Additifs protéiniques
- Additifs, à base de lanoline ou ses dérivés [11].
- Tensioactifs émoulinants

II-5-9-Choix des différents ingrédients

- **Choix des tensioactifs**

Ce choix se fait en fonction du produit que l'on veut obtenir (Pour quelles duretés d'eau ? Sur quelles taches veut-on une efficacité maximale ? A quelles conditions extrêmes de stockage le produit doit-il résister ? A quelle température doit-il être le plus performant ? Quel sera son coût ?).

Par exemple :

- un mélange de 18-20 % de non-ionique (il s'agit le plus souvent d'un alcool oxo en C14 et C15 condensé avec 7 molécules d'oxyde d'éthylène) et 6-8 % de LAS permet à la fois d'excellentes performances sur les salissures grasses et une bonne stabilité au froid ;

- savon : un mélange eutectique 40/60 d'acide oléique et d'huile de coprah peut être utilisé ; l'oléate est responsable de la liaison avec le calcium, tandis que le laurate (principal composant de l'huile de coprah) est responsable de la solubilité de l'oléate.!

En général le formulateur utilise une formule de base dans laquelle différentes combinaisons vont être testées (exercice de mapping) en employant un diagramme ternaire classique (figure II.7)

Pour chacun des points testés, il faudra évaluer :

- l'efficacité en laboratoire (tissus tests, taches) ;
- le coût ;
- la stabilité du produit.

ce qui permettra de sélectionner le meilleur compromis

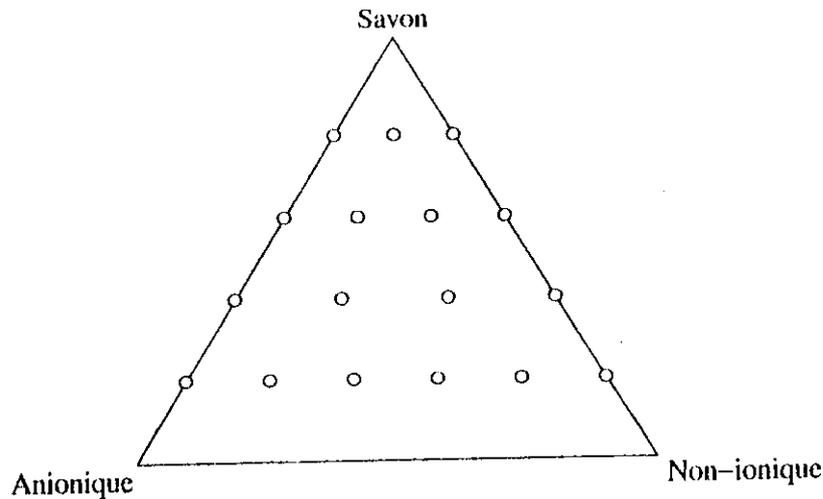


Figure II.7 Diagramme ternaire pour lessives liquides isotropes [7].

- **Choix des hydrotropes**

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

- **Autres ingrédients : Les adjuvants**

Ce sont des produits qu'il est nécessaire d'ajouter aux tensio-actifs afin de compléter leur action. Le mode d'action des adjuvants étant complexe, nous les citerons et nous ne donnerons que leur emploi.

Les séquestrants

Ce sont des corps, qui en présence d'eau dure, donnent des sels de calcium et de magnésium qui ne rendent pas les lessives insolubles : rôle anti-calcaire. On rencontre les séquences minéraux tels que les tripolyphosphates de sodium, le métaphosphate de sodium (CALGON) ou organique tels que les sels tétra sodiques de l'acide éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A).

Les agents antiredéposition

Il empêchent les micelles de se redéposer sur l'objet lavé. On emploie essentiellement le carboxyméthylcellulose (C.M.C)

Les agents de blanchiment

C'est essentiellement le perborate de sodium, qui en générale stabilisé par le silicate de magnésium. Il ne commence à agir qu'à partir de 60°C.

Les azurants optiques

Ce sont des corps incolores qui sont capable d'absorber les rayons ultraviolets et de les remettre sous la forme d'une lumière se situant dans le bleu. De ce fait, le linge semble plus blanc.

Les régulateurs de la mousse

Le phénomène de moussage présente un inconvénient dans le cas de l'utilisation de machine à laver. Pour régler ce problème, on ajoute de petites quantités de produits régulateurs de mousse tels que les savons et les silicones.

Les inhibiteurs de corrosion

Pour protéger les métaux contre la corrosion par les détergents, on ajoute du silicate colloïdal qui est un agent anti-corrosif très efficace.

Les enzymes

Ce sont des produits d'origine biochimique qui permettent de dégrader certaines salissures de nature protéinique.

Les parfums

Leur rôle est d'améliorer l'odeur déplaisante des produits durant le processus de lavage.

Les colorants

Ils entrent dans la composition d'un détergent afin d'uniformiser sa couleur. Les colorants ne doivent pas affecter les fibres du textile et doivent avoir une bonne stabilité au stockage avec les autres composés du détergent et vis-à-vis de la lumière.

Les opacifiants

Cet ingrédient n'est utilisé que pour donner une apparence opaque au produit (aspect marketing uniquement)

On peut ainsi donner une formule générale pour les détergents liquides [12]:

-alkylbenzènesulfonate de sodium	10 à 20%
-alcool gras éthoxylés	15 à 25 %
-savons d'acide gras de coprah et d'oléine	15%
-propylène glycol	1 à 2 %
-alcool éthylique	7 à 8 %
-azurants optique	q.s
-enzymes, parfum, colorant	q.s

Cette formule est caractérisée par une teneur élevée en agents de surface de synthèse qui, avec le savon, dépasse 30 %. Dans ces formules, les alkylbenzènesulfonate de sodium et les alcools gras éthoxylés sont en concurrence ; l'alcool gras éthoxylé apporte un bon pouvoir détergent à basse température et son pouvoir émulsionnant

L'addition d'alcool éthylique et de propylène glycol permet d'obtenir une solution plus limpide et plus brillante.

Les détergents liquides contiennent du savon soit de potassium, soit de triéthanolamine;
Ce savon :

- amène le bain de lavage à un pH alcalin ;
- contribue au pouvoir détergent de la formulation ;
- a un fort pouvoir antiredéposition.

III- Partie expérimentale

III.1- Le système étudié

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

Le produit formulé (liquide lave-vaisselle) comprend cinq ingrédients majeurs fournis gracieusement par l'ENAD :

- un tensioactif anionique ;
- un tensioactif non ionique ;
- un protecteur dermique (solution de glycérine);
- un électrolyte (NaCl) pour ajuster la viscosité ;
- une base parfum citron ;

Le tensio-actif anionique est un alkylbenzène sulfonate de sodium (LAS) sous forme de pâte que nous avons nous-même préparée à partir d'acide sulfonique et de soude à 40%. Cette pâte (neutralisée contient 78% massique de matière active anionique (déterminée par la méthode ISO 2271-1972 (F) donnée en annexe I) .

Le tensio-actif non ionique est un alcool gras éthoxylé à 16-18 atomes de carbone et contenant 11 molécules d'oxyde d'éthylène (OE).

La glycérine, est une solution aqueuse d'origine de concentration ≥ 80 % massique. Sa viscosité, mesurée à 26°C est de 2243 cSt. La glycérine est utilisée à la fois comme protecteur dermique et pour contribuer à augmenter la viscosité du mélange.

Dans la pratique industrielle, le sel (NaCl) est utilisé pour ajuster la viscosité du produit fini. Nous avons fait varier sa teneur entre 0,5 et 1,5 % massique afin de bien mettre en évidence son influence sur cette propriété.

Pour des raisons pratiques, la base parfum n'a pas été incorporée dans les formules et ceci afin de faciliter l'évaluation de la turbidité et du point de trouble.

Les propriétés étudiées (réponses ou variables dépendantes) pour chaque formule sont les suivantes :

- **le pouvoir détergent** vis-à-vis des surfaces lisses (selon la norme NF T 73-802 (1985) donnée en annexe 2) ;
- **la viscosité** (selon la norme NF T 60-100);
- **le point de trouble** a été mesuré selon un protocole opératoire suggéré par l'Entreprise Nationale des Détergents, et qui consiste à laisser refroidir les échantillons dans une enceinte réfrigérée et puis laisser réchauffer les échantillons à température ambiante jusqu'à disparition du trouble.
- **la turbidité** (d'après la norme ISO 7027) a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW (modèle Turb 555). Notons que la turbidité porte sur la mesure du rayonnement diffusé dans un angle de 90° par les particules en suspension. Elle s'exprime en unités néphéométriques (NTU : Nephelometric Turbidity Units).

III.2 - La démarche adoptée

La stratégie utilisée pour réaliser ce travail repose sur la planification d'expériences et l'utilisation d'un logiciel du commerce (Statistica) [2].

Pour les besoins de l'étude, nous avons choisi de faire varier les facteurs (variables indépendantes) dans les limites suivantes (tableau III. 1). Ces valeurs sont inspirées des valeurs généralement pratiquées dans l'industrie.

Tableau III.1- niveaux utilisés pour les ingrédients

Facteur	Niveau inférieur (% poids)	Niveau moyen (% poids)	Niveau supérieur (% poids)
Anionique	5	10	15
Non ionique	3	5	7
Glycérine	1	2	3
Chlorure de Na	0,5	1,0	1,5

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

- la température de lavage, voisine de 25°C ;
- la quantité de salissure appliquée par assiette (150µL : huile d'olive) ;
- la concentration en détergent liquide de la solution nettoyante (1 mL / L);
- la dureté de l'eau (eau de ville d'Alger de dureté moyenne comprise entre 30 et 35 degrés français, qui peut être donc qualifiée d'eau très dure).

Afin d'étudier l'influence de chacun de ces ingrédients (facteurs) sur les propriétés étudiées, nous utilisons la méthodologie des surfaces de réponse. En effet, cette méthode s'avère très efficace pour l'analyse des problèmes dans lesquels plusieurs variables indépendantes influent sur une ou plusieurs variables dépendantes (réponses). La première étape consiste à établir les relations entre les réponses et les variables indépendantes. Le plus souvent, on cherchera à modéliser la réponse au moyen d'une fonction linéaire (modèle du 1^{er} ordre). Si ce modèle ne décrit pas suffisamment la réponse, on est alors contraint de considérer un modèle quadratique (du second degré).

Les plans expérimentaux de surface sont particulièrement adaptés pour traiter ce genre de problème où un optimum est généralement recherché pour la ou les réponses étudiées. Le plus fréquemment utilisé est le plan composite central. Ce plan est constitué par une matrice de 2^k observations (ou k est le nombre de facteurs), à laquelle sont ajoutés 2k points axiaux et un certain nombre de points centraux (indispensable pour apprécier l'erreur expérimental).

Notons que les plans composites centrés consistent en une partie étoile. La position des points étoile détermine si le plan est orthogonal (c'est-à-dire, si les effets de facteurs sont orthogonaux) ou isovariant par rotation. En résumé, l'isovariance par rotation signifie que le plan peut extraire la même quantité d'information (c'est-à-dire, faire des prévisions avec la même précision) dans toutes les directions de la surface ajustée. Un plan est orthogonal si les estimations de tous les termes du modèle du 2^{ème} ordre ne sont pas corrélés [2] [13].

Dans le cas qui nous intéresse, k = 4, le nombre de points au centre est pris égal à 6, ce qui nous donne 30 essais (donnés dans un ordre aléatoire, Tableau III. 2) pour cette étude.

Tableau III.2- Plan Composite central utilisé et résultats expérimentaux.

Essai N°	% anionique	%non-ionique	%Glycérine	%NaCl	PDVSL	Viscosité	Pt de trouble	Turbidité
25 (C)	10	5	2	1	130	477	22	27
5	5	7	1	0,5	3	8	2	6
24	10	5	2	2	130	398	47	11000
9	15	3	1	0,5	297	1012	22	23
21	10	5	0	1	128	398	23	26
27 (C)	10	5	2	1	129	413	22	21
28 (C)	10	5	2	1	139	449	22	25
6	5	7	1	1,5	3	56	10	9
29 (C)	10	5	2	1	140	466	21	16
30 (C)	10	5	2	1	130	437	21	24
14	15	7	1	1,5	293	680	49	11000
22	10	5	4	1	125	271	22	21
2	5	3	1	1,5	11	126	24	17
16	15	7	3	1,5	301	691	42	11000
17	0	5	2	1	1	6	3	430
13	15	7	1	0,5	338	955	20	24
8	5	7	3	1,5	2	56	11	45
7	5	7	3	0,5	2	8	1	24
11	15	3	3	0,5	286	703	21	16
19	10	1	2	1	130	454	27	22
10	15	3	1	1,5	291	880	46	11000
26 (C)	10	5	2	1	130	367	22	23
4	5	3	3	1,5	3	16	17	5
20	10	9	2	1	141	390	18	30
18	20	5	2	1	416	1345	47	11000
23	10	5	2	-1,11E-16	125	14	10	17
1	5	3	1	0,5	5	8	7	25
15	15	7	3	0,5	300	695	21	13
3	5	3	3	0,5	3	8	11	15
12	15	3	3	1,5	308	948	48	11000

III.3- Préparation des formules.

Les ingrédients sont ajoutés à de l'eau (distillée) chaude pour faciliter la dissolution de l'anionique tout en mélangeant pour obtenir une solution homogène. On complète avec de l'eau distillée jusqu'à une masse de 100g. La composition centésimale massique de chaque formule est donnée sur le tableau IV.2.

III.4- Mesure des propriétés.

Les trois caractéristiques suivantes : viscosité, turbidité et point de trouble ne posent aucun problème particulier de protocole opératoire.

La viscosité a été mesurée à température ambiante (27°C) à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde de constante viscosimétrique égale à 1,36 cSt/sec, appareil qui convient pour la mesure des viscosités dans le domaine allant de 60 à 600 cSt.

La turbidité a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW (modèle Turb 555). La méthode de mesure du Turb 555 est conforme à ISO 7027 / DIN 27027.

Le point de trouble est mesuré simplement en laissant refroidir la formule au réfrigérateur, puis on laisse réchauffer à température ambiante et on note la température pour laquelle il y a disparition totale du trouble (température de trouble). Certaines formules présentent déjà un trouble à température ambiante. Pour celles-là, la méthode de mesure adoptée consiste à chauffer la solution jusqu'à disparition du trouble, puis à noter la température à laquelle le trouble se reforme quand la solution est refroidie à température ambiante.

Quant à la détermination des performances de lavage, mesurée par le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL), la méthode est suggérée par la norme AFNOR T 73-802 qui donne les principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance.

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

La performance des détergent pour le lavage de la vaisselle à la main varie avec les conditions d'emploi. Un contrôle stricte 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.

Principaux paramètres de lavage :

- Lot de vaisselle souillée et auxiliaires de lavage : Nous avons effectué tous les tests sur des assiettes plates en céramique de 20 cm de diamètre et utilisé une bassine en matière plastique de 35 cm de diamètre pouvant contenir le volume nécessaire (3 litres) de solution lavante. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette de dimensions 6,5 x 8,5 x 3,5 cm dont le côté « éponge » est utilisé pour frotter les assiettes.
- Nature de la souillure et mode d'application : Les assiettes sont au préalable souillées à l'aide d'huile d'olive. 150 µL d'huile d'olive sont prélevés en utilisant une micropipette et étalés uniformément avec l'index* sur toute la surface de chaque assiette. Cette quantité a été déterminée lors de tests préliminaires destinés à évaluer la quantité nécessaire pour couvrir toute la surface de l'assiette.
- Préparation de la solution lavante : Une quantité de 3 mL de détergent liquide soigneusement mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée de 5 mL est introduite dans la bassine. Puis on y verse 3 litres d'eau de ville à l'aide d'une fiole jaugée de 1 litre maintenue à 20 cm au-dessus du bord de la bassine et ce pour favoriser la formation de mousse.

* Cette façon de procéder est également suggéré dans la norme ASTM D4009 (Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents).

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

L'assiette est placée au centre de la baignoire, à moitié immergée dans la solution de lavage en position inclinée à environ 45 ° par rapport au fond de la baignoire. 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. Le nombre d'assiettes est arrêté lorsque les trois observations suivantes sont notées :

- apparition d'un anneau de souillure (film gras) à l'intérieur de la baignoire ;
- disparition de la mousse avec formation d'une couche graisseuse à la surface de la solution lavante ;
- L'assiette reste nettement souillée après l'opération de lavage. La propreté des assiettes après le lavage est appréciée visuellement.

III. 5- Résultats et commentaires

III.5.1- Modélisation du Pouvoir Détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL)

Au seuil de signification de 5 % ($\alpha = 0,05$), seule la teneur en matière active a un effet significatif sur le PDVSL comme le montre le diagramme de Pareto (figure III.1 ci-dessous). Rappelons que le diagramme de Pareto représente l'histogramme des effets classés par ordre croissant.

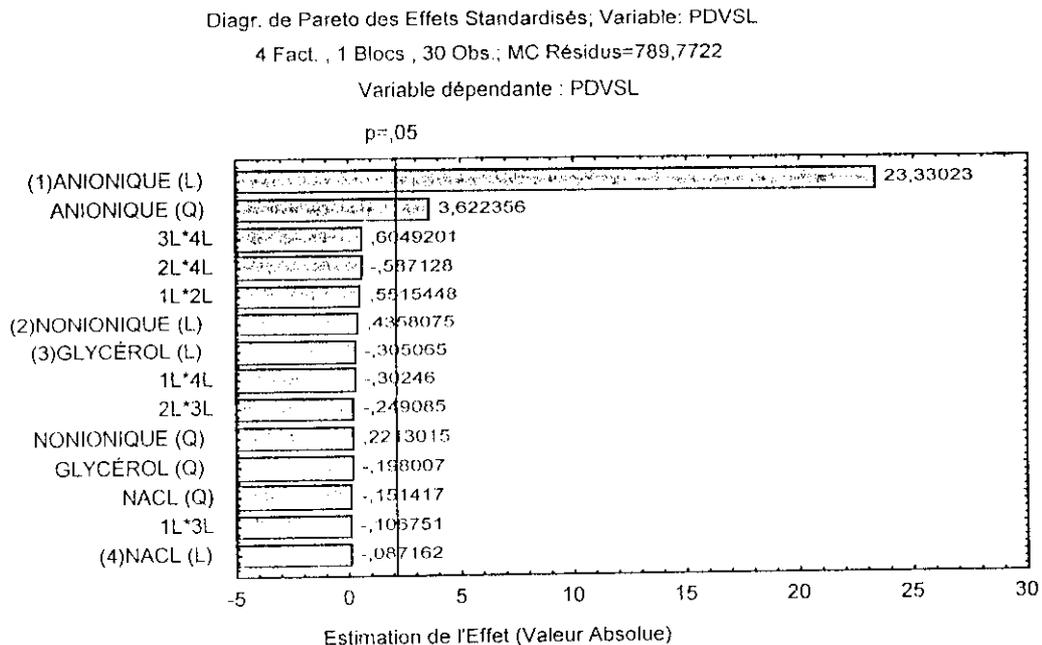


Figure III.1- Diagramme de Pareto pour le PDVSL (seuil $\alpha = 0,05$).

Comme nous pouvons le constater, seul le tensioactif anionique a un effet significatif sur le pouvoir détergent et ceci même au seuil de signification $\alpha = 0,1$.

En mettant les effets des termes non significatifs dans le terme d'erreur, le PDVSL est décrit par le modèle suivant :

$$PDVSL = - 57,22 + 11,16 X + 0,78 X^2$$

où X : % anionique

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,971$

La précision du modèle est appréciée par la figure III.2 ci-dessous (Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle).

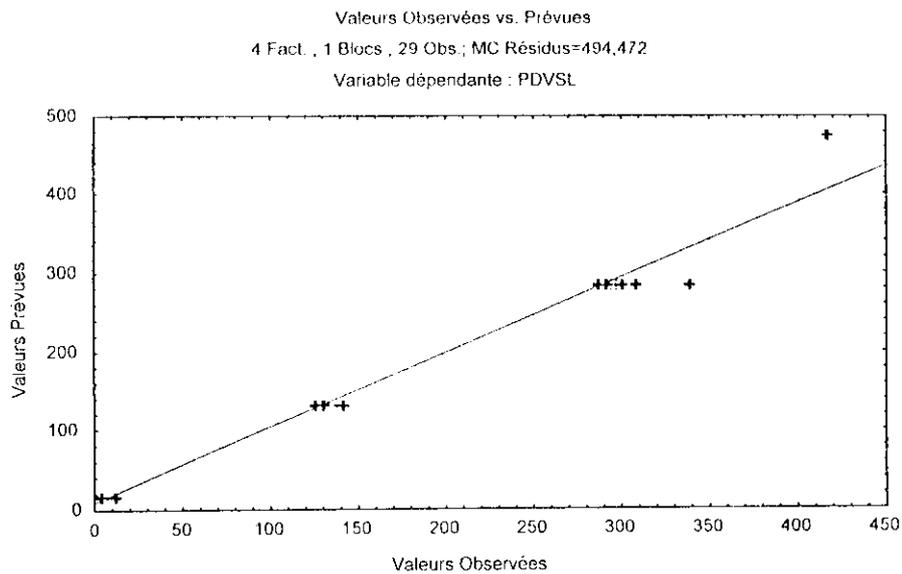


Figure III.2 -- Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle

III.5.2- Modélisation de la viscosité: Au seuil de signification de 5 % (alfa = 0,05), seuls le tensioactif anionique et le sel ont un effet significatif sur la viscosité comme le montre le diagramme de Pareto (figure III.3 ci-dessous) :

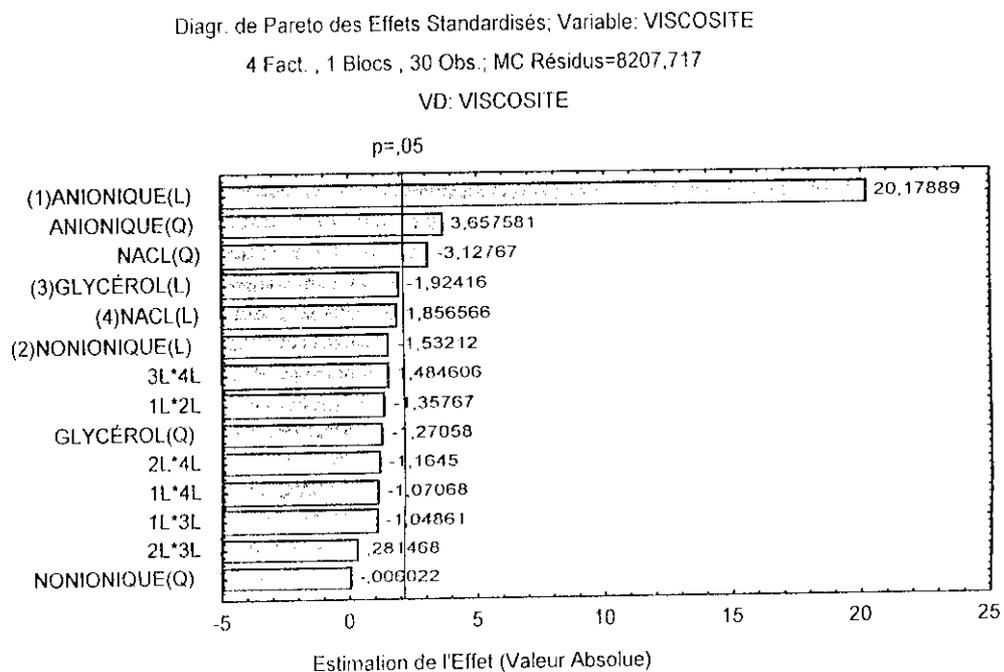


Figure III.3 Diagramme de Pareto pour la viscosité (seuil $\alpha = 0,05$).

Notons que les deux termes (linéaire **L** et quadratique **Q**) relatifs à l'anionique sont significatifs alors que seul le terme quadratique du NaCl est significatif. Si on augmente le seuil alfa à la valeur de 0.1, ce sont deux termes supplémentaires qui deviennent significatifs, à savoir les termes linéaires du NaCl et du glycérol (figure III.4 ci-après).

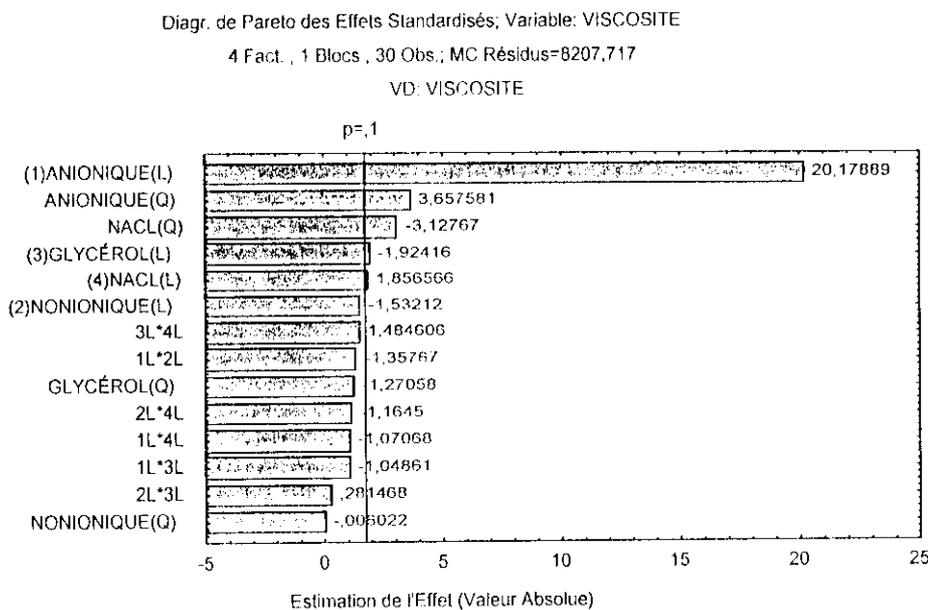


Figure III.4 Diagramme de Pareto pour la viscosité (seuil $\alpha = 0,1$).

Au seuil de signification $\alpha = 0,05$, en mettant les effets des termes non significatifs dans le terme d'erreur, la viscosité est décrite par le modèle suivant :

$$\text{Viscosité} = - 112,06 + 16,85 X + 2,89 X^2 + 17,80 Y^2$$

où **X** désigne la teneur en Anionique et **Y** la teneur en NaCl.

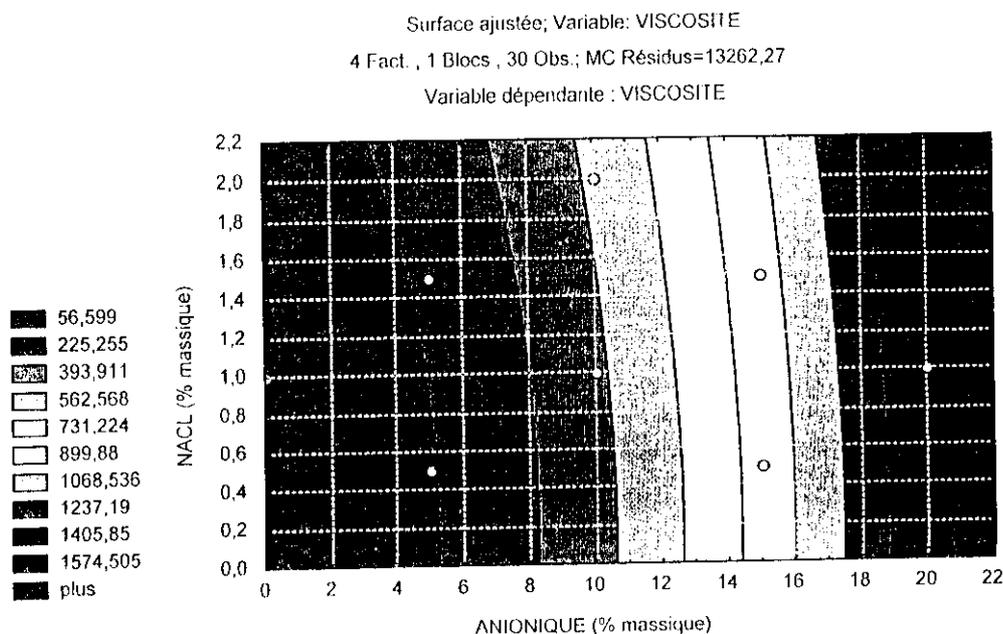


Figure III.5- Surface de réponse pour la viscosité en fonction de la teneur en matière active et en sel (autres ingrédients maintenus aux niveaux moyens (nonionique =5% et glycérol =2% massique)).

La courbe de la surface de réponse montre clairement l'influence prépondérante de la teneur en anionique par rapport à celle du sel. Dans la pratique industrielle, ce dernier est ajouté en quantité variable pour ajuster la viscosité à la valeur désirée. Nous verrons par la suite que la teneur en sel influe considérablement sur le point de trouble d'où la recherche d'un compromis pour assurer une viscosité minimum tout en garantissant un point de trouble acceptable (le minimum pour la température de trouble est souhaité).

Le coefficient de détermination R^2 vaut 0,928. La précision du modèle est appréciée par la figure III.6 ci-dessous (Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle).

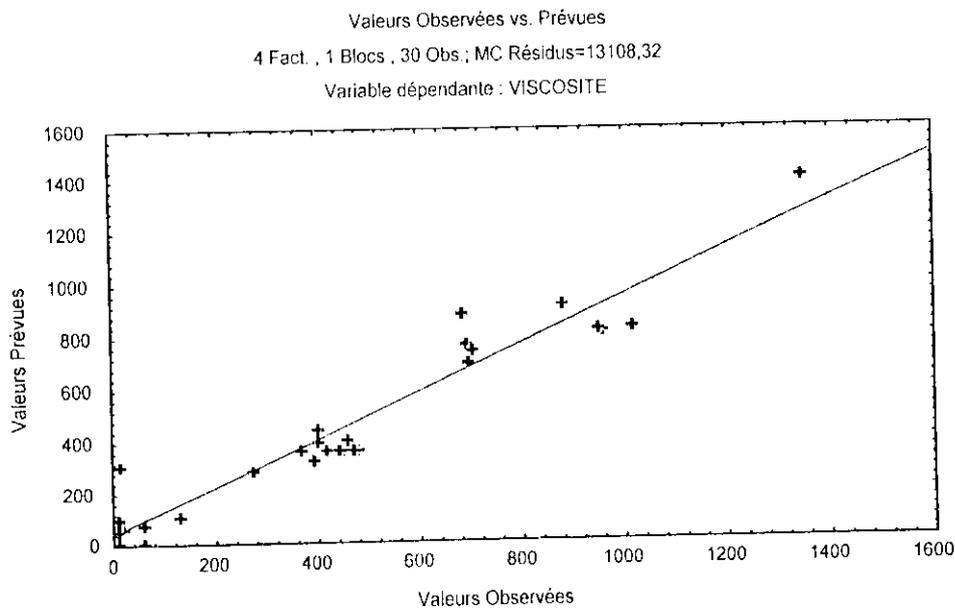


Figure III.6– Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle.

III. 5.3- Modélisation de la turbidité.

Au seuil de signification de 0,05, les ingrédients suivants ont un effet significatif sur la turbidité : le NaCl, le tensioactif anionique (termes linéaires et quadratiques) et dans une beaucoup moindre mesure, le tensioactif non ionique et le glycérol (terme $2L \times 3L$: effet croisé) (figure III.7 ci dessous).

L'effet du sel est prépondérant. Toutefois le modèle proposé par le logiciel n'est d'aucune utilité car il se produit une véritable discontinuité dans les valeurs de la turbidité à partir de 1,5 % en sel. Deux phases et parfois même trois coexistent pour ces formules. Il s'agit des formules n° 10, 12,14,16,18 et 24 où le phénomène de « salting out » est apparu. Pour ces formules, la turbidité n'est plus mesurable et les valeurs de 11000 portées sur la feuille de résultats indique seulement que la valeur maximum mesurable (10000 NTU) a été dépassée. Un modèle plus réaliste est obtenu en supprimant les six observations mentionnées plus haut. Le nouveau diagramme de Pareto (figure III.8), qui n'a rien avoir avec le premier, montre qu'au seuil $\alpha = 0,05$, seul le terme $2L \times 3L$ traduisant l'effet croisé du glycérol et du non ionique (termes linéaires) est significatif. Comme nous avons supprimé six observations où les teneurs en sel étaient importantes, il est normal que l'effet de ce dernier soit masqué. Nous avons par ailleurs choisi de prendre le risque $\alpha = 15 \%$ ($p = 0,15$) pour inclure les trois premiers termes dans le nouveau modèle. Dans ce modèle, nous avons également exclu l'observation N° 17 qui correspond à une formule exempte d'anionique et contenant 1% de NaCl (les deux autres ingrédients : glycérol et

nonionique sont à leurs niveaux moyens). Cette formule est caractérisée par la présence de deux phases liquides instables et qui ne permettent pas de mesure précise de la turbidité, cette dernière ne faisant que fluctuer dans de larges proportions.

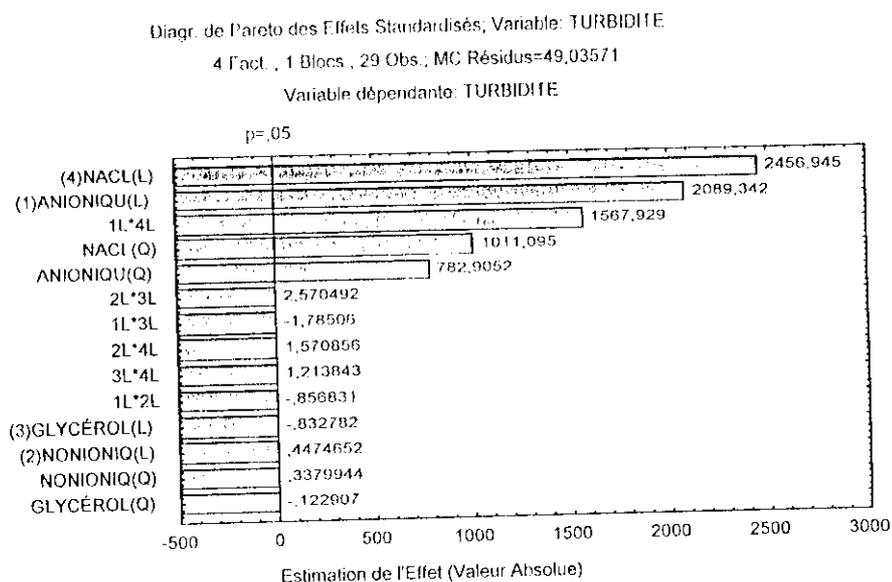


Figure III.7 Diagramme de Pareto pour la turbidité (au seuil $\alpha = 0,05$).

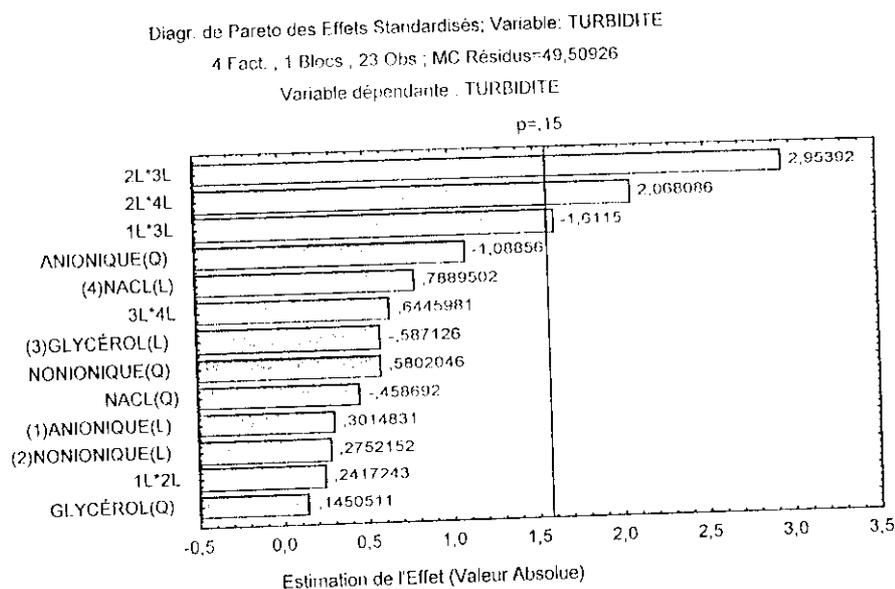


Figure III.8 Diagramme de Pareto pour la turbidité (au seuil $\alpha = 0,15$).

A ce seuil alfa de 15 %, la turbidité est décrite par le modèle suivant :

$$\text{Turbidité} = 48,06 - 12,02 Y + 0,208 Y^2 - 11,58 X + 0,208 X^2 + 0,056 U Y - 0,75 U X \\ + 3,0 X Y + 4,81 V Y + 3,00 V X + 3,958$$

où X représente la teneur en glycérol (% massique) et Y la teneur en non ionique (% massique), et U et V respectivement les teneurs en anionique et en NaCl (fixées ici à leurs niveaux moyens).

La surface de réponse pour la turbidité en fonction du non ionique et du glycérol est donnée sur la figure IV. 9 ci-dessous.

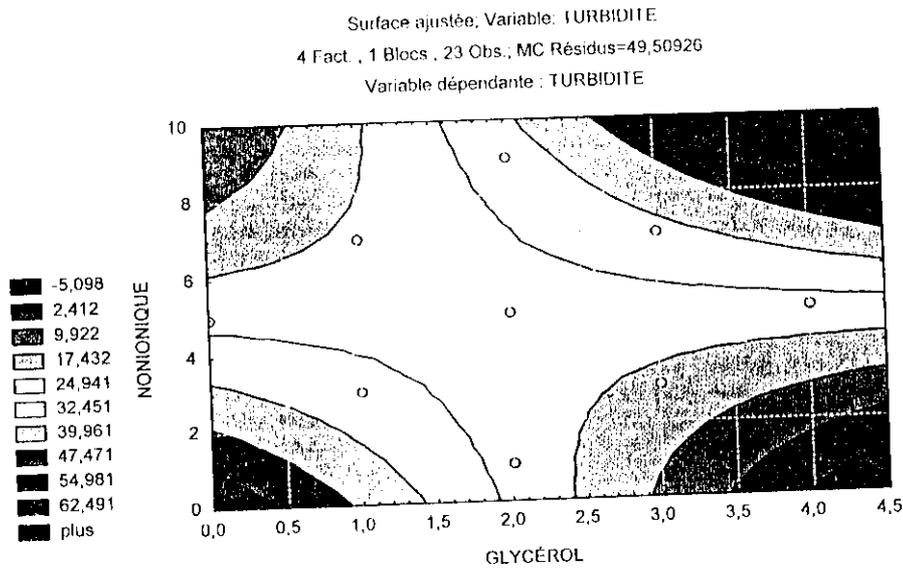


Figure III.9 Surface de réponse pour la Turbidité en fonction des teneurs en glycérol et en non ionique (autres ingrédients maintenus aux niveaux moyens (anionique = 10 % et NaCl = 1 % massique)).

Notons que l'optimum pour cette courbe de réponse est représenté par la valeur de 23,86 obtenue pour X = 0,91 et Y = 5,83.

La valeur du coefficient de détermination multiple n'est que de $R^2 = 0,720$ pour ce modèle dont les données sont tronquées de 07 valeurs. Ce faible taux de corrélation est également visible sur le graphe représentant les valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle (figure IV.10).

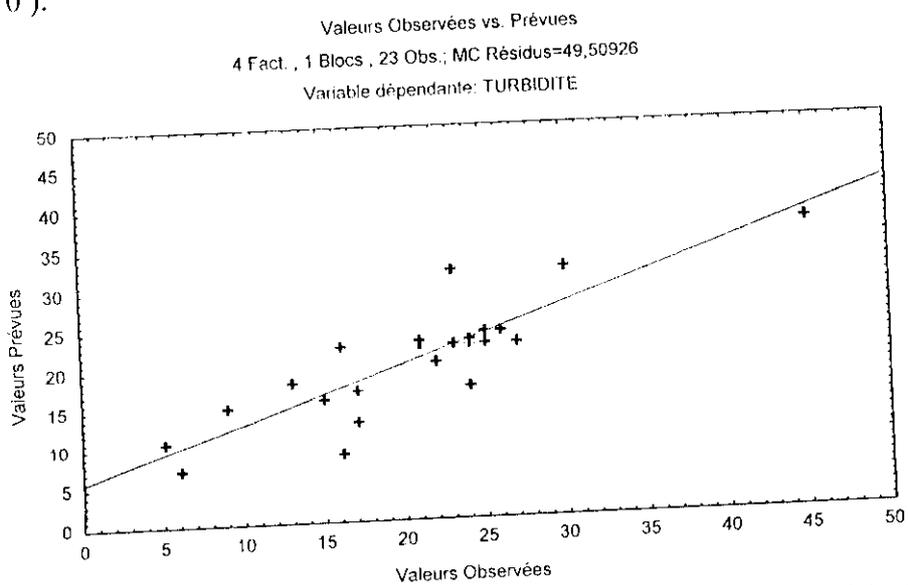


Figure III.10 – Valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle de la turbidité

En conclusion, il devient hasardeux de prévoir une valeur de la turbidité en utilisant notre modèle en raison même de la complexité du système qui peut passer brutalement d'un système homogène à un système polyphasique dès que l'on incorpore des quantités appréciables (de 1 à 2

%) de sel pour ajuster la viscosité. Une turbidité minimum est toutefois souhaitable pour des considérations d'esthétique. Un produit transparent même coloré est mieux accepté par le client qu'un produit qui présente des hétérogénéité.

III.5.4- Modélisation du point de trouble

Au seuil de signification $\alpha = 0,05$, les facteurs suivants ont un effet significatifs sur la température de trouble (figure III.11) :

- l'anionique ;
- le NaCl ;
- le non ionique.

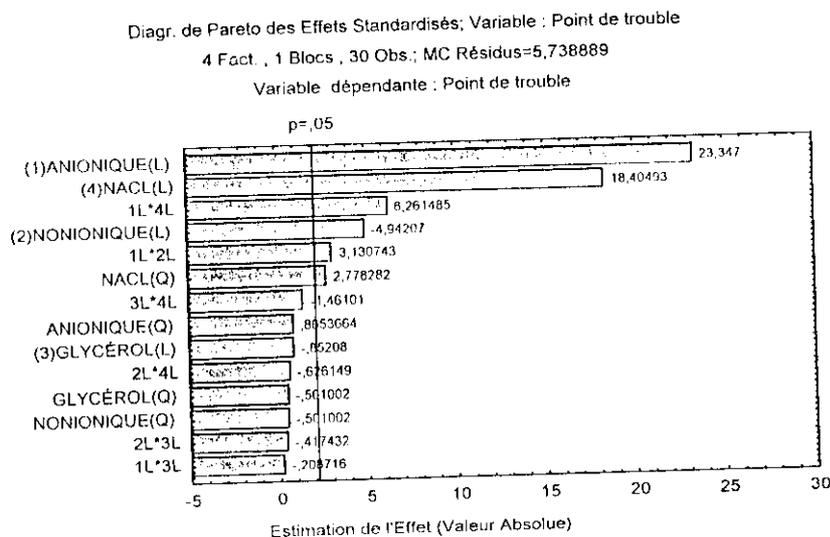


Figure III.11 Diagramme de Pareto pour le point de trouble (au seuil de signification $\alpha = 0,05$).

En ne laissant que les termes significatifs dans le modèle, le point de trouble est décrit par l'équation suivante :

$$\text{Pt de trouble} = 16,31 - 0,15 X - 7,22 Y + 5,11 Y^2 + 0,187 XW + 1,50 XY - 3,08 W$$

Où X désigne l'anionique, Y le NaCl et W le non ionique.

La surface de réponse pour le point trouble en fonction de l'anionique et du NaCl est donnée sur la figure III. 12.

La valeur du coefficient de détermination multiple est de $R^2 = 0,980$. La précision du modèle peut également être appréciée d'après la courbe de la figure III.13 donnant les valeurs prévues par le modèle en fonction des valeurs observées.

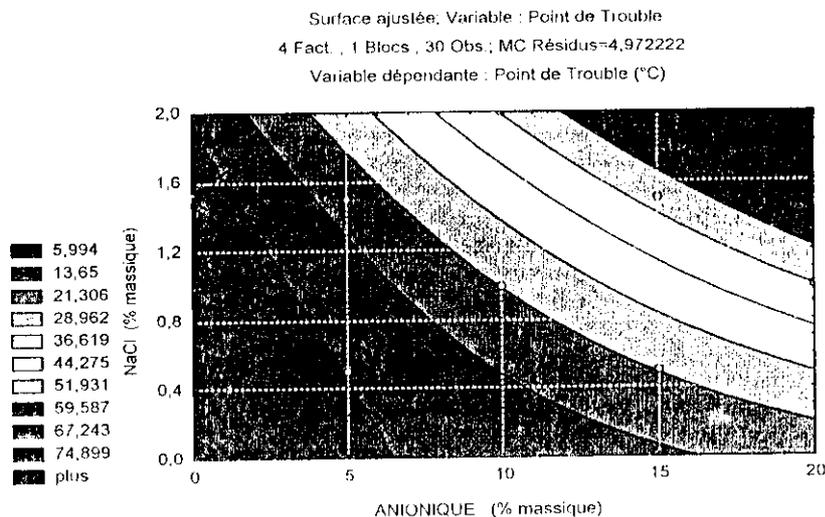


Figure III.12 Surface de réponse pour le point de trouble en fonction des teneurs en anionique et en NaCl (autres ingrédients maintenus aux niveaux moyens (Non ionique = 5 % ; glycérol = 2 % massique)).

La courbe de réponse ci-dessus montre clairement l'influence néfaste du NaCl sur le point de trouble, surtout pour les formules contenant de fortes teneurs en anioniques. Un point de trouble proche de 0°C est le plus souvent souhaité afin de garantir un aspect acceptable du produit même par temps froid. Le réglage de la viscosité par l'ajout d'électrolyte ne peut se faire qu'au détriment du point de trouble. Un compromis est donc à rechercher.

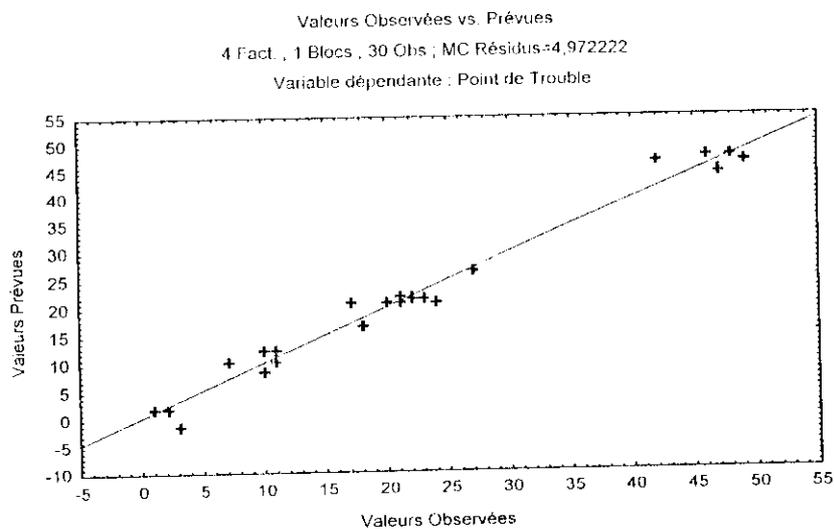


Figure III.13 – Valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le modèle du point de trouble.

IV- Conclusions

L'étude de la formule du détergent liquide « Noor Vaisselle » nous a permis d'illustrer bien des concepts et d'entrevoir les difficultés auxquelles sont confrontés les formulateurs. L'exemple du « challenge » qu'il y a d'augmenter la viscosité par ajout d'électrolyte sans nuire au point de trouble illustre bien la notion de compromis qu'il faut coûte que coûte rechercher et qui force le formulateur à considérer parfois d'autres solutions que celles qui lui paraissent les plus raisonnables à première vue.

Cette étude nous a en outre permis d'approcher un certain nombre d'objectifs sur le plan scientifique :

- l'élaboration de relations propriétés-composition, c'est-à-dire la modélisation de ces propriétés ;
- les interactions qui existent entre les variables indépendantes et, dans le cas présent, les interactions physico-chimiques entre les ingrédients du mélange qui peuvent être expliquées par la thermodynamique notamment (équilibres de phases, solubilisation, micellisation, phénomène de « salting out, etc.).
- le choix de la solution la plus raisonnable pour les propriétés recherchées en s'appuyant sur des critères économiques, techniques et aussi esthétiques car il faut tenir compte des exigences du consommateur...

En conclusion, on peut affirmer que la formulation est une activité globale qui, du développement à la mise sur le marché d'un produit, exige non seulement des connaissances théoriques, mais aussi une expérience pratique et une intuition des besoins des marchés.

Par ailleurs, la mondialisation des échanges diversifie les besoins. Tantôt, il faut répondre à des besoins locaux sur la base des matières premières et des technologies disponibles sur place. Tantôt, les formulations doivent supporter des durées de transport ou de stockage plus longues, ce qui suppose un meilleur contrôle de la stabilité des formulations.

Bibliographie

- [1] Gilbert SCHORSCH, La formulation : de l'art à la science du compromis, l'actualité chimique, (décembre 2000).
- [2] Logiciel STATISTICA, kernel version 5.5, éd. StatSoft France (1984-2000).
- [3] Lucien MARCOU, Agents de surface, Techniques de l'ingénieur, A 7610.
- [4] C.E. CHITOUR, Physico-chimie des surfaces, Vol 1, OPU, Alger 1992.
- [5] PUISIEUX et M. SEILER, Agents de surface et émulsions, techniques et documentation, Lavoisier, 1983.
- [6] A.N. SCHWARTZ et A.W. PERRY, Chimie et technologie des agents tensio-actifs, Dunod 1955.
- [7] Louis HO TAN TAI, Détergents et produits de soins corporels, Dunod, Paris 1999.
- [8] MORI & OKUMA, international Surfactant Congress, Munich , 1984
- [9] Littérature Hoescht, Hostapur SAS
- [10] GERRITSEN J., ATKINSON R.E., MARTIN A.F, brevet P&G, US 4 435 317-A
Welsh J.B. brevet P&G, EP 34 039-B1, etc.
- [11] REILLY J.T., HOBSON R.B., ABDEY G.J., Brevet Unilever, CA 1 109 756-A1.
- [12] M. MOUSSAOUI, L. SACL, Optimisation des formulations d'un détergent liquide, Projet de Fin d'Etudes, ENP (1994).
- [13] Douglas C. Montgomery, Design & Analysis of Experiments, John Wiley & Sons (1976).

NORME INTERNATIONALE 2271

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

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

Première édition — 1972-09-01

CDU 661.185 : 543

Réf. N° : ISO 2271-1972 (F)

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

Prix basé sur 4 pages

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

1 OBJET

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

2 DOMAINE D'APPLICATION

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

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

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

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

3 RÉFÉRENCES

ISO/R 385, *Burettes*.

ISO/R 648, *Pipettes à un trait*.

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

4 PRINCIPE

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

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

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

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

5 RÉACTIFS

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

Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques suivantes:

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

5.2 **Acide sulfurique**, solution 5 N.

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

5.3 **Acide sulfurique**, solution 1,0 N.

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

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

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

5.5.1 Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium

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

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

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

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

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

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

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

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

où

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

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

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

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

5.5.2 Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0,004 M

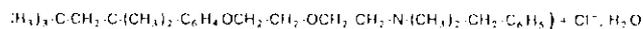
Peser, à 1 mg près, 1,14 à 1,16 g de laurylsulfate de sodium, et faire dissoudre dans 200 ml d'eau. Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, et compléter au volume avec de l'eau.

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

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

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

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



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

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

NOTES

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

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

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

5.7 Phénolphaléine, solution éthanolique à 10 g/l.

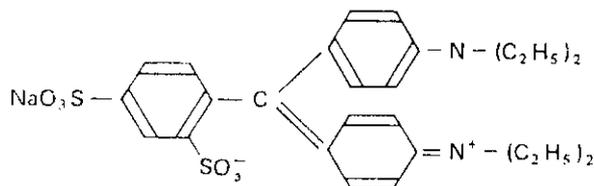
Dissoudre 1 g de phénolphaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (V/V).

5.8 Solution d'indicateur mixte.²⁾

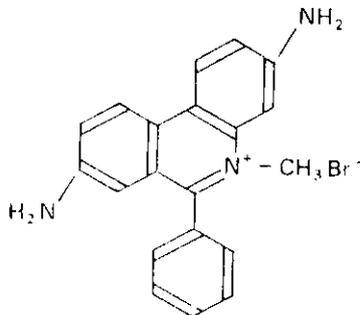
5.8.1 Solution mère

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

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



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



5.8.1.3 Préparation de la solution mère

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

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

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

Un des noms commerciaux de ce produit est : «Hyamine 1622».

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

3) Quelques-uns des noms commerciaux de ce produit sont : «Bleu VS» ou «Bleu disulfine VN 150».

5.8.2 Solution acide d'indicateur mixte

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

6 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

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

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

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

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

7 MODE OPÉRATOIRE

7.1 Étalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium

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

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

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

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

où

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

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

7.2 Prise d'essai

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

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

TABLEAU - Masse de la prise d'essai

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

7.3 Détermination

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

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

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1 Mode de calcul

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

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

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

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

où

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

M est la masse molaire de la matière active anionique;

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

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

8.2 Répétabilité

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

8.3 Reproductibilité

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

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

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

FASCICULE DE DOCUMENTATION	AGENTS DE SURFACE DÉTERGENTS POUR LE LAVAGE DE LA VAISSELLE À LA MAIN Principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance	T 73-802 Janvier 1985 ISO 4198																																				
<p>AVANT-PROPOS</p> <p><i>À sa date de publication, le présent fascicule de documentation reproduit la norme ISO 4198 éditée en 1984 par l'Organisation internationale de normalisation.</i></p> <p><i>Les documents mentionnés au chapitre 2 « Références » font respectivement l'objet des normes françaises NF T 73-009 et NF T 73-000.</i></p> <p style="text-align: center;">SOMMAIRE</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="width: 5%;"></th> <th style="width: 85%;"></th> <th style="width: 10%; text-align: right;">Page</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>Introduction</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>Objet</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>Domaine d'application</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>Références</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>Définition</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>Généralités</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage</td> <td style="text-align: right;">3</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>Lot de vaisselle souillée</td> <td style="text-align: right;">4</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>Opération de lavage</td> <td style="text-align: right;">5</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance</td> <td style="text-align: right;">7</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>Compte rendu des résultats et leur interprétation</td> <td style="text-align: right;">8</td> </tr> </tbody> </table>					Page	0	Introduction	2	1	Objet	2	2	Domaine d'application	2	3	Références	2	4	Définition	2	5	Généralités	2	6	Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage	3	7	Lot de vaisselle souillée	4	8	Opération de lavage	5	9	Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance	7	10	Compte rendu des résultats et leur interprétation	8
		Page																																				
0	Introduction	2																																				
1	Objet	2																																				
2	Domaine d'application	2																																				
3	Références	2																																				
4	Définition	2																																				
5	Généralités	2																																				
6	Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage	3																																				
7	Lot de vaisselle souillée	4																																				
8	Opération de lavage	5																																				
9	Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance	7																																				
10	Compte rendu des résultats et leur interprétation	8																																				
		© afnor 1985 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays																																				

édité par l'association française de normalisation (afnor) - tour europe cedex 7 92080 paris la défense - tel. (1) 778-13-28

afnor 34675

T 73-802 1^{er} tirage 85-01

Surface active agents — Detergents for hand dishwashing — Guide for comparative testing of performance

 Tenside — Reinigungsmittel für Geschirrspülmittel für handgespültes Geschirr
 — Richtlinien für vergleichbare Prüfungen von Gebrauchseigenschaften

0 Introduction

Pour entreprendre des essais comparatifs d'évaluation de performance des détergents pour le lavage ménager de la vaisselle à la main, il est nécessaire de tenir compte de plusieurs paramètres liés les uns aux autres ou apparemment indépendants. Les paramètres particuliers et l'attention qu'on y porte varieront d'une région et d'un pays à un autre, en fonction

- de la variété des souillures provenant des habitudes différentes de restauration;
- des matériaux utilisés pour la fabrication des ustensiles de cuisine, du service de table et des couverts;
- de la qualité de l'eau et des habitudes de lavage à la main.

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

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

Bien qu'il soit reconnu que l'odeur, la douceur, l'apparence et le toucher peuvent influencer le choix, ces facteurs, ainsi que les effets toxicologiques et écologiques, bien que reconnus d'une extrême importance, ne sont pas pris en compte dans la présente Norme internationale. Il est supposé, selon les conditions d'emploi, que les détergents utilisés pour le lavage de la vaisselle à la main ne détériorent pas les ustensiles de cuisine, le service de table et les couverts.

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

1 Objet

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

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

2 Domaine d'application

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

3 Références

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

ISO 862, *Agents de surface — Vocabulaire.*

4 Définition

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

5 Généralités

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

¹⁾ Voir définition dans l'ISO 862.

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

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

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

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

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

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

6.1 Remarques générales

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

6.2 Étapes de l'opération de lavage

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

L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

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

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

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

a) Dosage et facilité de dissolution du détergent

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

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

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

c) Caractéristiques de moussage, comprenant

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

d) Vitesse de l'égouttage.

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

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

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

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

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

De même, les effets sur les mains, suite à la fréquence des contacts, sont un aspect extrêmement important pour le choix du produit.

pendant, l'évaluation de ces effets, comme les propriétés toxicologiques et écologiques, se trouvent être en dehors des préoccupations couvertes par la présente Norme internationale, car cela nécessite un programme d'essai distinct effectué par des experts appropriés.

7 Lot de vaisselle souillée

1 Remarques générales

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

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

La souillure provenant d'un usage normal peut être simulée dans un laboratoire par une application contrôlée sur la vaisselle de nourritures qui sont courantes dans le pays. Si des souillures artificielles sont utilisées, les conditions dans lesquelles la souillure est appliquée sur l'article et l'interaction entre la souillure et l'article ont un effet sur les résultats de l'essai et, de ce fait, ces conditions devraient être normalisées. Une difficulté particulière peut être rencontrée pour la simulation du « brûlé » lors de la cuisson.

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

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres

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

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres (fin)

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

8 Opération de lavage

8.1 Remarques générales

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

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

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

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

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

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

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

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

8.2 Opération de lavage — Paramètres

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

8.2 Opération de lavage — Paramètres (fin)

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

8.3 Difficultés de l'évaluation de la performance

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

Les modifications sont dues

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

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

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

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

9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance

9.1 Bases et objectifs d'appréciation

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

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

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

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

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

9.2 Efficacité du nettoyage

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

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

9.3 Moussage

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

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

9.4 Égouttage

S'il est d'usage de laisser s'égoutter la vaisselle, la vitesse à laquelle l'eau s'écoule de la vaisselle et la présence ou l'absence de gouttelettes sur la surface après égouttage peuvent s'évaluer.

9.5 Aspect global

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

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

9.6 Estimation globale de la performance technique

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

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

9.7 Autres caractéristiques

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

10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

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

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

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

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

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

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



Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents¹

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

1. Scope

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

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

2. Summary of Guide

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

3. Significance and Use

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

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

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

4. Recommended Conditions

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

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

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

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

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

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

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

5. Materials

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

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

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

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

6. Standard Soils

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

6.1.1 Soil A:

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

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

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

6.1.2 Soil B:

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

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

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

6.1.3 Soil C—Shortening.

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

6.1.4 Soil D:

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

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

7. Preparation of Soiled Plates

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Preparation of Dishwash Solution

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

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

8.1.2 Draw 100 mL of test water from the reservoir.

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

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

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

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

9. Washing Procedure

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

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

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

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

10. Cleaning Procedure

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

11. Reference Blend

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

12. Arrangement of Tests

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

- 12.1.1 Testing each product the same number of times by each operator,
 - 12.1.2 Testing products on a comparative basis, and
 - 12.1.3 Conducting at least four replicate tests.
- 12.2 The products should be tested until a suitable and

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

13. Data Evaluation

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

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

14. Precision and Bias

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

14.2 Plate count averages and standard deviations for a given product have little, if any, direct value in assessing product differences. Product differences can be evaluated only through sufficient testing to determine the performance difference it is necessary to establish to ascertain whether two products are different with a specified degree of confidence.

14.3 While appropriate statistical treatments for analyzing data and evaluating confidence intervals can be found in a number of texts and papers, the following references can be recommended.

14.3.1 Mandel, J., and Lashof, T. W. "The Interlaboratory Evaluation of Testing Methods," *ASTM Bulletin*, No. 239, July 1959.

14.3.2 Snedecor, G. W., *Statistical Methods*, 5th Ed., Iowa State College Press, Ames, Iowa, 1956.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.