

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation Des Energies Fossiles



MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : Melle Lamia BENSARI
Ingénieur d'Etat diplômée de l'E.N.P.

THEME

Etude Comparative De Détergents Liquide-Vaisselle

Sous la direction de :

Pr. Chems Eddine CHITOUR et Dr. Toudert AHMED ZAID

Soutenue publiquement le 18 octobre 2006 devant le jury composé de :

Mr. El-Hadi BENYOUSSEF : Professeur à l'ENP (Président)
Mme Afia MEFTI : Chargée de Cours à l'ENP (Examinatrice)
Melle Amel TAZEROUTI : Professeur à l'USTHB (Examinatrice)
Mr. Chems Eddine CHITOUR : Professeur à l'ENP (Rapporteur)
Mr. Toudert AHMED ZAID : Maître de Conférences à l'ENP (Co-Rapporteur)

E.N.P. 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, ALGER.
Octobre 2006.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation Des Energies Fossiles



MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : Melle Lamia BENSARI
Ingénieur d'Etat diplômée de l'E.N.P.

THEME

Etude Comparative De Détergents Liquide-Vaisselle

Sous la direction de :

Pr. Chems Eddine CHITOUR et Dr. Toudert AHMED ZAID

Soutenue publiquement le 18 octobre 2006 devant le jury composé de :

Mr. El-Hadi BENYOUSSEF : Professeur à l'ENP (Président)
Mme Afia MEFTI : Chargée de Cours à l'ENP (Examinatrice)
Melle Amel TAZEROUTI : Professeur à l'USTHB (Examinatrice)
Mr. Chems Eddine CHITOUR : Professeur à l'ENP (Rapporteur)
Mr. Toudert AHMED ZAID : Maître de Conférence à l'ENP (Co-Rapporteur)

E.N.P. 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, ALGER.
Octobre 2006.

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma mère
Qui m'a toujours encouragé, depuis tant d'années.

A mon père
Lui, qui m'a inculqué l'amour du savoir.

A mes frères et ma sœur.
Et à mes meilleurs amis : Alaa et Nour El Imane

Lamia

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département de Génie Chimique de L'Ecole Nationale Polytechnique.

Remerciements

A

Monsieur C. E. CHITOUR, Professeur à l'ENP

Mes plus sincères remerciements pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant de diriger ce travail, pour avoir été toujours là pour répondre à mes questions et m'aider à retrouver mon chemin lorsque je me sentais complètement égarée.

J'ai toujours admiré l'ampleur de vos connaissances, votre modestie et vos qualités humaines. Veuillez trouver ici, le témoignage de mon admiration, de mon profond respect et toute ma reconnaissance.

Monsieur T. AHMED ZAID, Maître de Conférences à l'ENP

Je tiens à vous exprimer mes remerciements les plus sincères pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant de diriger ce travail. Votre aide scientifique inestimable, votre soutien moral durant les moments difficiles, votre compréhension et votre gentillesse m'ont beaucoup marqué. J'espère que ce travail témoigne de ma profonde reconnaissance et de ma haute considération.

Monsieur E.H. BENYOUSSEF, Professeur à l'ENP,

Je vous remercie vivement pour l'honneur que vous me faites en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Soyez assuré de ma respectueuse considération.

Madame A. MEFTI, Chargée de Cours à l'ENP,

et

Mademoiselle A. TAZEROUTI, Professeur à L'USTHB

Vous me faites un grand honneur en acceptant de juger ce travail.

Soyez assurées de ma sincère gratitude.

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى المقارنة بين عشرة من سوائل غسيل الأواني المتوفرة في السوق الجزائرية، من حيث الفعالية و الجودة والثلثن، وذلك وفقا لأهم الخصائص التقنية والجمالية التي تمت دراستها من خلال طرق اختبار و تحاليل تم إجراؤها لتقييم أداء هذه المنتجات
المنتجات بناءا على النتائج المتحصل عليها تم اقتراح عدة صيغ " لمعامل الأداء" من أجل تصنيف
المدرسة
الكلمات المفتاحية : سائل غسيل الأواني - دراسة مقارنة- طرق اختبار- تقييم الأداء - معامل الأداء

Résumé :

La présente étude a pour but de comparer dix détergents liquide-vaisselle disponibles sur le marché algérien et ce en se basant sur des propriétés techniques et esthétiques, jugées déterminantes pour la caractérisation de la performance d'un détergent liquide- vaisselle à la main. Les résultats des différentes méthodes d'essais employées pour l'évaluations des détergents, ont servis à définir « un indice de performance » afin de classer les produits évaluées, selon des critères prédéfinis.

Mots-clé : détergents liquide-vaisselle- étude comparative- méthodes d'essais- évaluation des performances- indice de performance.

Abstract:

This study aims at comparing ten different hand dishwashing detergents available in the Algerian market, regarding the most important technical and esthetic attributes to characterize their performance. Different test methods have been conducted to evaluate the chosen products; the results were used to define a "performance index" to classify these products.

Key-words: Dishwashing liquid detergents- comparative study- test methods- evaluation of performances, performance index.

Table des Matières

Introduction Générale

Détergents liquides	1
Objectif de l'étude comparative	2

Partie Théorique

Introduction	3
--------------	---

I- Les différents ingrédients et leurs rôles

I-1- Les tensioactifs	4
I-2- Les autres systèmes de tensioactifs	6
I-3- Ingrédients complémentaires	6

II- Le lavage à la main

II-1- Méthodes de lavage	8
II-1-1- Lavage en solution concentrée	8
II-1-2- Lavage en solution diluée	9
II-1-3- La méthode dip et dap	9
II-1-4- Rinçage	9
II-2- Les surfaces dures	9
II-3- Les salissures	10

III- Mécanismes de la détergence

III-1- Enlèvement des salissures liquides	13
III-1-1- Le Rolling-up	13
III-1-2- L'émulsification	15
III-1-3- La solubilisation	15
III-2- Enlèvement des salissures particulières	16
III-2-1- La théorie électrique	16
III-2-2- La théorie thermodynamique	18
III-3- Autres mécanismes de la détergence	18
III-3-1- Formation des phases mésomorphes	18
III-3-2- La brisure des agrégats solides polycristallins	19

IV- Influence des différents facteurs sur le lavage

IV-1- Influence de l'eau	19
IV-2- La température d'utilisation	20

IV-3- La durée du nettoyage	21
IV-4- L'action mécanique	21
IV-5- L'action mécanique	22
V-Evaluation des performances d'un détergent liquide-vaisselle	22
V-1- Evaluation du pouvoir détergent	22
V-1-1- Les mesures gravimétriques	23
V-1-2- Les mesures de la turbidité	24
V-2- L'évaluation de la mousse	25
V-3- Evaluation de la douceur	26
V-4- Autres essais	26
VI- L'analyse des détergents comme produits finis	27
VI-1- L'intérêt des analyses	27
VI-2- L'analyse des tensioactifs	28
VI-3- Stratégies des analyses	28
VII- Méthodes d'évaluation auprès des consommateurs	32
VII-1- Les tests en panel	32
VII-2- Tests consommateurs	34
VII-3- Les marchés-tests	36
VIII- Contrôle de qualité	37
Partie Expérimentale	
IX- Description des produits	39
X- Evaluation des caractéristiques	42
X-1- L'opération de lavage	42
X-2- Classification des caractéristiques liées à la performance	43
X-3- Evaluation des caractéristiques techniques	43
X-4- Evaluation des caractéristiques esthétiques	44
XI- Description des analyses effectuées	45
XI-1- Les caractéristiques techniques	45
XI-1-1- Teneur en matière active (TMA)	45
XI-1-2- Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses (PDVSL)	46
XI-1-3- Stabilité de l'émulsion	50

XI-1-4- Le cup test	52
XI-1-5- Mesure de la tension interfaciale	55
XI-2- Caractéristiques esthétiques	56
XI-2-1- Point de trouble et Point d'éclaircissement	57
XI-2-2- La viscosité	58
XII- Exploitation des résultats	60
XII-1- Les diagrammes ternaires	60
XII-2- Proposition d'un indice de performance "IP"	62
XII-2-1- Indice de performance Ip_0	62
XII-2-2- Indice de performance Ip_1	64
XII-2-3- Indice de performance Ip_2	65
XII-2-4- Indice de performance Ip_3	67
Conclusion	68
Bibliographie	
Annexes	

Liste des Tableaux

- Tableau 1** : La composition typique d'un détergent liquide vaisselle.
- Tableau 2** : Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans la formulation de liquide vaisselle à la main.
- Tableau 3** : Les caractéristiques physiques et chimiques typiques d'un détergent liquide vaisselle.
- Tableau 4** : Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle.
- Tableau 5** : Prix et Volume de chaque produit (février 2004).
- Tableau 6** : Teneur en matière active anionique (TMA).
- Tableau 7** : Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.
- Tableau 8** : % de chute de la turbidité pour chaque produit testé.
- Tableau 9** : % de gras enlevé par chaque détergent (cup test).
- Tableau 10**: Tension interfaciale mesurée pour chaque solution détergente.
- Tableau 11**: Point de trouble et Point d'éclaircissement pour chacun des produits évalués.
- Tableau 12** : La viscosité de chacun des détergents liquides évalués.
- Tableau 13** : Les essais et les valeurs considérés pour l'établissement du diagramme Ternaire.
- Tableau 14** : indice de performance IP_0 (coût du lavage de 100 assiettes).
- Tableau 15** : indice de performance IP_1 .
- Tableau 16** : indice de performance IP_2 .
- Tableau 17** : indice de performance IP_3 .

Listes des Figures

- Figure 1** : Adhésion d'une salissure à un substrat.
- Figure 2** : Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces.
- Figure 3** : Salissure huileuse sur une surface dure.
- Figure 4** : Emulsion.
- Figure 5** : Solubilisation dans les micelles.
- Figure 6** : Force d'attraction et de répulsion.
- Figure 7** : Courbe résultante de la force d'attraction et de répulsion.
- Figure 8** : Prix de 100 ml de chaque produit évalué.
- Figure 9** : Teneur en matière active anionique de chaque produit.
- Figure 10** : Le nombre d'assiettes lavées par produit (PDVSL).
- Figure 11** : % de chute de la turbidité pour chaque produit.
- Figure 12** : Aptitude au dégraissage de chaque détergent.
- Figure 13** : Les valeurs de la tension interfaciale de chaque solution détergente.
- Figure 14** : Viscosité cinématique de chaque détergent liquide-vaisselle évalué.
- Figure 15** : Diagramme ternaire (PDVSL, % de chute de turbidité et viscosité).
- Figure 16** : Classement des produits évalués selon IP_0 .
- Figure 17** : Classement des produits évalués selon IP_1 .
- Figure 18** : Classement des produits évalués selon IP_2 .
- Figure 19** : Classement des produits selon IP_3 .

Introduction Générale

Introduction Générale

Le travail que nous avons entrepris porte sur la mise au point d'indices de performance permettant d'évaluer et de comparer différents détergents liquide-vaisselle disponibles sur le marché algérien, selon des critères prédéfinis. Bien que les tests spécifiques de caractérisation de cette catégorie de produits soient variés et nombreux (tests normalisés, tests propres aux fabricants ou aux associations de consommateurs), il n'existe pas, à notre connaissance, d'indice permettant de classer ces produits.

Cette étude est composée de deux parties, la première donne une description générale de cette catégorie de détergents, des matières de base utilisées pour formuler ces produits, le rôle des différents ingrédients et les tendances actuelles en matière de détergents liquide-vaisselle. Nous abordons successivement les types de salissures rencontrées, les mécanismes d'enlèvement de ces salissures, les différentes variétés de surfaces qui les reçoivent et l'influence des différents paramètres sur l'opération de lavage.

La deuxième partie expose l'essentiel des techniques et méthodes d'évaluation des produits liquide-vaisselle avant de passer à la partie expérimentale dans laquelle une dizaine de produits représentatifs de toutes les catégories commercialisées est passée au crible.

L'exploitation des résultats obtenus permet finalement de définir plusieurs formules pour l'indice de performance selon le nombre des critères considérés importants.

Détergents liquides

Les détergents liquides sont des produits de grande consommation. A l'échelle commerciale, l'âge des détergents liquides a commencé vers la fin des années quarante avec l'introduction du premier produit de ce genre aux marchés.

Pendant longtemps le développement dans ce domaine était basé sur l'empirisme, ce n'est que dans les années cinquante qu'il a fait l'objet d'une recherche scientifique intensive.

Et depuis, les progrès n'ont cessé de se faire afin de développer cette « innovation » dédiée en principe, à remplacer « les détergents conventionnels ».

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

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 côtés des produits de « marque ».

Le meilleur produit est probablement celui qui représente le meilleur compromis entre la performance, la qualité, le coût et le respect des régulations en matière de sécurité et d'environnement.

Objectif de l'étude comparative

Il y a 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 concerné.
- b) Comparer des masses ou des volumes égaux.
- c) Déterminer des quantités à prix égal.
- d) Déterminer des quantités donnant la performance optimale.
- e) Déterminer des quantités donnant une performance équivalente.

La présente étude a pour objectif d'offrir un panorama des différents produits disponibles sur le marché algérien ainsi que des critères de performance et les différents essais pour les évaluer. Cependant, pour notre partie expérimentale nous avons choisi dix produits, des plus répandus, ce qui signifie que notre étude est basée sur un échantillon défini et ne prétend donc aucunement à l'exhaustivité

L'étude de ces produits permet non seulement de les classer mais aussi de se rendre compte de la « politique » générale de formulation des concurrents et de leurs avancées technologiques.

Partie Théorique

Introduction :

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

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

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

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

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

I - Les différents ingrédients et leurs rôles :

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs associés à des ingrédients spécifiques pour le moussage, la solubilisation, la conservation, le parfum, la couleur et d'autres additifs tels que des matières premières annexes qui vont permettre un mélange stable et homogène des ingrédients entre eux et vont également conduire à obtenir une viscosité adéquate pour ce type de produit (hydrotropes). La composition typique d'un détergent liquide vaisselle est donnée par le tableau 1.

Ingrédients	%
Tensio-actifs	10 – 50
Agents promoteurs de mousse	0 – 5
Hydrotropes	0 – 10
sels	< 3
Conservateurs	< 0.1
Parfum	0.1 – 1
Colorants	< 0.1
Autres additifs	0 - 3
Eau	Quantité suffisante pour 100

Tableau 1 : la composition typique d'un détergent liquide vaisselle [1]

I-1-Les tensioactifs :

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

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

C'est donc bien, aux yeux de la consommatrice, ce critère qui va déterminer son efficacité (les autres paramètres étant moins importants, comme par exemple la viscosité ou la vitesse avec laquelle le produit se mélange à l'eau).

Le développeur doit donc tenir compte de ce facteur en tout premier lieu avant de formuler un produit vaisselle. C'est la raison pour laquelle les compositions contiennent en général des niveaux élevés d'*anioniques* (moussants).

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

Le tableau 2, ci-dessous permet de résumer les principaux tensio-actifs utilisés ainsi que leurs propriétés les plus importantes.

Anioniques	Propriétés
LAS (l'alkyl benzène sulfonate linéaire)	Prix bas Mousse abondante sauf en eau dure Bonne détergence en général
AES (sulfonate d'alcool éthoxylé) ou LES (Lauryl Ether Sulfate)	Synergie avec LAS (mousse) Bonne tolérance à la dureté de l'eau Bonne solubilité dans l'eau Bonne compatibilité avec la peau
AOS (Alfa Oléfine Sulfonate)	Bonne détergence Très bonne compatibilité avec la peau Propriétés moussantes faibles
PAS (Sulfonate d'Alcool Primaire)	Bon pouvoir moussant Solubilité et détergence acceptables Moins sensible à la dureté de l'eau
SAS (Sulfonate d'Alcane Secondaire)	Bonne détergence Bonne solubilité Bonne compatibilité avec la peau Bon pouvoir moussant
Non ioniques	Propriétés
AE (Alcools éthoxylés)	Performants sur salissures grasses Insensibles à la dureté de l'eau peu de mousse
APG (Alkylpolyglucosides)	Bonne performance Bon comportement. vis-à-vis de la peau Meilleure biodégradabilité

Tableau 2: Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans la formulation de liquide vaisselle à la main [2]

I-2- Les autres systèmes de tensioactifs :

Les systèmes α -oléfine-sulfonate / Lauryl éther sulfate AOS/LES sont efficaces (mais plus coûteux). Associés à l'oxyde d'amine, ils permettent l'obtention de produits très doux pour la peau. Parmi les AOS, les chaînes en C₁₄ sont les plus performantes (de plus peu sensibles à la dureté de l'eau) [3].

Les mélanges des Sulfonates d'Alcane Secondaire (SAS, par exemple Hostapur, C₁₄ - C₁₇) et LES ont de très bonnes propriétés de pouvoir moussant en eau dure comme en eau douce. Ils présentent en outre une bonne compatibilité avec la peau, autorisant une utilisation fréquente [4].

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 toluène sulfonate.

La présence du sulfate de magnésium permet une synergie dans des systèmes LAS/LES/PAS si le niveau de Mg²⁺ est maintenu à environ 0,5 fois la concentration molaire en alcool sulfates, les pourcentages d'alcanolamide peuvent être limités à 3-4 % et les formules obtenues sont à la fois plus actives et douces pour la peau [5].

I-3-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.

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

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

La plupart des liquides vaisselle se disent doux pour la peau, cependant beaucoup d'entre eux ne comportent pas d'ingrédients spécifiques et se contentent d'un choix judicieux des matières premières. Par exemple le LAS dégraisse fortement la peau, ce qui peut provoquer dans des cas limites un dessèchement de la peau alors la plupart des fabricants tendent à diminuer ou même à supprimer l'utilisation de LAS dans leurs formules 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 (odeur forte et couleur parfois brunâtre, possibilité de développement de micro-organismes conduisant à des décolorations et de mauvaises odeurs).
- **Additifs à base de lanoline ou ses dérivés [6] :** La mise en œuvre de ces produits est toutefois peu pratique (nécessite de chauffer pour solubiliser, ce qui conduit à compliquer la fabrication et augmenter le coût du produit).
- **Tensioactifs émoullissants :** On utilise des amphotères ou Zwitterioniques (comme par exemple le CAPB) en combinaison avec le LAS pour formuler des liquides vaisselle ayant de bonnes performances de lavage tout en conférant une bonne douceur à la peau (formules voisines de celles des shampooings), le CAPB diminue l'absorption des anioniques sur la peau.

Les ingrédients utilisés dans la formulation des détergents liquide vaisselle, leur confèrent certaines caractéristiques physiques et chimiques qui changent avec la composition. Le tableau 3 donne les caractéristiques physiques et chimiques typiques d'un détergent liquide vaisselle.

Caractéristiques	Valeur typique
Viscosité (cSt)	100 - 500
pH	6 - 8
Point de trouble °C	< 5
Point d'éclaircissement °C	< 10

Tableau 3 : Les caractéristiques physiques et chimiques typiques d'un détergent liquide vaisselle [1]

II- Le lavage à la main :

Après avoir abordé les principaux ingrédients utilisés dans les détergents liquide-vaisselle, nous allons parler de l'opération de lavage et des différents facteurs qui ont une influence sur les résultats de lavage.

Parmi ces facteurs, les principaux sont les types de salissures, la nature des surfaces dures et les habitudes de lavage spécifiques au consommateur.

II-1- Méthodes de lavage :

Une seule personne peut utiliser différentes méthodes de lavage, tout dépend de la quantité de vaisselle à laver, de la salissure, de la quantité d'eau disponible et des habitudes de lavage.

II-1-1-Lavage en solution concentrée (Neat dishwashing) :

Après avoir rincé la vaisselle, le détergent liquide est directement appliqué sur l'article à laver ou sur la lavette, la concentration du produit peut aller de quelques % jusqu'à 30% et même plus, tout dépend du taux de tensioactifs présents dans la formule.

Cette méthode est employée dans les pays développés lorsqu'il s'agit d'une petite vaisselle ou d'un article particulièrement souillé. Le lavage en solution concentrée est aussi une pratique courante au Brésil, au Japon et en Inde [7].

II-1-2-Lavage en solution diluée :

C'est la méthode la plus utilisée pour laver la vaisselle, il s'agit de remplir un récipient (une bassine par exemple) d'eau, d'y ajouter une quantité allant de 1 à 10 gr de détergent liquide [8], les articles souillés y sont introduits tous à la fois ou bien un par un puis lavés. La concentration du produit varie de 0,1 à 0,3% aux Etats-Unis et de 0,06 à 0,3% en Europe. Le récipient utilisé peut contenir de 5 à 20 litres [9].

II-1-3-La méthode dip et dap :

C'est une méthode intermédiaire entre les deux méthodes précédentes, elle consiste à mettre une quantité de 10 à 100 gr du détergent liquide dans une petite bassine, à laquelle suffisamment d'eau est ajouté. Les articles souillés sont ensuite lavés avec cette solution sans les introduire dans la bassine. La concentration du produit varie entre 1 et 3%. [9].

II-1-4-Rinçage :

Une fois lavés, les articles sont rincés à l'eau du robinet. Ceci est particulièrement important lorsque des concentrations élevées du détergent liquide vaisselle sont utilisées. Certains consommateurs dans les pays germanophones ne rincent pas la vaisselle, ils se contentent de bien frotter les assiettes de façon à n'avoir que peu de salissures qu'ils lavent avec des solutions détergentes très diluées puis ils essuient avec un torchon.

II-2- 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 sa 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 l'une des différences importantes entre le lavage de la vaisselle à la main et le lavage en machine (le lave-vaisselle est aveugle et traite tous les articles de la même façon !).

Le tableau 4 donne les principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle.

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

Tableau 4 : Principaux types de surfaces dans le lavage de la vaisselle [2].

II-3- Les salissures :

Dans tout processus de nettoyage, les caractéristiques des salissures rencontrées représentent un déterminant important des conditions d'opération. Les différentes variables importantes pour la détergence et qui caractérisent le type de salissure rencontré comprennent la forme physique (liquide, solide, sous forme de particules de granulométries différentes), la polarité (qui détermine notamment le degré d'adhérence aux surfaces métalliques), ou encore l'état chimique (degré de polymérisation, de décomposition, nature « carbonisée »).

Un facteur de complexité supplémentaire dans la caractérisation des différentes salissures vient du fait qu'elles sont souvent formées de plusieurs composés sous différentes phases et disposées de façon irrégulière sur le substrat. Des interactions entre les différents composants peuvent également survenir, facilitant ou non le nettoyage.

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 thermique (eau chaude), chimique (le détergent) et mécanique doit être supérieure aux énergies qui assurent la cohésion de la salissure et son adhésion aux surfaces (schéma de la figure1).

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

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

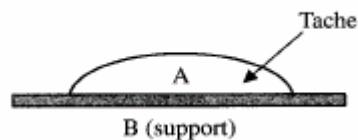


Figure 1 : Adhésion d'une salissure à un substrat [2]

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 2.

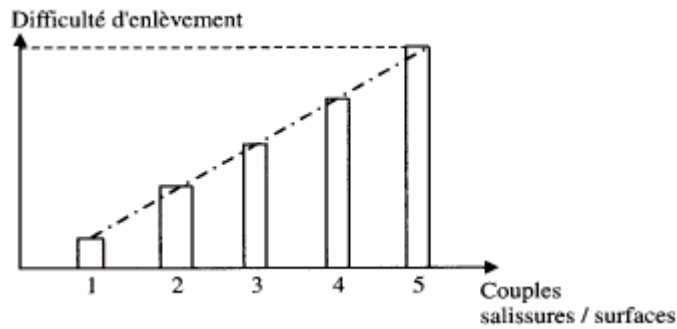


Figure 2 : Difficulté d'enlèvement selon les couples salissures/surfaces [2]

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

En cas de mauvais résultat, c'est la ménagère qui fera la différence en augmentant l'énergie mécanique (en utilisant au besoin des tampons plus ou moins abrasifs) ou/et en faisant tremper les articles très fortement attachés dans une solution à haute température de produits vaisselle (énergies chimiques et thermiques). Par habitude, la ménagère sait aussi qu'il vaut mieux laver immédiatement des articles qui risquent de présenter des difficultés si les salissures ont eu le temps de sécher.

- Importance des habitudes de lavage :

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

III- Mécanismes de la détergence :

La détergence est définie comme « le nettoyage de la surface d'un objet solide, au moyen d'un bain où se trouve un agent spécial « le détergent », suivant un processus impliquant une action physico-chimique autre que la simple dissolution.

Dans ce cas la détergence consiste à :

- Enlever les salissures des articles.
- Maintenir les salissures enlevées en suspension pour éviter une redéposition sur les articles présents dans le bain.

Donc, pour atteindre l'objectif, le tensio-actif doit en premier lieu jouer le rôle d'un mouillant de façon à venir en contact avec la surface à traiter. Le détergent doit aussi faciliter le décrochage de la salissure et enfin solubiliser ou disperser celle-ci et empêcher sa redéposition sur la surface. Le mécanisme d'élimination de la salissure dépend de l'état de celle-ci.

Sur les articles ménagers (vaisselles), on trouve principalement des salissures grasses (graisse ou huile) et des salissures particulières (particules finement divisées). Ces salissures liquides ou solides peuvent exister seules ou en mélange dans des proportions très variées.

Le mécanisme de détergence est très complexe si l'on traite ensemble ces salissures, mais une explication du processus de nettoyage devient facile si l'on considère que ces deux types de salissures sont éliminés indépendamment l'un de l'autre.

III-1- Enlèvement des salissures liquides :

Les salissures liquides solubles dans l'eau sont simplement dissoutes dans la solution de nettoyage. Les salissures insolubles dans l'eau, comme les huiles et les graisses, sont enlevées par (1) Rolling-up, (2) émulsification, et (3) solubilisation.

III-1-1-Le Rolling-up :

Le Rolling-up, découlant de la théorie de mouillage, est le premier mécanisme de nettoyage des surfaces dures qui explique l'enlèvement des salissures grasses liquides.

Le mouillage d'une surface par un fluide est défini par un équilibre thermodynamique résultant des interactions entre les phases en présence, dans notre cas, l'assiette, l'huile et l'air ambiant (voir la figure 3). Ces interactions sont quantifiées par la mesure des tensions

interfaciales des phases en présence, qui déterminent l'énergie libre du système, c'est-à-dire : son état d'équilibre thermodynamique.

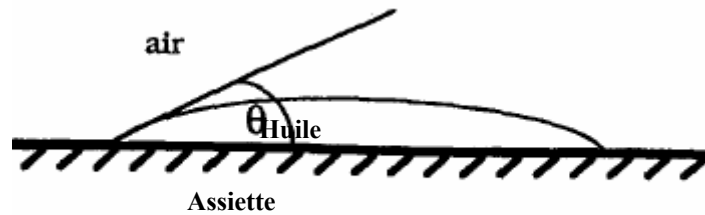


Figure 3 : salissure huileuse sur une surface dure

L'équation de Young-Dupree relie l'angle de contact à l'équilibre θ aux tensions interfaciales :

$$\gamma_{\text{assiette - air}} = \gamma_{\text{huile - air}} \cos(\theta) + \gamma_{\text{assiette - huile}}$$

Lorsque l'assiette souillée est introduite dans le bain détersif, les tensio-actifs s'adsorbent aux interfaces et modifient ainsi les tensions interfaciales, un nouvel équilibre s'établit :

$$\gamma_{\text{assiette - bain}} = \gamma_{\text{huile - bain}} \cos(\theta) + \gamma_{\text{assiette - huile}}$$

En réarrangeant l'équation on obtient :

$$\cos(\theta) = (\gamma_{\text{assiette - bain}} - \gamma_{\text{assiette - huile}}) / \gamma_{\text{huile - bain}}$$

Avec θ : l'angle de contact $\theta_{(\text{assiette - huile - bain})}$.

γ : tension interfaciale.

L'adsorption des tensio-actifs a pour effet de diminuer les tensions interfaciales assiette/bain ou huile/bain et d'augmenter la tension interfaciale assiette/huile.

Par conséquent, l'angle de contact $\theta_{(\text{assiette - huile - bain})}$ augmente. Cependant, pour qu'il y ait enlèvement de la salissure, il faut que θ soit égale à 180° , donc aucun contact entre l'assiette et la salissure (huile), à ce moment là, le film huileux va s'enrouler et se détacher de l'assiette sous l'effet de l'agitation.

En pratique, on obtient rarement des angles de contact de 180° , donc il est extrêmement difficile d'enlever la salissure complètement de l'assiette uniquement par Rolling-up.

Une partie de la salissure est laissée à la surface. Elle sera éliminée par une action solubilisante ou émulsifiante.

III-1-2-L'émulsification :

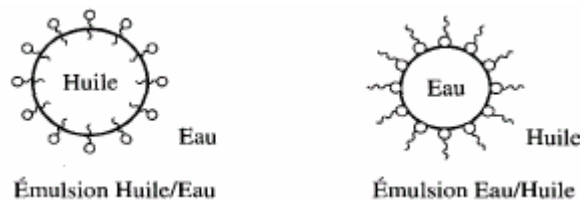


Figure 4 : émulsion

Une émulsion est une dispersion de particules liquides (diamètre $> 0.5\mu\text{m}$) dans une seconde phase liquide non miscible (voir la figure 4). La taille des particules étant plus grande que celle des micelles, la suspension est thermodynamiquement instable [10]. La suspension sale étant jetée et l'assiette rincée, cette instabilité n'a pas d'importance.

III-1-3- La solubilisation :

Le mécanisme du Rolling-up repose essentiellement sur l'abaissement de la tension interfaciale par les tensio-actifs. Après la concentration critique micellaire (CMC), il n'y a plus d'abaissement de la tension interfaciale, donc l'effet du Rolling-up n'est plus augmenté à partir de cette concentration. Cependant comme on observe une augmentation du pouvoir détergent au-delà de la CMC, il faut faire intervenir un autre mécanisme : « la solubilisation ».

Au fait, l'une des propriétés intéressantes des solutions de tensio-actifs est leur pouvoir d'augmenter la solubilité de certaines matières organiques qui sont pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène appelé solubilisation, est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensio-actifs. La solution qui en résulte est thermodynamiquement stable car les micelles sont généralement trop petites (diamètre entre 5 et 100 nm) pour diffuser la lumière.

Les molécules solubilisées sont incorporées dans les micelles de trois façons différentes comme le montre le schéma de la figure 5.

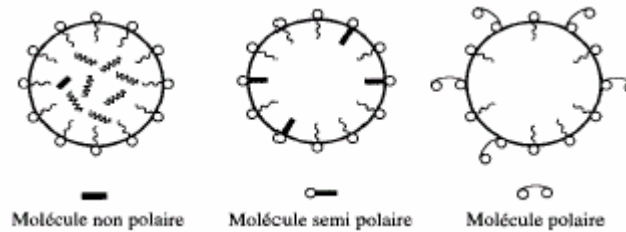


Figure 5 : Solubilisation dans les micelles

Les molécules non-polaires sont à l'intérieur des micelles, sans aucun contact avec l'eau. Les molécules ayant un groupement polaire sont incorporées dans les micelles de la même façon que celles des agents tensio-actifs. Les molécules polaires se trouvent sur la couche externe de la micelle.

Notons que la solubilisation ne peut se produire que lorsque la concentration des tensio-actifs est supérieure à la CMC.

III-2- Enlèvement des salissures particulières :

Deux théories expliquent de façon complémentaire le processus d'enlèvement des particules solides : la théorie électrique ou DLVO (Desjaguin- Landaw-Verwey - Overbeek) et la théorie thermodynamique ou procédé Lanza.

III-2-1-La théorie électrique :

La théorie électrique qui explique notamment le processus de coagulation et de floculation des systèmes colloïdaux, est basée sur le calcul de l'énergie nécessaire pour séparer une particule P d'un substrat S.

Considérons une surface plane S et une particule P à une distance δ donnée, S et P sont soumises à des forces d'attraction (Van Der Waals) ou de répulsion (électrostatique).

Les courbes de la figure 6 montrent les énergies de répulsion ou d'attraction de S et P en fonction de la distance entre eux δ .

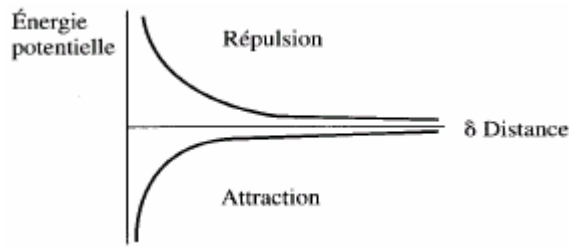


Figure 6 : Force d'attraction et de répulsion

La figure 7 illustre l'énergie potentielle résultant de la superposition des énergies d'attraction et de répulsion.

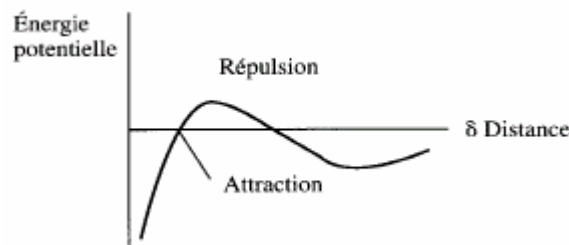


Figure 7 : Courbe résultante de la force d'attraction et de répulsion

Quand P et S sont en contact ($\delta = 0$), il y a adhésion par attraction. L'enlèvement de la particule P peut être représenté par le schéma de la figure 8.

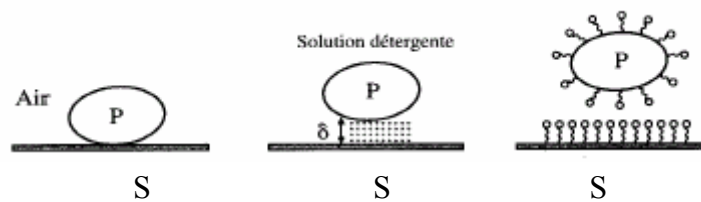


Figure 8 : Enlèvement d'une salissure particulière

Pour séparer la particule P de la surface S, il faut fournir un travail. Ce travail est plus faible, donc l'enlèvement de la salissure est plus facile, lorsque l'énergie de répulsion est plus importante : c'est le cas par exemple d'une particule et d'une surface polaires. Et précisément, les tensio-actifs en solution pénètrent entre la particule P et la surface S et

s'adsorbent sur les deux, ce qui a pour effet d'augmenter leur énergie de répulsion et de faciliter ainsi le nettoyage.

III-2-2-La théorie thermodynamique :

La théorie thermodynamique, aussi appelée théorie de l'adsorption ou procédé Lanza, repose sur les mêmes principes que le procédé du Rolling-up. Ainsi, une particule se détachera du substrat si l'énergie libre du système résultant, déterminée par les tensions interfaciales des phases en présence, est inférieure à celle du système initial.

Ce phénomène existe de façon importante pour des concentrations en tensio-actifs entre 2 et 5 %, particulièrement dans le cas de tensio-actifs de type non ionique. Dans ces conditions la solution détergente peut littéralement liquéfier de grandes quantités de salissures huileuses.

III-3-Autres mécanismes de la détergence :

III-3-1-Formation des phases mésomorphes :

Les micelles formées en solution diluée sont petites et à peu près sphériques. En augmentant la concentration des tensio-actifs, les micelles deviennent plus grandes et asymétriques. Une nouvelle phase appelée phase mésomorphe apparaît. Il s'agit d'un liquide très visqueux ou même gélatineux, constitué de micelles ayant une organisation biréfringente qui donne une figure de diffraction aux rayons X. pour cette raison, on l'appelle aussi liquide cristallin.

L'adsorption des tensio-actifs à l'interface salissure grasse/eau donne naissance à la formation d'une phase viscoélastique qui constitue la phase mésomorphe. Par la suite, cette phase est gonflée puis brisée par une affluence osmétique de l'eau. La salissure est alors dispersée dans la solution détergente sous forme d'émulsion ou sous forme solubilisée dans les micelles.

Ce mécanisme, ne s'applique qu'à des salissures polaires telles que les acides gras et les alcools gras et la couche de la mésomorphe constitue une membrane très visqueuse qui empêche une nouvelle solution détergente de pénétrer dans la salissure ce qui a pour effet de retarder considérablement son éclatement et sa dispersion. C'est pourquoi ce mécanisme est considéré comme peu important dans le processus de détergence.

III-3-2-La brisure des agrégats solides polycristallins :

Les salissures grasses non polaires se trouvant à une température inférieure à leur point de fusion (état solide) sont enlevées par le fait que les tensio-actifs, en pénétrant dans les craquelures ou fissures de ces solides, les brisent et les divisent en fines particules qui sont ensuite dispersées dans la solution détergente.

La cassure des agrégats solides peut être observée au microscope. En effet, si l'on place un fragment de triglycéride solide dans une solution détergente ayant un pH alcalin, on voit que ce solide est brisé en un nuage de fines particules.

Schématiquement, nous pouvons appliquer les différentes théories aux différents types de salissures. En laboratoire, il est possible de mettre en évidence tel ou tel mécanisme mais, dans la pratique, il n'est pas encore possible de faire prévaloir tel mécanisme sur tel autre ou de les quantifier ; ceci est dû au fait qu'il existe d'autres facteurs ayant un rôle très important dans la détergence.

IV- Influence des différents facteurs sur le lavage :

IV-1-L'eau :

Le détergent utilise 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 lesquels les bicarbonates de calcium et de magnésium; ces sels solubles peuvent, sous l'effet de la température (60°C), devenir insolubles (carbonates), c'est ce qu'on appelle tartre ou calcaire.

La notion de **la dureté de l'eau** est très importante pour les usagers des détergents, le dosage du produit à utiliser varie en fonction du degré de la salissure des articles à laver ainsi que de la dureté de l'eau.

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. [11]

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 ».

	Vaut :	Et correspond à :
1 degré allemand (1 DH)	1,79 TH	10mg /l de chaux vive
1 degré français (1 TH)	0,56 DH	10 mg/l de carbonate de calcium (CaCO ₃) 4 mg/l de Ca ²⁺ 2.4 mg/l de Mg ²⁺

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

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

	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

IV-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 des réactions chimiques comme la saponification et facilite l'action séquestrante 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 de 32-43°C [12]. La température maximale à la quelle 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 des gants soient utilisés. Augmenter la température du lavage peut considérablement augmenter l'efficacité du nettoyage [13].

IV-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.

IV-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 apporté à un système lors de l'opération de lavage permet de réduire la température de fonctionnement ainsi que la durée du cycle de nettoyage.

IV-5-L'action physico-chimique (concentration)

Tout détergent possède une concentration optimale d'utilisation, déterminée lors des essais effectués par le fournisseur. Une fausse idée reçue serait de dire que plus le détergent est concentré, plus il est efficace.

En effet au dessus d'une certaine concentration, des difficultés de rinçage peuvent être observées, des traces peuvent subsister et une toxicité tant pour l'opérateur que pour l'environnement peut apparaître. En règle générale, les détergents sont utilisés à une concentration de 2 à 5%.

La combinaison de ces quatre facteurs peut être variable. Cependant toute diminution d'un ou plusieurs facteurs doit être compensée par une augmentation des autres afin d'obtenir une efficacité similaire.

V- Evaluation des performances d'un détergent liquide vaisselle:

En raison de la variété de salissures et des conditions de lavage qui peuvent exister, plusieurs méthodes d'essais existent dans la littérature pour l'évaluation de la performance des détergents liquide vaisselle. Ces essais sont essentiellement classés dans quatre catégories :

1. Evaluation du pouvoir détergent ;
2. Evaluation de la mousse (stabilité et volume) ;
3. Evaluation de la douceur ;
4. Autres essais.

V-1- Evaluation du pouvoir détergent :

Le pouvoir détergent est la propriété la plus importante d'un détergent liquide vaisselle. La littérature étant remplie de formules dédiées au nettoyage efficace des salissures grasses, les essais portent généralement sur l'efficacité du nettoyage des salissures grasses et se font selon trois méthodes, à savoir : les mesures gravimétriques, les mesures de turbidité et l'essai de lavage.

V-1-1- Les mesures gravimétriques :

Les mesures gravimétriques sont les plus répandues pour évaluer le pouvoir détergent. Le cup test, l'essai d'enlèvement des graisses et l'essai de trempage statique en sont quelques exemples.

A. Le Cup test [15] :

Le cup test mesure la capacité du produit à enlever, des salissures grasses des surfaces dures sous des conditions normales de température, dureté d'eau et concentration du produit. La procédure consiste à faire fondre la salissure grasse et la verser dans un bûcher, après solidification de la salissure, la solution détergente est introduite dans le bûcher et laissée en contact avec la salissure pour un temps fixe. La température de la solution détergente doit être inférieure à la température de fusion de la matière grasse utilisée afin d'éviter de voir fondre cette dernière et fausser ainsi les résultats. Une fois la solution est déversée, la quantité de salissure grasse qui reste dans le bûcher est déterminée. Les résultats sont donnés sous forme d'un pourcentage selon la formule suivante :

$$\% \text{ Salissure enlevée} = (\text{poids initial} - \text{poids final}) \times 100 / \text{poids initial}$$

Un pourcentage élevé reflète un bon pouvoir dégraissant.

B. L'essai d'enlèvement des graisses [16] :

Cet essai consiste à étaler une matière grasse solide sur des lames de microscope puis les tremper plusieurs fois dans la solution détergente, sous des conditions spécifiques de température, dureté de l'eau et concentration du produit. Les lames sont par la suite séchées et pesées. Le pourcentage de matière grasse enlevée est calculé par le biais de la même formule utilisée pour le cup test.

C. L'essai de trempage statique [17] :

Cet essai mesure la quantité de salissure enlevée d'une assiette après l'avoir trempé pendant un temps fixe dans une solution détergente tiède sous des conditions spécifiques.

L'assiette est transférée dans un bain de glace afin d'arrêter l'enlèvement de la salissure. Puis séchée et pesée afin de calculer le pourcentage de salissure enlevée suivant la formule ci-dessus.

V-1-2- Les mesures de la turbidité :

Les mesures de la turbidité sont effectuées à l'aide d'un turbidimètre et ont pour but de mesurer la capacité du produit à émulsifier les matières grasses.

A. L'essai de la stabilité de l'émulsion [18] :

Cet essai mesure la capacité de la solution détergente à maintenir les salissures grasses en émulsion. Il consiste à introduire une quantité d'huile (huile de table) dans un tube à essai contenant la solution détergente. Le tube subit un nombre fixe de rotations à une vitesse fixe. Après un temps fixe de repos, la lecture des valeurs de la turbidité se fait à l'aide d'un turbidimètre et à des intervalles de temps donnés. Plus les valeurs de la turbidité sont élevées plus l'émulsion est stable.

B. L'essai de lavage :

Ce test consiste à simuler l'opération de lavage en utilisant les mêmes salissures rencontrées par le consommateur, sous des conditions aussi proches que possible des conditions normales. La performance est mesurée par le nombre d'assiettes préalablement souillées, lavées jusqu'à ce que le pouvoir de nettoyage de la solution détergente devienne nul.

L'apparition d'un anneau de saleté autour de la bassine et/ou la disparition de mousse et formation d'une couche grasseuse à la surface de la solution peuvent être l'effet apparent de la non-efficacité de la solution de lavage de la vaisselle.

Un grand nombre d'assiettes lavées indique un bon pouvoir détergent du produit.

L'essai de lavage est le test qui caractérise le mieux la performance d'un détergent liquide vaisselle cependant, il nécessite beaucoup de temps et le résultat reste subjectif du moment que les critères pour déterminer la fin de l'efficacité, sont basés sur le jugement de l'opérateur et ses habitudes de lavage.

V-2-Evaluation de la mousse :

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.

A. Essais d'évaluation du volume de la mousse :

Le consommateur relie souvent la capacité d'un détergent à mousser abondamment avec son efficacité [19]. La méthode d'essai la plus employée pour mesurer le volume de la mousse générée par un détergent est celle décrite par la norme ASTM D1173-53 [20] connue sous le nom de « Ross-Miles foam test ». D'autres méthodes différentes, plus faciles et plus rapides existent aussi, et sont citées par la norme en question.

L'évaluation du volume de la mousse consiste à introduire la solution détergente dans un tube cylindrique, l'agiter pendant un temps fixe puis mesurer la hauteur de la mousse générée, en centimètres ou en millimètres. Le même test peut être effectué en ajoutant une quantité de souillure à la solution détergente soit initialement ou bien après génération de la mousse.

B. Essais d'évaluation de la stabilité de la mousse :

Les essais d'évaluation de la stabilité de la mousse consistent à générer la mousse par une agitation constante de la solution détergente suivie de l'addition de quantités croissantes de souillure jusqu'à la disparition de la mousse.

Ces essais mesurent la résistance du produit à l'épuisement de la mousse en présence de salissures. La capacité du produit à maintenir la mousse lors du lavage de la vaisselle est mesurée par la quantité de souillure nécessaire pour casser la mousse.

Plus cette quantité est importante plus le produit est performant.

Ces essais étant nombreux, nous allons nous contenter de décrire un seul essai comme exemple.

C. Méthode de Titration par Souillure :

Cet essai consiste à générer la mousse par une agitation constante de la solution détergente puis la titrer avec la souillure à débit massique constant jusqu'à la disparition de la mousse. Les produits qui requièrent plus de souillure présentent une bonne stabilité de la mousse. Cet essai, qui a été développé pour sélectionner les meilleures formules, est corrélé avec le test de lavage [21], jugé long et subjectif.

V-3-Evaluation de la douceur :

La douceur est devenue de plus en plus un attribut important des détergents liquide-vaisselle. Des tests cliniques et des évaluations sensorielles de l'irritation de la peau sont nécessaires pour juger la douceur du produit et son effet sur la peau.

V-4- Autres essais :

Les formulateurs ont souvent recours à d'autres méthodes d'essais afin d'évaluer quelques propriétés spécifiques des détergents liquide vaisselle, nous citons comme exemples, la mesure de la tension interfaciale, l'essai d'égouttage et l'essai de rinçage.

V-4-1-Mesure de la tension interfaciale :

Le pouvoir émulsionnant d'un détergent ou d'un système de tensio-actifs en général est évalué par la mesure de la tension interfaciale. Les faibles valeurs de la tension interfaciale indiquent une bonne émulsification des salissures grasses [22].

V-4-2-L'essai d'égouttage :

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, sont d'autres critères intéressants. L'essai qui évalue l'égouttage d'un détergent liquide vaisselle est décrit dans le brevet U.S.5,154,850 [23]. Il consiste à tremper des assiettes propres dans la solution détergente, un certain nombre de fois puis les rincer et les laisser s'égoutter et sécher à l'air.

Après le séchage, les gouttelettes d'eau qui restent sur les assiettes sont comptées. Un produit qui permet un bon égouttage ne laisse pas de gouttelettes après l'égouttage ou en laisse peu.

Un autre essai d'égouttage [24] consiste à laver une variété d'ustensiles de cuisine, des verres et des assiettes en verre et en céramique avec la solution détergente, les rincer et les laisser s'égoutter. Le temps de séchage et le pourcentage de régions séchées par égouttage sont comptés.

V-4-3-L'essai de rinçage :

Le consommateur désire non seulement un produit qui génère une mousse abondante et stable mais aussi qui soit facile à rincer et qui ne laisse pas de résidus sur la vaisselle. Une méthode d'essai pour évaluer la facilité de rinçage de la mousse générée par une solution détergente, a été jointe au brevet U.S.5,154,850 [23]. L'essai consiste à introduire la solution détergente dans un récipient, agiter puis déverser la solution en ne laissant dans le récipient que la mousse résiduelle à laquelle une quantité d'eau du robinet est ajoutée. Après l'agitation, le récipient est vidé encore une fois. Ces opérations d'agitation et de vidange sont répétées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de mousse dans le récipient. Le produit qui nécessite peu d'additions d'eau est considéré comme étant le plus facile à rincer.

VI- L'analyse des détergents comme produits finis :

VI-1-Intérêt des analyses :

Le formulateur est par définition quelqu'un de très curieux : il doit connaître parfaitement ses propres produits, mais il lui faut constamment les comparer à la concurrence.

Les analyses sont nécessaires dans ce cas précis pour deux raisons précises :

- Elles permettent de se rendre compte de la « politique » générale de formulation des concurrents (certains par exemple feront des avancées dans le domaine de l'environnement ; d'autres vont mettre l'accent sur certains segments particuliers, d'autres encore chercheront l'innovation à tout prix dans un maximum de domaines) ;
- Les analyses traduisent en composition et en procédé, les avancées technologiques des concurrents.

VI-2-L'analyse des tensioactifs :

L'analyse des tensio-actifs fait partie de l'analyse complète de la formule d'un détergent.

Les grands fabricants ont leurs propres laboratoires dédiés à l'analyse complète de leurs produits ainsi que ceux de la concurrence.

Dans de tels laboratoires, soumettre un échantillon à une série d'analyses routinières est une tâche simple, un détergent pourrait être caractérisé par rapport à sa composition brute en deux jours seulement alors que dans un laboratoire général il faudrait compter plus de temps pour effectuer des analyses qualitatives suivies d'analyses quantitatives pour identifier et doser chacun des nombreux ingrédients du produit.

Par conséquent, une analyse complète prendra facilement quelques semaines de travail sans pour autant avoir toutes les réponses concernant les ingrédients mineurs tels que les colorants et les parfums.

Pour cette raison, il est généralement impossible de juger la performance d'un produit concurrent en se basant uniquement sur les analyses qualitatives et quantitatives. Le concours d'un formateur qualifié qui utilise les résultats des analyses comme indications beaucoup plus qu'une recette, est indispensable.

VI-3-Stratégies d'analyse :

L'analyse des formulations ou des produits finis n'est pas une tâche facile, elle se fait suivant des stratégies que nous allons décrire brièvement afin d'avoir une idée du le temps et des moyens nécessaires pour l'effectuer.

VI-3-1-Examens préliminaires :

Les produits commercialisés sont d'abord soumis à quelques analyses générales, il s'agit de :

1. Analyse thermogravimétrique :

Un appareil d'analyse thermogravimétrique peut être utilisé mais il suffit aussi de placer un échantillon de 1 à 2 gr du produit à analyser au four et le chauffer, d'abord à une température de 110°C puis à 600°C et de le peser après chaque chauffage.

La première valeur est celle du taux de matière solide présente dans la formule alors que la deuxième indique le taux de matières inorganiques présentes dans la formule.

2. Le dosage de l'eau :

Cette analyse est souvent effectuée par la méthode de Karl-Fischer cependant une distillation azéotropique peut être utilisée pour le même but. En cas d'absence de matières non volatiles et lorsque l'eau compte pour 100% de la formule, il est inutile d'utiliser un solvant organique.

3. Teneur en matières solubles dans l'éthanol :

L'extraction à l'éthanol permet de séparer une partie ou la totalité des composés organiques de la matrice. Généralement, tous les tensio-actifs se trouvent dans la fraction soluble dans l'éthanol. Des appareils d'extraction en continue tels que le Soxhlet, peuvent être utilisés et selon l'expérience de l'analyste, l'éthanol peut être utilisé chaud ou froid, anhydre ou contenant 5% d'eau.

Une extraction liquide – liquide au n-butanol ou au butanol secondaire est suggérée comme méthode alternative à l'extraction des matières solides séchées à l'éthanol [25].

Le butanol « humide » reste largement utilisé comme agent d'extraction bien qu'il a l'inconvénient de dissoudre quelques matières inorganiques [26]. Les tensio-actifs hydrophiles, ne pouvant pas être complètement extrait de toutes les matrices par partition entre l'eau et les solvants, l'échantillon doit être débarrassé d'eau avant de subir l'extraction [27].

4. Analyse spectroscopique de la fraction soluble dans l'éthanol :

Cette analyse est généralement effectuée par spectroscopie infrarouge. Cette étape permet d'identifier la nature des tensio-actifs et des autres composés présents dans la fraction soluble dans l'éthanol. La fraction étant toujours un mélange, l'interprétation des spectres est loin d'être une tâche facile. La spectrométrie de masse est fréquemment utilisée comme méthode d'analyse qualitative de la fraction soluble dans l'éthanol. Il est indispensable que l'analyste aie de l'expérience avec ces produits du moment que l'ionisation dépend fortement du type du tensio-actif [28].

5. Analyse de la fraction insoluble dans l'éthanol ou les résidus à 600°C :

Cette analyse qui révèle la présence de matières inorganiques est effectuée par émission spectrographique ou par fluorescence des rayons X.

6. Analyse de l'échantillon originel par diffraction des rayons X ou par fluorescence des rayons X (XRF) :

Les techniques modernes de diffraction des rayons X peuvent être appliquées aux mélanges comme aux corps purs. Ceci permet d'identifier les espèces spécifiques présentes dans les formules en poudre [29]. La fluorescence des rayons X permet de doser des éléments tels que les phosphores, les sulfures et la silicone.

Recourir à des procédures de séparation préliminaire permet d'augmenter la sélectivité. Par exemple, il est possible de filtrer les zéolites des détergents aqueux, puis les quantifier par dosage de la silicone présente dans le précipité par XRF.

7. Desmulsification :

Quelques formules sont des émulsions d'huile dans l'eau. L'eau est séparée du mélange par passage dans une colonne de kieselguhr ou de diatomite [30]. L'eau étant adsorbée, les composés huileux, y compris les tensio-actifs sont élus par l'éther de pétrole. Cette méthode doit être appliquée avec précaution car les tensio-actifs éthoxylés risquent de s'adsorber sur la phase stationnaire de silica.

VI-3-2-Les analyses spécifiques :

Les autres analyses préliminaires qui peuvent être effectuées sont :

1. l'identification et le dosage des éléments (C,H,N,S,O) dans les fractions organiques dont le spectre infra- rouge indique la présence d'un seul composé.
2. les analyses qualitatives ou quantitatives des agents complexants.
3. l'extraction liquide – solide avec des solvants autres que l'éthanol, ou l'extraction liquide –liquide au chloroforme ou à l'acétate d'éthyle d'une solution aqueuse afin de séparer les composés organiques les uns des autres.
4. la séparation par adsorption chromatographique ou par échange d'ions d'un extrait, suivie d'une analyse des fractions obtenues par rayons infrarouges [31].

Les résultats de ces analyses préliminaires orientent l'analyste vers les analyses quantitatives qui doivent être effectuées par la suite. Il s'agit généralement de :

1. l'analyse des solvants par chromatographie en phase gazeuse CPG ou par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CPG-MS : Si la teneur d'eau obtenue par titrage Karl-Fisher est inférieure à la perte de masse à 110°C, cette analyse peut aussi être effectuée par distillation fractionnée suivie d'une identification des fractions par infrarouge.
2. le dosage des différents éléments organiques et inorganiques détectés par les analyses qualitatives : La chromatographie ionique est souvent employée pour doser les sulfates, phosphates, polyphosphates et les agents complexants tels que NTA et EDTA ainsi que d'autres éléments ayant un poids moléculaire bas. L'électrophorèse capillaire peut aussi être employée. La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour quantifier les solvants et les propulseurs. Des tests spécifiques sont nécessaires pour le dosage des builders polyacrylate.

Nakamura et Morikana ont développé une méthode générale pour la séparation des tensio-actifs par chromatographie en phase liquide haute pression H.P.L.C. [32].

Des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères peuvent être séparés en une ou deux étapes en jouant sur la composition de la phase mobile utilisée.

Cette méthode est très intéressante pour l'analyse des produits de la concurrence dans le cas où les tensio-actifs présents dans la formule ne sont pas nombreux et appartiennent à un groupe de taille limitée.

L'analyse des formules est une tâche laborieuse, délicate et consommatrice de temps et d'argent. L'analyse des produits concurrents permet de connaître les évolutions des compositions d'une année sur l'autre ainsi que le coût approximatif des formules. Il ne peut cependant s'agir que d'estimations car les analyses et l'échantillonnage sont sources d'erreurs. De plus certains ingrédients sont très difficiles à chiffrer (parfum : on évalue généralement le coût hors parfum, ou procédés de fabrication spéciaux qui influencent sur les prix des produits semi-finis).

VII- Méthodes d'évaluation auprès des consommateurs :

« Aucune méthode de laboratoire ne pourra remplacer les essais en conditions réelles et leur immense éventail de conditions différentes d'utilisation ». [2]

La mise sur le marché d'un nouveau produit ou d'un produit existant mais amélioré implique des investissements quelquefois très importants.

Il est donc indispensable de vérifier l'impact de ces produits auprès des consommateurs dans des conditions réelles d'utilisation.

Les grands fabricants utilisent divers tests pour mesurer les risques ou la chance de réussite avant le lancement ou relancement d'un produit.

Les évaluations par les consommateurs peuvent concerner certaines analyses sensorielles (ex : appréciation et comparaison de produits parfumés différemment) ou autres évaluations complètes de produits à utiliser à la maison.

Il y a plusieurs façons d'évaluer les produits auprès des consommateurs :

- Tests en panel organisés par le fabricant,
- Tests consommateurs réalisés dans la plupart des cas par des organismes spécialisés,
- Marchés-tests qui impliquent à la fois le fabricant et les organismes spécialisés.

VII- 1-Les tests en Panel :

Les tests en panel constituent la première étape où le consommateur est invité à donner son avis pour essayer les prototypes et éventuellement donner son avis. Ils sont en général réalisés par le fabricant lui-même. Les grands fabricants disposent de « testeurs réguliers ».

VII- 1-1-Déroulement d'un test au près des panélistes :

On peut distinguer deux types de tests panel :

- Des tests ponctuels, généralement pendant 3 à 4 semaines ;
- Des tests de longue durée, par exemple lorsque l'on veut étudier les effets à long terme d'un détergent pour la vaisselle (respect des décors par exemple).

Dans les deux cas les démarches des formulateurs sont les mêmes, à savoir :

1. Avant tout, s'assurer que les produits ne présentent aucun danger pour les panélistes.

2. Réaliser une analyse complète des prototypes avant de les envoyer (propriétés physicochimiques)
3. les divers prototypes (qui peuvent également comprendre des produit du commerce/sont conditionnés en emballage « blind » (aveugle : blanc en général) ne comprenant qu'un simple code de référence, et un minimum d'indications concernant en particulier le dosage, les précautions d'emploi, les instructions relatives à la sécurité.
4. La sélection des panélistes est faite par informatique, en fonction des critères définis.
5. Les différents supports écrits nécessaires à la réalisation de panels sont constitués.

Il s'agit pour l'essentiel :

- d'une lettre annonçant aux panélistes choisis la date de début du test et le type de test dont il s'agit.
- D'un « carnet de suivi » où l'utilisatrice doit faire figurer les conditions d'emploi du produit.
- D'un ou plusieurs questionnaires concernant les performances du produit, ces questionnaires étant plus ou moins les mêmes que ceux utilisés dans les tests consommateurs.

VII- 1-2-Avantages d'un panel :

Pour un fabricant de produit de grande consommation, disposer d'un panel de consommateurs présents de nombreux avantage.

- Il peut moduler son panel en fonction des besoins réels (choix des zones géographique en fonction des duretés d'eau).
- il dispose de large volant de type de surfaces, sur lesquelles il peut tester ses produits en conditions réelles différentes, ce qui représente une source précieuse d'informations.
- Avoir « sous la main » plusieurs milliers de ménagères permet aussi parfois d'obtenir des réponses très rapides à un problème donné.

VII- 1-3- Inconvénients d'un Panel :

La gestion d'un panel est un exercice lourd. Elle nécessite en effet une mise à jour continue des fichiers. De plus il faut tenir compte de « l'érosion naturelle ». Certains panélistes arrêtent : il faut donc les remplacer. Un recrutement continu doit être mis en place, pour cette raison, mais aussi pour ne pas garder les mêmes panélistes trop longtemps (la peur étant qu'ils ne réagissent plus aussi spontanément après quelques années).

Le problème essentiel réside dans le coût : un service entier de plusieurs personnes, les frais d'expédition des produits etc.

- Un panel est compliqué à mettre en œuvre car la plupart des échanges entre formulateurs et panélistes se fait par courrier, et pour certaines particularités des enquêteurs se rendent chez les panélistes.
- Dans le cas des panels sensorielles, les panélistes sont invité à se rendre dans les locaux du fabricant, dont une partie spéciale est utilisée pour ce type de panel (boxes aménagés, salles spéciales) sous certaines conditions, sans oublier le matériel informatique et toutes sortes de choses difficiles à mettre en place chez la ménagère.

VII- 2-Tests consommateurs :

Les tests consommateurs sont le plus souvent réalisés par des organismes spécialisés. En effet, l'infrastructure nécessaire à ce type de test est très lourde.

La démarche consiste à aller plus loin que les tests en panel : généralement, l'aspect marketing est au moins aussi important que l'aspect purement technique.

- Le recrutement se fait par téléphone selon des critères préétablis (échantillons représentatifs du niveau socio-démographique par exemple, utilisateurs d'une marque bien précise ainsi que tous les autres paramètres déjà évoqués au sujet des tests panels).
- Des « branches » de 100 à 150 personnes sont le plus souvent utilisées (une branche = un produit/une série de conditions).
- Les produits sont soit « blind » (sans marque), soit « branded » (le nom de la marque est indiqué).

- Quand il s'agit d'un critère important concernant la marque, on divise en général le test entre :
 1. Utilisateurs habituels de la marque.
 2. Non-utilisateurs habituels de la marque.

Ce qui permet de savoir si :

1. Les habitués apprécient le changement apporté à leur produit et continueront à l'acheter.
2. Les non-utilisateurs seraient susceptibles d'être attirés par le produit et continueront à l'acheter (et donc d'abandonner la marque concurrente qu'ils utilisent jusqu'alors...)

En règle générale, les développeurs et les équipes de marketing fixent à l'avance des objectifs à atteindre (par exemple, le prototype doit être au moins égal à la référence sur certains critères et supérieur sur certains autres). Si ces objectifs ne sont pas atteints, les prototypes doivent être améliorés.

Le consommateur remplit une série de questionnaires après l'utilisation de chaque produit. En général, les questionnaires portent sur les points suivants :

- Jugement global (par exemple, avec une échelle de 7 points), la ménagère devrait cocher les cases correspondant à :
 - 7 : excellent,
 - 6 : très bon,
 - 5 : bon,
 - 4 : moyen,
 - 3 : ni moyen, ni mauvais,
 - 2 : mauvais,
 - 1 : très mauvais.
- Critères particuliers sur ce produit :
 - l'efficacité globale ;
 - la performance sur les différentes salissures ;
 - les propriétés physique : aspect du produit, facilité du dosage... et physico-chimiques (ne moussent pas trop...)

Pour chacun de ces critères, on peut utiliser une échelle d'accord de 1 à 4 : 1= pas du tout d'accord, 4= totalement d'accord.

- Intention d'achat : on peut utiliser par exemple une échelle à 5 points : « quelle est, parmi les phrases de la liste suivante, celle qui correspond le mieux à votre intention d'acheter ce produit s'il était vendu dans un commerce à un prix qui vous convient ? »
 - Je n'achèterai certainement pas.
 - Je n'achèterai probablement pas.
 - Je ne sais pas si je l'achèterais ou pas,
 - Je l'achèterais probablement
 - Je l'achèterais certainement.
- Des appréciations sur l'emballage peuvent aussi être relevées (praticité...)
- L'évaluation des résultats (avantages/inconvénients) se fait ensuite par exploitation statistique.

VII- 3-Les marchés-tests :

Le marché-test consiste à mettre le produit nouveau en rayons dans une région géographique bien déterminée, et attendre la réaction des clients.

Dans la zone concernée, ce nouveau produit sera considéré de la même manière que s'il s'agissait d'un lancement national (publicités : presse, radio, animations en magasin, distribution d'échantillons...) pendant plusieurs mois, des millions de consommateurs ont concernés.

VII- 3-1-Avantage d'un marché-test :

Un marché-test permet tout d'abord de mieux connaître le produit lui-même : comment il se comporte physiquement et chimiquement après transport, stockage en entrepôts et passage sur les rayons des magasins.

Régulièrement, des achats sont effectués pour retour en laboratoire et examen « sous toutes les coutures ».

Par le biais d'un service consommateur (permettant aux personnes désirant être conseillées ou réclamer sur un point particulier), on peut très vite apprendre les avantages et inconvénients que présente le produit à l'utilisation.

Le marché-test permet surtout de se rendre compte si le concept choisi est le bon (emballage, produit, parfum, prix...) par les quantités vendues, et souvent ce n'est pas le premier achat qui compte mais le ré-achat, qui prouve que les clients sont satisfaits.

En fin de période, la décision est prise de lancer nationalement ou pas si le produit a atteint, dans la zone test, l'objectif fixé par la société : « x % » de parts de marché.

VII- 3-2-Inconvénients d'un marché-test :

Mises à part les implications financières, le marché-test a pour principal inconvénient de faire connaître aux concurrents le lancement national proche. Or, lorsqu'on veut garder une certaine confidentialité (surtout dans le cas d'un lancement majeur : innovation technologique...), le marché-test n'est pas le meilleur moyen de passer inaperçu.

Les grands fabricants savent qu'être le premier sur le marché est très souvent un avantage pour gagner des parts de marché.

VIII- Contrôle de qualité :

Pour fabriquer un bon détergent ménager, il ne suffit pas de disposer de la formule : il serait illusoire de croire que n'importe qui serait capable de fabriquer un produit correct même en disposant de sa composition exacte.

La qualité est un souci constant des grands groupes : elle couvre toute la vie du produit depuis les matières premières jusqu'à sa mise en vente et même au-delà. Elle est indispensable pour que le consommateur reste fidèle à la marque et s'y attache. En effet, quoi de plus facile que de changer de lessive au gré des promotions ? Mais c'est le lot de tous les produits de grande consommation.

Voici quelques uns des critères de qualité importants pour les détergents liquide-vaisselle :

1. Propriétés physiques :

Les propriétés physiques à maîtriser concernent :

- **La stabilité.** Des changements de température (cycles froid/chauds) peuvent provoquer des séparations de phases que la consommatrice peut ne pas voir (flacons opaques), mais qu'elle décèle rapidement (manque d'efficacité, changement de viscosité en dosant le produit...)
- **L'aspect du produit.** (notamment si les flacons sont translucides) : ex, apparition de troubles.

- **L'apparition de cristaux** (ex. sulfate de sodium) dans les liquides vaisselles, dont le dépôt peut être dû à un taux trop élevé d'acide sulfurique dans le LAS utilisé comme matière première.
- **Le phénomène de gélification.** (le liquide ne sort plus de la bouteille). Ce qui peut être une modification de la viscosité : produit très liquide qui devient plus épais ou inversement, produit visqueux qui devient très liquide : les dosages en sont modifiés (plus difficile) ; s'il faut appuyer sur le flacon pour doser par l'intermédiaire d'un jet, la différence est immédiatement perceptible.

2. Propriétés chimiques :

Elles concernent :

- La présence des différents ingrédients au taux désirés dont l'effet est visible ;
- Le résultat de nettoyage, ainsi que ceux qui ont un effet sur la stabilité du produit au stockage (ex. quantité d'hydrotropes dans un liquide vaisselle) ;
- Les liquides présentent un problème de qualité supplémentaire par rapport aux poudres : il s'agit de l'aspect biologique. Un produit mal protégé (taux d'alcool ou de conservateurs insuffisant ou installation de fabrication mal nettoyée) aura pour conséquence le développement de microorganismes, du plus mauvais effet pour le consommateur.

Partie Expérimentale

Cette partie est dédiée à la comparaison de dix détergents liquide-vaisselle disponibles sur le marché algérien et ce, en se basant sur des propriétés jugées déterminantes pour la caractérisation de la performance d'un détergent liquide- vaisselle à la main.

IX- Description des produits :

Les produits « détergents liquide-vaisselle à la main » ont été achetés au commerce en février 2004 et ont subi une série d'analyses et d'essais dans le but d'évaluer leur performance.

Pour des raisons de neutralité, les informations permettant d'identifier les produits ou leurs fabricants ne seront pas mentionnées.

Prod 1, Prod 2, Prod 3, Prod 4, Prod 5 et Prod 6 sont des produits locaux

Prod 7, Prod 8, Prod 9 et Prod 10 sont des produits importés.

Prod 1 : Gel XL, dégraisse et élimine les bactéries invisibles de la vaisselle.

Composition : de 5 à moins de 15% de tensio-actif non ionique, savon, enzyme.

Prod 2 : aux extraits de citron avec sa formule dégraissante, vous permet de décoller les graisses tout en douceur et protège vos mains.

Ce produit contient entre autres composants : Tensio-actifs, conservateurs et parfum.

Prod 3 : contient des tensio-actifs anioniques et non-ioniques, parfum, colorant, conservateur.

Prod 4 : contient de 5% à 15% de tensio-actif anionique, moins de 5 % de tensio-actif non ionique, conservateur et parfum.

Prod 5 : fraîcheur citron, formule dégraissante, économique à l'usage, se rince sans traces, respecte vos mains.

Conseils d'usage :

Usage dilué : quelques gouttes suffisent pour 5 litres.

Usage concentré : quelques gouttes directement sur l'éponge.

Après usage : rincer à l'eau claire.

Compositions : contient entre autres composants : moins de 5% de tensio-actifs non ioniques, de 5 à 15% de tensio-actifs anioniques, conservateur et parfum de synthèse.

Prod 6 : Douceur, efficacité, Brillance, formule économique, concentration supérieure. Efficacité prouvée expérimentalement.

Brillance visible de la vaisselle, fraîcheur agréable de son parfum, douceur très sensible pour les mains, élimination des saletés en profondeur.

Ingrédients : Eau, Chlorure de Sodium, Colorant, Conservateur, Parfum citron, sulfate, lauryle de sodium. Ne contient pas de phosphates.

Prod 7 : Vaisselle brillante à la fraîcheur du citron. Grâce à sa nouvelle formule « Prod7 » liquide vous offre une vaisselle brillante à la fraîcheur du citron. L'extrait de citron assure un parfum agréable et un nettoyage parfait.

Conseils d'emploi : utiliser une cuillère de « Prod 7 » pour 1 litre d'eau, laver et rincer à l'eau tiède.

Formulation : de 5 à 15% de tensio-actif anionique.

Prod 8 : Fraîcheur citron, formule dégraissante, pH neutre

Conseils d'usage : doser soigneusement et avec économie grâce au micro doseur.

Utiliser 2 ml du produit dans 5 litres d'eau.

Contient : plus de 30 % de tensio-actifs anioniques, de 5 à 15% de tensio-actifs non ioniques, moins de 5% de tensio-actifs amphotères, alcool, parfum, colorant, vinaigre.

Tous ces tensio-actifs sont produits à base de matières premières végétales, ils sont rapidement biodégradables.

Prod 9 : Formule ultra concentrée. Peaux sensibles. Dermo protecteur. Dur sur la graisse doux avec les mains.

Grâce à sa formule dermoprotectrice et à son pH identique à celui de la peau, « Prod 9 » protège les mains les plus sensibles contre les agressions de la vaisselle, c'est l'assurance d'une vaisselle impeccable et étincelante tout en respectant la beauté de vos mains.

Conseils d'usage : 1 à 2 pressions suffisent, rincer à l'eau potable.

Contient : (Recommandation 89/542/CEE), de 15 à 30% de tensio-actifs anioniques, moins de 5% de tensio-actifs non ioniques, conservateur.

Prod 10: liquide vaisselle parfum pomme.

Contient : de 15 à 30% de tensio-actifs anioniques, conservateurs, parfum de synthèse

Conseils d'usage : 1 à 2 pressions suffisent.

Première classification des produits (par rapport au prix) :

Ayant le prix et le volume, nous avons calculé le prix de 100 ml de chaque produit (voir le tableau 5), les valeurs obtenues sont classées en ordre croissant dans la figure 8.

	Produit	Prix (DA)	volume (ml)	Prix de 100 ml du produit (DA)
1	Prod 1	35	500	7,00
2	Prod 2	65	750	8,67
3	Prod 3	65	750	8,67
4	Prod 4	70	750	9,33
5	Prod 5	75	750	10,00
6	Prod 6	80	770	10,39
7	Prod 7	80	1000	8,00
8	Prod 8	220	500	44,00
9	Prod 9	220	500	44,00
10	Prod10	220	500	44,00

Tableau 5 : Prix et Volume de chaque produit (février 2004).

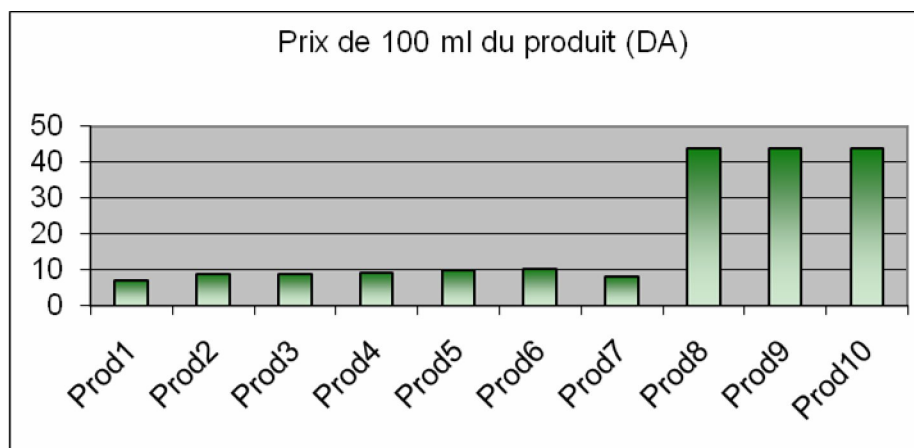


Figure 8 : Prix de 100 ml de chaque produit évalué.

Commentaires :

Selon les indications portées sur les flacons, on peut distinguer deux sortes de détergents, et ce en se basant sur la teneur en matière active anionique :

1. Détergents haut de gamme contenant de 15 à 30% de matière active anionique.
2. Détergents ordinaires contenant de 5 à 15% de matière active anionique.

Les produits ayant des volumes différents, comparer les prix d'un même volume de chaque détergent s'avère plus significatif. A première vue, les produits peuvent être classés en trois catégories :

1. Entre 7 et 9 DA/ 100 ml : Prod 1, Prod 7, Prod 2 et Prod 3.
2. Entre 9 et 11 DA/ 100 ml : Prod 4, Prod 5 et Prod 6.
3. 44 DA/ 100 ml : Prod 9, Prod 8 et Prod 10.

Il n'y a pas une grande différence entre les deux premières catégories cependant, le prix des produits de la troisième catégorie est de quatre à six fois plus grand ; ce sont des produits concentrés, de surcroît importés d'Europe.

On se demande si un même rapport pourrait être trouvé au niveau de l'efficacité.

X- Evaluation des caractéristiques :

Le choix des caractéristiques à évaluer dépend des étapes de l'opération de lavage et de leur importance.

X-1- L'opération de lavage :

L'opération complète de lavage peut inclure les étapes suivantes :

- a) Elimination par grattage des souillures grossières ;
- b) Trempage des souillures cuites ou séchées ;
- c) Prérinçage ;
- d) Récurage (avant, pendant ou après le lavage) ;
- e) Lavage (avec la solution détergente) ;
- f) Rinçage ;
- g) Egouttage et séchage à l'air ;
- h) Essuyage (s'il est prévu)

X-2- Classification des caractéristiques liées à la performance au cours de l'opération de lavage :

Du fait que le consommateur est impliqué dans chaque opération, la performance du produit ainsi observé au moment du résultat final est influencée par les actions du consommateur à chaque étape de l'opération. Les principales caractéristiques retenues par les consommateurs pour évaluer la performance des produits pour le lavage de la vaisselle sont :

- a) Dosage et facilité de dissolution du détergent
- b) Performance du nettoyage (dispersion et élimination des souillures)
- c) caractéristique de moussage (volume et stabilité de la mousse)
- d) Vitesse de l'égouttage.
- e) Aspect final de la vaisselle (propreté, absence de traînées ou de taches)
- f) Quantité de produit nécessaire pour atteindre le niveau de performance désiré.

On remarque qu'il existe des caractéristiques de performance techniques, celles liées à l'efficacité du nettoyage et le moussage et d'autres esthétiques, concernant beaucoup plus l'aspect du détergent. Ces caractéristiques sont aussi importantes les unes que les autres et influent fortement sur le choix du consommateur.

Les méthodes d'essais choisies pour l'évaluation de ces caractéristiques sont :

X-3-Evaluation des caractéristiques techniques :

- 1. TMA :** La teneur en matière active anionique, exprimée en (meq/gr) (nous n'avons pas la masse molaire de la ou les matière(s) utilisée(s)) nous renseigne sur la capacité du détergent à mousser, une fois mis en solution ainsi que sur son pouvoir dégraissant, car ces deux propriétés sont particulièrement liées aux tensio-actifs anioniques [32]
- 2. PDVSL :** Le test de lavage nous renseigne sur l'efficacité du nettoyage, et la stabilité de la mousse tout au long de l'opération de lavage. [33]
- 3. La turbidité :** 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 est d'une grande importance pour l'opération de lavage et pour le résultat final.

4. **Cup test :** Cet essai permet de mesurer le pouvoir dégraissant d'un détergent liquide-vaisselle, il s'agit de quantifier l'action chimique du détergent sur les salissures grasses [5].
5. **Tension interfaciale :** Mesurer la tension interfaciale fournit des informations sur l'action physico-chimique du détergent, la facilité du mouillage et de l'adsorption [34].

X-4-Evaluation des caractéristiques esthétiques :

La couleur, le parfum, le point de trouble, le point d'éclaircissement, la stabilité physique du produit et la viscosité sont toutes des caractéristiques esthétiques du produit détergent

1. **Viscosité :** La viscosité joue un rôle essentiel dans la formulation des détergents liquides puisque le dosage que va utiliser la ménagère lui est directement lié : un produit trop visqueux est généralement difficile à doser par pression sur le flacon ; un produit trop liquide peut paraître peu économique à l'utilisateur.
2. **Point de trouble & point d'éclaircissement :** traduisent la stabilité physique et la tenue au froid du produit lors de son stockage et son aspect en général.
3. **Autres caractéristiques :** non étudiées (parfum, aspect etc.) :

Le parfum d'un liquide vaisselle ne sert qu'à rendre un peu plus agréable cette tâche fastidieuse, il n'est pas utile au niveau de la performance des produits, il a la propriété d'agir à distance et est utilisé pour renforcer l'image d'un produit et attirer le consommateur. C'est un critère déterminant pour l'achat et le ré-achat d'un produit.

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 sont un aspect extrêmement important pour le choix du produit. Cependant, l'évaluation de ces effets, comme les propriétés toxicologiques, ne sont pas prises en compte dans la présente étude, car cela nécessite un programme d'essai distinct effectué par des experts appropriés.

XI- Description des analyses effectuées :

XI-1- Les caractéristiques techniques :

XI-1-1-Teneur en matière active anionique (TMA) :

La TMA est déterminée pour chaque produit en se basant sur la norme ISO 2271-1972 (F) et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 6 et donnés en ordre croissant par la figure 9.

Produits	TMA (meq/gr)	Rapport des TMA
Prod1	0,159	1,01
Prod2	0,187	1,18
Prod3	0,245	1,55
Prod4	0,166	1,05
Prod5	0,197	1,25
Prod6	0,158	1
Prod7	0,172	1,09
Prod8	0,288	1,82
Prod9	0,158	1
Prod10	0,68	4,3

Tableau 6 : Teneur en matière active anionique (TMA)

Avec : **Rapport des TMA**= TMA (produit) / TMA (Prod6)

Prod6 étant le produit ayant la TMA la plus faible.

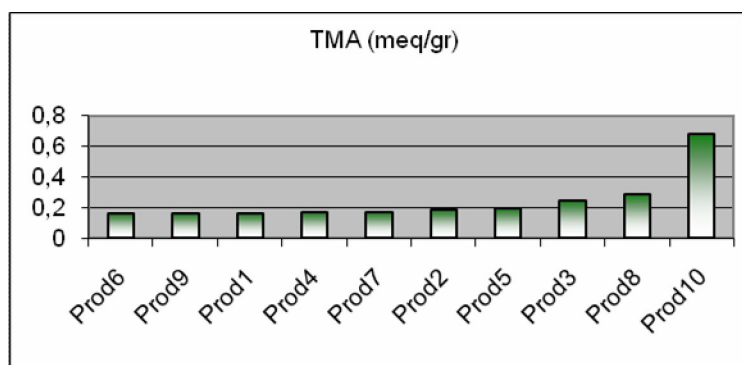


Figure 9 : Teneur en matière active anionique de chaque produit.

Commentaire :

La plus grande valeur de TMA a été enregistrée pour le produit « Prod10 » (0.68 meq/gr) alors que pour les neuf autres produits, la TMA est comprise entre 0.15 et 0.29 meq/gr. « Prod10 » a une TMA quatre fois plus importante que celle de « Prod9 » et « Prod6 » (les produits pour lesquelles nous avons enregistré les plus faibles TMA), notons que « Prod10 » et « Prod9 » sont vendus au même prix et qu'ils sont tous les deux quatre fois plus chers que « Prod6 ».

XI-1-2-Pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses (PDVSL) :

L'efficacité du nettoyage est déterminée au laboratoire par le 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.

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

Pour entreprendre cet essai, il est nécessaire de tenir compte de plusieurs paramètres.

Principaux paramètres de lavage :

1. La souillure :

Les éléments de nourriture et de préparation de plats utilisés pour la souillure doivent correspondre à ceux qui sont habituellement rencontrés dans le pays ou les produits sont destinés à être utilisés. Plusieurs types de souillures sont nécessaires pour évaluer correctement les performances des produits pour le lavage de la vaisselle.

Nous nous sommes inspirés de la norme (ASTM D 4009-1992) pour préparer la souillure dont la composition est la suivante :

- 56% d'huile végétale de tournesol commercialisée par CEVITAL.
- 12% de margarine Fleurial commercialisée par CEVITAL.
- 2% d'acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$).
- 30% de farine ordinaire.

La quantité de souillure appliquée sur chaque assiette doit correspondre réellement aux assiettes naturellement souillées et être soigneusement mesurée.

Des essais préliminaires nous ont permis de déterminer la quantité de souillure nécessaire pour couvrir toute la surface de l'assiette.

1 ml de salissure est prélevé avec une seringue de 2.5 ml et uniformément étalé sur chaque assiette avec l'index pour une meilleure reproductibilité.

2. Les assiettes :

Il est essentiel que la surface de l'article utilisé ne soit pas modifiée au cours des lavages successifs durant une série d'essais ; en particulier , tout grattage et toute autre modification de la surface devraient être évités. 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.

Nous avons effectué tous les tests sur des assiettes plates en céramique de 20 cm de diamètre. Dans le lavage à la main, l'effort manuel, la température, le volume de l'eau et la dose de détergent sont contrôlables et varient en fonction de l'opérateur.

3. Les auxiliaires de lavage :

Nous avons utilisé une bassine carrée en matière plastique de 35 cm de côté pouvant contenir le volume nécessaire (3 litres) de solution détergente. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette rectangulaire de dimensions 6,5 x 8,5 x 3 cm et dont le côté éponge est utilisé pour frotter les assiettes.

4. Préparation de la solution détergente :

Une quantité de 3 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. La dureté de l'eau utilisée pour le lavage est voisine de 35 degrés français.

5. Température :

La température modifie l'état physique de la souillure (par exemple les souillures grasses) et la stabilité des mousses et de ce fait, elle est un facteur important. Le contrôle de la température permet de comparer les produits dans des conditions identiques. C'est pourquoi, tous les essais ont été effectués à température ambiante (voisine de 25°C).

6. Apport d'énergie mécanique :

Il est nécessaire d'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. C'est un point fondamental pour des essais comparatifs fidèles sur les produits de lavage de vaisselle, et il peut être la cause d'écarts importants dans les résultats.

7. Lavage des assiettes :

Une fois la solution détergente 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 15 à 20 secondes. L'assiette est alors rincée sous le robinet.

Le nombre d'assiettes est arrêté lorsque les trois observations suivantes sont notées :

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

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 7 et donnés en ordre croissant par la figure 10.

Produit	PDVSL
Prod1	64
Prod2	21
Prod3	32
Prod4	46
Prod5	50
Prod6	23
Prod7	48
Prod8	66
Prod9	52
Prod10	84

Tableau 7 : Pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses.

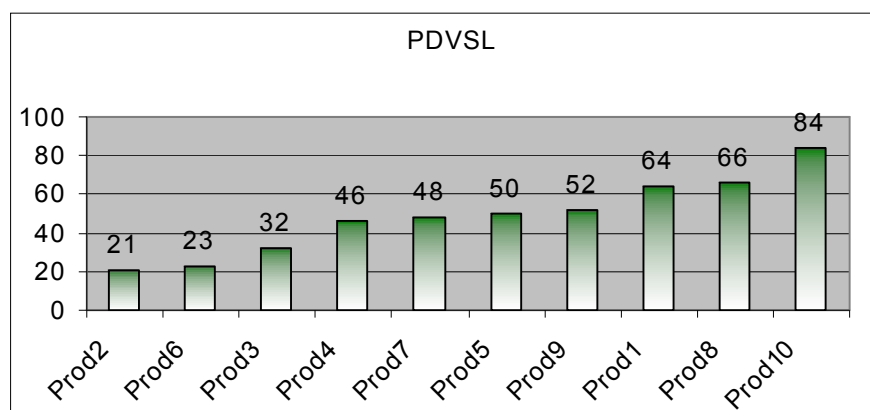


Figure 10 : Le nombre d'assiettes lavées par produit (PDVSL).

La disparition de la mousse étant souvent considérée par le consommateur comme un critère commode d'observation de la disparition du pouvoir de nettoyage de la solution détergente, le test de lavage permet aussi d'évaluer la stabilité de la mousse.

Plus le nombre d'assiettes lavées est grand plus la stabilité de la mousse est importante.

Commentaires :

A partir de ces résultats, nous pouvons distinguer trois catégories de produits :

1. Ceux qui lavent entre 20 et 32 assiettes : Prod2, Prod6 et Prod3.
2. Ceux qui lavent entre 46 et 52 assiettes : Prod4, Prod7, Prod5, et Prod9.
3. Ceux qui lavent plus que 52 assiettes : Prod1, Prod8 et Prod10.

- En examinant ces résultats, on ne trouve aucune corrélation entre la teneur en matière active anionique (TMA) et le nombre d'assiettes lavées (PDVSL).

- La valeur élevée de PDVSL obtenue pour « Prod1 », qui a une faible TMA (0.16 meq/gr), pourrait être due à d'autres ingrédients, le savon par exemple ou l'enzyme. N'ayant pas la formule exacte du produit, ceci reste à vérifier.

- Ayant le prix et le PDVSL de chaque produit, nous avons déjà une idée sur le rapport qualité/prix, selon ces valeurs, « Prod10 » lave quatre fois plus d'assiettes que « Prod2 » tout en lui étant cinq fois plus cher (en comparant les prix à quantité égale), cependant « Prod10 » est six fois plus cher que « Prod1 » et le rapport des PDVSL de ces deux produits n'est que de $84/64 = 1.3$

Ainsi, une grande différence des coûts ne traduit pas forcément une grande différence en termes de performance.

XI-1-3- Stabilité de l'émulsion :

La capacité de la solution détergente à garder les salissures en émulsion et à empêcher leur redéposition sur les articles lavés est indiquée par l'examen de la stabilité de l'émulsion. Pour cela, on s'est basé sur la norme ISO 70 27, en mesurant la turbidité de l'émulsion « solution détergente- huile végétale » à l'aide d'un turbidimètre de marque WTW (modèle Turb 555) qui permet de mesurer des turbidités comprises entre 0 et 10000 NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

Rappelons que la turbidité correspond à la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de particules en suspension. Elle se mesure en faisant passer un faisceau lumineux à travers l'échantillon à tester puis mesurer la lumière diffusée à 90° par les particules en suspension.

Mode opératoire :

Préparer une solution détergente de concentration 1 ml/l, prélever 20 ml de cette solution, ajouter 0.2 gr d'huile végétale. Rincer la cuve en verre et la remplir par l'échantillon à analyser. Agiter selon un processus reproductible pendant un temps fixe, ensuite insérer la cellule dans la cuve du turbidimètre et fermer la cuve avec le couvercle noir (étanche à la lumière).

Les valeurs de la turbidité sont notées après 1, 3 et 5 minutes

Les valeurs de turbidité dépendent des produits eux-mêmes, certains pouvant être plus turbides ou plus colorés que d'autres. Le plus important dans ce test est « la chute de la turbidité » qui traduit réellement la stabilité de l'émulsion.

Pour une série de formules d'un même produit (mêmes ingrédients mais différentes proportions en tensio-actifs (émulsifiants), comparer les turbidités revient à comparer les stabilités des différentes formules mais, dans le cas de produits différents, il vaut mieux se prononcer sur la vitesse de chute de la turbidité qui traduit mieux le phénomène de coalescence des gouttelettes huileuses et donc l'instabilité de l'émulsion.

Nous allons donc calculer le taux de chute (en %) de la turbidité pour chaque produit et comparer les résultats obtenus.

$$\% \text{ chute de turbidité} = 100 * [\text{Turb (1 mn)} - \text{Turb (5 mn)}] / \text{Turb (1 mn)}$$

Avec :

Turb (1 mn) : la turbidité de la solution à t = 1 mn.

Turb (5 mn) : la turbidité de la solution à t = 5 mn.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 8 et donnés en ordre croissant par la figure 11, ci-dessous :

Produit	Turb 1mn (NTU)	Turb 5mn (NTU)	% chute de Turb
Prod1	280,16	259,58	7,35
Prod2	456,37	365,41	19,93
Prod3	432,15	373	13,69
Prod4	72,84	54,53	25,14
Prod5	93,18	79,82	14,34
Prod6	134,7	120,59	10,48
Prod7	497,08	412,43	17,03
Prod8	46,65	34,26	26,56
Prod9	49,37	43,9	11,08
Prod10	176,49	166,73	5,53

Tableau 8 : % de chute de la turbidité pour chaque produit testé

Commentaires :

Les meilleurs produits étant ceux qui ont la plus faible chute de turbidité, nous pouvons distinguer trois catégories de produits :

1. **% chute de Turb ≤ 10 %** : bonne stabilité de l'émulsion.
2. **10 < % chute de Turb ≤ 15%** : stabilité moyenne
3. **% chute de Turb > 15 %** : faible stabilité de l'émulsion.

« Prod8 » et « Prod10 » sont tous les deux des produits de la même catégorie « les concentrés », ont le même prix cependant l'émulsion formée par « Prod10 » est de cinq fois plus stable que celle formée par « Prod8 ».

Le degré de dispersion des souillures et des graisses au cours du lavage et l'importance de la redéposition (s'il y en a) de la souillure sur la bassine à laver ou l'instrument auxiliaire de lavage ainsi que les articles lavés dépendent de la stabilité de l'émulsion « solution détergente- salissure grasse » formée.

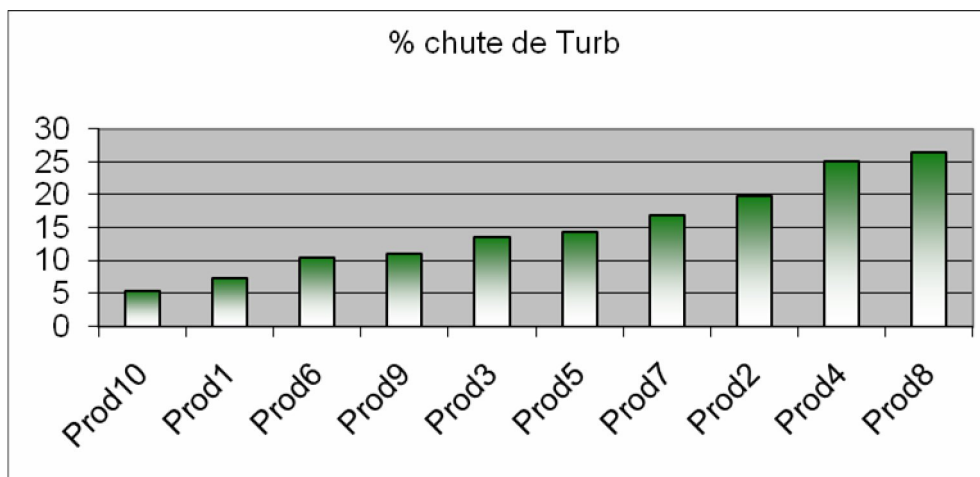


Figure 11 : % de chute de la turbidité pour chaque produit.

Une bonne stabilité de l'émulsion (un faible % de chute de la turbidité) est indispensable pour un bon résultat de lavage, tant sur le plan de l'efficacité que celui de l'aspect final de la vaisselle.

XI-1-4- Le Cup test :

Le « Cup test » est l'essai qui mesure le pouvoir dégraissant du détergent.

L'essai est décrit en détail dans un brevet de PROCTER& GAMBLE, portant le numéro PCT/US91/06977 publié le 16 /04/1992.

Principe :

Le « Cup test » mesure le pouvoir dégraissant du détergent c'est à dire : sa capacité à enlever (chimiquement) les salissures grasses des surfaces dans des conditions normalisées de température, dureté de l'eau et de concentration de la solution détergente. Le test consiste à

faire fondre la salissure grasse et l'introduire dans un bûcher en PVC ; aprs la solidification, une solution dtergente à une température inférieure à celle de la fusion de la matière grasse utilisée, est versée dans le bûcher est laissée en contact avec la souillure pendant une demi-heure. L'émulsion formée étant renversée, la quantité de gras restant dans le bûcher est pesée. Le pourcentage de gras enlevé par le dtergent est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ Gras enlevé} = \frac{[(\text{poids initial} - \text{poids final}) * 100]}{\text{poids initial}}$$

Composition de la salissure :

- 30% d'huile végétale de tournesol commercialisée par CEVITAL.
- 70% de margarine Fleurial commercialisée par CEVITAL.

Ces ingrédients sont pesés et introduits dans un bûcher au bain marie et mélangés à l'aide d'une spatule jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

Mode opératoire:

- Prévoir 4 erlenmeyers munis de leurs bouchons et 4 bûchers en polypropylène de 250 ml de capacité, qui seront pesés vides.
- Introduire une quantité de 6.00 ± 0.03 gr de la salissure fondue dans chacun des quatre bûchers, en la versant directement dans la base.
- Laisser la salissure grasse se solidifier à la température ambiante (2 à 3 heures).
- Une solution dtergente d'une concentration de 0.12% est préparée à une température de 50 – 55 °C.
- Introduire 100 ± 0.1 gr de la solution dtergente dans chacun des quatre erlenmeyers , les garder dans un bain à 45- 46 °C de façon à ce que la température de la solution dtergente dans chaque erlenmeyer soit de 43.8 ± 0.1 °C.
- Le contenu de l'erlenmeyer est versé dans le bûcher et laissé à la température ambiante pendant 30 minutes.
- Les quatre bûchers sont transférés à un bain de glace et y restent pendant 10 minutes.
- Le gras émulsionné par la solution dtergente forme un anneau ou une couche à la surface de la solution dtergente et se solidifie.
- Le contenu de chaque bûcher étant versé, les bûchers sont posés à l'envers sur un papier absorbant pendant 10 – 15 minutes afin de les égoutter.

- Les béchers sont ensuite introduits dans un four, deux heures à 30°C puis une heure à 50°C.
- Enfin, chaque bécher est pesé.

Etapas du calcul :

- Quantité de gras non émulsionné = Poids du bécher à la sortie du four – Poids du bécher vide.
- % Gras émulsionné = (Poids initial du gras – Poids du gras non émulsionné) X 100 / Poids initial du gras.
- $(\% \text{ Gras émulsionné})_{\text{moy}} = \sum_{n=1,4} (\% \text{ Gras émulsionné})_n / 4$.n : le nombre de béchers utilisés.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 9 et donnés en ordre croissant par la figure 12

Produits	% Gras enlevé
Prod1	35,62
Prod2	79,89
Prod3	83,44
Prod4	65,46
Prod5	82,47
Prod6	53,96
Prod7	84,13
Prod8	72,73
Prod9	46
Prod10	49,53

Tableau 9 : % de gras enlevé par chaque détergent (cup test).

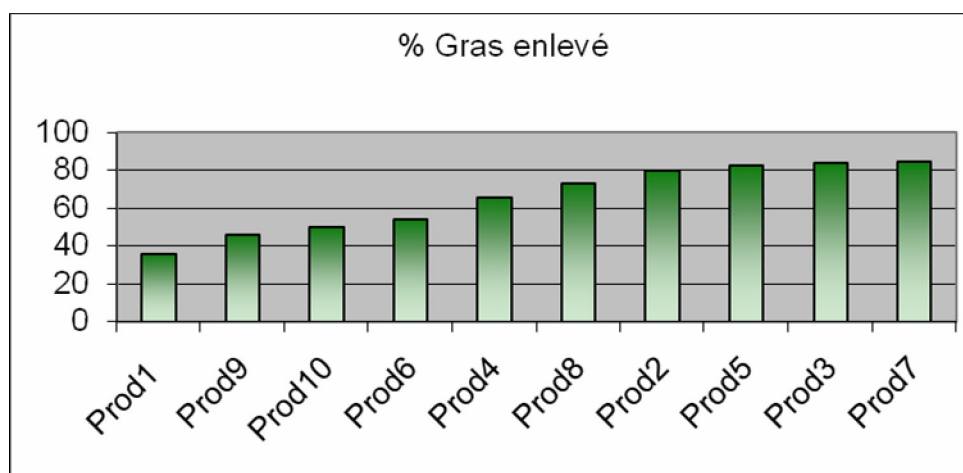


Figure 12 : Aptitude au dégraissage de chaque détergent.

Commentaires :

Le cup test, bien qu'il soit un essai fastidieux, permet d'évaluer le pouvoir dégraissant de chaque détergent. Selon le brevet susmentionné, le détergent doit être capable d'émulsionner 20 à 80% de la salissure grasse utilisée, les valeurs obtenues étant toutes incluses dans cet intervalle, on peut dire que tous ces produits ont un bon pouvoir dégraissant cependant il faut noter qu'un détergent avec un grand pouvoir dégraissant peut aussi s'attaquer aux mains.

Notons que nous n'avons trouvé aucune corrélation entre le cup test et les autres propriétés étudiées (TMA, PDVSL).

XI-1-5-Mesure de la tension interfaciale :

Le pouvoir émulsionnant d'un détergent ou d'un système de tensio-actifs en général, est évalué par la mesure de la tension interfaciale. Les faibles valeurs de la tension interfaciale indiquent une bonne émulsification des salissures grasses [5].

Le pouvoir mouillant et le pouvoir détergent dépendent fortement de la tension interfaciale.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre de marque PROLABO.

Nous avons d'abord mesuré la tension superficielle de l'eau de ville (67.1 dynes/cm) puis la tension interfaciale de chaque solution détergente préparée à une concentration volumique de 1 ml/litre.

Les valeurs obtenues sont représentés dans le tableau 10 et données en ordre croissant par la figure 13

Produit	Tension interfaciale (dyne/cm) à 25°C
Prod1	31.4
Prod2	31.4
Prod3	29.9
Prod4	30
Prod5	30.7
Prod6	30.6
Prod7	31.9
Prod8	30.8
Prod9	28.7
Prod10	30.4

Tableau 10: Tension interfaciale mesurée pour chaque solution détergente.

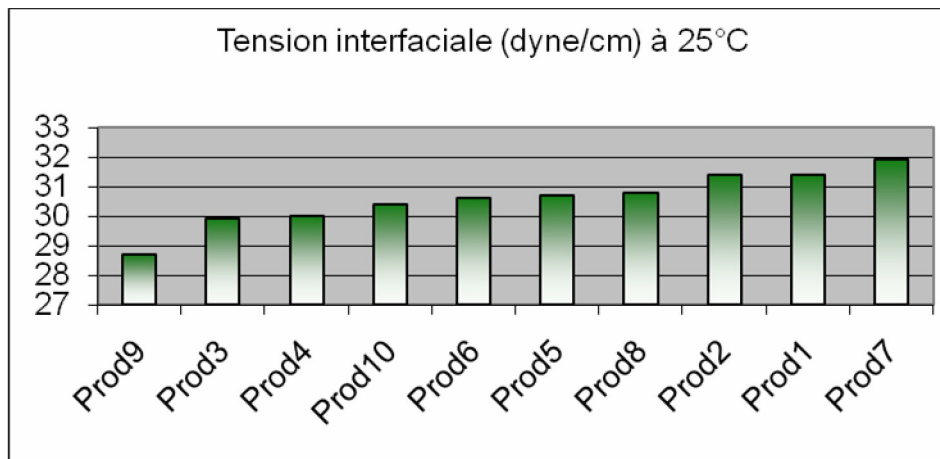


Figure 13 : les valeurs de la tension interfaciale de chaque solution détergente.

Commentaire :

Les résultats obtenus sont tous très proches les uns des autres.

La plus basse valeur de tension interfaciale a été enregistrée pour « Prod9 », cependant, ces résultats sont valables pour une température $T=25^{\circ}\text{C}$, on ne peut pas prévoir le comportement de l'interface à une autre température.

XI-2-Caractéristiques esthétiques :

L'aspect d'un détergent liquide vaisselle en général et sa stabilité physique en particulier sont des critères importants qui ne doivent pas être négligés.

Trois paramètres physiques peuvent se modifier quelquefois de manière importante et changer l'aspect du liquide vaisselle:

- Le déphasage (deux liquides mélangés intimement au temps $t=0$ se séparent en deux phases)
- La sédimentation (par exemple, dans le cas des liquides structurés, si la structure s'affaiblit en cours de stockage, les ingrédients solides vont se retrouver dans le fond des flacons)
- Le troisième critère concerne la viscosité du détergent liquide, dont l'évolution en conditions difficiles peut aller soit vers un produit trop peu visqueux (comme de l'eau) soit vers un produit gélifié. Dans les deux cas, dans les deux cas, l'influence sur le dosage du détergent est évidente, sans compter le désagrément pour le consommateur.

XI-2-1-Point de trouble et point d'éclaircissement :

A- Le point de trouble :

C'est la température pour laquelle un trouble apparaît lorsqu'on diminue la température du produit dans des conditions normalisées.

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

B- Le point d'éclaircissement :

C'est la température à laquelle le trouble disparaît lorsqu'on laisse réchauffer graduellement le tube à la température ambiante.

Le tableau 11 donne les valeurs obtenues pour les deux mesures.

Produits	Pt de trouble°C	Pt d'éclaircissement°C
Prod1	<-7°C	--
Prod2	-2	5
Prod3	0	8
Prod4	-3	2
Prod5	-2	5
Prod6	-2	4
Prod7	4	12
Prod8	5	9
Prod9	1.5	3
Prod10	5	13

Tableau 11: Point de trouble et Point d'éclaircissement pour chacun des produits évalués.

Commentaires :

« Prod8 » et « Prod10 » ont les points de trouble les plus élevés (5°C). « Prod3 » présente un trouble : séparation en deux phases.

Au début, « Prod5 » a manifesté un trouble qui consistait en l'apparition d'une matière semblable à une graisse blanche ou à la cire entourant la paroi du bécher contenant le produit et à des températures plus basses, sa viscosité devient importante, il ne peut pas s'écouler car il a la consistance d'un gel.

« Prod9 », qui est un produit transparent à l'origine, devient opaque avec la diminution de la température sans que sa viscosité change. Il garde la même fluidité même à une température inférieure à celle du point de trouble.

« Prod2 », « Prod6 » et « Prod4 » ont le même comportement, ils manifestent un trouble mais pas de séparation de phases en diminuant la température.

« Prod1 » est un cas particulier, car il ne présente aucun trouble même à des températures aussi basses que (-7°C).

On remarque que les températures d'éclaircissement les plus importantes sont celles des détergents « Prod7 » et « Prod10 », elles sont respectivement de 12 et 13 °C.

En Europe et aux Etats-Unis , il est préférable que le point de trouble soit inférieur à 5°C et que le point d'éclaircissement ne dépasse pas 10°C.

Le point de trouble et le point d'éclaircissement peuvent être ajustés par l'addition d'hydrotropes tels que sodium xylène sulfonate, sodium cumène sulfonate, alcools ou urée. Il est supposé que les hydrotropes agissent en déstabilisant les phases cristallines liquides qui peuvent se former [16].

XI- 2-2-La viscosité

La viscosité a été mesurée à la température ambiante (voisine de 25°C) à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde de constante viscosimétrique égale à 1,36 cSt/sec, appareil qui convient pour la mesure des viscosités dans le domaine allant de 60 à 600 cSt. Elle est déterminée selon la norme NF T 60 – 100.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 12 et représentés en ordre croissant par la figure 14:

Produit	Viscosité (cSt) à 25°C
Prod1	159
Prod2	65
Prod3	240
Prod4	285
Prod5	277
Prod6	153
Prod7	452
Prod8	187
Prod9	532
Prod10	260

Tableau 12 : La viscosité de chacun des détergents liquides évalués.

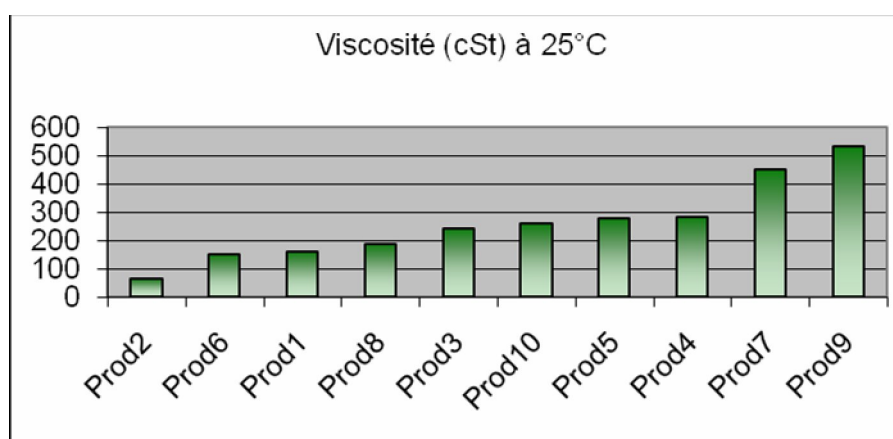


Figure 14 : viscosité cinématique de chaque détergent liquide-vaisselle évalué.

Commentaires :

D'après les résultats obtenus, la plus grande valeur de viscosité est celle de « Prod9 » 532 cSt. La plus faible valeur de viscosité a été enregistrée pour « Prod2 ». Ce produit contient probablement des hydrotropes.

Les autres produits, ont des valeurs moyennes, allant de 159 à 285 cSt.

La viscosité typique d'un détergent liquide vaisselle de l'ordre de 100- 500 cSt. Dans certains marchés tels que la Malaisie et Hong Kong, les consommateurs préfèrent beaucoup plus les produits d'une viscosité de l'ordre de 2000 – 3000 cSt.

La viscosité d'un détergent liquide vaisselle dépend fortement de sa teneur en matière active, la distribution des isomères du tensio-actif anionique, la quantité des différents tensio-actifs et la teneur en sel. Le sel peut augmenter la viscosité ou la diminuer [17], tout dépend de la quantité de sel utilisée, la longueur de la chaîne carbonée du tensio-actif et sa distribution. Les alkanolamides gras et hydrotropes tels que SCX, SXS, l'urée, l'alcool et les polymères solubles dans l'eau ont un effet considérable sur la viscosité.

XII- Exploitation des résultats :

XII-1-Les diagrammes ternaires :

- Choix des paramètres à considérer :

En tenant compte des résultats obtenus, nous avons tenté de classer nos produits par rapport à un certain nombre de propriétés jugées les plus importantes.

- On ne tiendra pas compte de la **TMA**, car sa composition est inconnue, et les valeurs obtenues, exprimées en meq/gr, sont proches les unes des autres, exception faite pour « Prod10 ».
- On ne tiendra pas compte des résultats du **Cup Test**, car c'est un test fastidieux, difficile à réaliser et irreproductible.
- On n'utilisera pas les valeurs de la **tension interfaciale** car elles sont pratiquement identiques pour tous les produits et ne fournissent aucune indication sur le plan comparatif.
- Enfin, les valeurs du **point de trouble** et du **point d'éclaircissement** étant dans les normes pour tous les produits, et proches les unes des autres, ne seront non plus utilisées.

Il nous reste alors :

La viscosité, le PDVSL, la turbidité, le prix et le volume.

Le tableau 13, ci-après, donne les valeurs de ces essais et caractéristiques utilisés pour établir le diagramme ternaire représenté par la figure 15.

Produits	PDVSL	% de chute de turbidité	Viscosité (cSt)
Prod1	64	7.35	159
Prod 2	21	19.93	65
Prod 3	32	13.69	240
Prod 4	46	25.14	285
Prod 5	50	14.34	277
Prod6	23	10.48	153
Prod7	48	17.03	452
Prod8	66	26.56	187
Prod9	52	11.08	532
Prod10	84	5.53	260

Tableau 13 : Les essais et les valeurs considérés pour l'établissement du diagramme ternaire.

En utilisant le logiciel Statistica [18], nous avons tenté d'établir des diagrammes ternaires afin de définir « une zone de performance » graphiquement.

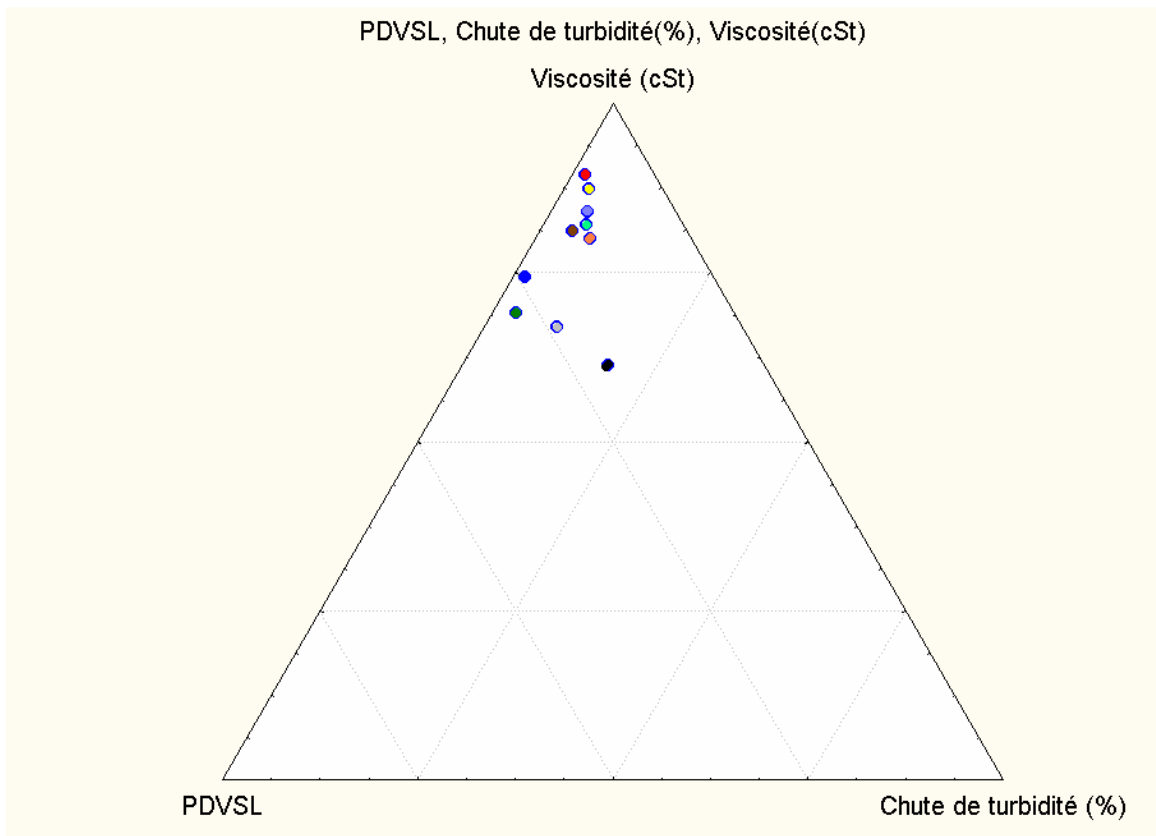


Figure 15 : Diagramme ternaire (PDVSL, % de chute de turbidité et viscosité).

Les diagrammes obtenus n'aidaient pas à classer les produits d'une façon globale, c'est pour cette raison que nous avons pensé à définir « un indice de performance », qui sera la somme ou le produit des paramètres choisis.

XII-2- Proposition d'un indice de performance « IP » :

L'indice de performance doit :

- Etre simple à calculer.
- Tenir compte des caractéristiques les plus importantes.
- De plus les essais effectués pour l'évaluation des caractéristiques en question doivent être rapides et faciles à réaliser.

XII-2-1-Indice de performance IP_0 : (PDVSL, Prix, Volume) :

Le premier indice de performance que nous avons défini représente le coût du lavage de 100 assiettes ; pour le calculer nous allons d'abord déterminer le prix de 3ml de chaque produit (c'est la quantité utilisée lors de l'essai de PDVSL) :

$$\text{Prix de 3ml} = 3 \text{ (ml)} \times \text{Prix du produit (DA)} / \text{volume du flacon (ml)}$$

En tenant compte du prix et de la valeur du PDVSL, considéré comme étant l'essai le plus révélateur de l'efficacité d'un produit liquide-vaisselle, on calcule le coût de laver un lot d'assiettes (100 assiettes, pour obtenir des valeurs plus facile à comparer) pour chaque produit au biais de la formule suivante :

$$IP_0 = \text{Coût de lavage de 100 assiettes} = 100 \times (\text{Prix de 3 ml} / \text{PDVSL})$$

Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau 14 et données en ordre décroissant de IP_0 par la figure 16.

Produits	prix de 3 ml (DA)	IP ₀
Prod1	0,21	0,33
Prod2	0,26	1,24
Prod3	0,26	0,81
Prod4	0,28	0,61
Prod5	0,3	0,6
Prod6	0,31	1,36
Prod7	0,24	0,5
Prod8	1,32	2
Prod9	1,32	2,54
Prod10	1,32	1,57

Tableau 14 : Indice de performance IP₀ (coût du lavage de 100 assiettes).

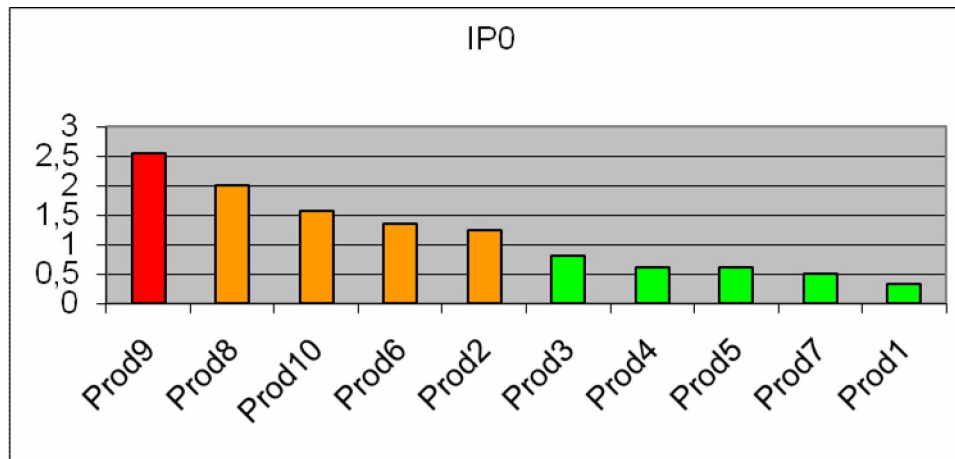


Figure 16 : Classement des produits évalués selon IP₀.

Commentaire :

On remarque que les valeurs obtenues par le biais de ces calculs sont comprises entre 0.33 DA (Prod1) et 2.54 DA (Prod9), le rapport entre ces deux produit étant de $2.54/0.33 = 7.7$ IP₀ est un rapport qualité - prix, il permet de définir trois classes de performance:

$0,1 < IP_0 \leq 1$	Bonne
$1 < IP_0 \leq 2$	Moyenne
$2 < IP_0 \leq 3$	Faible

XII-2-2 -Indice de performance IP₁ :

Les paramètres pris en considération dans le calcul de IP₁ sont : coût du lavage de 100 assiettes, Viscosité et le % de Chute de la turbidité.

$$IP_1 = (\text{viscosité} \times 10) / (\% \text{ chute de la turbidité} \times \text{coût de lavage de 100 assiettes})$$

Les résultats obtenus par l'application de cette formule sont donnés par le tableau 15 et représentés graphiquement par ordre décroissant par la figure 17.

Produit	IP ₁
Prod1	30.92
Prod2	16.5
Prod3	20.23
Prod4	2.77
Prod5	4.39
Prod6	14.06
Prod7	33.18
Prod8	1.6
Prod9	48.02
Prod10	10.69

Tableau 15 : Indice de performance IP₁.

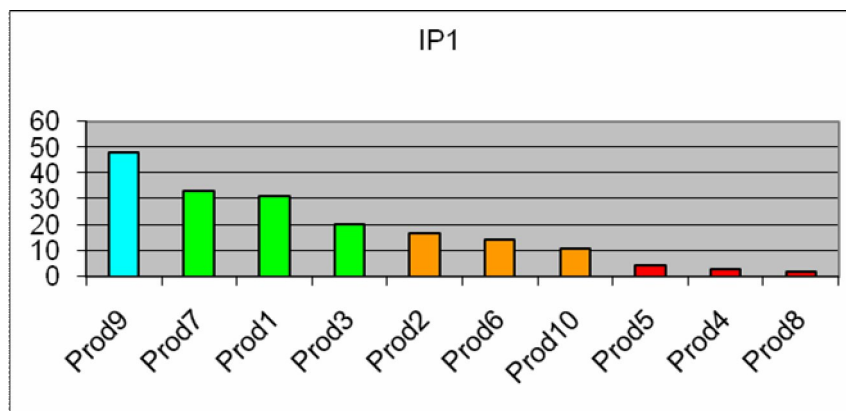


Figure 17 : Classement des produits évalués selon IP₁.

Zone de performance :

IP ₁ ≤ 10	Faible
10 < IP ₁ ≤ 20	Moyenne
20 < IP ₁ ≤ 40	Bonne
IP ₁ > 40	Excellente

Commentaire :

Selon IP_1 , le meilleur produit, celui qui a une excellente performance est « Prod9 » mais ce produit n'est pas le meilleur en terme de nombre d'assiettes lavées et de stabilité d'émulsion en plus, il est l'un des plus chers.

IP_2 est fortement influencé par la valeur de la viscosité au détriment des autres paramètres.

XII-2-3-Indice de performance IP_2 :

Pour définir IP_2 , nous avons :

- considéré cet indice comme étant la somme des propriétés ;
- attribué un facteur à chaque propriété, selon son importance ;
- divisé par le coût de la quantité de produit utilisée pour le test de PDVSL.
- Considéré le terme (100/ chute de la turbidité) au numérateur.

L'expression obtenue est :

$$IP_2 = (0.75*PDVSL + 0.1*Viscosité + 0.15*(100/ chute de la turbidité)) / (10* C)$$

Avec :

C : le coût de 3 ml du produit.

Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau suivant :

IP_2 étant calculé pour chaque produit, les résultats obtenus sont donnés par le tableau 16 et représentés graphiquement par la figure 18.

Produits	PDVSL	Viscosité(cSt)	prix de 3 ml (DA)	% chute de Turbidité	100/chute de turbidité	IP ₂
Prod1	64	159	0,21	7,35	13,61	31,4
Prod2	21	65	0,26	25,14	3,98	8,79
Prod3	32	240	0,26	13,69	7,31	18,88
Prod4	46	285	0,28	19,93	5,02	22,77
Prod5	50	277	0,3	14,34	6,97	22,08
Prod6	23	153	0,31	10,48	9,55	10,9
Prod7	48	452	0,24	17,03	5,87	34,2
Prod8	66	187	1,32	26,56	3,77	5,21
Prod9	52	532	1,32	11,08	9,03	7,09
Prod10	84	260	1,32	5,53	18,08	6,95

Tableau 16 : Indice de performance IP₂.

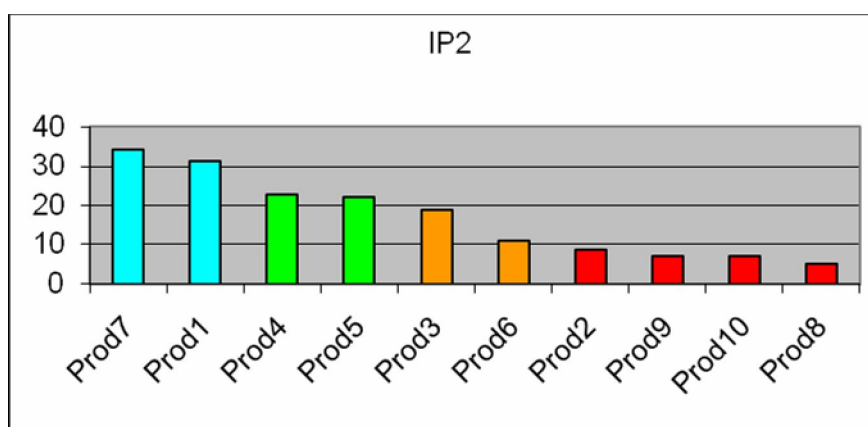


Figure 18 : Classement des produits évalués selon IP₂.

Zone de performance :

IP ₂ ≤ 10	Faible
10 < IP ₂ ≤ 20	Moyenne
20 < IP ₂ < 30	Bonne
IP ₂ > 30	Excellente

Commentaire :

IP₂ prend en considération les propriétés les plus importantes pour juger la performance d'un détergent liquide-vaisselle, cependant le prix du produit a la plus grande influence sur la valeur de IP₂ donc, sur le classement des produits.

Ainsi, les produits chers se trouvent dans la zone de faible performance en dépit de leurs bonnes PDVSL, stabilité de l'émulsion et viscosité.

XII-2-4-Indice de performance IP_3 :

En réduisant le nombre des paramètres considérés au minimum, c'est-à-dire : le coût (le prix du produit) et le nombre d'assiettes lavées (PDVSL).

Nous avons calculé en premier lieu le coût du lavage de 30 assiettes (la vaisselle d'une journée)

$$IP_3 = 1 / \text{coût de laver 30 assiettes}$$

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau 17 et représentés graphiquement par la figure 19.

Produits	coût de laver 30 assiettes	IP_3
Prod1	0,1	10,16
Prod2	0,37	2,69
Prod3	0,24	4,1
Prod4	0,18	5,48
Prod5	0,18	5,56
Prod6	0,41	2,46
Prod7	0,15	6,67
Prod8	0,6	1,67
Prod9	0,76	1,31
Prod10	0,47	2,12

Tableau 17 : Indice de performance IP_3 .

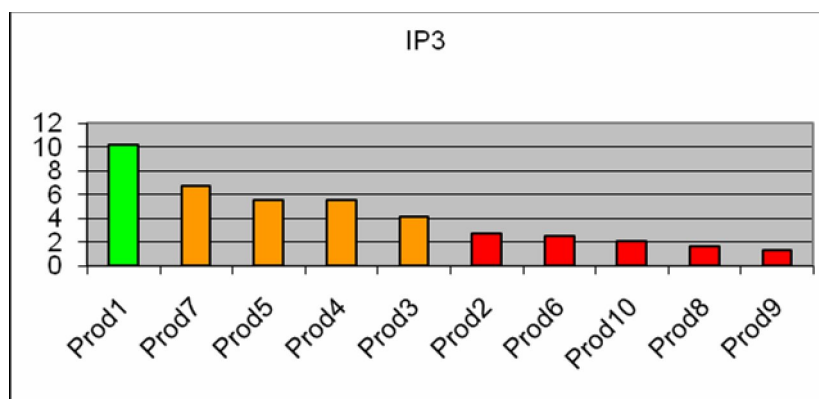


Figure 19 : Classement des produits selon IP_3 .

Zone de performance :

$8 \leq IP_3 < 12$	Bonne
$4 \leq IP_3 < 8$	Moyenne
$IP_3 < 4$	Faible

Commentaire :

IP₃ semble être l'indice le plus simple et le plus représentatif du rapport qualité/prix.

Cependant, on ne peut définir un indice de performance « universel ».

Chacun des indices proposés dépend de :

- Son expression mathématique ;
- Le choix des paramètres (techniques, esthétiques et coût) ;
- Le nombre des paramètres et leur importance (les facteurs).

Conclusion :

Les fabricants de produits détergents liquide–vaisselle à la main doivent faire face à différentes contraintes dans plusieurs domaines dont les principaux sont :

- L'évolution des surfaces ;
- Les régulations sur l'aspect environnemental et la sécurité des consommateurs ;
- L'évolution du marché ;
- Les besoins des consommateurs.

Les consommateurs sont exigeants pour :

- **Le coût :** en période de croissance, le consommateur n'est pas trop préoccupé par le coût des produits qu'il achète, il peut accepter éventuellement une légère augmentation (l'idéal reste cependant un coût constant). Par contre, en période de récession, la préférence va sans doute aux produits moins chers.
- **La qualité :** le consommateur juge à la fois la qualité de l'emballage (praticité, lisibilité des informations, facilité de rangement...), et celle du produit. Pour ce dernier, l'efficacité constitue le critère de qualité n°1, et notamment l'aspect « enlèvement des salissures », puis l'aspect « respect des articles ». Les propriétés physiques du produit sont également importantes (écoulement facile, dosage précis...).
- **Le confort :** le consommateur apprécie davantage la mousse, la douceur et le parfum agréable d'un produit, car ces critères qui ne sont pas utiles au niveau de la

performance, servent à rendre un peu plus agréable la tâche fastidieuse de faire la vaisselle.

- **La sécurité :** les consommateurs demandent de plus en plus des produits non agressifs qui répondent aux exigences environnementales et qui soient sans risque de toxicité.

Des études se font continuellement pour détecter toute nouvelle tendance ou attente chez les consommateurs et la transmettre aux équipes de Recherche/ Développement afin d'orienter leurs travaux sur des critères bien précis, dans les délais les plus courts possibles.

Notre tentative de mettre à la disposition des producteurs et des associations de consommateurs un outil d'évaluation de la qualité des détergents liquides vaisselle vient combler un vide en la matière. Nos indices sont basés sur l'évaluation de caractéristiques simples et réalisables à peu de frais. Notre proposition d'indices de performances pour cette catégorie de produits laisse par ailleurs le champ ouvert à d'autres possibilités.

Le dernier indice IP₃ nous semble être le plus représentatif du rapport qualité/ prix qui est souvent recherché, aussi bien par les formulateurs que les consommateurs.

Le prix excessif des produits importés, soumis à une taxation importante range ces produits en bons derniers dans la gamme des produits testés du fait qu'ils coûtent 3 à 4 fois plus chers que les produits locaux. Nous avons également fait un constat surprenant concernant ces produits formulés localement, ceux-ci montrent en effet une efficacité tout à fait comparable à celle des produits phares fabriqués par les plus grandes firmes mondiales. L'exemple est donné par le détergent « Prod1 » qui surclasse tous les autres produits en terme de nombre d'assiettes nettoyées, seul « Prod10 le dépasse, mais ce dernier appartient une catégorie de liquide différente : « les concentrés ».

Bibliographie

- [1] : K.Y. Lai, Liquid Detergents, Surfactant Science Series, volume 67, Marcel Dekker (1997)
- [2] : L. Ho Tan Tai, Détergents et Produits de Soins Corporels, Dunod (1999)
- [3] : MORT & OKUMA, International Surfactants Congress, Munich, 1984.
- [4] : J.Gerritsen, R.E. Atkinson, A.F. Martin, brevet P&G, US 4 435 317-A. J.B. Welch, brevet P&G, EP 34 039-B1, etc.
- [5]: J.T. Reilly, N. R.B. Hoeso, G.J. Abdey, brevet Unilever, CA 1 109 756-A1.
- [6]: T. Branna, Household and Personal Care Products, Vol. 31, n°3, page 86, Rodman, Ramsey, NJ, ETATS-UNIS (1994).
- [7]: Soap, Cosmetics, Chemical Specialties Journal Vol.70 n°4, page 53 (1994).
- [8]: Y. C. Fu et. J. Scheibel, International Application WO 92/06157 de Procter & Gamble Co. (1992).
- [9]: O. W. Neiditch, in Detergency: Theory and Test Methods (W. G. Cutler and R. C. Davis, eds.), Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1972, p. 8.
- [10] Glossaire de la détergence, www.perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/glossaire.htm
Page consultée le 27 mars 2004.
- [11] : C. Kaiser, in Detergent in-Depth '80, Symposium Series by the Soap and Detergent Association, San Francisco, CA, 1980, pp. 30-33.
- [12]: N. C. Power, J. Amer, Oil Chem. Soc. 40:290 (1963).
- [13] : L'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) www.irsst.qc.ca/fr/publicationirsst_834_.htm, page consultée le 27 mars 2004.
- [14]: J. A. Dyet et P. R. Foley, International Application WO 92/06171 de Procter & Gambie Co. (1992).
- [15]: G. J. Jakubicki et D. Warschewski, European Patent Application 0487169 A1 de Colgate-Palmolive Co. (1991).
- [16]: K. Y. Lai, U.S. Brevet 4,595,526 de Colgate Palmolive Co. (1986).
- [17]: F. A. Simion, D. Warscjewski, et L. A. Zyzyck, U.S. Brevet 4,923,635 de Colgate-Palmolive Co. (1990).
- [18]: W. Chirash, J. Am. Oil Chem. Soc. 58:362A (1981).
- [19]: ASTM D 1173-53, Vol. 15.04, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1992.

- [20]: C. Nguyen, G. Riska, G. Hawrylak, et F. Malihi, Characterization of foam properties in light duty liquid dishwashing products, présenté au symposium de AOCS, 4-7 mai, 1989, Cincinnati, Ohio.
- [21]: J. A. Dyet et P. R. Foley, International Application WO 92/06171 de Procter & Gamble Co. (1992).
- [22]: K. Deguchi, K. Saito, et H. Saijo, U.S. Patent 5,154,850 to Kao Corp. (1992).
- [23]: M. P. Aronson, E. A. Larrauri, et Z. J. Hussain, European Patent Application 0013585 to Unilever Limited (1980).
- [24]: Mildwidsky, B. M., Continuous liquid/liquid extraction, Soap Chem. Spec., 1969, 44(12), 79,80,84,86,88,117-118.
- [25] : D.C. Cullum, P.Platt, Analysis of formulated products, in M.R. Porter, ed., Recent Developments in the the Analysis of Surfactants, Elsevier, New York, 1991.
- [26]: A. Marcomini, S. Stelluto, B. Pavoni, LAS and APE in commercial products and marine water by reversed and normal phase HPLC, Int.J.Environ. Anal.Chem.,1989,35, 207-218.
- [27]: I. Ogura, D.L. Du Val, S. Kawakami, K. Miyajima, Surfactants in consumer products by ion-spray MS, J. Am. Oil Chem. Soc.,1996,73,137-142.
- [28]: M. M. King, E.M. Sabino, XRD as a tool in the total analysis of powdered household laundry detergents , Adv, X-Ray Anal., 1990, 33,485-492.
- [29]: N. Buschmann, F.Hulscotter, Titration of low ethowylated nonionic surfactants, Tenside, Surfactants, Deterg.,1999, 2, 79-83.
- [30]: K.Mandery, Surfactant component of an aqueous detergent, Seifen, Ole, Fette, Wchse, 1991, 117, 595-597.
- [31]: K.Nakamura, Y. Morikawa, Separation of Surfactant mixtures and their homologs by HPLC, J. Am. Oil Chem. Soc., 1982, 59, 64-68.
- [32] : Détermination de la teneur en matière active anionique, Norme Internationale ISO 2271-1972 (F)
- [33] : Détergents pour le lavage de la vaisselle à la main, Principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance, Norme AFNOR T 73-802 (1985).
- [34] : C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces vol.2, Editions O.P.U. Alger (1992)

Annexes

NORME INTERNATIONALE **ISO** 2271



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

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

Première édition — 1972-09-01

CDU 661.185 : 543

Réf. N° : ISO 2271-1972 (F)

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

Prix basé sur 4 pages

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

1 OBJET

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

2 DOMAINE D'APPLICATION

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

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

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

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

3 RÉFÉRENCES

ISO/R 385, *Burettes*.

ISO/R 648, *Pipettes à un trait*.

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

4 PRINCIPE

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

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

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

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

5 RÉACTIFS

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

Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques suivantes:

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

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

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

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

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

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

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

5.5.1 Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium

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

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

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

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

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

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

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

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

où

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

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

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

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

5.5.2 Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0,004 M

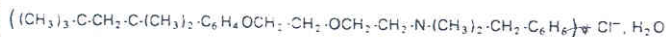
Peser, à 1 mg près, 1,14 à 1,16 g de laurylsulfate de sodium, et faire dissoudre dans 200 ml d'eau. Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, et compléter au volume avec de l'eau.

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

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

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

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



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

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

NOTES

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

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

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

5.7 Phénolphtaléine, solution éthanolique à 10 g/l.

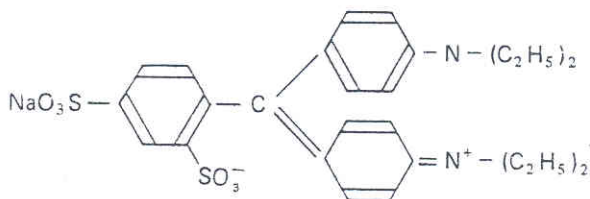
Dissoudre 1 g de phénolphtaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (V/V)

5.8 Solution d'indicateur mixte.²⁾

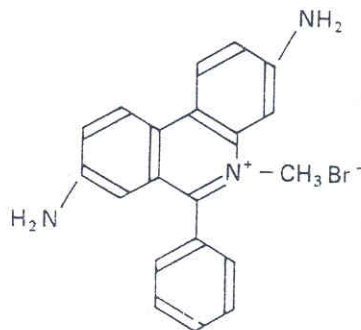
5.8.1 Solution mère

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

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



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



5.8.1.3 Préparation de la solution mère

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

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

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

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

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

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

5.8.2 Solution acide d'indicateur mixte

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

6 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

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

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

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

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

7 MODE OPÉRATOIRE

7.1 Étalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium

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

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

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

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

où

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

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

7.2 Prise d'essai

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

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

TABLEAU — Masse de la prise d'essai

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

7.3 Détermination

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

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

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1 Mode de calcul

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

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

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

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

où

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

M est la masse molaire de la matière active anionique;

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

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

8.2 Répétabilité

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

8.3 Reproductibilité

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

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

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

FASCICULE DE DOCUMENTATION	AGENTS DE SURFACE DÉTERGENTS POUR LE LAVAGE DE LA VAISSELLE À LA MAIN Principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance	T 73-802 Janvier 1985 ISO 4198																																				
<p>AVANT-PROPOS</p> <p>À sa date de publication, le présent fascicule de documentation reproduit la norme ISO 4198 éditée en 1984 par l'Organisation internationale de normalisation.</p> <p>Les documents mentionnés au chapitre 2 « Références » font respectivement l'objet des normes françaises NF T 73-009 et NF T 73-000.</p> <p style="text-align: center;">SOMMAIRE</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;"></th> <th style="width: 80%;"></th> <th style="width: 10%; text-align: right;">Page</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>Introduction</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>Objet</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>Domaine d'application</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>Références</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>Définition</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>Généralités</td> <td style="text-align: right;">2</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage</td> <td style="text-align: right;">3</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>Lot de vaisselle souillée</td> <td style="text-align: right;">4</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>Opération de lavage</td> <td style="text-align: right;">5</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance</td> <td style="text-align: right;">7</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>Compte rendu des résultats et leur interprétation</td> <td style="text-align: right;">8</td> </tr> </tbody> </table>					Page	0	Introduction	2	1	Objet	2	2	Domaine d'application	2	3	Références	2	4	Définition	2	5	Généralités	2	6	Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage	3	7	Lot de vaisselle souillée	4	8	Opération de lavage	5	9	Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance	7	10	Compte rendu des résultats et leur interprétation	8
		Page																																				
0	Introduction	2																																				
1	Objet	2																																				
2	Domaine d'application	2																																				
3	Références	2																																				
4	Définition	2																																				
5	Généralités	2																																				
6	Caractéristiques liées à la performance propre à chaque étape successive du lavage	3																																				
7	Lot de vaisselle souillée	4																																				
8	Opération de lavage	5																																				
9	Méthodes d'appréciation des caractéristiques liées à la performance	7																																				
10	Compte rendu des résultats et leur interprétation	8																																				
		© afnor 1985 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays																																				

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

0 Introduction

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

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

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

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

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

La présente Norme internationale montre comment établir de manière satisfaisante les méthodes d'essais comparatifs, en 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 performance des nombreux détergents pour le lavage de la vaisselle à la main actuellement sur le marché.

1 Objet

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

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

2 Domaine d'application

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

3 Références

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

ISO 862, *Agents de surface — Vocabulaire.*

4 Définition

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

5 Généralités

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

¹⁾ Voir définition dans l'ISO 862.

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

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

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

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

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

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

6.1 Remarques générales

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

6.2 Étapes de l'opération de lavage

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

L'opération complète peut inclure les étapes suivantes :

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

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

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

- a) Dosage et facilité de dissolution du détergent

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

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

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

- c) Caractéristiques de moussage, comprenant

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

- d) Vitesse de l'égouttage.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7 Lot de vaisselle souillée

7.1 Remarques générales

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

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres

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

7.2 Lot de vaisselle souillée — Paramètres (fin)

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

3 Opération de lavage

3.1 Remarques générales

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

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

L'objectif fondamental du nettoyage est de vaincre les forces d'adhésion entre la souillure et le support. Au cours de l'opération 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 fournie par l'opérateur. Lors de la comparaison de la performance de différents produits de lavage de la vaisselle, il est particulièrement important de contrôler rigoureusement l'intensité de l'énergie manuelle et sa durée. Des opérateurs expérimentés devraient être spécialement choisis

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

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

Dans la pratique, les paramètres énumérés dans le tableau en 3.2 ont une forte influence sur les résultats du lavage. Lors de l'établissement d'une méthode d'essai comparatif, les paramètres devraient être choisis en tenant compte des conditions locales et leurs valeurs correspondantes devraient être fixées selon les exigences locales.

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

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

8.2 Opération de lavage — Paramètres

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

8.2 Opération de lavage — Paramètres (fin)

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

8.3 Difficultés de l'évaluation de la performance

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

Les modifications sont dues

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

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

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

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

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

9.2 Efficacité du nettoyage

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

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

9.3 Moussage

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

Une méthode d'essai, basée sur la disparition de la mousse, doit clairement faire la distinction entre 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

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

9.5 Aspect global

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

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

9.6 Estimation globale de la performance technique

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

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

9.7 Autres caractéristiques

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

10 Compte rendu des résultats et leur interprétation

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

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

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

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

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

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



Standard Guide for Foam Stability of Hand Dishwashing Detergents¹

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

1. Scope

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

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

2. Summary of Guide

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

3. Significance and Use

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

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

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

4. Recommended Conditions

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

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

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

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

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

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

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

5. Materials

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

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

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

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

6. Standard Soils

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

6.1.1 Soil A:

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

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

D 4009

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

6.1.2 Soil B:

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

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

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

6.1.3 Soil C—Shortening.

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

6.1.4 Soil D:

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

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

7. Preparation of Soiled Plates

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

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

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

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

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

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

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

8. Preparation of Dishwash Solution

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

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

8.1.2 Draw 100 mL of test water from the reservoir.

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

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

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

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

9. Washing Procedure

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

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

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

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

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

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

 D 4009

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 ± 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.