

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

En vue de l'obtention du diplôme

**D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE**

**Thème**

# Formulation d'un détergent liquide

**Présenté par :**

BENAIDA Brahim

HALLI Abdelhamid

**Dirigé par :**

M<sup>r</sup> T. AHMED ZAID

M<sup>me</sup> S.HADDOUM

**PROMOTION JUIN 2011**

**ENP, 10 Avenue Hassan Badi EL-Harrach Alger**

## *Remerciements*

Toute la gratitude et le merci à Dieu qui nous a aidé jusqu'à ce que ce travail arrive à son terme.

On tient tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur T. AHMED ZAÏD qui a dirigé ce travail et qui nous a fait découvrir le monde passionnant des tensioactifs.

On remercie vivement et chaleureusement notre co-Promotrice Mme S. Haddoum maître de conférences à l'école nationale polytechnique.

Dr A. Mefti, Dr F. Kies et Pr F. Souahi pour avoir accepté de juger notre travail.

Nos remerciements les plus sincères sont adressés à nos enseignants qui ont contribué à notre formation et permis qu'elle se déroule dans les meilleures conditions possibles

On remercie aussi Monsieur A. ATTOUCHE, Directeur général de l'Entreprise Henkel-Cognis-Algérie, pour l'aide matérielle qu'il nous a prodiguée.

Enfin on remercie tous ceux qui nous ont soutenus au cours de notre travail.

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail a toute ma famille et tous ceux qui me sont proche,  
mon père, mon frère et mes sœurs en particulier pour leur soutien,  
encouragement et leur aide considérable.*

*Je dédie aussi ce travail a tous mes amis de Bouzareah et tous ceux  
qui me connaissent.*

*A tous mes camarades et amis de l'ENP.*

*HAMID*

## *Dédicace*

*Je dédie le fruit de mes efforts :*

*A mes très chers parents pour leur aide, encouragements et affection.*

*A mes frères et sœurs pour leur soutien indéfectible.*

*A tous mes amis de Bouzareah.*

*A tout mes amis de l'ENP spécialement ceux du département génie chimique en particulier Ali, Hamza, Boualem et Hamid.*

***BRAHIM***

## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b>	<i>Structure d'un tensioactif</i> .....	2
<b>Figure 2.a :</b>	<i>Formation de micelles</i> .....	3
<b>Figure 2.b :</b>	<i>Schématisation d'une micelle</i> .....	4
<b>Figure 3 :</b>	<i>Détermination de la CMC</i> .....	5
<b>Figure 4 :</b>	<i>Evolution de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif</i> .....	6
<b>Figure 5 :</b>	<i>Variation de la solubilité d'un surfactif en fonction de la température</i> .....	8
<b>Figure 6.a :</b>	<i>Lauryl Ether Sulfates de sodium</i> .....	11
<b>Figure 6.b :</b>	<i>dodécylbenzène sulfonate de sodium</i> .....	11
<b>Figure 7 :</b>	<i>Adhésion d'une salissure à un substrat</i> .....	20
<b>Figure 8 :</b>	<i>Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces</i> .....	21
<b>Figure 9 :</b>	<i>Viscosimètre de type UBELLOHDE</i> .....	37
<b>Figure 10 :</b>	<i>Turbidimètre de marque WTW</i> .....	38
<b>Figure 11 :</b>	<i>Mesure du point trouble</i> .....	39
<b>Figure 12 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour le PDVSL</i> .....	46
<b>Figure 13 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour le PDVSL en négligeant les effets non significatifs</i> .	47
<b>Figure 14 :</b>	<i>Surface de réponse pour le nombre d'assiettes nettoyées (Plate)</i> .....	48
<b>Figure 15 :</b>	<i>Valeurs observées pour le PDVSL en fonction des valeurs prévues</i> .....	49
<b>Figure 16 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour la viscosité</i> .....	50
<b>Figure 17 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour la viscosité en négligeant les effets non significatifs</i> .....	51
<b>Figure 18 :</b>	<i>Surface de réponse pour la viscosité en fonction du Texapon et du Maranil</i> .....	51
<b>Figure 19 :</b>	<i>Valeurs prévues pour la viscosité en fonction des valeurs observées</i> .....	52
<b>Figure 20 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant</i> .....	53
<b>Figure 21 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant en négligeant les effets non significatifs</i> .....	53

<b>Figure 22 :</b>	<i>Surface de réponse pour le pouvoir moussant en fonction du Texapon et du Maranil.....</i>	<i>54</i>
<b>Figure 23 :</b>	<i>Valeurs prévues pour le pouvoir moussant en fonction des valeurs observées ....</i>	<i>54</i>
<b>Figure 24 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour la turbidité.....</i>	<i>55</i>
<b>Figure 25 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour la turbidité en négligeant les effets non significatifs.....</i>	<i>55</i>
<b>Figure 26 :</b>	<i>Surface de réponse pour la turbidité.....</i>	<i>56</i>
<b>Figure 27 :</b>	<i>Valeurs prévues pour la stabilité de l'émulsion en fonction des valeurs observées.....</i>	<i>57</i>
<b>Figure 28 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour le point de trouble .....</i>	<i>57</i>
<b>Figure 29 :</b>	<i>Diagramme de Pareto pour le point de trouble en négligeant les effets non significatifs.....</i>	<i>58</i>
<b>Figure 30 :</b>	<i>Surface de réponse pour le point de Trouble .....</i>	<i>59</i>
<b>Figure 31 :</b>	<i>Valeurs prévues pour le point de trouble en fonction des valeurs observées .....</i>	<i>60</i>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1 :</b>	<i>Les différentes catégories des tensioactifs .....</i>	<i>14</i>
<b>Tableau 2 :</b>	<i>Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle.....</i>	<i>19</i>
<b>Tableau 3 :</b>	<i>Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquide vaisselle à la main.....</i>	<i>27</i>
<b>Tableau 4 :</b>	<i>Définition de la dureté de l'eau.....</i>	<i>34</i>
<b>Tableau 5 :</b>	<i>Nom de valeur et unités de mesure.....</i>	<i>34</i>
<b>Tableau 6 :</b>	<i>tableau qualificatif des eaux selon leur degré de dureté.....</i>	<i>35</i>
<b>Tableau 7 :</b>	<i>niveaux de concentrations utilisées pour chaque ingrédient.....</i>	<i>40</i>
<b>Tableau 8 :</b>	<i>Plan composite central et résultats expérimentaux.....</i>	<i>45</i>
<b>Tableau 9 :</b>	<i>Table ANOVA pour le PDVSL.....</i>	<i>49</i>

# *Table des matières*

## **PARTIE THEORIQUE**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>II. Les surfactifs .....</b>	<b>2</b>
II.1. Définition des agents de surfaces.....	2
II.2. Propriétés tensioactives.....	2
II.2.1. Tension superficielle.....	3
II.2.2. Micellisation et Concentration Micellaire Critique (CMC) .....	3
II.2.2.1. Notion de Concentration Micellaire Critique .....	3
II.2.2.2. Facteurs influençant la CMC .....	4
II.2.3. Balance lipophile hydrophile (HLB).....	6
II.2.4. Solubilité des surfactifs : Phénomène de Krafft et point de trouble .....	7
II.2.5. Mécanisme de la détergence .....	8
II.2.6. Phénomène de synergisme .....	9
II.3. Classification des surfactifs .....	10
II.3.1. Les surfactifs anioniques .....	10
II.3.2. Les surfactifs cationiques .....	11
II.3.3. Les surfactifs non-ioniques .....	12
II.3.4. Les surfactifs amphotères ou ampholytes ou zwitterioniques.....	13
II.4. Propriétés spécifiques des surfactifs .....	15
II.4.1. Pouvoir moussant.....	15
II.4.2. Pouvoir émulsionnant.....	16
II.4.3. Pouvoir mouillant.....	16
II.4.4. Pouvoir dispersant.....	17
II.4.5. Pouvoir détergent .....	18

<b>III. Surfaces dures et salissures .....</b>	<b>19</b>
III.1. Les surfaces dures.....	19
III.2. Les salissures .....	20
<b>IV. Les détergents liquides .....</b>	<b>22</b>
IV.1. Type de détergent liquide vaisselle .....	22
IV.1.1. Liquides conventionnels .....	22
IV.1.2. Liquides concentrés.....	23
IV.2. Composition d'un détergent liquide vaisselle .....	23
IV.3. Formulation des détergents liquides .....	23
IV.4. Principes de formulation.....	23
IV.5. Les différents ingrédients et leurs rôles .....	25
IV.6. Choix des différents ingrédients .....	29
IV.7. Formulation pour une esthétique désirable .....	32
<b>V. Influence des différents facteurs sur le lavage .....</b>	<b>33</b>
V.1. Influence de l'eau.....	33
V.2. La température d'utilisation.....	35
V.3. La durée du nettoyage.....	36
V.4. L'action mécanique.....	36
<b>VI. Tests spécifiques pour l'évaluation de la performance du produit .....</b>	<b>37</b>
VI.1. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL) .....	37
VI.2. Viscosité .....	37
VI.3. Pouvoir moussant .....	38
VI.4. Pouvoir émulsionnant.....	38
VI.5. Point de trouble.....	39

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>I. Objectif de travail .....</b>	<b>40</b>
<b>II. La démarche et outils utilisés .....</b>	<b>40</b>
<b>III. Préparation des formules .....</b>	<b>41</b>
<b>IV. Mesure des propriétés .....</b>	<b>42</b>
IV.1. Test de lavage (PDVSL).....	42
IV.2. Mesure de la viscosité .....	43
IV.3. Pouvoir moussant .....	43
IV.4. Pouvoir émulsionnant (la turbidité).....	43
IV.5. Point de trouble.....	44
<b>V. Résultats et discussions .....</b>	<b>45</b>
V.1. Modélisation du PDVSL.....	46
V.2. Modélisation de la viscosité.....	50
V.3. Modélisation de pouvoir moussant .....	52
V.4. Modélisation de la turbidité .....	55
V.5. Modélisation du point de trouble .....	57
<b>Conclusion .....</b>	<b>61</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>62</b>
<b>Annexes</b>	

الموضوع : تركيب سائل غسيل الاواني

ملخص :

تم تنفيذ منهجية الاستجابة السطحية لتحسين أداء التنظيف، اللزوجة، وتعكر سحابة نقطة من المنظفات السائلة.

يتكون من اثنين من الغسول مجاملة من شركة هنكل أنيوني :

• مرانيل باست ® 55 : دوديسيل سلفونات البنزين.

• تكسابون ® 35 : لوريل سلفات الصوديوم.

استعمال برنامج (ستاتيسيتيكا) سمح بتوضيح تأثيرات مختلف المكونات على الخواص المدروسة و بوضع نموذج لهاته الأخيرة.

استغلال مساحات الإجابة يسمح باختيار أحسن الحلول التي هي في أغلب الأحيان تسويات بين مختلف الخواص مع الأخذ بعين الاعتبار مختلف الضغوطات

الكلمات الرئيسية : صياغة، والنمذجة ، غسل الاطباق المنظفات السائلة، والتحسين، والاستجابة المنهجية السطح، والأداء التنظيف ، والتعكر، اللزوجة.

**Sujet :** formulation d'un détergent liquide.

**Résumé :**

La méthodologie des surfaces de réponse a été mise en œuvre pour optimiser les performances de nettoyage, la viscosité, la turbidité et le point de trouble d'une lessive liquide.

La lessive est formulée à partir de deux tensioactifs anioniques gracieusement fournis par Henkel GmbH :

- MARANIL PASTE® A 55 : dodécyl benzène sulfonate de sodium.
- TEXAPON® LS 35 : le lauryl mérestyl sulfate de sodium.

L'utilisation d'un logiciel (Statistica) a permis d'élaborer un plan de mélange, 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 de diverses contraintes.

**Mots clés :** formulation, modélisation, détergent liquide vaisselle, optimisation, méthodologie des surfaces de réponses, performance de nettoyage, turbidité, point de trouble, viscosité.

**Subject:** formulation of liquid detergent.

**Abstract:**

The response surface methodology has been implemented to optimize cleaning performance, viscosity, turbidity and cloud point of a liquid detergent.

Lye is made from two anionic courtesy of Henkel GmbH:

- MARANIL ® PASTE A 55: dodecyl benzene sulfonate.
- TEXAPON ® LS 35: mérestyl lauryl sulfate sodium.

The use of software (Statistica) was used to develop a plan to mix, to show the effects of different ingredients on the properties studied and model them.

The exploitation of response surfaces to choose the best solutions are often trade-offs between different properties, taking into account various constraints.

**Keywords:** formulation, modeling, dishwashing liquid detergent, optimization, response surface methodology, cleaning performance, turbidity, cloud point, viscosity.

## I. Introduction

Les produits d'entretien ménagers ont principalement pour fonction de nettoyer les surfaces dures. Leur composition est plus ou moins complexe. Ils contiennent toujours des **agents de surface**, encore appelés **tensioactifs** ou **surfactifs**, qui permettent l'élimination des salissures, associés à divers additifs variant selon l'application : des acides utilisés comme détartrants et antirouille, des bases qui exhalent l'activité des savons et dissolvent les graisses par hydrolyse, des agents complexants utilisés pour leur action anticalcaire, des adjuvants divers comme les enzymes, les agents de blanchiment, les azurants optiques, les désinfectants et antiseptiques, les conservateurs, les abrasifs, les solvants, les parfums...

Cependant, aucun produit ne donne de résultats optimaux sur toutes les surfaces pour tous les types de salissures. En conséquence, il existe un nombre important de produits ménagers disponibles sur le marché. Ils sont formulés de manière à être efficaces en termes de performances mais aussi à être pratiques d'utilisation. Certains sont conçus pour un usage plus général, comme les nettoyeurs dits tout usage ou universels, qui représentent environ 29 % du marché, tandis que d'autres donneront de meilleurs résultats sur des surfaces spécifiques et/ou pour des salissures précises ; ceux-là représentent environ 65 % du marché.

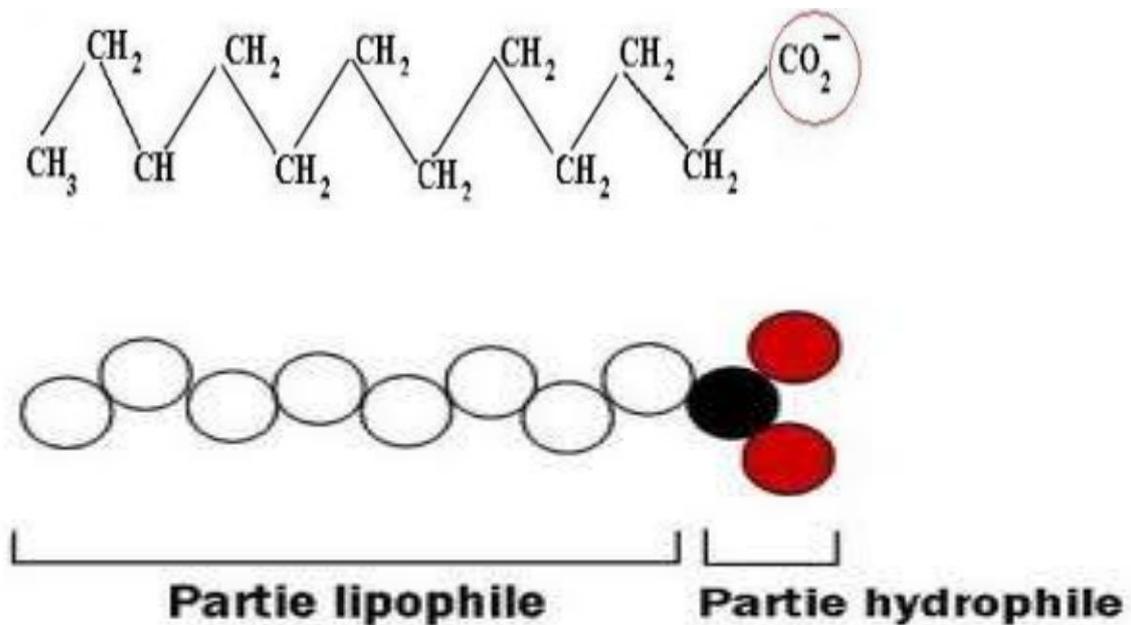
Outre la diversité des surfaces dures, les produits doivent s'attaquer à différents types de salissures selon les surfaces sur lesquelles ils sont utilisés, ce qui implique des compositions adaptées à chaque utilisation. Par exemple, dans la cuisine, il sera nécessaire de disposer d'un produit efficace contre les graisses, les salissures brûlées ou encore les traces de calcaire. De plus, chaque produit aura sa spécificité.

Notre travail traite plus spécifiquement des produits pour le nettoyage de la vaisselle à la main et aborde plus précisément leur formulation et le mode d'action des différents constituants .

## II. Les surfactifs :

### II.1. Définition des agents de surfaces :

Les agents de surface, encore appelés surfactifs ou agents tensioactifs sont des substances naturelle ou synthétique de structure particulière : ce sont des molécules formées de deux parties d'affinités opposées, une partie est hydrophile ou polaire, l'autre est hydrophobe, lipophile ou apolaire (**Figure 1**). De par leurs doubles polarités, ces molécules sont appelées substances amphiphiles [1].



**Figure 1** : Structure d'un tensioactif.

### II.2. Propriétés tensioactives :

#### II.2.1. Tension superficielle :

La tension superficielle est la résistance qui existe à la surface de séparation de deux milieux, solide/gaz ou liquide/gaz. La tension entre deux solides, deux liquide, ou un liquide et un solide est plutôt appelé tension inter faciale.

La tension superficielle varie en fonction de la concentration en soluté elle décroît lorsque la concentration des agents de surface augmente.

Selon **la loi de GIBBS** elle atteint un pallier qui correspond à la tension superficielle de l'agent tensioactif [2].

$$\Gamma = \left( \frac{-1}{RT} \right) \left( \frac{d\gamma}{d \ln c} \right)$$

Avec :  $\Gamma$  : Concentration superficielle.

$\gamma$  : tension superficielle.

$C$  : concentration de la solution.

$R$  : constante molaire de gaz.

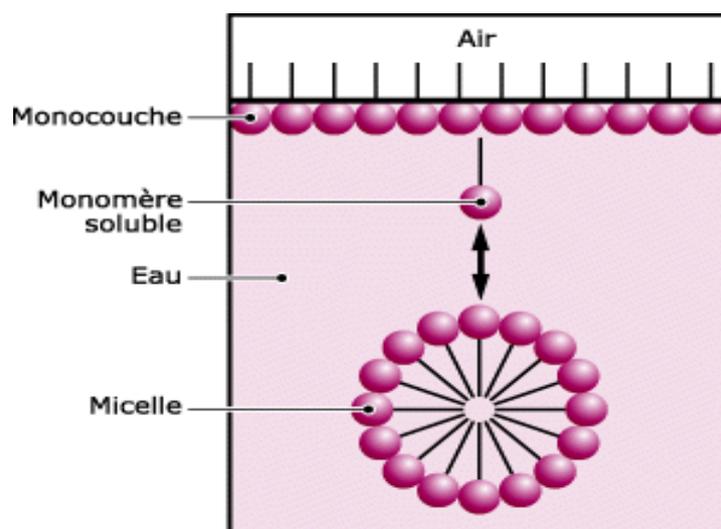
$T$  : température absolue

## II.2.2. Micellisation et Concentration Micellaire Critique (CMC) :

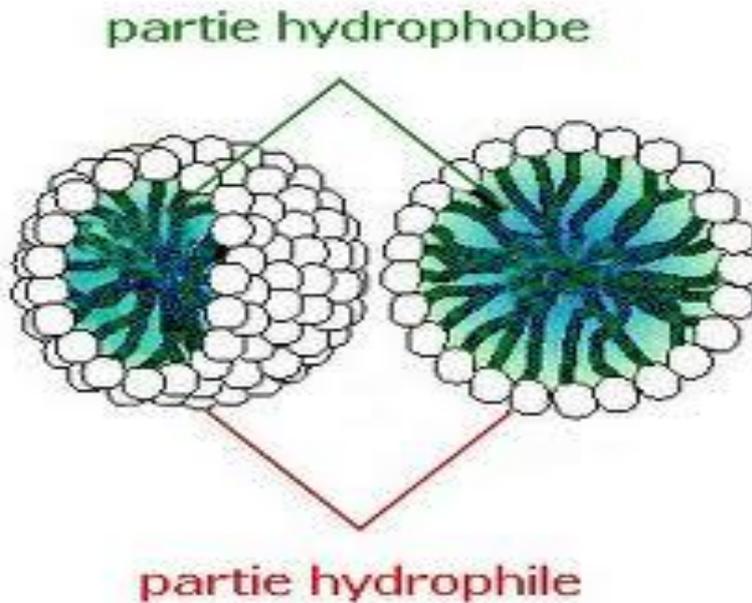
### II.2.2.1. Notion de Concentration Micellaire Critique :

En solution à faible concentration, un tensioactif est présent sous forme de monomères. Une augmentation de la concentration du tensioactif provoque une saturation à l'interface ; au-delà de cette saturation, les molécules de monomères s'auto-organisent en solution (**Figure 2.a**) en formant des agrégats moléculaires sphériques appelés micelles (**Figure 2.b**). La concentration à partir de laquelle les monomères commencent à former des agrégats est définie comme la Concentration Micellaire Critique (CMC). Cette valeur est caractéristique d'un tensioactif à une température donnée.

Le phénomène de micellisation peut être rencontré dans divers solvants, cependant l'eau reste le solvant privilégié [1].



**Figure 2.a** : Formation de micelles



**Figure 2.b** : Schématisation d'une micelle

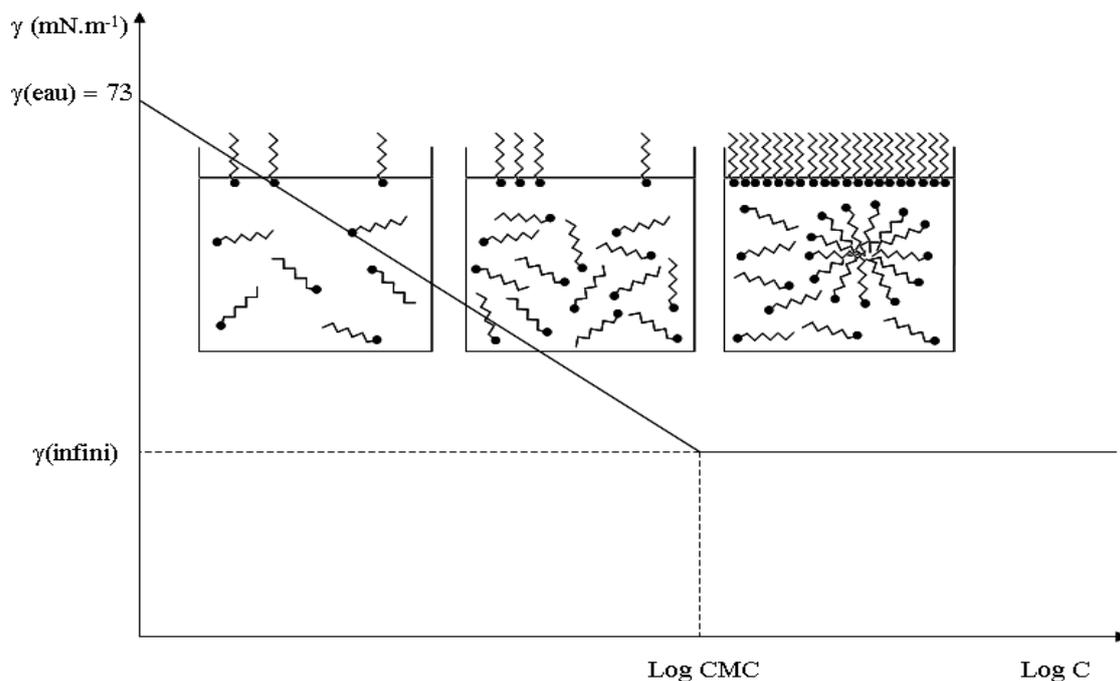
#### II.2.2.2. Facteurs influençant la CMC :

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif et dépend de la longueur de la chaîne lipophile et de la nature de la tête polaire. Par exemple les CMC des tensioactifs non ioniques sont plus basses que celles des tensioactifs ioniques de longueur de chaîne comparable. Mais la CMC dépend également de l'environnement physico-chimique : concentration en électrolytes ou température [3].

On peut distinguer cinq principaux facteurs liés aux interactions hydrophobes et électrostatiques : [4]

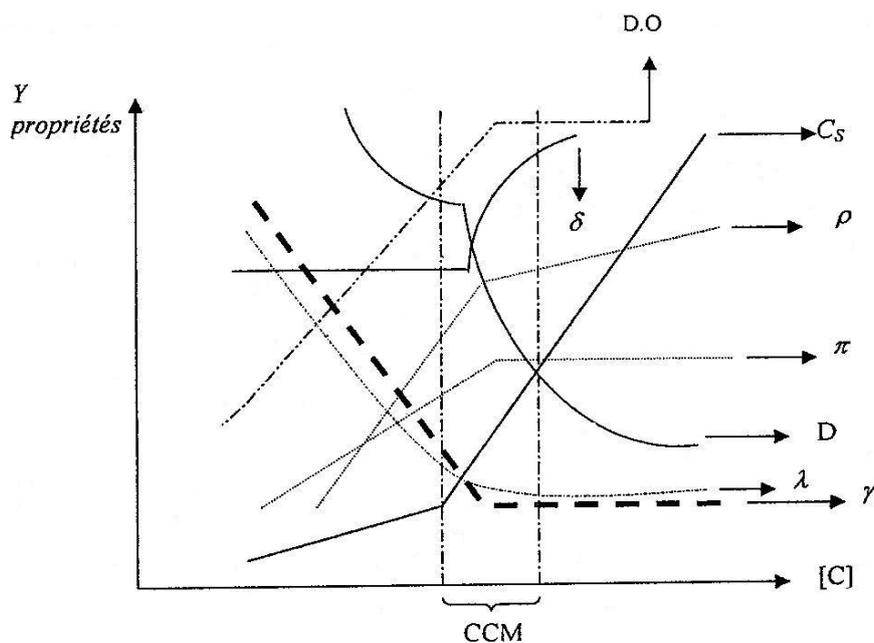
- La structure du tensioactif
- La température de la solution
- La présence de composés organiques
- La présence d'électrolytes
- L'influence du pH

A titre d'exemple, le calcul de la CMC d'une solution amphiphile par tensiométrie se réalise en se basant sur la propriété de la molécule tensioactive à pouvoir abaisser la tension de surface de l'eau depuis des concentrations inférieures à la CMC jusqu'à la CMC. Au-delà, la tension de surface  $\gamma$  n'est presque plus affectée par l'augmentation de concentration en tensioactif. Ce phénomène se traduit sur la courbe  $\gamma = f(\text{Log } C)$  par une cassure à la CMC telle que représentée dans le schéma ci-dessous (**Figure 3**).



**Figure 3 : Détermination de la CMC**

La CMC est détectée par la discontinuité marquée de certaines propriétés physique de la solution, notamment la masse volumique, la densité optique, le coefficient de diffusion, la conductance équivalente, la tension inter faciale, le déplacement chimique et la concentration d'une substance, comme on le voit dans **la figure 4**.



$\rho$  : Masse volumique  
 D.O: Densité optique  
 D : Coefficient de diffusion  
 $\pi$  : Conductance équivalente  
 $\gamma$  : Tension inter faciale  
 $\delta$  : Déplacement chimique  
 Cs : Concentration d'une substance

**Figure 4** : Evolution de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif [01].

### II.2.3. Balance lipophile hydrophile (HLB) :

La méthode HLB (ou méthode de Griffin) est très utilisée. La méthode HLB est basée sur la classification des tensioactifs par hydrophilie croissante et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés des mélanges de tensioactifs.

La zone interfaciale est le lieu d'interactions moléculaires dont les deux plus importantes sont:

- l'interaction pôle lipophile-phase grasse ECO,
- l'interaction pôle hydrophile-phase polaire ECW.

La méthode HLB simplifie ces interactions et ne s'intéresse qu'à la contribution du tensioactif, c'est-à-dire ne prend en compte que l'importance relative du pôle hydrophile et du pôle hydrophobe le constituant [5].

La méthode HLB est donc basée sur cette compensation entre hydrophilie et lipophilie et associe à chaque tensioactif le rapport :

$$\frac{\text{Masse du pôle hydrophile}}{\text{Masse totale}}$$

Les tensioactifs sont souvent utilisés en mélange : la valeur HLB d'un mélange binaire se calcule en première approximation par la relation linéaire suivante : [5]

$$HLB_{mélange} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} HLB_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} HLB_2$$

Avec :  $m_1$  : Masse du tensioactif 1 dans la formulation,

$m_2$  : Masse du tensioactif 2 dans la formulation,

$HLB_1$  : Valeur HLB du tensioactif 1,

$HLB_2$  : Valeur HLB du tensioactif 2.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la HLB à partir de la formule chimique du tensioactif [6].

La méthode HLB de formulation repose sur deux principes : la notion de valeur HLB optimale et la notion de type chimique.

#### **II.2.4.Solubilité des surfactifs : Phénomène de Krafft et point de trouble :**

Lorsqu'on analyse la solubilité d'un **tensioactif ionique**, on remarque qu'au dessus d'une certaine température, caractéristique du tensioactif considéré, la solubilité s'accroît fortement.

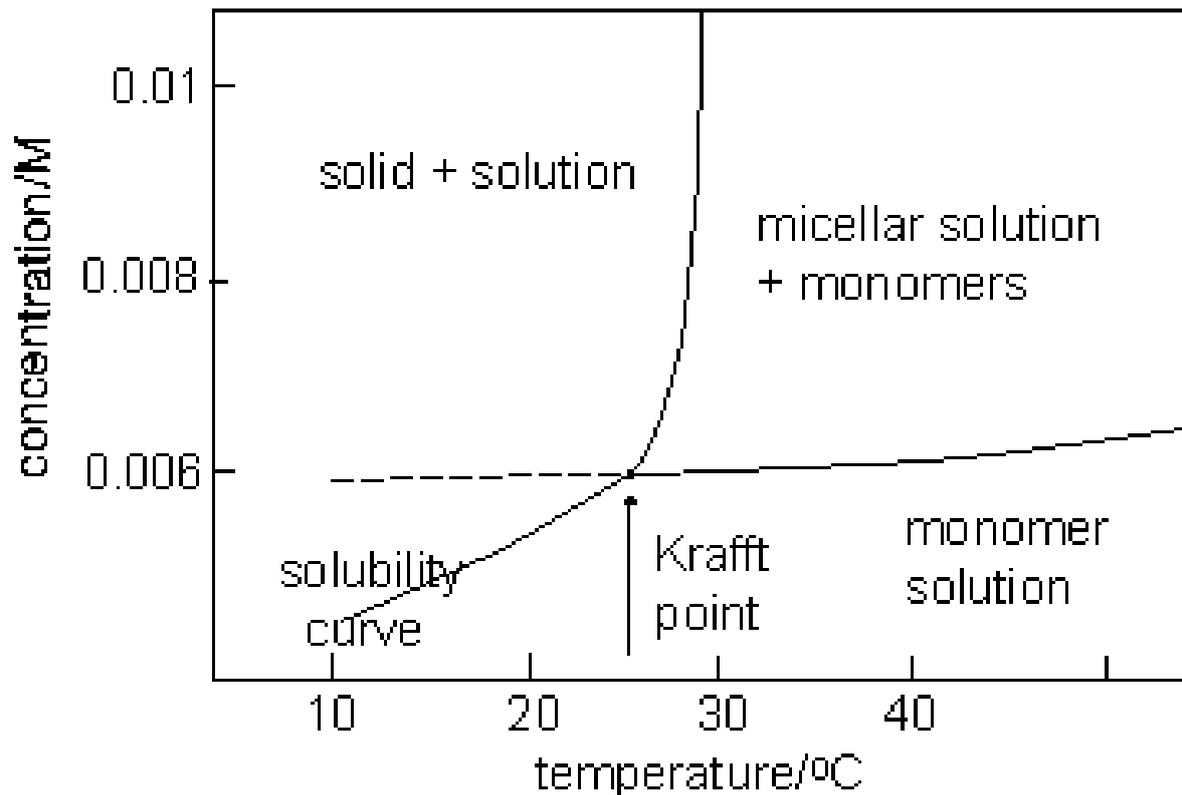
Ce phénomène a été observé pour la première fois par Krafft et coll. [5]. Cette augmentation est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères.

La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée température de Krafft ou point de Krafft.

A faible concentration, le tensioactif se trouve sous la forme de monomères en solution dans l'eau. Si on augmente la concentration en tensioactif à une température inférieure à la température de *Krafft*, il précipite. Par contre, si la température est supérieure à la température de *Krafft*, le tensioactif micellise. Ainsi, aucune micellisation n'est possible pour un tensioactif ionique à une température inférieure à la température de *Krafft*.

La température de *Krafft* est déterminée en repérant la température d'apparition puis disparition d'un trouble dans une solution de tensioactif à forte concentration. Elle est dans ce cas, définie pour une concentration donnée.

La température pour laquelle la solubilité est égale à la CMC est la température de Krafft. Au-delà de cette température, la solubilité croît très rapidement (**Figure 5**).



**Figure 5 :** Variation de la solubilité d'un surfactif en fonction de la température

Dans le cas des **tensioactifs non ioniques**, il existe un point de trouble qui est défini comme étant la température à partir de laquelle une solution de tensioactifs non ioniques se trouble et se sépare en deux phases : une phase aqueuse dont la concentration en tensioactifs est faible, et une deuxième phase riche en tensioactif. Cette démixtion correspond à une agrégation des micelles en « super micelles » et s'explique par une diminution du degré d'hydratation de la partie hydrophile du tensioactif. Le processus reste tout de même réversible par abaissement de la température [7].

### II.2.5.Mécanisme de la déterision :

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

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

Le détergent doit :

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

Les conditions ci-dessus sont remplies par la substance si elle est capable de diminuer les tensions interfaciales solide-eau et liquide-eau. C'est le cas généralement des agents mouillants ou des agents tensioactifs [8].

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

### **II.2.6. Phénomène de synergisme :**

Le concept de **synergisme** est des plus importants dans l'étude des effets pratiques des agents tensioactifs. Ce terme s'applique à un mélange de deux agents tensioactifs, ou plus, dont l'efficacité est supérieure à la somme de celle des composants employés séparément. On rencontre très 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 de 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%, et 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 de B, alors B est un véritable adjuvant ou détergent additionnel [9].

### II.3. Classification des surfactifs :

Il est possible de distinguer quatre grandes classes de tensioactifs qui sont regroupés suivant la nature de la partie hydrophile : [10]

Les surfactifs anioniques

Les surfactifs cationiques

Les surfactifs non-ioniques et zwitterioniques

Les surfactifs amphotères ou ampholytes

#### II.3.1. Les surfactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés à cause de leur propriétés détergente excellentes, et représentent actuellement le plus grand volume de production mondiale, Il en existe une multitude et leur nombre ne cesse de croître [11].

Les tensioactifs anioniques libèrent une charge négative (anion) en solution aqueuse. Ils ont une balance Hydrophile/Lipophile (HLB) relativement élevée (8 à 18) car ils ont une tendance hydrophile plus marquée. Ils orientent l'émulsion dans le sens H/E, Huile/Eau.

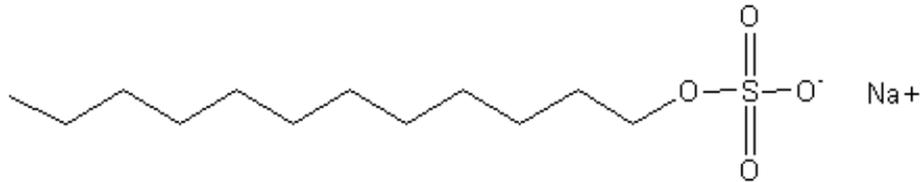
Les surfactifs anioniques sont représentés par la formule : [12]

$C_nH_{2n+1} Y^-, M^*$  où **Y** représente la tête polaire et **M** le contre-ion.

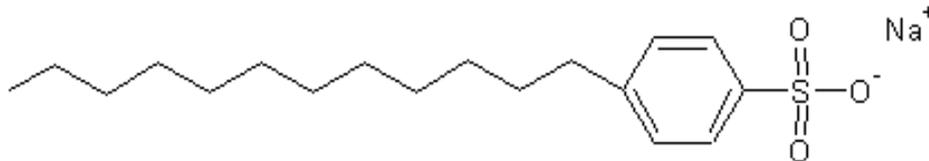
Les têtes polaires les plus employées sont :

- Les dérivés carboxylates dont les plus anciens, les savons, sont obtenus par saponification des triglycérides d'origines animale ou végétale ;
- Les dérivés sulfates ou sulfonates dont les lauryl éther sulfates de sodium (**Figure 6.a**), agents moussants très efficaces et peu coûteux qui se retrouvent dans la majorité des shampooings et gels douches.

- Les dérivés alkylbenzène sulfonates (**Figure 6.b**) linéaires ou ramifiés qui possèdent les plus importants tonnages et sont utilisés principalement dans le domaine de la détergence ;
- Les dérivés phosphates mono-ester ou di-esters utilisés essentiellement pour le dégraissage des pièces métalliques.



**Figure 6.a :** Lauryl Ether Sulfates de sodium



**Figure 6.b :** dodécylbenzène sulfonate de sodium

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés à l'échelle industrielle.

### II.3.2. Les surfactifs cationiques :

Ce sont des agents de surface possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse, pour fournir des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface [13].

Les tensioactifs cationiques libèrent une charge positive (cation) en solution aqueuse. Ce sont généralement des produits azotés (avec un atome d'azote chargé positivement). La formule générale des surfactifs cationiques est la suivante : [14]



Deux grandes familles de surfactifs cationiques sont largement employées :

- les triméthylalkylammonium.



- les alkylpyridinium.

Ils sont exclusivement constitués de dérivés d'amines. On distingue les sels d'alkyltriméthyle ou d'alkylbenzyl diméthyle ammonium obtenus par substitution nucléophile d'une amine tertiaire sur un alcool gras ; les sels d'imidazolium synthétisés en deux étapes : réaction d'une diamine sur un acide gras suivi d'une quaternisation ; et les esters d'ammonium nommés « esters quat » obtenus par estérification d'un alcoolamine tertiaire par un acide gras suivi d'une quaternisation. L'étape clef reste la quaternisation de l'amine tertiaire afin d'obtenir l'ion ammonium correspondant.

### II.3.3. Les surfactifs non-ioniques :

Les tensioactifs **non ioniques** constituent une classe particulière de la grande famille des molécules amphiphiles.

Dans cette classe font partie essentiellement les alcools éthoxylés, les alkylpolyglucosides, les esters d'acides gras et les alkylamides éthoxylés. Cette classification se fait généralement suivant la nature de la liaison chimique qui relie la partie hydrophile à la partie hydrophobe : liaison éther-oxyde, ester ou amide. Parmi ces familles, la plus courante est celle des alcools éthoxylés, de formule  $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$  (notés CmEn), caractérisés par la présence d'une chaîne alkyle à caractère hydrophobe et d'une chaîne polyéther à caractère hydrophile [15].

Leur molécule ne comporte aucune charge nette (ne s'ionise pas dans l'eau). On dit qu'ils comptent parmi les meilleurs détergents. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de la liaison entre les parties hydrophile et hydrophobe de la molécule.

Les tensioactifs non ioniques sont généralement compatibles avec les autres tensioactifs [14].

Les surfactifs non ioniques sont de bons détergents, agents mouillants et émulsifiants.

Certains ont d'excellentes propriétés moussantes. Aujourd'hui on trouve des surfactifs non ioniques dans une grande quantité de produits d'usage domestique ou industriel, conditionnés sous forme de poudre ou de liquide.

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

Exemples :

- Alcool stéarique éthoxylé
- Acide stéarique éthoxylé.
- Nonylphénoléthoxylé.
- Amine laurique éthoxylée.

Les autres produits tensio-actifs 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 alkylodialkylolamides résultant de la condensation d'un ester méthylique d'acide gras avec une alcanolamine monoéthanolamine, diéthanolamine, etc).

#### **II.3.4. Les surfactifs amphotères ou ampholytes ou zwitterioniques :**

Les tensioactifs amphotères contiennent à la fois des groupements acides et basiques. En conséquence, suivant le pH du milieu où ils se trouvent, ils libèrent un ion positif ou un ion négatif.

- en pH **alcalin (basique)**, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques,
- en pH **acide**, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques.

Les tensioactifs amphotères ont une **HLB** élevée ; et sont donc utilisés comme détergents. Moins agressifs que les anioniques, ils sont recommandés pour les peaux fragiles.

Il existe différentes classes chimiques de tensioactifs amphotères. On peut notamment citer :

- les bétaines, qui contiennent un groupement ammonium quaternaire et un groupement acide carboxylique (utilisées comme agents moussants et détergents)
- les dérivés de l'imidazoline (moussants et antiseptiques bien tolérés par la peau et les muqueuses, dont la muqueuse oculaire)
- les polypeptides, peu irritants pour la peau (utilisés dans les shampoings, crèmes, laits démaquillants...)
- les lipoaminoacides, qui ont une grande similitude avec les lipoaminoacides présents dans l'épiderme, ce qui en fait des tensioactifs "physiologiques", utilisés dans les crèmes, dentifrices, lotions capillaires

Ils sont compatibles avec les autres tensioactifs [14].

En fonction de leur tête polaire, les tensioactifs sont classés en quatre catégories selon le tableau ci-dessous :

**Tableau 1 : Les différentes catégories des tensioactifs**

Type de tensioactif	Définition	Principales propriétés	Exemples
Anionique (-) $C_nH_{2n+1} Y^-$ , $M^+$ où Y représente la tête polaire et M le contre-ion.	Groupements fonctionnels s'ionisant dans l'eau pour fournir des ions organiques chargés négativement	Les plus courants, peu onéreux, bonne activité détergente et moussante, bons mouillants, bonne biodégradabilité.	Alkylbenzenesulfate de sodium, Alkyléthersulfate de sodium, Savon.
Cationique (+) $C_nH_{2n+1} Y^+$ , $X^-$	Groupements fonctionnels s'ionisant dans l'eau pour fournir des ions organiques chargés positivement.	Activité désinfectante, peu mouillant.	Bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB).
Non ionique	Groupements fonctionnels ayant une grande affinité pour l'eau mais ne s'ionisant pas	Bonne synergie avec les anioniques, peu moussant, bon mouillant, bon dispersant, bon dégraissant.	Polyglucosides d'alkyle (APG), Dodécylpoly(oxyéthylène glycoléther)n (BRIJ)® 35.
Amphotère ou Zwitterionique	Groupements fonctionnels qui peuvent suivant les conditions du milieu, s'ioniser dans l'eau positivement ou négativement	Peu agressif sur les tissus vivants, présent dans certains détergents désinfectants	Dérivés d'acides aminés

## **II.4. Propriétés spécifiques des surfactifs :**

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

### **II.4.1. Pouvoir moussant :**

La mousse est définie comme « un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formé par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide »[1]

Le pouvoir moussant, qui est 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 dans le temps sont directement liées aux caractéristiques des films superficiels ; il suffit de variations très faibles de la composition de ces films pour modifier le pouvoir moussant et la stabilité des mousses. La présence de particules solides ou d'additifs comme les alkylolamides, les amines grasses, les amines oxydes, peut augmenter leur stabilité ; d'autres corps dits « anti-mousses » : alcools légers, silicones... provoquent à faible dose la désorganisation des films superficiels et la rupture de la mousse

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

- méthode par battage ;
- méthode par secouage ;
- méthode par agitation ;
- méthode par insufflation d'air ;
- méthode par chute de liquide que nous avons appliquée dans la suite de notre travail.[1]

#### **II.4.2. Pouvoir émulsionnant :**

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes à deux ou plusieurs phases liquides, constituées par un liquide continu et au moins un deuxième liquide, dispersé dans le premier, sous forme de fines gouttelettes.

Les émulsions se présentent sous des aspects variés selon la dimension des particules du liquide dispersées dans la phase continue :

- Des particules de diamètre supérieur au micron donnent une émulsion blanche ;
- Des particules de diamètre compris entre 0,1 et 1 micron donnent des émulsions à reflets bleutés ;
- Des particules de diamètre compris entre 0,05 et 0,1 microns donnent des émulsions grises transparentes ;
- Des particules de diamètre inférieur à 0,05 micron conduisent à un liquide transparent d'aspect homogène, parfois appelé micro émulsion.

Dans le cas des émulsions où l'une des phases est l'eau, il est habituel de distinguer les émulsions *huile dans l'eau* constituées par la dispersion de gouttelettes huileuses dans une phase continue aqueuse et les *émulsions eau dans l'huile* constituées par la dispersion de gouttelettes de la phase aqueuse dans la phase continue huileuse.

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 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 [1].

#### **II.4.3. Pouvoir mouillant**

Le pouvoir mouillant de la solution est défini comme son degré d'aptitude à la mouillance, ou tendance qu'elle possède 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 mouillabilité ; à un angle de raccordement nul correspond l'étalement et le mouillage.

Dans le processus de mouillage industriel, les corps à mouiller ne sont pas en général des surfaces lisses mais des corps poreux à surface hétérogène : objets textiles, papier, cuir ... la seule tension d'adhésion ne peut pas suffire à expliquer ce phénomène qui est influencé par d'autres caractéristiques de solutions d'agents de surface : vitesse d'adsorption, viscosité ...

Le pouvoir mouillant d'un agent de surface vis-à-vis d'un corps poreux reste lié à la tension d'adhésion de ses solutions ; il varie avec la nature chimique du corps à mouiller ; toutefois, les autres caractéristiques des solutions : vitesse d'adsorption aux interfaces, viscosité, tension superficielle... semblent prédominer et un excellent agent mouillant pour le coton par exemple, le sera également pour d'autres substrats poreux.

Les fabricants d'agents de surfaces et leurs utilisateurs ont l'habitude depuis de nombreuses années, de définir le pouvoir mouillant des produits tensioactifs par rapport au coton écreu

Deux raisons sont à l'origine de ce fait : l'industrie textile et en particulier celle du coton est une grande consommatrice d'agents de surface et a été à l'origine de leur développement ; le coton écreu est une matière commune, facile à obtenir sous forme de filés ou de tissus et difficile à mouiller [1].

Les méthodes utilisées pour la détermination du pouvoir mouillant font soit appel à des filés, soit à des rondelles découpées dans un tissu de coton écreu [1].

#### **II.4.4. Pouvoir dispersant :**

Le terme de *pouvoir dispersant* est couramment utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains produits de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. Une dispersion désigne en effet le mélange de deux phases non miscibles, l'une étant répartie en fines particules au sein de l'autre. Les émulsions, les suspensions, les aérosols sont des dispersions [1].

L'industrie utilise de très nombreuses dispersions : boues de forage, colorants pour teinture, poudre et produit phytosanitaires, pigments pour peinture, ciment... Parmi les agents de surface à propriété dispersante importante, nous pouvons citer les lignosulfonates.

## II.4.5. Pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence : processus selon lequel les salissures (ou souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion. Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage ou le lavage des surfaces solides [1].

Considéré du point de vue physico-chimique, le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins à trois phases principales : [1]

- 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 : [1]

- Pouvoir mouillant,
- Tension d'adhésion,
- Tension superficielle et inter faciale,
- Charge ionique,
- Pouvoir émulsionnant,
- Pouvoir dispersant.

Le pouvoir détergent d'un agent de surface ne peut être défini en valeur absolue car il dépend de nombreux facteurs : [1]

- 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 [1].

### III. Surfaces dures et salissures :

#### III.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, ...

La composition de ces articles est, elle aussi, très variée et va nécessiter plus ou moins d'attention selon la qualité. Ainsi des verres en cristal seront traités avec plus de précaution que des verres ordinaires ; des assiettes en porcelaine précieuse seront mieux soignées que des assiettes en porcelaine ordinaire ; même constat pour les couverts en argent par rapport à des couverts en acier inoxydable.

C'est une des difficultés importantes entre le lavage de la vaisselle à la main et le lavage en machine.

Le tableau 2 précise les principaux types de surfaces soumis au lavage

*Tableau 2 : Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle [16].*

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

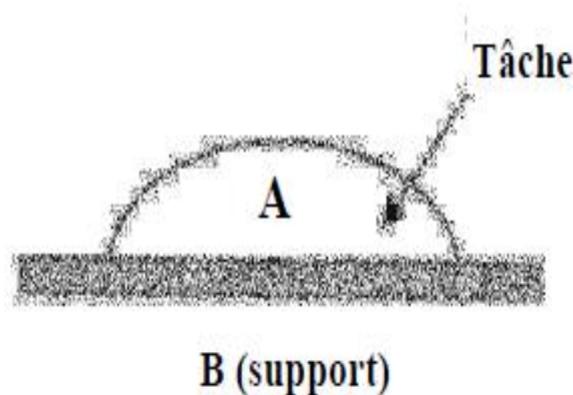
### III.2. Les salissures :

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

- les glucides (sucres, féculents, hydrates de carbone...);
- les lipides (graisses végétales ou animales);
- les protides (viande, lait, poisson...);
- des sels minéraux;
- des additifs divers (colorants...); et bien souvent les salissures se trouvent sous forme de combinaisons. Les difficultés d'enlèvement de salissures d'une surface dépendent de l'énergie que l'on apporte : la somme des énergies thermiques (eau chaude), chimique (le détergent) et mécanique doit être supérieure aux énergies qui assurent la cohésion de la salissure et son adhésion aux surfaces (**Figure 7**).

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

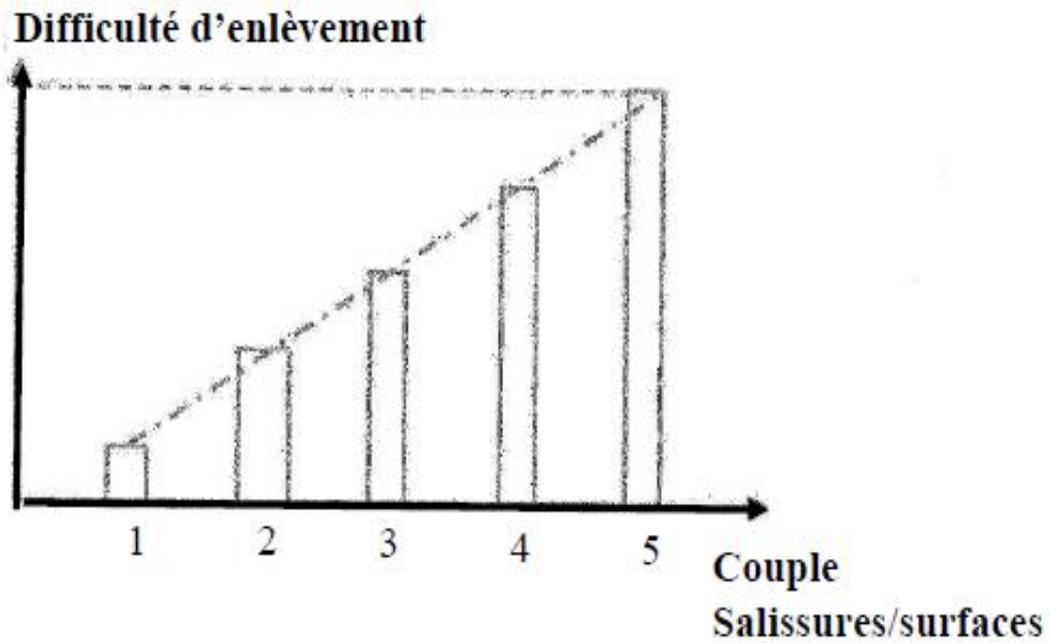
- dans A (cohésion : par exemple beurre, sucre);
- entre A et B (cohésion : colles...)



**Figure 7** : Adhésion d'une salissure à un substrat [16]

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 8**.



**Figure 8 :** Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces [16]

Dans ce graphe, le couple 1 pourrait être par exemple du sirop (sucre) sur du verre, le couple

3 des pâtes collées sur du pyrex et le couple 5 du lait sur de l'inox.

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

## **IV. Les détergents liquides :**

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

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

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

Plus récemment sont apparus d'autres ingrédients dans des compositions davantage positionnées « haut de gamme », par exemple des agents assurant une bonne protection pour les peaux sensibles ou d'autres additifs assurant un meilleur drainage de l'eau (ce qui peut éviter la corvée de l'essuyage dans les meilleurs cas) ou encore des matières premières qui permettent d'obtenir un liquide transparent [16].

### **IV.1. Type de détergent liquide vaisselle :**

#### **IV.1.1. Liquides conventionnels :**

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

#### **IV.1.2. Liquides concentrés :**

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

Pour réussir ce défi technologique, l'idée a été d'introduire l'agent chloré sous forme de microcapsule de cire ayant un point de fusion aux alentours de 46. Cette technique permet de protéger les enzymes dans le produit au cours du stockage et à ces mêmes enzymes d'agir efficacement dans la machine.

#### **IV.2. Composition d'un détergent liquide vaisselle :**

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

- Produit économique : pourcentage d'actifs environ 20%
- Produit intermédiaire : pourcentage d'actif environ 30%
- Produit haut de gamme : pourcentage d'actif supérieur ou égal à 40% associé à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse [16].

#### **IV.3. Formulation des détergents liquides :**

La formulation d'un détergent liquide est à la fois une science et un art. Elle requiert un bon équilibre entre la performance d'un produit, l'esthétique, la sécurité et le coût [17].

La formulation d'un détergent liquide typique implique la sélection des matières premières appropriées pour obtenir la performance désirée, le développement des formules et l'optimisation de la performance, l'optimisation de l'esthétique, les tests de sécurité, l'optimisation du coût, l'action pour la stabilité d'un produit, et la validation avec les consommateurs [17].

#### **IV.4. Principes de formulation :**

En principe la fabrication des liquides est simple, impliquant seulement la formulation de solutions aqueuses ou suspensions. Pour les liquides légers et résistants, ceux qui contiennent des sels de sodium des acides d'agent tensioactif, la neutralisation

peut être portée in situ, c'est-à-dire, dans un premier temps, dans le processus de mélange. La chaleur de la neutralisation doit être absorbée avant l'addition des ingrédients à température sensible, comme le parfum. La chaleur doit également être absorbée dans la production des produits qui exigent de solubiliser les ingrédients individuellement [17].

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 malheureusement un peu différente. Le formulateur doit faire face à deux problèmes essentiels : [16]

- 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 des détergents liquides ont montré la nécessité d'utiliser des « builders ». Trois possibilités s'offrent au formulateur : [16]

- des « builders » solubles (type citrate), peu intéressants car très limités (phénomène de « salting out », séparation de la phase organique en deux 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). Seul « petit détail », ces builders étant solides il faut réussir à les mettre en suspension dans le liquide.

C'est le principe de base des *liquides structurés* [16].

L'apparence et les performances des deux types de liquides sont clairement différentes, ce qui permet au consommateur de faire son choix parmi une grande variété de concepts 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 [16].

#### **IV.5. 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 [16].

Plus récemment sont apparus d'autres ingrédients dans des compositions davantage positionnées « haut de gamme », par exemple des agents assurant une bonne protection pour les peaux sensibles ou d'autres additifs assurant un meilleur drainage de l'eau ou encore des matières premières qui permettent d'obtenir un liquide transparent [16].

##### ➤ **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 lorsque il est mis en solution dans l'eau. Puis au fil du lavage, il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage. Le produit n'a plus d'effet [16].

C'est donc bien, aux yeux du consommateur, que ce critère qui va déterminer son efficacité. 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 [16].

Les non ioniques ne sont utilisés qu'en faible quantité, principalement pour contrôler et stabiliser la mousse et faciliter le drainage de l'eau sur les articles [16].

##### **Les différentes combinaisons :**

Les liquides vaisselles traditionnels ont des formules basées sur les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) généralement associés à des alcools sulfates éthoxylés (LES : lauryl éther sulfate moins sensible à la dureté de l'eau) permettant un effet de synergie avec les LAS [16].

Parmi les Las généralement employés, les chaînes en C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> procurent à la fois en eau douce et en eau dure de bonnes performances associées à une bonne qualité de mousse [16].

Les LES, aux points de Kraft très bas, sont très solubles dans l'eau. En général, les LES en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> donnent des résultats optimums 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 [16].

En cas de liquides vaisselles de faible concentration, 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 [16].

#### **Les autres systèmes de tensioactifs :**

- Les systèmes oléfine-sulphonate/alkyléthersulfate (AOS/LES) sont efficaces. Associés à l'oxyde d'amine, ils permettent l'obtention de produits très doux pour la peau. Parmi les AOS, les chaînes en C<sub>14</sub> sont les plus performantes [16].
- Les mélanges d'alkylsulphonates secondaires (SAS) et LES ont de très bonnes propriétés moussantes en eau dure comme en eau douce. Ils présentent en outre une bonne compatibilité avec la peau, autorisant une utilisation fréquente [16].
- 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 [16].

La présence du sulfate de magnésium permet une synergie dans les systèmes LAS/LES/PAS si le niveau de Mg<sup>2+</sup> est maintenu à environ 0,5 fois la concentration molaire en alcool sulfates ; les pourcentages d'alcanolamides peuvent être limités à 3-4% et les formules obtenues sont à la fois plus actives et douces pour la peau [16].

**Tableau 3 :** Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquides vaisselle à la main [16]

Anioniques	Propriétés
LAS (linear alkyl benzene sulfonate)	Prix bas Mousse abondante sauf en eau dure Bonne détergence en général
AES (alcool ether sulfates) ou LES (lauryl ether sulfate)	Synergie avec LAS 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 (ethoxylated 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

### ➤ **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 [23].

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 [16].

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 [16].

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 plus part 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, on en distingue trois sortes :

#### **- Additifs protéiniques :**

Des protéines dérivées du collagène peuvent être utilisées avec quelques inconvénients toutefois [16].

#### **- Additifs à base de lanoline ou ses dérivés :**

La mise en œuvre de ces produits est toutefois peu pratique [16].

#### **- Tensioactifs émoullissants :**

On utilise des amphotères ou zwitterioniques en combinaisons avec le LAS pour formuler des liquides vaisselle ayant de bonnes performances de lavage tout en conférant une bonne douceur à la peau [16].

### ➤ **Agent viscosifiant :**

Dans les formules de détergents liquides, les électrolytes tel que NaCl sont le plus souvent utilisés pour ajuster la viscosité finale du produit.

Dans le présent travail, nous avons utilisé un polymère synthétique : le sel de l'acide polyacrylique, dans l'intervalle de concentration compris entre 0,5 et 1%.

Habituellement, les polymères et les tensioactifs sont employés pour accomplir différents effets - émulsification, floculation, stabilité colloïdale, le contrôle rhéologique et bien d'autres.

## **IV.6. Choix des différents ingrédients :**

### **- Les tensioactifs :**

Les tensioactifs sont les premiers ingrédients qui fournissent la performance de nettoyage pour un détergent liquide. Ils fournissent aussi les mousses qui sont des raisons importantes pour les consommateurs. Par conséquent les capacités de nettoyage et de moussage d'un tensioactif sont les considérations clés pour l'usage d'un détergent liquide. L'autre facteur qui est devenu important dans beaucoup de marchés développés ces dernières années est la douceur des tensioactifs pour la peau. Parmi les quatre classes de tensioactif, anioniques, non ioniques et les tensioactifs amphotères tous sont utilisés dans les détergents liquides à des degrés variables. Les tensioactifs cationiques ne sont pas une classe appropriée pour l'utilisation dans les détergents liquides [17].

Historiquement, les tensioactifs anioniques sont les tensioactifs prédominants choisis pour les détergents liquides. Ceci est du en partie à leur bon pouvoir de nettoyage, à leurs excellentes propriétés moussantes et à leur disponibilité et leur coût modéré [17].

Les tensioactifs anioniques les plus communément utilisés dans les détergents liquides sont les alkyls benzènes sulfonates linéaires (LAS), alkyl polyoxyéthylène sulfate qui se réfèrent aussi à alkyl éthoxy sulfate, AEOS, paraffines sulfonates (PS) qui se réfèrent aussi à alcanes sulfonates secondaires (SAS), sulfates d'alcool gras (FAS), et oléfines sulfonates (AOS). Les tensioactifs anioniques ont tendance à être deux parmi les suivants : LAS, AEOS, et SAS. Aux USA, LAS et AEOS sont les principaux tensioactifs anioniques ; en Europe, SAS est plus communément utilisé que LAS [17].

L'utilisation des tensioactifs non ioniques est beaucoup moins étendue que celle des tensioactifs anioniques. C'est surtout à cause de leurs faibles propriétés moussantes et de leur coût élevé. Récemment, néanmoins, les tensioactifs non ioniques sont utilisés de plus en plus, on reconnaît les multiples avantages qu'ils offrent par rapport aux tensioactifs anioniques, tels que la douceur, un niveau d'activité plus élevé, une meilleure compatibilité avec d'autres ingrédients, et quelques effets de synergisme avec certains tensioactifs anioniques. De plus, la technologie s'est développée pour stimuler et stabiliser les mousses des tensioactifs non ioniques [17].

Les tensioactifs utilisés dans les détergents liquides sont essentiellement les alcools éthoxylés avec des degrés d'éthoxylation variables. Les poly alkyl glucosides (APG) et les acides gluconiques gras sont aussi devenus les derniers tensioactifs importants pour les détergents liquides ces dernières années. Les plus grands fabricants, tel que Colgate-Palmolive, Henkel, Kao, et Procter & Gamble, commencèrent à utiliser ces nouvelles classes de tensioactifs dans leurs produits au début des années 1990 [17].

Les tensioactifs amphotères montrent de bonnes propriétés nettoyantes et moussantes. Plus important, ils offrent une excellente douceur. Cependant, à cause de leur coût élevé, les tensioactifs amphotères ne sont pas considérablement utilisés. Cependant, ces dernières années, avec l'augmentation de l'attention à l'aspect douceur du produit, les tensioactifs amphotères ont gagnés en popularité pour l'utilisation dans les détergents liquides, les tensioactifs amphotères les plus largement utilisés sont les bétaïnes, telle que la coco amido propylbétaïne [17].

Ce choix se fait en fonction du produit que l'on veut obtenir. Par exemple : [16]

- mélange de 18-20% de non ionique et 6-8% de LAS permet à la fois d'excellentes performances sur les salissures grasses et une bonne stabilité à 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 est responsable de la solubilité de l'oléate.

En général, le formulateur utilise une formule de base dans laquelle différentes combinaisons vont être testées en employant un *diagramme ternaire* classique [16].

Pour chacun des points testés, il faudra évaluer : [16]

- l'efficacité en laboratoire ;
- le coût ;
- la stabilité du produit, ce qui permettra de sélectionner le meilleur compromis [16].
- 

#### **- Les hydrotropes :**

Les hydrotropes sont souvent ajoutés à un détergent liquide afin d'aider la solubilisation des tensioactifs ou d'autres matériaux pour assurer sa stabilité. Les hydrotropes les plus largement utilisés dans les détergents liquides sont : le xylène sulfonate de sodium (SXS), le cumène sulfonate de sodium (SCS), le toluène sulfonate de sodium (STS), l'urée et l'éthanol. L'isopropanol, le propylène glycol, et le polyéthylène glycol peuvent aussi être utilisés comme hydrotropes pour détergents liquides. SXS, SCS et l'éthanol sont les hydrotropes les plus souvent utilisés pour la formulation des détergents liquides comme résultat de propriétés presque incolores et inodores [4].

L'addition d'un hydrotrope à un détergent liquide affecte sa viscosité, et son point de trouble. Evidemment ceci dépend du type et de la quantité d'hydrotrope utilisé [16].

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 [16].

#### **- Enzymes :**

La palette est la même que pour les détergents en poudre ; par exemple, on peut utiliser des enzymes protéolytiques agissant sur les taches à base de protéines et d'enzymes amylolytiques efficaces sur les taches à base d'amidon. Il faut cependant leur adjoindre un système permettant de les stabiliser [16].

#### **-Éthylènediaminotétraméthylène phosphonate-sel de Na (EDTMP) :**

Un ingrédient de ce type peut être utilisé pour augmenter l'efficacité du produit sur les taches du type thé, café, vin ou fruits et remédier ainsi à l'absence d'agents de blanchissement classiques. Le système (perborate/TAED) est impossible à incorporer dans une formule contenant de l'eau [16].

#### **- Azurants optiques :**

L'expérience permettra au formulateur d'orienter son choix vers un ou des azurants adaptés aux températures de lavage, par exemple un mélange de CBS et de DMS-X permettra d'observer un bon effet d'azurage sur une gamme étendue de températures [16].

#### **- Autres ingrédients :**

- **Opacifiant :**

Cet ingrédient n'est utilisé que pour donner une apparence opaque au produit [16].

- **Parfum, couleur :**

Le choix ne dépend pas du formulateur qui s'assurera simplement de leur éventuel impact sur la stabilité du produit [16].

#### **IV.7. Formulation pour une esthétique désirable :**

Les attributs esthétiques des détergents liquides sont aussi importants que leur performance. Cela inclut la couleur, le parfum, le point de trouble et le point d'éclaircissement, la viscosité et la stabilité des produits. La couleur, le parfum, et la viscosité sont choisis habituellement en se basant sur la préférence du consommateur [17].

## **V. Influence des différents facteurs sur le lavage**

A la différence du dégraissage par solvant organique, qui s'appuie essentiellement sur le pouvoir de solubilisation du composé employé, l'efficacité du nettoyage en solution aqueuse repose sur plusieurs facteurs dont aucun ne peut être laissé de côté sans perte importante d'efficacité de nettoyage [18].

### **V.1. Influence de l'eau :**

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

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

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

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

Une eau est dite dure lorsqu'elle est fortement chargée en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et, par opposition, douce lorsqu'elle contient peu de ces ions.

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

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

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

Pour définir la concentration de ces éléments dans la composition d'une eau, on emploie le concept de dureté [19].

**Tableau 4 : Définition de la dureté de l'eau [16].**

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

**Dureté totale :**

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

**Nom de valeur et unités de mesure :**

Diverses définitions sont utilisées pour exprimer la dureté de l'eau:  
La dureté de l'eau est exprimée en TH, qui signifie «Titre Hydrotimétrique » ou en DH : « Dureté Hydrotimétrique ».

**Tableau 5 : Nom de valeur et unités de mesure.**

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

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

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

**Tableau 6 : tableau qualificatif des eaux selon leur degré de dureté.**

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

## V.2. La température d'utilisation :

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

La température de l'eau utilisée pour laver la vaisselle à la main est très variable et dépend du climat et de la disponibilité de l'eau chaude. Dans les régions tropicales où la température ambiante de l'eau est de 30-37°C, beaucoup de graisses comestibles sont au moins partiellement liquéfiées à cette température. Dans les régions à climat modéré, l'eau peut être à une température proche de 0°C, selon sa source et la saison. Sous ces conditions, une source d'eau chaude est essentielle. La température typique de lavage est 32-43°C [20].

La température maximale à laquelle les plats sont lavés est approximativement 50°C. Au dessus de cette température l'eau devient dangereusement chaude. L'eau plus chaude est utilisée pour les travaux durs, mais les articles y sont laissés tremper et ne sont pas maniés, à moins que peut-être des gants soient utilisés. Élever la température du lavage peut considérablement augmenter l'efficacité du nettoyage [21].

### **V.3. La durée du nettoyage :**

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

### **V.4. L'action mécanique :**

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

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

## VI. Tests spécifiques pour l'évaluation de la performance du produit :

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

### VI.1. Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL) :

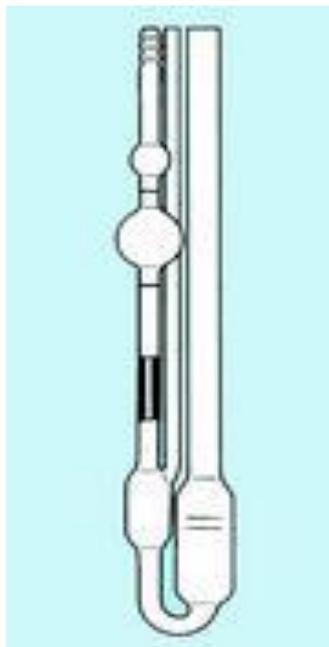
La méthode est décrite par la norme **AFNOR T 73-802 (Annexe 1)** et **ASTM D 4009 92 (Annexe 2)**.

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

### VI.2. Viscosité :

La viscosité cinématique absolue est déterminée selon la norme **NF T 60-100 (Annexe 3)**.

Elle est déterminée à la température ambiante (21 °C) en utilisant des viscosimètres de type UBELLOHDE (**Figure 9**) de constantes viscosimétriques 0.88, 1.36 et 3.11 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>, pour mesurer la viscosité dans l'intervalle [30 ; 1200] cSt.



**Figure 9** : Viscosimètre de type UBELLOHDE.

### VI.3. Pouvoir moussant :

Elle est mesurée selon la norme **AFNOR T 73-404 (Annexe 4)**.

La norme AFNOR T 73-404 consiste à noter la hauteur de la mousse 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après la chute d'une hauteur de 450 mm, de 500ml d'une solution détergente, sur une surface liquide de la même solution.

### VI.4. Pouvoir émulsionnant :

Le pouvoir émulsionnant est déterminée selon la norme **ISO 70 27 (Annexe 5)**.

Les mesures de la turbidité fournissent une bonne indication sur la capacité de la solution détergente à garder les salissures en émulsion et à empêcher leur redéposition sur les articles lavés, ce qui a une grande importance pour l'opération de lavage et pour le résultat final. Le turbidimètre utilisé est un appareil de marque WTW modèle Turb 555 (**Figure 10**), ce dernier est un dispositif de mesure qui comprend une source de lumière, la cuve contenant l'échantillon, un diviseur de faisceau et au total 4 détecteurs de lumière.

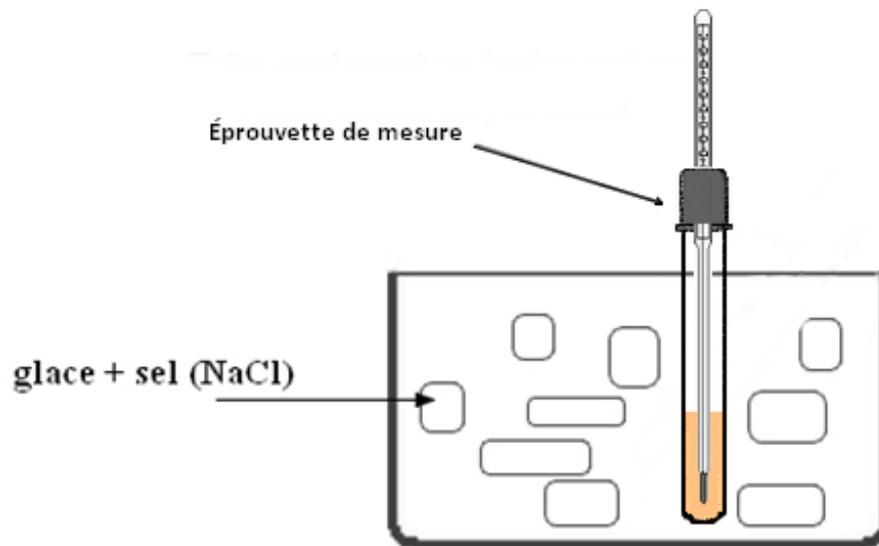


**Figure 10** : Turbidimètre de marque WTW

## VI.5. Point de trouble :

Les normes internationales ou nationales : **ISO 1065-1975 AFNOR T 73 DIN 53-917** et **ASTM D 2024-65 (Annexe 6)**, définissent trois méthodes de mesure du point de trouble, qui consiste à mesurer la température à laquelle se produit ce phénomène. [22]

Le point de trouble est la température pour laquelle un trouble apparaît lorsqu'on diminue graduellement la température du produit dans des conditions normalisées (**Figure 11**).



**Figure 11:** Mesure du point trouble

## I. Objectif de travail :

Dans ce travail nous avons formulé un détergent ménager pour laver la vaisselle. L'objectif principal l'étude de l'influence des principaux ingrédients sur les performances de lavage.

Le produit formulé comprend deux tensioactifs anioniques fournis par HENKEL (**Annexe 7**):

- Le MARANIL® PASTE A 55 : Dodécylbenène sulfonate de sodium (**Annexe 8**).
- Le TEXAPON® NSO: Lauryl éther sulfate de sodium (**Annexe 9**).

Les propriétés évaluées sont les suivantes :

- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses
- La viscosité.
- La stabilité de l'émulsion.
- Le point de trouble.

## II. La démarche et outils utilisés :

Pour cette étude nous avons fait appel à un plan d'expériences du type plan composite centré avec des contraintes supérieures et inférieures sur les concentrations de chaque ingrédient.

Les résultats ont été analysés avec le logiciel **STATISTICA** (ver.10). Le plan d'expériences est également généré par ce logiciel qui dispose d'un module spécialisé « Plans d'expériences ».

Le tableau suivant donne les différents niveaux de concentrations utilisés pour chacun des ingrédients composant la formule.

*Tableau 7 : niveaux de concentrations utilisées pour chaque ingrédient.*

Facteur	Niveau inférieur (% poids)	Niveau moyen (% poids)	Niveau supérieur (% poids)
Maranil	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>
Texapon	<b>10</b>	<b>13</b>	<b>16</b>

Nous avons maintenu constant d'autres facteurs tels que :

- La température de lavage, voisine de 21°C.
- La dureté de l'eau, voisine de 40°français, donc pouvant être qualifiée d'eau très dure.
- La quantité et la nature de salissure appliquée par assiette (150µl d'huile marque : - Cevital-).
- La concentration du détergent dans la solution lavante (0.7ml/l) (elle a été déterminée après plusieurs essais préliminaires destinés à prévoir un nombre raisonnable d'assiettes à laver).

Afin d'étudier l'influence de chacun des ingrédients (facteurs) sur les propriétés étudiées on a établi les relations entre les réponses et les variables indépendantes.

Le plan d'expériences le plus fréquemment utilisé est le plan composite central. Ce plan est constitué par une matrice de  $2k$  observations (où  $k$  est le nombre de facteurs), à laquelle sont ajoutés  $2k$  points axiaux et un certain nombre de points centraux (indispensable pour apprécier l'erreur expérimentale).

Dans notre cas nous avons pris  $k=2$ , le nombre de points au centre est égal à 4, ce qui donne 14 essais effectués dans un ordre aléatoire.

### **III. Préparation des formules :**

On prépare des quantités de 100g d'échantillon, les ingrédients sont ajoutés à de l'eau distillée dans un ordre bien précis : MARANIL PASTE A55, TEXPON NSO en suite le mélange est agité jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse homogène.

On laisse reposer le mélange pour ensuite pouvoir mesurer le pH, ce dernier peut être sujet à réajustement à l'aide d'une solution NaOH 0.1N.

Ce protocole est décrit dans la procédure de formulation fournie par Henkel (**annexe 7**).

## **IV. Mesure des propriétés :**

### **IV.1. Test de lavage (PDVSL) :**

La détermination des performances de lavage est évaluée par la mesure du pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL). Ce test consiste à déterminer le nombre d'assiettes préalablement souillées qu'il est possible de laver dans une solution détergente.

La méthode est décrite par la norme AFNOR T 73-802 qui donne les principes directeurs pour les essais comparatifs d'évaluation de performance.

#### **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 carrée en matière plastique de 35 cm de longueur 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 cm.

- **Nature de la souillure et mode d'application :**

Les assiettes sont au préalable souillées à l'aide d'huile végétale (FRIDOR commercialisé par CEVITAL : mélange d'huiles de tournesol et de palme). 150 µl de cette huile 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 2.1 mL de détergent liquide soigneusement mesurée à l'aide d'une éprouvette graduée de 10 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 30 cm au-dessus du bord de la bassine et ce pour favoriser la formation de mousse.

- **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 bassine, à moitié immergée dans la solution de lavage en position inclinée à environ 45 ° par rapport au fond de la bassine.

- On frotte les deux côtés de l'assiette à l'aide de la lavette en effectuant des mouvements de rotation durant environ 10 à 15 secondes.

- L'assiette est alors rincée sous le robinet. Le nombre d'assiettes est arrêté lorsque les trois observations suivantes sont notées :

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

#### **IV.2. Mesure de la viscosité :**

La viscosité a été mesurée à température ambiante à l'aide des viscosimètres Ubbelohde de constantes viscosimétriques 0.88cSt/sec ; 1.36 cSt/sec et 3.11 cSt/sec.

#### **IV.3. Pouvoir moussant :**

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

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

#### **IV.4. Pouvoir émulsionnant :**

Il est déterminé par la mesure de la stabilité d'une émulsion obtenue dans des conditions opératoires précises. Cette stabilité est évaluée en effectuant trois mesures de turbidité à 1, 3 et 5 min après formation de l'émulsion [23].

La plus grande valeur de turbidité correspond à la plus grande stabilité d'émulsion.

#### **IV.5. Point de trouble :**

On utilise un tube à essai plongé dans un Becher rempli de glace et de sel pour diminuer graduellement la température en dessous de 0°C. Le point de trouble est la température d'apparition du trouble notée lors du refroidissement de la solution.

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.

En Europe et en Amérique du nord, des valeurs inférieures à 5°C pour le point de trouble sont recommandées [24].

## V. Résultats et discussions :

Un plan composite centré sous contraintes a été mis en œuvre pour étudier l'influence des deux ingrédients sur les propriétés étudiées. La méthodologie des plans de surfaces est particulièrement efficace pour les problèmes d'optimisation [25].

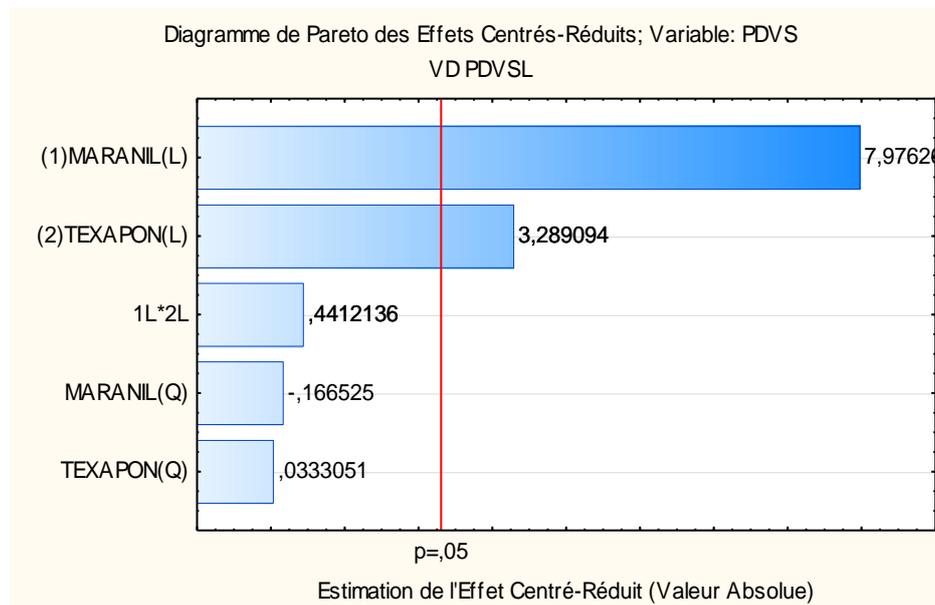
*Tableau 8 : Plan composite central et résultats expérimentaux.*

2**(2) composite centré, nc=4 ns=4 n0=2 Essai 10 + 4 points centr.			Réponse				
Essai n°	Maranil	Texapon	PDVSL	Viscosité (cSt)	Pouvoir moussant 5 min	Turbidité (NTU) 5min	Point de trouble (°C)
1	25.00000	10.00000	14	34,9	15	88.2	1
2	25.00000	16.00000	17	63.36	19	103	-1
3	35.00000	10.00000	36	286.56	20	143	5
4	35.00000	16.00000	42	1125.4	25	259.3	2
5	22.92893	13.00000	19	182.16	10	139.5	0
6	37.07107	13.00000	40	1067.6	29	287.9	3
7	30.00000	8.75736	22	422.32	13	236	4
8	30.00000	17.24264	38	970.32	20	425.5	3
9 (c)	30.00000	13.00000	30	648.42	17.5	350	6
10 (c)	30.00000	13.00000	27	749.51	15	309	5
11 (c)	30.00000	13.00000	26	618.89	16	450	5
12 (c)	30.00000	13.00000	28	618.89	17	340	3
13 (c)	30.00000	13.00000	31	682.69	19	426	4
14 (c)	30.00000	13.00000	30	694.13	18	404	5

Ces résultats sont analysés à l'aide du logiciel Statistica qui permet de modéliser les propriétés étudiées en fonction des variables indépendantes qui sont ici les différents ingrédients de la formule.

Des surfaces de réponse pour chaque propriété sont ainsi obtenues afin de repérer les solutions optimales. Les modèles élaborés ne tiennent compte que des facteurs ayant des effets significatifs au seuil de signification spécifié.

### V.1. Modélisation du PDVSL :



**Figure 12 :** Diagramme de Pareto pour le PDVSL

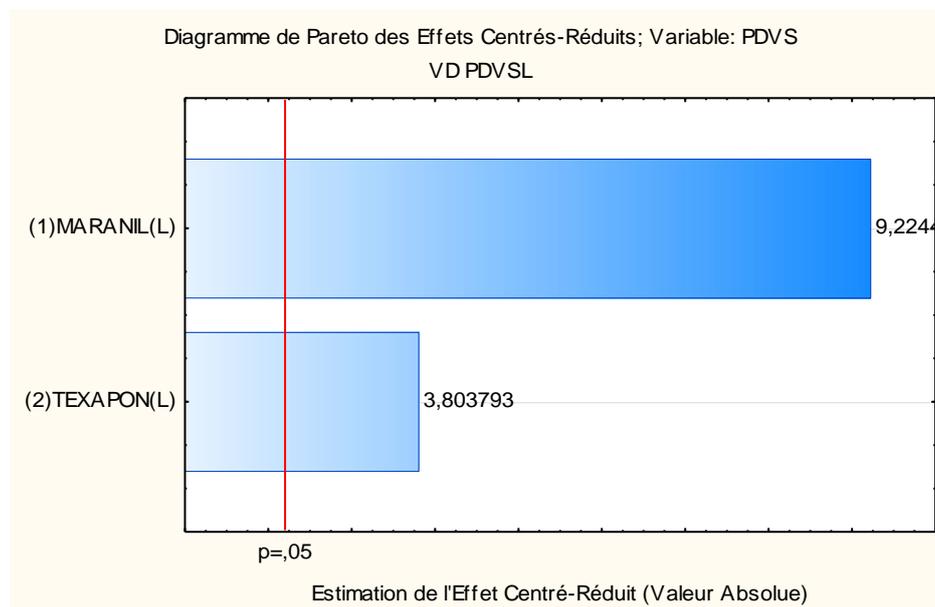
Au seuil de signification de 5% ( $p=0.05$ ), on remarque que le terme linéaire de la teneur en maranil et du texapon ont un effet significatif sur le PDVSL comme le montre le diagramme de pareto (**figure 12** ci-dessus).

Le maranil (dodécylbenzène sulfonate de sodium) est l'ingrédient qui a l'effet le plus important parmi les tensioactifs utilisés.

**Rappelons que le diagramme de Pareto est un graphique représentant les effets par ordre décroissant de chacun des facteurs étudiés.**

L'effet d'un facteur est significatif au seuil de signification  $p = 5\%$  veut dire qu'il y a un risque de 5 chances sur 100 que la variation de la propriété étudiée (variable dépendante ou réponse) soit due au hasard ou aux erreurs d'expériences et non pas à la variation de ce facteur entre les niveaux spécifiés. En termes statistiques, nous dirons qu'un facteur A est significatif lorsque sa variance  $V_A$  (variance entre échantillons) est significativement plus importante que la variance résiduelle  $V_r$ , qui elle, est due à des facteurs non contrôlés.

La **figure 13** ci-dessous représente le diagramme de pareto du pouvoir détergent avec deux effets significatifs : le maranil et le texapon (termes linéaires (L)).



**Figure 13 :** Diagramme de Pareto pour le PDVSL en négligeant les effets non significatifs

Et l'équation qui décrit le model est la suivante :

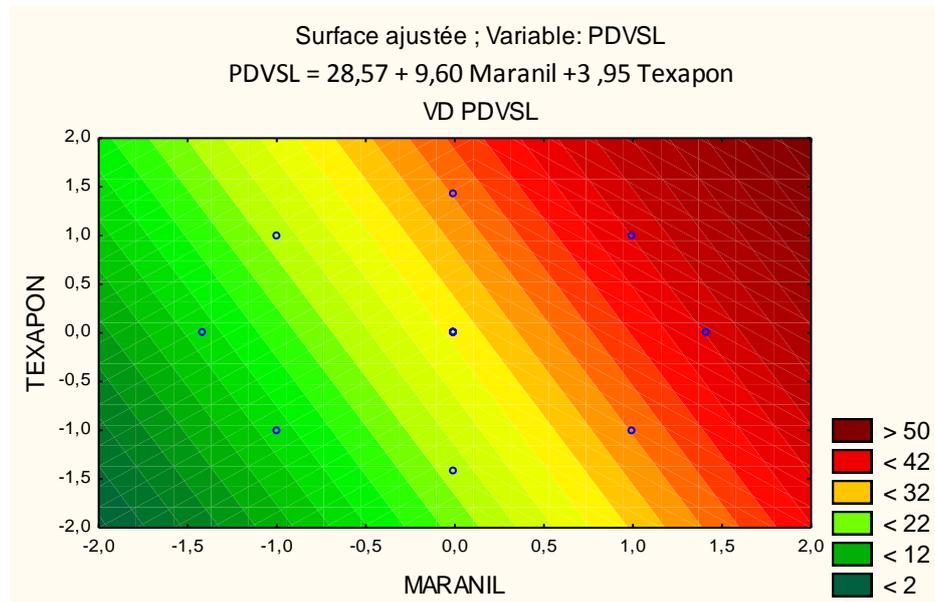
$$PDVSL = 28,57 + 9,60 * X + 3,95 * Y$$

**X : % du maranil Y : % du texapon**

On remarque que plus on augmente la proportion du maranil plus on a une bonne performance de lavage, meme chose avec le texapon mais avec un degré moindre.

La valeur 28.6, représente la valeur moyenne des assiettes nettoyées sur l'ensemble des valeurs des essais du centre.

Si on ajoute les termes non significatifs au terme d'erreurs on aura la surface de réponse de la **figure 14** ci-dessous

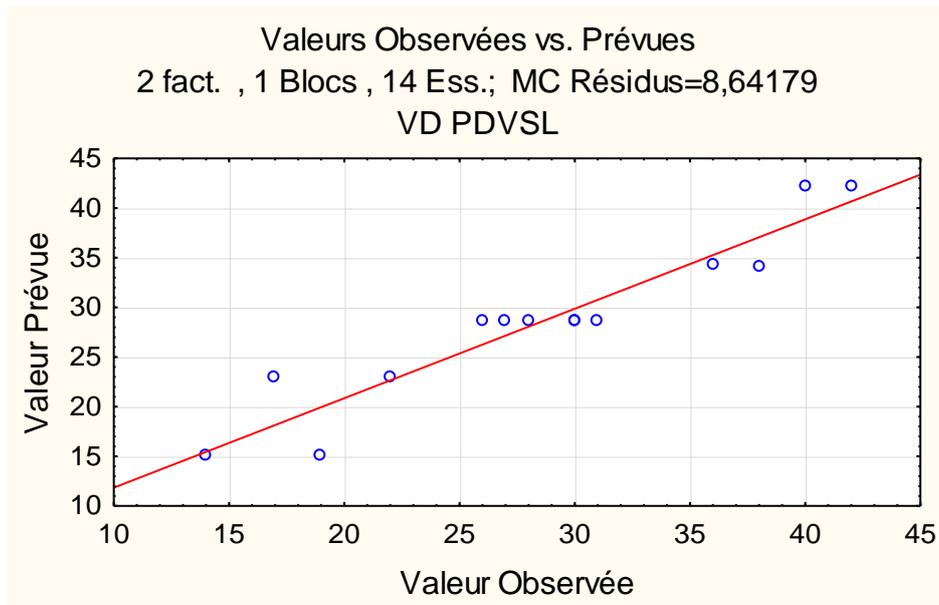


**Figure 14** : Surface de réponse pour le nombre d'assiettes nettoyées (Plate)

Avec un coefficient de détermination multiple  $R^2 = 0.90$

Cette surface ne fait pas apparaître d'optimum, mais on peut décider de choisir des concentrations judicieuses pour chaque ingrédient en considérant d'autres critères d'optimalité tel que le coût de la formule (chaque ingrédient a un coût donné) tout en garantissant une performance minimale. Dans le cas présent, on peut se contenter d'une valeur de 20 à 30 assiettes nettoyées par la formule, valeur jugée satisfaisante par les professionnels et les utilisateurs.

La précision du modèle est appréciée par la **figure 15** ci-dessous qui traduit les valeurs observées en fonction des valeurs prévues par le modèle



**Figure 15 :** Valeurs observées pour le PDVSL en fonction des valeurs prévues

La qualité globale de la modélisation est en générale contrôlée par une analyse de variance (*analysis of variances* ANOVA) [36]. L'analyse de variance est une méthode qui a été publiée pour la première fois par Adrien-marie Legendre en 1805.

**Tableau 9 :** Table ANOVA pour le PDVSL.

ANOVA; Var.:PDVSL;					
R <sup>2</sup> =0,90051;					
Aj.:88242 (01-03937.STA)                      2 fact. , 1 Blocs , 14 Ess.; MC Résidus=8,64179					
VD PDVSL					
Fact.	SC	dl	MC	F	p
(1)MARANIL (L)	735,3322	1	735,3322	85,09027	0,000002
(2)TEXAPON (L)	125,0367	1	125,0367	14,46884	0,002924
Erreur	95,0597	11	8,6418		
Total SC	955,4286	13			

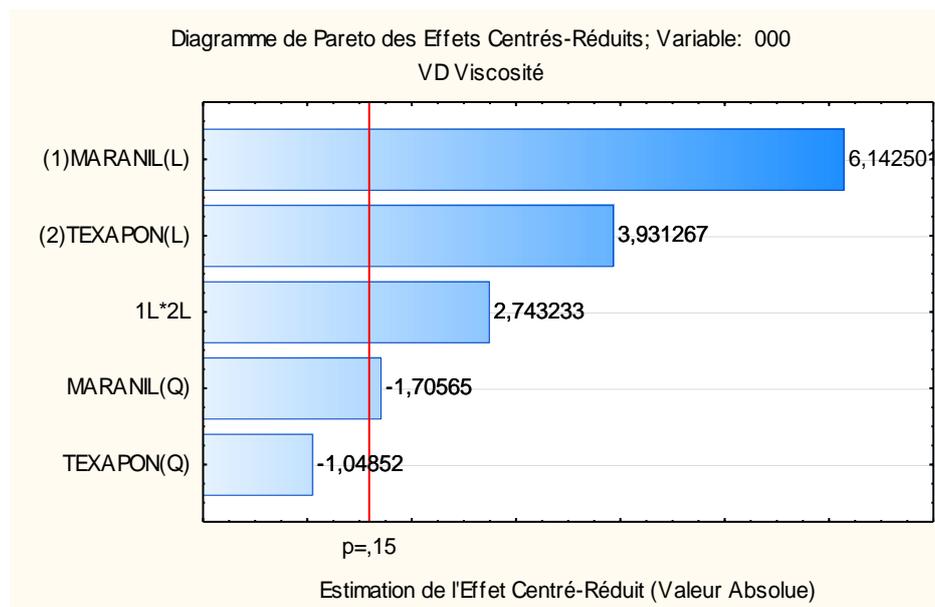
Le terme p de la table ANOVA représente la significativité statique, c'est un indice décroissant de la fiabilité d'un résultat. Plus le niveau p est élevé, et moins on peut croire que la relation observée entre les variables est un bon indicateur.

Le terme F de la table (F de Fisher) est significatif si  $p < \alpha$  (seuil), par conséquent, l'effet correspondant est significatif.

Dans la table anova ci-dessus, les trois valeurs de p sont inférieures à 0.05, donc les deux ingrédients ont un effet significatif sur la formule.

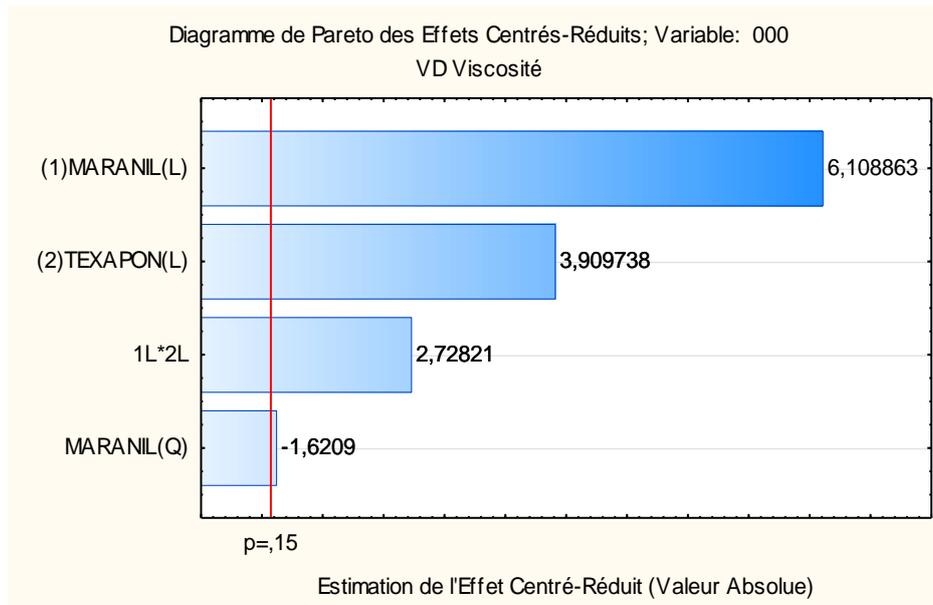
## V.2. Modélisation de la viscosité :

Au seuil de signification de 15% ( $p=0.15$ ), les termes linéaires relatifs au texapon et au maranil ont un effet significatif sur la viscosité comme le montre le diagramme de pareto (**figure 16** ci-dessous)



**Figure 16** : Diagramme de Pareto pour la viscosité

La **figure 17** ci-dessous représente le diagramme de pareto pour la viscosité avec trois effets significatifs : le maranil et le texapon linéaire ainsi que le terme couplé des deux précédents.



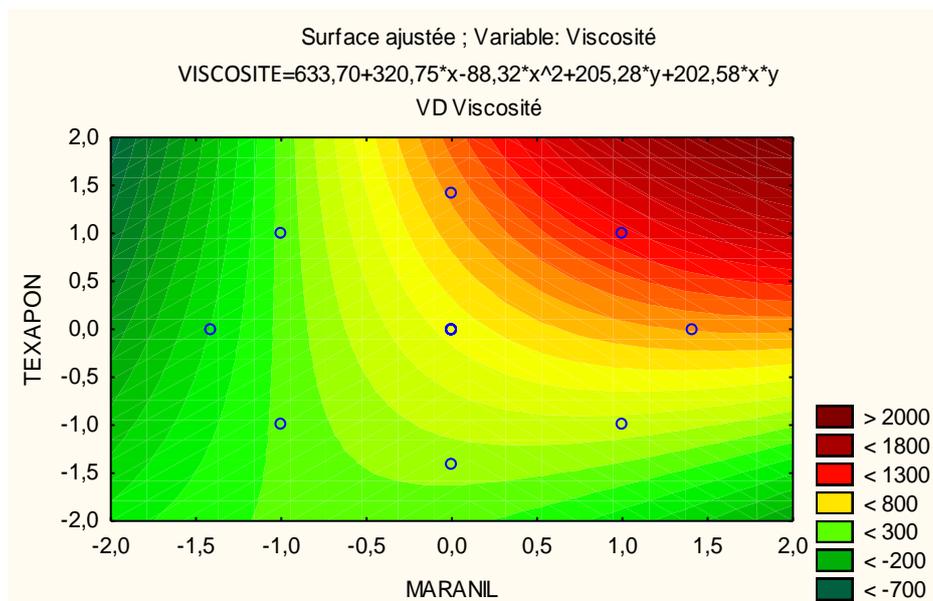
**Figure 17 :** Diagramme de Pareto pour la viscosité en négligeant les effets non significatifs

Avec un coefficient de détermination multiple  $R^2=0,87$

Et l'équation qui décrit le model est la suivante :

$$\text{VISCOSITE}=633,70+320,75*X-88,32*X^2+205,28*Y+202,58*X*Y$$

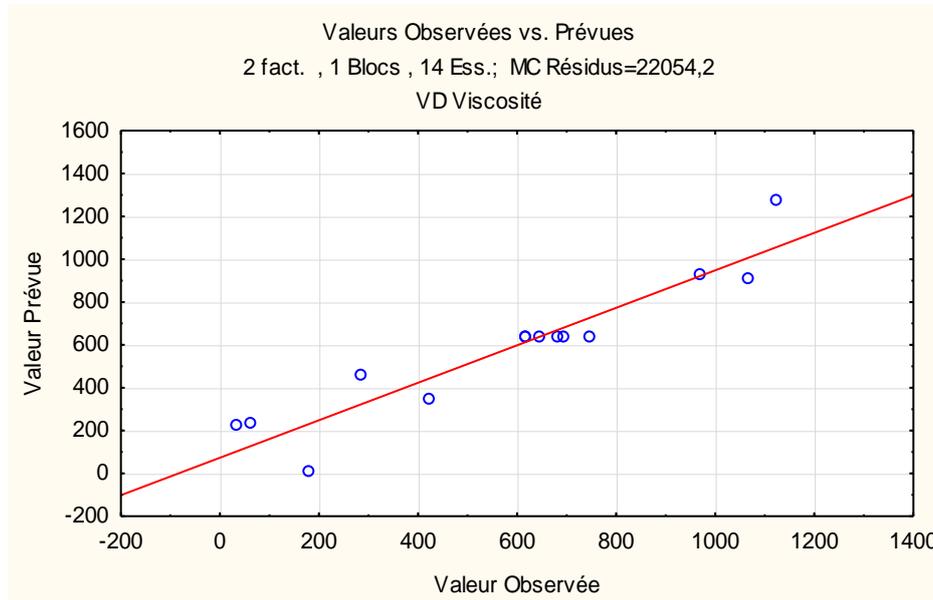
**X : % du maranil Y : % du texapon**



**Figure 18 :** Surface de réponse pour la viscosité en fonction du texapon et du maranil.

A noter l'influence prépondérante du MARANIL devant celle du TEXAPON. Une viscosité de quelques centaines de centistokes (entre 300 et 600) est désirable pour un meilleur dosage du produit par l'utilisateur.

Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié

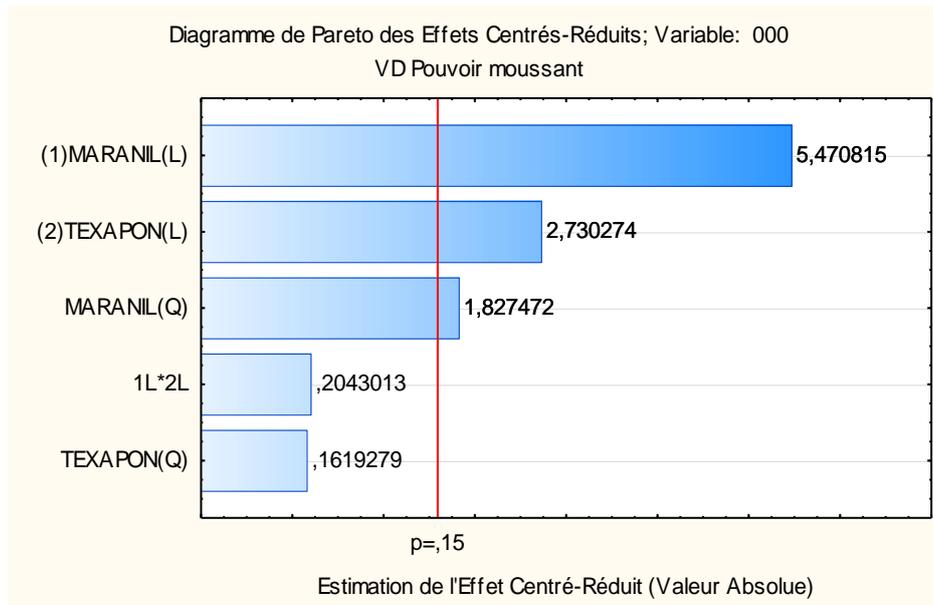


**Figure 19 :** Valeurs prévues pour la viscosité en fonction des valeurs observées  
Avec un coefficient de détermination multiple  $R^2=0,87$

### V.3. Modélisation de pouvoir moussant :

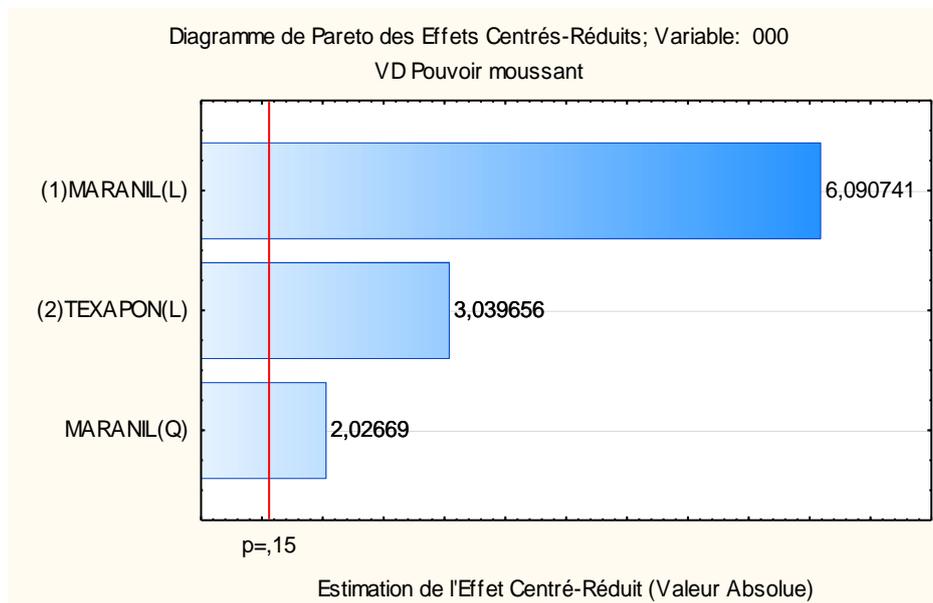
La mousse facilite la dispersion des molécules de détergent, elle est le résultat du frottement, d'une agitation du détergent en présence de l'air.

Pour un seuil de signification de 15%, trois termes ont un effet significatif sur le pouvoir moussant, comme indiqué sur le diagramme de Pareto ci-dessous **figure 20**.



**Figure 20 :** Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant

La figure 21 ci-dessous donne les effets choisis par ordre décroissant, en excluant les termes non significatifs, les termes linéaire et quadratique du MARANIL , ainsi que le terme linéaire du TEXAPON ont un effet important sur le pouvoir moussant.

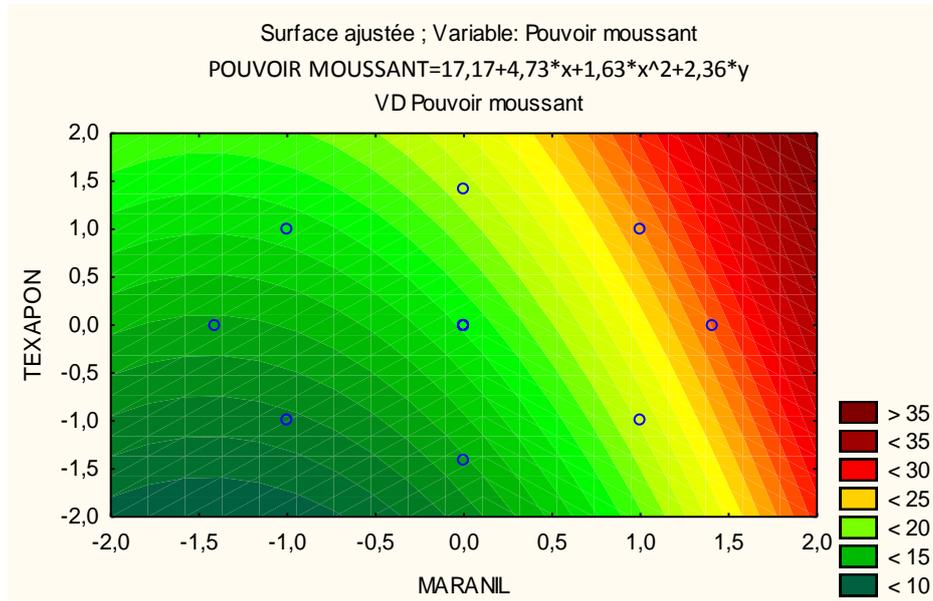


**Figure 21 :** Diagramme de Pareto pour le pouvoir moussant en négligeant les effets non significatifs.

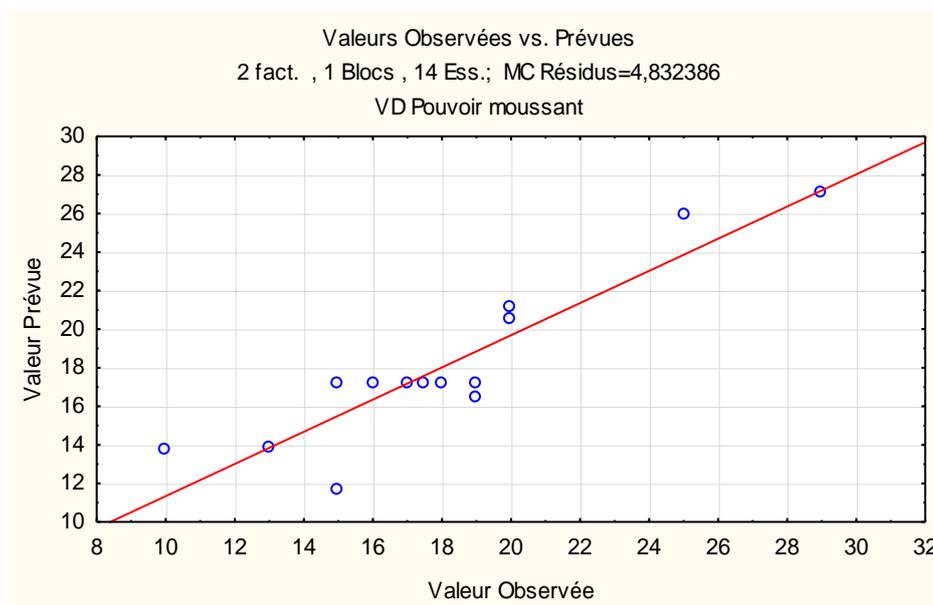
Et l'équation qui décrit le model est la suivante :

$$\text{POUVOIR MOUSSANT} = 17,17 + 4,73 * x + 1,63 * x^2 + 2,36 * y$$

**X : % du maranil Y : % du texapon**



**Figure 22 :** Surface de réponse pour le pouvoir moussant en fonction du Texapon et du Maranil.



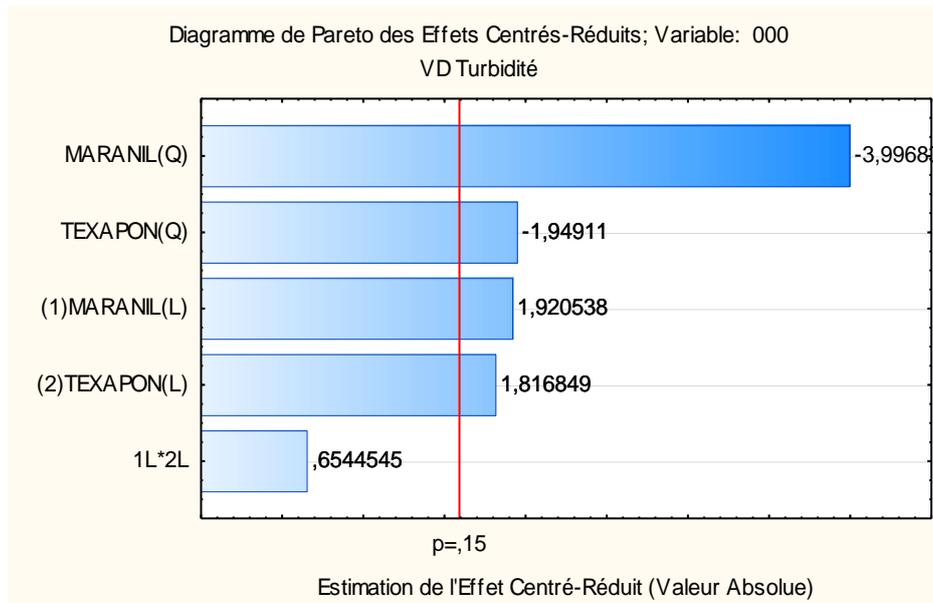
**Figure 23 :** Valeurs prévues pour le pouvoir moussant en fonction des valeurs observées  
 La précision du modèle est excellente dans le cas où on a un coefficient de détermination multiple **R<sup>2</sup>=0,83**

#### V.4. Modélisation de la turbidité :

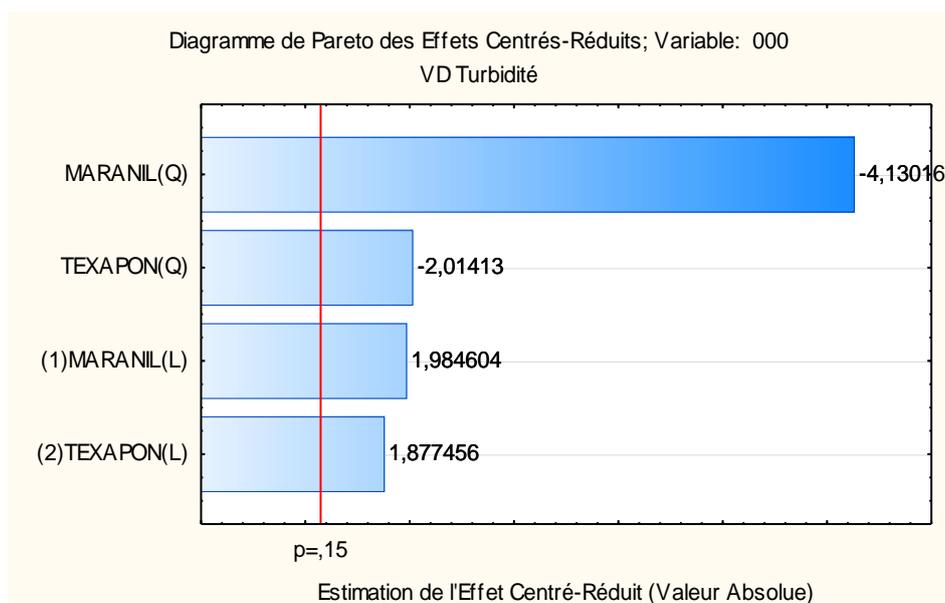
La stabilité de l'émulsion est évaluée par mesure de la turbidité de la solution à des intervalles réguliers de temps suivant la formation de l'émulsion.

Une valeur élevée de la turbidité au bout de trois minutes traduit cette stabilité. L'objectif est donc d'obtenir une turbidité maximale.

Au seuil de signification de 15%, tous les ingrédients ont un effet significatif sur cette propriété, comme c'est représenté sur le diagramme de pareto sur **la figure 24** ci-dessous.



**Figure 24** : Diagramme de Pareto pour la turbidité

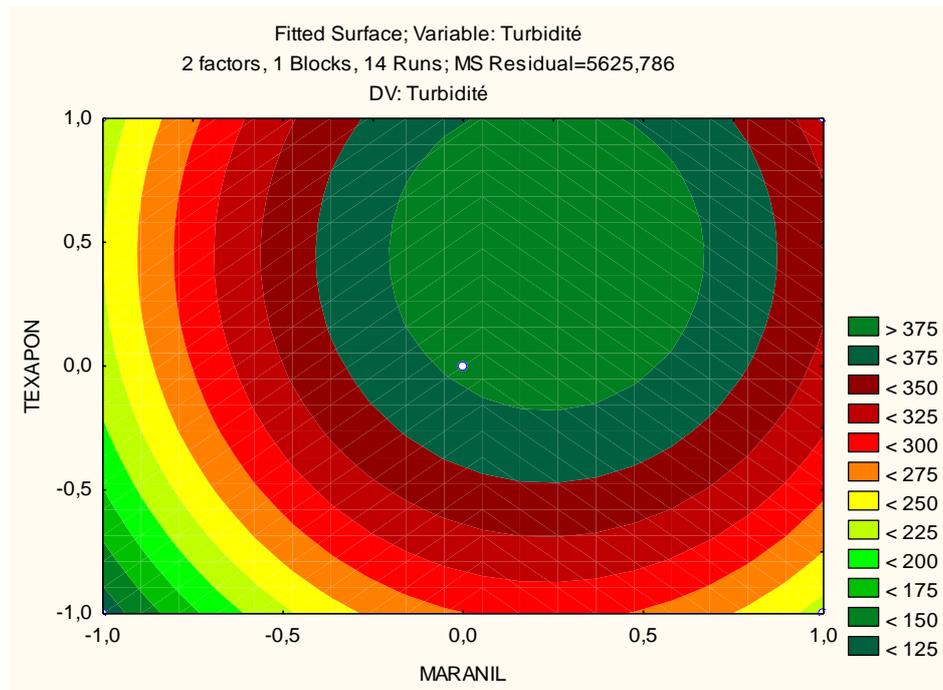


**Figure 25** : Diagramme de Pareto pour la turbidité en négligeant les effets non significatifs

Le modèle choisi pour la modélisation de la stabilité de l'émulsion a pour seuil significatif  $p=15\%$  La **Figure 25** ci-dessus donne les effets choisis par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs le modèle est donné par l'équation suivante

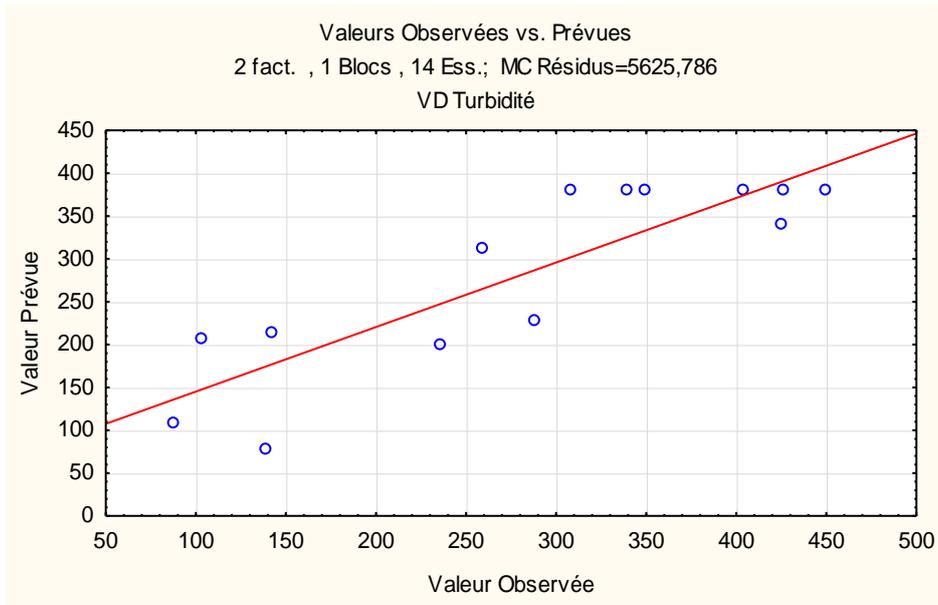
$$\text{Turbidité} = 379,83 + 52,63 * x - 114 * x^2 + 49,79 * y - 55,60 * y^2$$

**X : % du maranil Y : % du texapon**



**Figure 26 :** Surface de réponse pour la turbidité

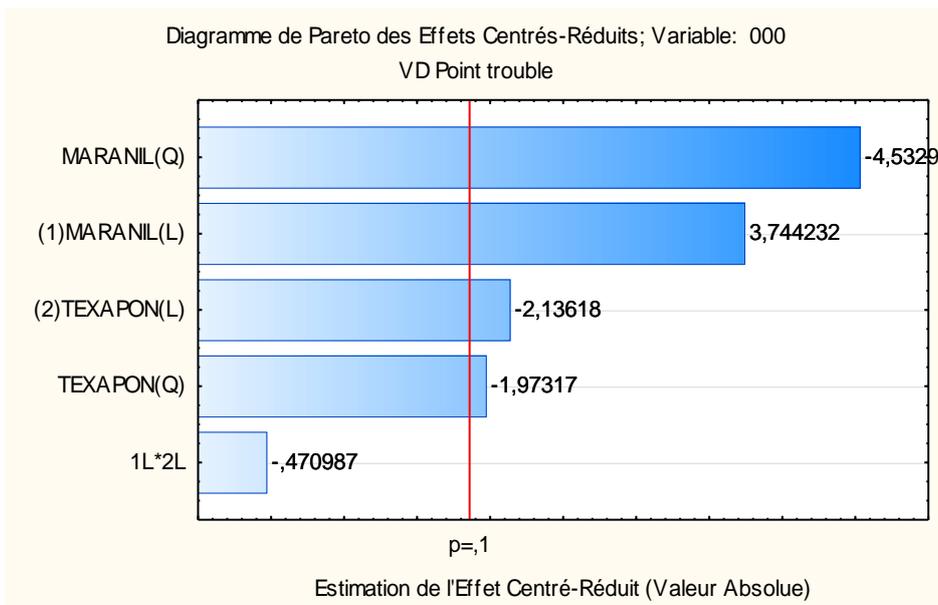
Pour la surface ajustée ci-dessus **Figure 26** pour une stabilité d'émulsion estimée autour de  $\sim 380$  NTU . Dans notre optimisation on peut choisir des niveaux de concentration pour que la turbidité soit comprise entre 350 NTU et 400 NTU.



**Figure 27** : Valeurs prévues pour la stabilité de l'émulsion en fonction des valeurs observées. La précision du modèle est bonne avec un coefficient de détermination **R<sup>2</sup>=0,83**.

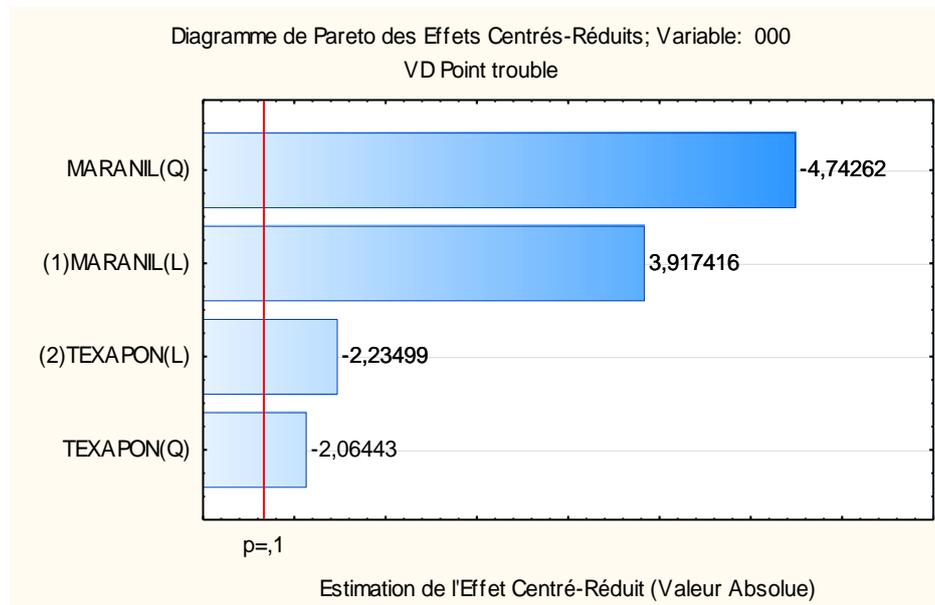
**V.5. Modélisation du point de trouble :**

Pour obtenir un produit stable il est nécessaire d'ajouter des agents pour faciliter la solubilisation des ingrédients. 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 très peu attrayant pour les consommateurs.



**Figure 28** : Diagramme de Pareto pour le point de trouble

Au seuil de signification de 10 %, les termes linéaires des tensioactifs (Maranil et le Texapon) ainsi que le terme quadratique du maranil ont des effets significatifs pour cette réponse **Figure 28**. L'effet conjugué du Texapon et du maranil est pris en compte dans le souci d'augmenter la précision du modèle.



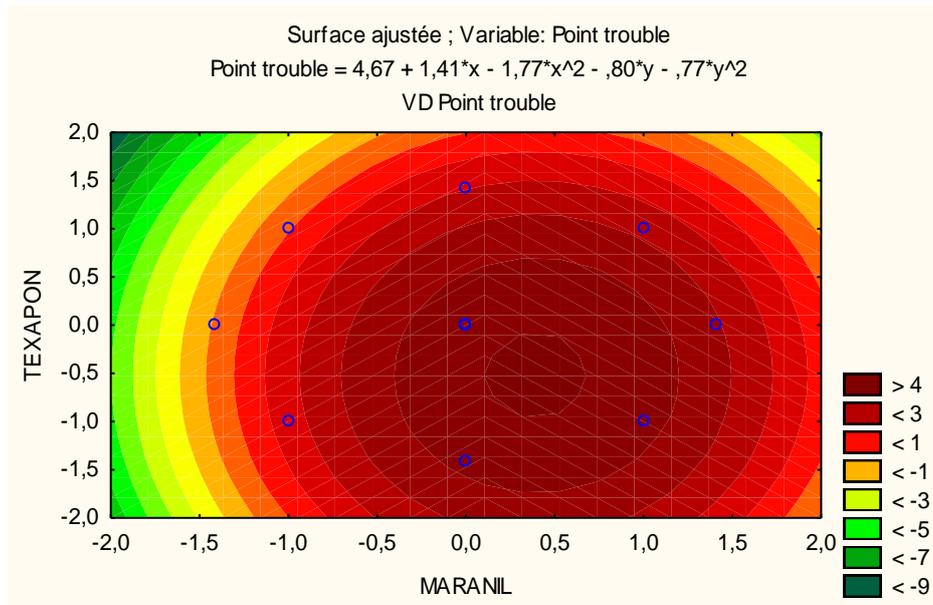
**Figure 29** : Diagramme de Pareto pour le point de trouble en négligeant les effets non significatifs

La **Figure 29** donne les effets choisis par ordre décroissant. En excluant les termes non significatifs.

Avec un coefficient de détermination  $R^2=0,84$

MODELE :

$$\text{Point trouble} = 4,67 + 1,41 * x - 1,77 * x^2 - 0,80 * y - 0,77 * y^2$$

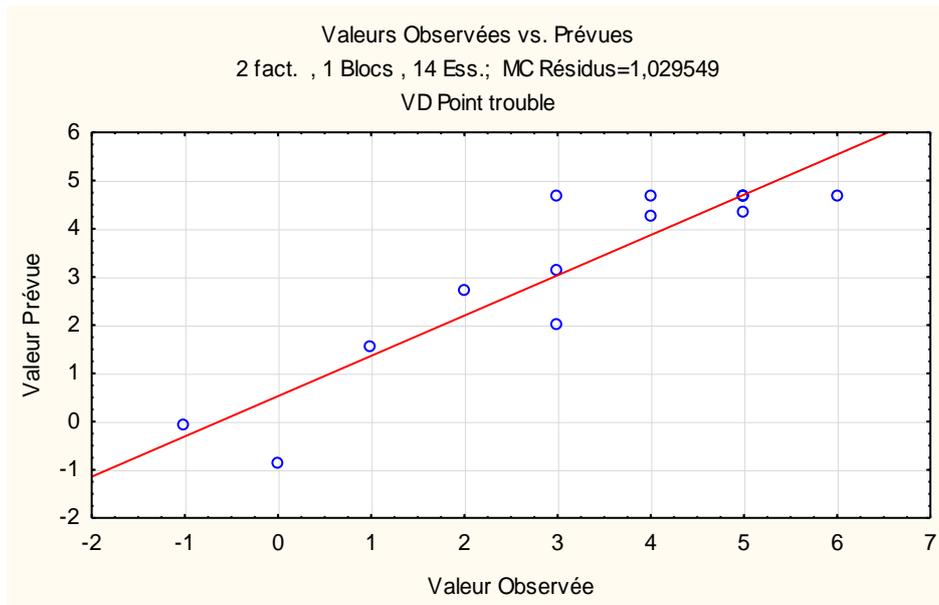


**Figure 30** : Surface de réponse pour le point de Trouble

Si on néglige les termes non significatifs pour un seuil de 10% on trouvera la surface de réponse représenté par **la figure 30** ci-dessus, la surface de réponse confirme les constatations du diagramme de Pareto.

Nous prendrons un domaine de concentrations ou la température est inférieure à 5°C.

Cet objectif est par ailleurs réalisable à l'intérieur du domaine de concentration étudié et a été confirmé par les résultats obtenus (<5°C). Ce domaine choisi étant jugé satisfaisant pour ce type de détergent et le pays de commercialisation.



**Figure 31** : Valeurs prévues pour le point de trouble en fonction des valeurs observées

La précision du modèle est acceptable avec un coefficient de détermination  **$R^2=0,84$** .

## ***Conclusion :***

L'objet du présent travail était d'étudier les propriétés d'un détergent liquide pour laver la vaisselle formulé à partir de deux ingrédients de base le MARANIL et le TEXAPON.

Nous avons évalué les cinq propriétés suivantes :

- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (pdvsl).
- Le pouvoir émulsionnant.
- Le pouvoir moussant.
- Le point de trouble
- La viscosité

Suivant la variation en matière active le produit formulé présente un certain nombre de propriétés tout à fait acceptables, comme la viscosité, le point de trouble ou bien le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.

On constate que d'après nos résultats expérimentaux plus le taux du maranil est élevé dans la formule, il y a une augmentation du pouvoir moussant, ce qui se traduit par un pouvoir détergent plus élevé et donc un nombre d'assiette lavée supérieur.

Pour ce qui est du point de trouble, il doit être suffisamment bas pour qu'il ne pose pas de problème lors du transport et du stockage dans les magasins. Les consommateurs n'accepteraient pas d'acheter un produit qui se trouble et change d'aspect.

Les différents échantillons formulés montrent que la variation de la viscosité est due au taux de matière active présente dans le mélange, une viscosité élevée est synonyme d'un taux élevé en matière active.

Dans le cas de la présente étude, l'analyse de ces profils de réponse nous suggère de proposer la formule suivante pour le détergent liquide :

Texapon : 10% m/m    Maranyl : 35% m/m

Après l'étude des différentes propriétés de la formule proposée par HENKEL, nous pouvons ainsi dire que cette dernière présente des caractéristiques tout à fait acceptables, mais cela dit elle ne tient pas compte du coût des ingrédients et devra être modifiée si l'objectif était de produire un rapport qualité coût optimal.

En conclusion nous pouvons dire que la formulation est une activité très complexe qui nécessite une connaissance parfaite des propriétés des ingrédients composants les mélanges, et des éventuels interactions qui peuvent apparaître et qui peuvent être favorables ou défavorables à la qualité du produit et à sa performance.

## Bibliographie

- [1] F. PUISIEUX et M. SEILER, *Les systèmes dispersés, agents de surface et émulsion*, Galenica 5. 1983
- [2] C. E. CHITOUR, *physico-chimie des surfaces, Vol 1, Les interfaces liquide-liquide, gaz-liquide*, Edition OPU, Alger 1979.
- [3] Bognolo G (2004) *Tensioactifs non ioniques - Mise en oeuvre industrielle. Techniques de l'ingénieur J2265*.
- [4] Furton, K. G.; Norelus, A. J. *Chem. Ed.* 1993, 70, 254.
- [5] Brochette P (1999) *Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J2150 : 1-18*
- [6] Larpent C (1995) *Tensioactifs. Techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimiques K342 : 1-14*.
- [7] Landréat, C. *Glycosidation des pentoses sans solvant. Application à la synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de co-produits agricoles, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 1996*.
- [8] C. E. CHITOUR, *Physico-chimie des surfaces, Vol »1 », OPU, Alger-1992*
- [9] A. N. SCHWARTZ et A. W. PERRY, *Chimie et technologie des agents tensioactifs*, Dunod 1955
- [10] W. C. Preston, *J. Phys. Chem.* 1948, 52, 84
- [11] <http://www.Fao.org/DOCREP/004/T0587F/T0587F03.htm>
- [12] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif#Types\\_de\\_tensioactifs](http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif#Types_de_tensioactifs)
- [13] PUISIEUX et M. SEILER, *Agents de surface et émulsions, techniques et documentation*, Lavoisier, 1983.
- [14] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif#Types\\_de\\_tensioactifs](http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif#Types_de_tensioactifs)
- [15] Rudina BLETA *Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux. Matrices pour la physisorption de biomolécules. Doctorat de l'Université Henri Poincaré (2007)*
- [16] HO TAN TAI. L, *Détergent et produits de soin corporels*, Dunod, Paris-1999
- [17] Kuo-Yann Lai, *Liquid detergents, Surfactant science series, volume 67, Marcel Dekker (1997)*.
- [18] [http://www.irsst.qc.ca/fr/\\_publicationirsst\\_834\\_.htm](http://www.irsst.qc.ca/fr/_publicationirsst_834_.htm)
- [19] [www.perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/glossaire.htm](http://www.perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/glossaire.htm)
- [20] C. Kaiser, in *Detergent in-Depth `80, Symposium Series by the Soap and*

*Detergent Association, San Francisco, CA, 1980, pp. 30-33.*

[21] *N. C. Power, J. Amer. Oil Chem. Soc. 40:290 (1963).*

[22] [http://www.agr.gc.ca/misb/spccrops/cs-sc\\_php.htm](http://www.agr.gc.ca/misb/spccrops/cs-sc_php.htm)

[23] *J. A. Dyet, P. R. Foley, International Application WO 92/06171, Procter & Gamble (1992)*

[24] *T. P. Matson and M. Berretz, Soap Cosmet. Chem SDpec. 55 (12): 41. (1979).*

[25] *Jaques Goupy, Plans d'Expériences pour Surfaces de Réponse, Dunod (1999)*

# ANNEXES

FASCICULE DE DOCUMENTATION	AGENTS DE SURFACE DETERGENTS POUR LE LAVAGE DE LA VAISSELLE A LA MAIN Principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance	T 73-802 Janvier 1985 ISO 4198
----------------------------	--	--------------------------------------

## Annexe 01 : Mesure du pouvoir détergent

### AVANT-PROPOS

A sa date de publication, le présent fascicule de documentation reproduit la norme ISO 4198 éditée en 1984 par l'organisation internationale de normalisation

Les documents mentionnés au chapitre 2 «références» font respectivement l'objet des normes françaises NF T 73-003 et NF T 73-000

### Sommaire

- 0 Introduction
- 1 Objet
- 2 Domaine d'application
- 3 Références
- 4 Définition
- 5 Généralités
- 6 Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage
- 7 Lot de vaisselle souillée
- 8 Opération de lavage
- 9 Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance
- 10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

## **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 l'autre, en fonction de :

- 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 la nourriture 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 dépit 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 performances 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 comparatifs réalistes peuvent être établies

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, Agent de surface – Vocabulaire

## **4 Définition**

Détergent pour le lavage de la vaisselle à la main ; détergent à l'état de poudre ou liquide fabriqué

pour être utilisés pour le nettoyage de la vaisselle à la main.

## 5 Généralités

L'essai de performance doit être effectué sur les produits disponibles (ou étant importé) 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.

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 de 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).

A 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 de manière dont les résultats doivent être consignés et interprétés sont également développées.

## 6 Caractéristiques liées à la performance propres à chaque étapes successive de 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 Etapes de l'opération de lavage

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

L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

- a) Elimination par grattage des souillures grossières ;
- b) Trempage des souillures cuites ou séchées ;
- c) Prérinçage ;
- d) Récuration (avant, pendant ou après le lavage) ;
- e) Lavage (avec addition de détergent) ;
- f) Rinçage ;
- g) Egoutage 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 influencés pas 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 ;
  - 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).
- f) Qualité 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 le 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, ont 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

### 7.1 Remarques générale

Dans les essais, il est préférable d'utiliser de la vaisselle normalement souillée provenant des familles ou des cantines. Etant donné la grande variété des articles et des souillures, des essais répétés sont nécessaire 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 des lots comparables de vaisselle artificiellement souillée lorsque les articles naturellement souillés ne sont pas disponibles.

Lot de vaisselle souillée –Paramètres

Paramètre Principal	Paramètres secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
---------------------	-----------------------	--------------------------------------	--------------

Souillures	Type et composition	Les éléments de nourritures et de préparation de plats utilisés pour la souillure doivent correspondre à ceux qui sont habituellement rencontrés dans le pays ou la région ou les produits sont destinés à être utilisés. Par exemple : corps gras, protéines, hydrate de carbone, résidu solide de nourriture et acide tannique du thé, du café et du vin ; rouge à lèvres, taches 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.
	Etat physique	Utiliser des souillures solides, liquides et en pâte. Pour la reproductivité de la comparaison, il est recommandé que les composants de la souillure soient identiques et définis, ai possible, par leurs propriétés physiques et chimiques.	Théoriquement, les souillures doivent être stable 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 ; et particulier, tout grattage et toute autre modification de la surface devraient être évités.
	Nature de la surface	Les lots de vaisselles pour essais comparatifs doivent être comparables dans la mesure ou 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.

Préparation de la vaisselle souillée	Quantité de souillures	La quantité de souillures appliquées 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 manière reproductible sur la vaisselle propre. Lorsque les souillures sont appliquées fondues (par exemple certaines graisses de cuisson) ; la température à la quelle la souillure est appliquée sur la vaisselle et celle à la quelle 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 ou 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 la nourriture en contact avec les couverts, le type de souillures de nourriture en contact avec l'eau, 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 du 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 fournis 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 la 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 leur 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 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.

Paramètre Principal	Paramètres 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, lavette.	Le 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 ou 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 graisseuses) 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	Melanger la solution de lavage de la vaisselle avant le début du lavage. La méthode, la vitesse du	Cela dépend des habitudes du consommateur.

		mélange et sa durée devraient être contrôlées.	
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	Apport d'énergie a) Manuelle	Opérer calmement 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'écarts 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 de 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 lave jusqu'à ce qu'ils soient propres.
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 bassine à vaisselle séparé 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 par 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 :

- a) Aux différences dans les techniques utilisées par les différents opérateurs ;
- b) A l'habitude de l'essai et, en particulier, du mode opératoire ;
- c) A la fatigue ;
- d) A l'orientation naturelle de l'essai
- e) 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 ce 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 ou les produits sont destinés, il est recommandé qu'il fasse partie du mode opératoire prévu par les essais comparatifs du produit et ceux de l'eau dure, et introduite 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 souillure 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 ya un nombre d'objectifs possibles pour une comparaison de produits pour le lavage de la vaisselle à la main, par exemple :

- a) Comparer les quantités utilisées en fonction des habitudes du consommateur dans le pays ou la région concerné ;
- b) Comparer des masses ou volumes égaux ;
- c) Comparer des quantités à prix égal ;
- d) Déterminer des quantités donnant la performance optimal ;
- e) 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'opération 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 ou le pouvoir de nettoyage de la solution devient nul soit défini. L'apparition 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 de lavage de la vaisselle. Les critères pour déterminer la fin d'efficacité, qui sont basé 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 le 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 l'autre. Ainsi, certains consommateurs peuvent effectuer une suite d'opérations de lavage : rinçage, lavage, rinçage, égouttage ; d'autres peuvent se contenter 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 chacun des caractéristiques. Un nombre de comparaison est alors obtenu et il est parfois possible de grouper ces estimations pour avoir une estimation unique global.

Non seulement les estimations se rapportant 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 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.

# Annexe 02: Pouvoir détergent

Designation: D 4009–92 (Reapproved 1997)

## Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents<sup>1</sup>

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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial

### 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 <sup>caution</sup>.

### 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. 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  $\text{CaCO}_3$ )—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 ¼ to 6 ½ in.) indented bottom.

5.2 *Dishpan (conventional)*—Bottom diameter  $\approx$  280 mm (11 in.), top diameter  $\approx$  370 mm (14 ½ in.), depth  $\approx$  140 mm (5 ½ 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 (¾-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

<sup>1</sup> 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).

## D 4009

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,<sup>2</sup> 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 1—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 dye<sup>3</sup> 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 mixer<sup>4</sup> 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.

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 "asis" 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, 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

<sup>2</sup>Wesson oil, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

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

<sup>4</sup>Sunbeam mixer, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

## D 4009

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.*

*This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or [service@astm.org](mailto:service@astm.org) (e-mail); or through the ASTM website (<http://www.astm.org>).*

## Annexe 03 : Mesure de la viscosité

### 1 Définition et principe de la mesure

La viscosité est une propriété très importante des produits détergents. D'une façon générale, elle caractérise leur résistance à l'écoulement. Elle est liée aux difficultés que rencontrent les particules de fluide dans leur libre déplacement les unes par rapport aux autres.

Les méthodes utilisées pour déterminer la viscosité conduisent à adopter deux définitions différentes :

- La viscosité dynamique traduit la réalité des frottements intérieurs entre les particules de fluide. Elle s'exprime le plus souvent en milli pascal-seconde plus connu sous l'appellation centipoises (ABRÉVIATION : cP).
- La viscosité cinématique prend en compte, en plus des frottements internes la masse volumique ou densité du liquide. Cette dernière intervient chaque fois que l'on détermine une viscosité en mesurant un temps d'écoulement sous charge. On conçoit en effet que le temps obtenu dépend non seulement de la viscosité propre du liquide, mais aussi de la densité. La viscosité cinématique s'exprime dans le système SI en  $m^2/s$ .

On préfère souvent utiliser le  $mm^2/s$  qui correspond à l'unité la plus connue de la viscosité cinématique : le centistoke (ABRÉVIATION cSt). D'une façon générale, la viscosité des liquides varie très vite avec la température. Il importe donc de pratiquer les mesures à des températures parfaitement contrôlées. Celle-ci se déroule le plus souvent à 40°C, 50°C, 100°C.

La norme NF T 60-100 décrit une méthode de mesure de la viscosité cinématique des produits.

Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler, dans des conditions normalisées par un capillaire calibré à température fixée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par la formule :

Viscosité cinématique (en cSt) =  $C \times t$

C : Constante du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé ;

t : Temps d'écoulement en secondes.

### 2 Appareillage

- Trois parties tubulaires.
- Un tube capillaire : où l'échantillon s'écoule sous forme d'un film mince.
- Une sphère de mesure.
- Deux repères ou marques annulaires (ses marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h).

### 3 Principe de la mesure

Le principe des viscosimètres à capillaire d'Ubbelohde est très simple : on mesure le temps d'écoulement d'un volume connu de liquide à travers un capillaire, sous l'effet de la gravité. Le niveau inférieur de la colonne de liquide est maintenu à la pression atmosphérique. Ainsi, les deux extrémités de la colonne de liquide sont à la même pression et le débit ne dépend pas de la longueur de la colonne. Le temps d'écoulement est proportionnel à la viscosité du liquide. Les constantes d'étalonnage sont généralement données dans des fiches jointes. Il est inutile de nettoyer les tubes à l'acide. Néanmoins, il est nécessaire de les rincer à l'eau déminéralisée puis à l'eau très pure.

### 4 Description de la méthode de mesure avec un viscosimètre d'Ubbelohde

Le viscosimètre est constitué principalement de trois parties tubulaires (1, 2 et 3), du tube capillaire (6) avec la sphère de mesure (5), de la sphère des avant-coulants (4) et du vase à niveau (8).

Au dessus et en dessous de la sphère de mesure (5), les marques annulaires  $M_1$  et  $M_2$  sont imprimées sur le tube (3). Ces marques définissent le volume de contrôle pour les expériences. Le tube capillaire (6) se termine par la calotte sphérique (7) du vase à niveau (8). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous la forme d'un mince film liquide.

### 5 Schéma de l'appareillage

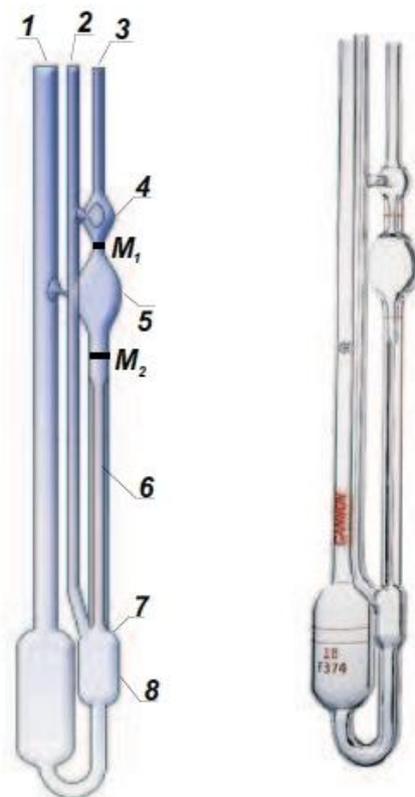


Schéma de principe

Dispositif

# Annexe 04 : Mesure du pouvoir moussant

AFNOR T 73 404

Agents de surface

Mesure du pouvoir moussant

Méthode de ROSS-MILES modifiée

## 1 Introduction

La méthode spécifiée dans la présente norme est conforme à la méthode de ROSS-MILES modifiée.

Les seules différences sont purement rédactionnelles

Elle permet le contrôle de l'une des caractéristiques des agents de surface dont il est important de tenir compte pour apprécier leurs possibilités d'emploi

La mise en œuvre de cette méthode et la prise en considération des résultats obtenus devront être fonction des objectifs poursuivis

Son application à des produits ayant un faible pouvoir moussant peut-être sans intérêt pratique

## 2 Objet

La présente norme spécifie une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface

## 3 Domaine d'application

La méthode est applicable à tous les agents de surface, toutefois dans le cas des produits faiblement hydrolysables, la mesure du pouvoir moussant ne conduit pas à des résultats valables

Le pouvoir moussant est très sensible aux légères variations de composition, les résultats doivent être interprétés avec circonspection

La méthode ne permet pas la mesure du pouvoir moussant des solutions très diluées telles que les agents à faible taux d'hydrolyse

## 4 Références

NE.3.01.001 – Agents de surface – Vocabulaire

NE.3.01.002 – Agents de surface – conditionnement

## 5 Définitions

### 5-1 Pouvoir moussant

C'est l'aptitude de former de la mousse

Note : Dans le cadre de la présente norme, le pouvoir moussant est caractérisé par le volume mousse obtenu dans des conditions expérimentales déterminées

Mousse : Ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces et liquides et formées par la juxtaposition de bulles qui donne un gaz dispersé dans un liquide

### 5-2 Principe

On mesure le volume de mousse obtenu après la chute d'une hauteur de 450 mm de 500 ml de la solution d'un agent de surface sur une surface liquide de la même solution

## 6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire

### 6-1 Appareil d'essai

Ampoule à décanter capacité 1 l constitué d'un réservoir sphérique qui surmonte un tube d'une longueur de 200 mm d'environ et muni à son extrémité inférieure d'un robinet, l'ampoule à décanter présente à 150 mm au dessus de l'axe du robinet, un trait qui sert de limite inférieure lors de l'écoulement pendant l'essai l'extrémité inférieure du tube est occupée selon un plan rigoureusement perpendiculaire à son axe et situé à 40 mm au dessous de l'axe du robinet, le robinet est moulé et

non soufflé, le passage étant d'un diamètre suffisant pour ne pas perturber l'écoulement de la solution

Éprouvette de capacité d'un litre graduée de 10 en 10 ml cette éprouvette est placée dans un bain d'eau thermostaté et de dimensions pour immerger l'éprouvette jusqu'à la moitié de sa hauteur

Support constitué par une lige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée.

Pour centrer l'ensemble et le maintenir pendant le mesurage, l'ampoule à décanter est fixée à l'aide d'un anneau soutenant la sphère et d'une pince à mâchoires placée le plus bas possible afin d'entourer le tube de l'ampoule au voisinage du robinet

L'éprouvette graduée est fixée à l'aide d'une pince n'ayant qu'une seule partie mobile

Tube de mesure en acier inoxydable d'une longueur de 70 mm de diamètre intérieur  $1,9 \pm 0,02$  mm

Et ayant des parois d'épaisseur de 0,3 mm les extrémités de ce tube doivent avoir été coupées au tour de bijoutier selon un plan rigoureusement perpendiculaire à son axe

Le tube de mesure est fixée de force dans le tube de rinçage en acier de longueur comprise entre 5 et 10 mm dont le diamètre intérieur est égal au diamètre extérieur à celui de la partie inférieure du tube en verre de l'ampoule à décanter, les extrémités supérieures du tube de mesure et du tube de montage doivent être dans le même plan, la fixation du tube de rinçage est obtenue à l'aide d'un morceau de tuyau en caoutchouc épais (tuyau à vide) l'extrémité supérieure du tube de montage étant jointive à la partie inférieure du tube en verre

## 6-2 Nettoyage de l'appareil

Pour une bonne réussite de l'essai, l'appareil doit être parfaitement propre

Laisser avant les essais et si possible durant une nuit toute la verrerie au contact du mélange sulfochromique préparé en agitant doucement de l'acide sulfurique (RHO 20 1,83 g/ml) dans un volume égal d'une solution saturée de bichromate de potassium, rincer alors la verrerie, d'abord à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acide puis avec une petite quantité de la solution à soumettre à l'essai

Entre chaque mesurage, pour un même produit, rincer simplement l'appareil avec la solution mise à l'essai, on doit enlever la mousse dans l'éprouvette de mesure quelque soit le moyen utilisé pour effectuer cette opération la faire suivre d'un rinçage avec la solution soumise à l'essai

Éprouvette graduée d'une capacité de 500 ml

Éprouvette graduée en pipette d'une capacité de 50 ml

Fiole jaugée d'une capacité de 11

## 7 Échantillonnage

L'échantillon d'agent de surface pour le laboratoire doit être préparé et conservé selon les modalités prescrites dans NE 3.01.002

Préparation de la solution d'essai

Préparer à partir de l'échantillon pour le laboratoire une solution à la concentration d'utilisation du produit

L'eau utilisée pour la dilution peut être soit de l'eau distillée saturée à l'air par barbotage, soit de l'eau à dureté calculée et déterminée correspondante à 6meq/l d'ions de solution

Préparer la solution par empattage et dissolution dans l'eau portée préalablement à 50 °C

Ce mélange doit être fait très doucement pour éviter la formation de la mousse, conserver la solution à 50 °C $\pm$ 2 °C sans agitation au moment de l'essai.

L'âge de la solution au moment du mesurage doit être compris entre 30 minutes et 2 heures

## 8 Montage de l'appareil

L'appareil doit être monté dans un local à l'abri des courants d'air

Régler le thermostat du bain d'eau pour maintenir la température de ce bain à 50 °C  $\pm$ 2 °C

Introduire 50 ml de la solution préparée comme il est indiqué dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois afin qu'une mousse ne se forme à la surface

Placer l'éprouvette dans le bain d'eau et la fixer à l'aide d'une pince

Fixer l'ampoule à décanter munie de son tube de mesure et régler son support afin que les axes de l'éprouvette et du tube de mesure coïncident et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 ml au dessus du niveau des 50 ml de la solution versée dans l'éprouvette

#### 8-2 Remplissage de l'appareil

En vue de la première mesure, introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 50 ml, dans ce but, plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une partie de la solution d'essai maintenue à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Et contenue dans un petit bécber, et aspirer le liquide à l'aide d'un système approprié adépte à la partie supérieure de l'ampoule à décanter, cette méthode est la plus sûre pour éviter la formation de bulles d'air dans la voie de passage du robinet, maintenir le petit bécber sous l'ampoule à décanter jusqu'au moment de la mesure

Pour compléter le remplissage, verser dans l'ampoule à décanter doucement afin d'éviter la formation de mousse, 500ml de la solution maintenue à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml, le remplissage peu être réalisé en utilisant un entonnoir spécial qui est courbé afin que son extrémité soit appuyée sur la paroi inférieure de l'ampoule à décanter

Pour les mesures suivantes, vider l'ampoule à décanter jusqu'à une hauteur de 10 à 20 ml au dessus du robinet, placer un petit bécber, remettre la solution d'essai maintenue à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sous l'ampoule à décanter comme il est indiqué précédemment, remplir l'ampoule à décanter et ajuster avec la solution jusqu'au trait de 150 ml puis verser les 500 ml de solution d'essai maintenue à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  comme indiqués précédemment

Note : On peut également remplir l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 150ml et ne laissant pas se vider totalement lors du dernier remplissage avec la solution d'essai, cette méthode plus simple donne une garantie moindre quant à la formation des bulles d'air

#### 9 Mesure

Laisser couler la solution en une seule fois jusqu'à ce que le niveau arrive au trait de 150 ml, noter le

temps d'écoulement, toute mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5 % de la moyenne arithmétique des temps d'écoulement relevés doit être annulée, un temps anormalement long étant le signe de la présence d'une bulle d'air dans le tube de mesure ou le robinet, mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousse, 30 s, 3 min, 5 min après arrêt de l'écoulement

Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre comme lecture la moyenne arithmétique entre le centre et les bords effectuer dix mesurages, en préparant à chaque fois une nouvelle solution conformément aux modalités prescrites

Prendre la moyenne arithmétique d'au moins huit résultats

#### 10 Expression des résultats

Exprimer les résultats en millilitres de mousse formée à 30s, 3 min, 5min après arrêt, tracer éventuellement la courbe correspondante

#### 11 Procès-verbal d'essai

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

Tous renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon

Concentration de la solution d'essai exprimée en gramme d'agent de surface par litre

Température en degré Celsius pendant l'essai si elle est différente de celle qui est préconisée

Dureté éventuelle de l'eau utilisée exprimée en milliéquivalent gramme d'ion  $\text{Ca}^{+2}$  par litre.

Résultats ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés

Référence de la méthode adoptée

Tous détails opératoires non prévus dans la présente norme ou facultatifs ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir une influence sur les résultats.

## Annexe 05: Mesure de la turbidité

### 1 Technique used

The ISO 7027 Turbidity Technique is used to determine the concentration of suspended particles in a sample of water by measuring the incident light scattered at right angles.

The scattered light is captured by a photodiode, which produces an electronic signal that is converted to a turbidity value as illustrated in Figure 1. Modern turbidimeters use nephelometric measuring principals instead of transmittance because forward scattering of light is dependent on the shape and size of the particle. Thus measuring transmittance can be difficult at low or high turbidities due to the variability of the light transmitted through the sample. Nephelometry is the most commonly used quantitative method for determining turbidity with greatest accuracy. Many researchers use nephelometers because they are unresponsive to small changes in design.

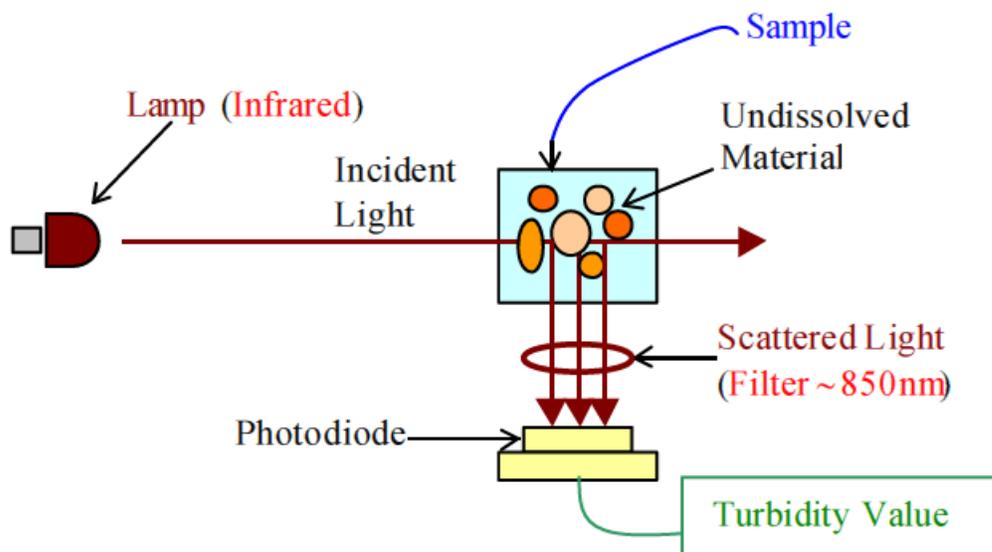


Figure 1: Basic turbidimeter design using nephelometric measuring technique

### 2 ISO 7027 utilizing trilogy turbidity module

The common light sources used in turbidimeters are incandescent lamps, termed “polychromatic” because of the broad spectrum they emit. The many wavelengths of light coming from this source can cause colorimetric interference in turbidity readings.

Also, incandescent lamp output tends to fade over time as the lamp burns out making it necessary to calibrate and check stability of the instrument more frequently. The Trilogy Turbidity Module uses light emitting diode (LED) or “monochromatic” light source, which emits a narrow band of light (**Infrared**) minimizing wavelength interference.

Light emitting diodes have a lifetime of 10 years, 20 times greater than incandescent light and require no warm up time. Although LEDs are used to emit a narrow spectrum of light through the sample it is quite difficult to produce a light source that will emit a single

wavelength of light further increasing the accuracy of the measurement. The Trilogy Turbidity Module uses an ~850 nm narrow band pass filter to block the unwanted light emitted by the LED.

### 3 Cuvettes

Methacrylate 10x10 mm (square) disposable cuvettes, PN 7000-959, are recommended for use with the Trilogy turbidity module. These cuvettes allow the passage of a broad range of wavelengths maximizing the incident light entering the sample, which allows for more accurate turbidity detection.

### 4 Calibration

Nephelometric Turbidity Unit (NTU) is the unit of measure used when calibrating the Trilogy fluorometer for turbidity. There are a variety of solutions that can be used as calibration standards. Amco Clear Analytical Turbidity Standards are recommended.

Because the standard is a non-toxic safe solution consisting mainly of deionized water which comes prepared in a broad range of concentrations and has a shelf life guaranteed for one year.

1. With the Trilogy turned off, raise the lid and gently snap in the Turbidity module
2. Turn the Trilogy on by locating the on switch on the back panel
3. When prompted, Press “**Turbidity**” module, then press “**OK**” to confirm the selection after making sure the correct module is being used
4. Once the home screen is loaded, press “**Calibrate**” to begin calibration
5. Select “**Run New Calibration**”, the default unit of measure is displayed as Nephelometric Turbidity Units (NTU)
6. Insert the calibration blank and press “**OK**”
7. Enter the first calibration standard in increasing concentration and press “**OK**”
8. Follow the screen prompt indicating that the standard should be inserted and press “**OK**”
9. After calibration is complete, either select “**Proceed with Current Calibrations** ” or select “**Enter More Standards**”
10. If making a multipoint calibration repeat steps 7 through 9 for calibrant
11. Save the calibration for future use (optional)
12. Subsequent measurements in Direct Concentration mode will reflect the actual concentration of the suspended particles based on the calibration curve

### 5 References

International Organization for Standards (ISO). 1990. International Standard ISO 7027 – Water Quality – Determination of Turbidity. ISO. Second edition 1990-04-15

EPA Guidance Manual. April 1999. Turbidity Provisions. Chapter 3, 11 and Appendix C.

## Annexe 06 : Mesure du point trouble

### 1 Point trouble

Lorsqu'on refroidit un produit lentement, sans agitation, à une température donnée et ceci de manière normalisée, ce produit commence à devenir laiteux ou trouble, ceci est dû à la formation de microcristaux. Ce point-là est appelé : « point trouble ».

### 2 Matériels utilisés

- Une éprouvette de mesure à fond plat ;
- Un thermomètre placé dans l'éprouvette ;
- Un bain de glace ;
- Un thermomètre placé dans le bain de glace.

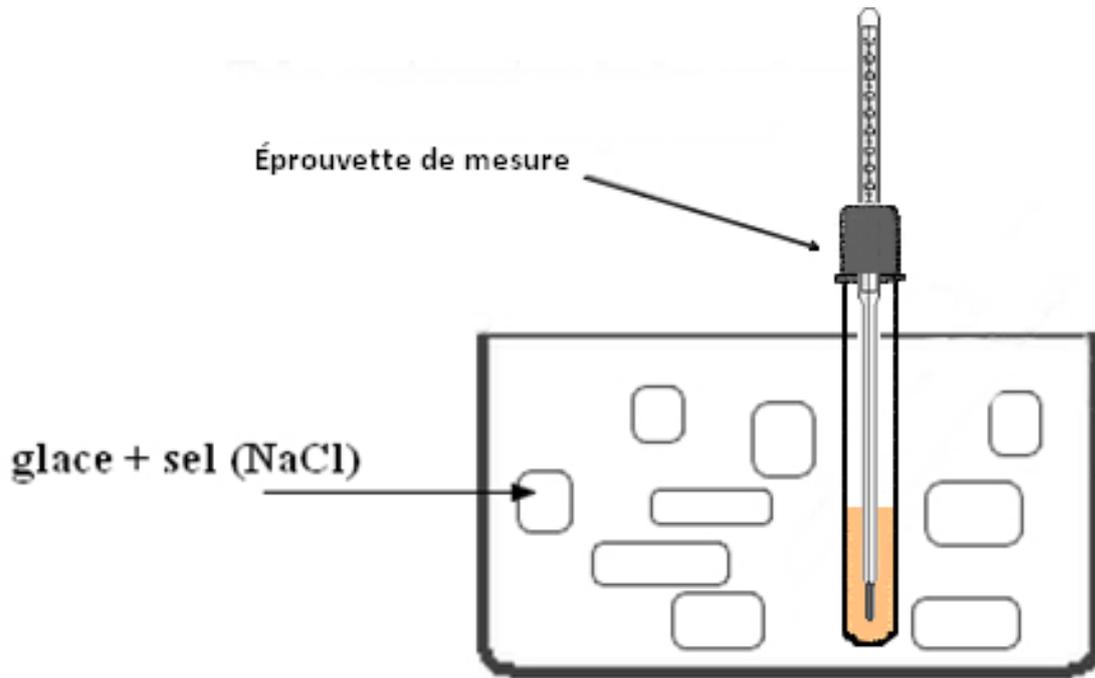
### 3 Mode opératoire pour la mesure du point trouble

- Amener le détergent à une température supérieure d'au moins 15 °C à celle du point trouble supposé.
- Verser le détergent dans le tube à essai jusqu'au trait circulaire.
- Refermer hermétiquement le tube avec le bouchon muni de thermomètre, maintenu verticalement et bien centré, le réservoir du thermomètre touchant le fond du tube.
- Placer le disque au fond de la jaquette et introduire le tube après l'avoir entouré du joint placé.
- Maintenir le bain de refroidissement entre -1 °C et +2 °C Maintenir la jaquette contenant le tube à essai en position verticale dans le bain.

Chaque fois que la température indiquée par le thermomètre descend de 1 °C, retirer vivement le tube à essai de la jaquette, mais sans remuer. Vérifier la limpidité du détergent et remettre le tube à essai dans la jaquette.

Chaque examen ne doit pas demander plus de trois secondes. Si le détergent ne présente aucun trouble remettre le tube jusqu'à observation du phénomène.

#### 4 Schéma de la manipulation



## Annexe 07 : Méthode de préparation

**Industrial & Institutional**  
**Manual dishwashing, Standard**  
**Basic surfactant LAS with APG**

### Preparation

Ingredients are mixed in given order at room temperature and homogenized.  
The pH-value is adjusted to 6.5 - 7.5 by addition of citric acid.  
Viscosity can be adjusted by addition of sodium chloride.

All products in the text marked with an ® are trademarks of the Cognis group.

Suggestions for processing and use of our products as well as possible formulation suggestions are provided noncommittally in accordance with our knowledge and information. They do not discharge our customers from testing the products on suitability for processes and purposes they are destined for. We are only liable for a damage caused intentionally or by gross negligence. However, we are under no circumstances liable for consequential damage. Each processor is liable for the compliance of all legal regulations, including patent legislation.

Cognis does not guarantee the suitability of a product for a user-specific purpose.

Cognis Deutschland GmbH    Care Chemicals Division    D-40551 Düsseldorf



**functional**products

## Annexe 08: MARANIL® PASTE A 55

**Product name:** MARANIL® PASTE A 55

**Function/substance class:** Anionic surfactant

**Chemical name:** Linear sodium dodecylbenzene sulphonate

**INCI name:** Sodium dodecylbenzene-sulphonate

### Quality control data

Anionic surfactant (%)	54 - 56	DIN ISO 2271 mod. / Henkel method Q-C-3602.0
pH value (3 %)	9 - 10	DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-1041.0
Sodium sulphate (%)	max. 1.0	DGF H - III 8 a

### Additional product descriptive data

Unsulphated matter (%)	max. 2.0	Henkel method Q-C-1114.2
Sodium chloride (%)	max. 0.3	DGF H - III 9

**Form of delivery** Pasty

**Classification and Labelling according to European Legislation** Xi Irritant R 36/38

**Uses** Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents

### Properties/Characteristics/Comments

MARANIL® PASTE A 55 excels by having a good detergent, emulsifying, dispersing, wetting and foaming power. MARANIL® PASTE A 55 is very stable in hard water as well as in slightly acidic and alkaline media. It can be well combined with other nonionic and anionic detergent bases such as the DEHYDOL®, EUMULGIN®, as well as SULFOPON® and TEXAPON® types.

## Annexe 09: TEXAPON® NSO

**Product name:** TEXAPON® NSO

**Function/substance class:** Anionic surfactant

**Chemical name:** Sodium C 12 - C 14 + 2 EO sulphate

**INCI name:** Sodium laureth sulphate,Formaldehyd

### Quality control data

Anionic surfactant (MW 382) (%)	26.5 - 27.5	DIN ISO 2271 mod. / Henkel method Q-C-3602.0
pH value (10 %)	6.4 - 7.5	Henkel method Q-P-1044.0
Viscosity (mPa • s, 20 °C)	max. 200	DGF C - IV 7
1.4 Dioxan (ppm)	max. 5	Henkel method Q-C-1052.0

### Additional product descriptive data

Unsulphated (%)	max. 1.5	Henkel method Q-C-1114.2
Sodium chloride (%)	max. 0.1	DGF H - III 9
Sodium sulphate (%)	max. 0.5	DGF H - III 8 a

**Form of delivery** Liquid

**Classification and Labelling according to European Legislation** Xi Irritant R 36/38

**Uses** Dishwashing agents, cleaners, liquid detergents

### Properties/Characteristics/Comments

TEXAPON® NSO is an excellent raw material for the manufacture of dishwashing and cleansing agents. It remains unaffected by water hardeners and even at low temperatures develops voluminous fine foam.

## Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents<sup>1</sup>

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 ( $\epsilon$ ) 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 <sup>caution</sup>.

### 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. 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  $\text{CaCO}_3$ )—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 ¼ to 6 ½ in.) indented bottom.

5.2 *Dishpan (conventional)*—Bottom diameter  $\approx$  280 mm (11 in.), top diameter  $\approx$  370 mm (14 ½ in.), depth  $\approx$  140 mm (5 ½ 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 (¾-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

<sup>1</sup> 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).

## D 4009

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,<sup>2</sup> 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 1—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 dye<sup>3</sup> 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 mixer<sup>4</sup> 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.

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 "asis" 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, 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

<sup>2</sup>Wesson oil, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

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

<sup>4</sup>Sunbeam mixer, or its equivalent, has been found suitable for this purpose.

## D 4009

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.*

*This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or [service@astm.org](mailto:service@astm.org) (e-mail); or through the ASTM website (<http://www.astm.org>).*