

8/04

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

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire de
En vue de l'obtention
**D'ingénieur
génie**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

fin d'études
du diplôme
**d'état en
chimique**

Thème

étude comparative de détergents liquides

Proposé par :
Pr.C.E.CHITOUR

Etudié par :
M^{elle} N.MEDJAHED

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

Promotion Juin 2004

ENP 10 Avenue Hassen Badi El-Harrach Alger

Remerciements

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

Que M^r E.H.Benyoucef, maître de conférences à l'ENP trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse. Je remercie également Monsieur et mademoiselle :

Monsieur A.Selatnia, Maître de conférences à l'ENP.

Invité : Mademoiselle L.Bensari, Etudiante en poste graduation.

Les membres de jury d'avoir bien voulu juger ce travail.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى المقارنة بين تسعة سوائل غسيل الأواني المتوفرة في السوق الجزائرية و ذلك من جانب فعالية التنظيف و الكلفة. و ذلك بالاعتماد على دراسة الخصائص التالية التركيز من المادة الفعالة الأيونية

فعالية التنظيف.

نقطة ظهور أو زوال آلا اضطراب التعكز.
اللزوجة

استقرار المستحلب الناتج.

النتائج أظهرت العلاقة الطردية بين التركيز من المادة الفعالة الأيونية و فعالية التنظيف و كذا استقرار و ثبات المستحلب الناتج.

المفاتيح: سائل غسيل أواني، فعالية، مقارنة

Sujet : Etude comparative de détergents liquides

Résumé : Le présent travail a pour objectif la comparaison de neuf détergents liquides vaisselles disponible sur le marché Algérien, du point de vue efficacité de lavage. Cette comparaison est obtenue après avoir étudié cinq propriétés qu'on a estimé déterminante et influencent de manière significatif la performance d'un produit liquide vaisselle. Ces propriétés sont :

La teneur en matière active anionique (m.e.q/g) ;

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

La stabilité de l'émulsion ;

Le point de trouble ;

La viscosité. Les résultats obtenus montrent que la performance est très liée au TMA, c'est une propriété très importante si elle n'est pas prépondérante dans l'efficacité d'un détergent liquide vaisselle.

Mots clés : détergents liquides vaisselle, efficacité, comparaison.

Subject : comparison between liquidated detergents

Abstract: The aim of this work is comparison between liquidated detergents crockery (plates and dishes) available Algerian's market. We had took nine "9" liquidated detergents for this work. This comparison is obtained after having study five proprieties wish are very important and influence with significant manner to determine the produce's performance. These properties are:

- The concentration of anionic active matter (m.e.q/g).
- Capacity of detergence opposite to hard surfaces.
- Capacity of emulsion
- Point of turbid.
- Viscosity.

The results obtained show that the performance is much related to the rate of anionic mater. It is a very significant propriety in determination of the product's efficacy.

Key words: liquidated detergents, efficacy, comparison.

Sommaire

I. Introduction :	1
II. Historique :	2
III. Agents de surface	4
a) Généralités.	4
b) Structure et propriété des agents de surface.	4
c) Propriétés physico-chimiques des agents de surfaces.	9
IV. Les détergents liquides vaisselles	13
a. Type de détergents liquide vaisselle :	13
Liquide conventionnels :	13
Liquides concentrés :	14
b. Composition d'un détergent liquide vaisselle :	14
<i>b.1.</i> Les tensioactifs :	14
<i>b.1.1.</i> Les tensioactifs non ioniques :	14
<i>b.1.2.</i> Les tensioactifs anioniques :	15
<i>b.1.3.</i> Les tensioactifs cationiques :	15
<i>b.1.4.</i> Les tensioactifs amphotères :	16
<i>b.1.5.</i> Les différentes combinaisons de tensioactif possible:	17
<i>b.2.</i> Les adjuvants ou « builders »	17
<i>b.3.</i> Additifs divers	18
V. Les théories de détergences :	23
a. Le nettoyage des salissures liquides :	23
b) Enlèvement des salissures solides :	24
VI. Les facteurs déterminants de la détergence :	25
a) L'eau :	25
b) Type de salissure :	27
c) Types de substrat (surface) :	28



d) La mousse :	29
e) L'énergie mécanique.	29
f) La température d'utilisation.	30
j) La durée du nettoyage :	30

VII. Tests spécifiques pour l'évaluation de la performance de produit liquide vaisselle :	31
---	----

Partie expérimentale :	32
------------------------	----

I. Introduction :	32
-------------------	----

II. Les détergents étudiés	32
III. Etude des propriétés :	32

La teneur en matière active anionique	32
Le pouvoir détergent	33
La stabilité de l'émulsion	36
La viscosité	38
Le point de trouble	39

Conclusion	41
------------	----

Bibliographie

Annexe

Introduction

L'objectif de cette étude est de comparer « 9 » détergents liquides vaisselle disponibles sur le marché Algérien et ce en se basant sur cinq propriétés jugées déterminantes pour la caractérisation de la performance d'un détergent liquide vaisselle. En premier lieu, la propriété la plus déterminante est la teneur en matière active anionique (TMA) qui est la quantité de tensioactif anionique mise dans la formule de détergent en question. Son importance réside dans le fait que les tensioactifs anioniques sont doués de propriétés détergentes excellentes. Ils ont été introduits dans la formulation, avec une teneur variable mais ne dépassant pas 40%. L'autre propriété importante est le pouvoir détergent lui-même fortement corrélé avec la TMA. Le pouvoir détergent est ici mesuré par le nombre d'assiettes qu'il est possible de laver dans une solution détergente d'une concentration bien déterminée. On a étudié aussi la stabilité de l'émulsion qui se détermine par mesure de turbidité et qui représente la capacité du produit détergent à mettre les salissures en suspension et empêcher leur redéposition.

Le point de trouble qui est la température qui correspond à l'apparition de trouble au sein du produit lorsqu'on fait diminuer la température à des valeurs inférieures à 0 C°, est également mesuré.

En dernier lieu, la viscosité qui n'influence pas directement la performance d'un détergent liquide vaisselle mais elle concerne surtout le côté esthétique, judicieusement choisie, elle permet une utilisation facile et rapide sans perte du produit (facilité d'utilisation).

I. Historique :

En ce début de deuxième millénaire, la propreté occupe une place importante dans nos vies. Cette recherche de salubrité ne s'observe pas seulement chez l'humain. Tous comme nous, les animaux tentent d'atteindre un certain stade de propreté. Par exemple le chat lessive son pelage plusieurs fois par jour. Les humains ont ce même désir d'hygiène. Cependant, ils ont développé avec les années des produits leur permettant d'accomplir ces tâches plus facilement et plus efficacement : les savons et les détergents.

Même à l'époque de la préhistoire, les habitants avaient une certaine connaissance des propriétés nettoyantes de l'eau. En effet, ils lavaient, à l'aide de l'eau, leurs mains salies par diverses substances. En continuant de remonter le temps, il a été remarqué que le peuple de l'ancienne Égypte prenait régulièrement des bains composés d'huile. Des documents trouvés, datant d'environ 1500 avant Jésus-Christ, révèlent que les Égyptiens se concoctaient des savons avec du sel alcalin et de l'huile animale et végétale pour des fins médicales.

Cependant, les Égyptiens n'étaient pas les seuls à être conscients de la propreté du corps. Les Grecs et les Romains l'étaient aussi. À l'époque romaine, une légende suppose que le savon aurait été découvert par des femmes lavant leurs linges le long de la rivière Tiber située au bas du mont Sapo. Ces dames ont remarqué que leurs vêtements devenaient plus propres et cela avec moins d'efforts. La cause de ce phénomène est très simple : des chercheurs ont découvert que les cendres des sacrifices bestiaux ainsi que leurs graisses, provenant des temples situés en haut de la montagne Sapo, se mélangeaient à la pluie et formaient une substance ayant la composition du savon qui s'écoulait jusqu'à la rivière. L'origine du mot saponification proviendrait, selon cette légende, du nom de ce mont [11].

Après le déclin de l'empire romain, les habitudes d'hygiène ont aussi suivi ce courant. Comme nous le savons, le savon existe depuis plus de 2000 ans [13]. Connus et utilisés avant l'ère chrétienne, les savons ont une origine à la fois lointaine et incertaine [12]. À l'origine, le savon était une mixture obtenue par mélange de suif et de cendres. Pline l'Ancien, décrit au premier siècle après J.C, différentes formes de savon coloré dur ou mou : en effet à partir des cendres de plantes marines, on obtenait par lixiviation l'alcali minéral ou soude, à la base des savons solides. Avec les cendres de plantes terrestres, on obtenait l'alcali végétal ou potasse, à la base des savons mous. La saponification est probablement l'une des plus vieilles réactions chimiques connues de l'humanité puisqu'elle servait aux Celtes et aux Romains.

Longtemps à l'état rudimentaire, la savonnerie a évolué très lentement. Petit à petit, on a utilisé la lessive des cendres à la place de la cendre entière ; puis on a substitué progressivement les graisses végétales et en particulier l'huile d'olive, aux suifs. Ensuite on a utilisé la chaux pour augmenter la causticité des lessives.

Au XII^e siècle, la fabrication du savon était chose courante en Italie et en Espagne, renommées pour leurs fabriques. Longtemps ces deux pays eurent la suprématie en matière de fabrication de savon car ils avaient des facilités d'approvisionnement en matières premières.

Au XIII siècle, époque où l'industrie savonnaire fut introduite en France par Colbert, la majeure partie du savon était produite à base de suif de chèvre et de cendres de hêtre. La première manufacture fut créée à Toulon par édit royal. La réussite fut immédiate et d'autres manufactures furent construites à Marseille. A la fin du XVII siècle, l'industrie marseillaise devait importer des matières premières de tout le bassin méditerranéen pour répondre à la demande. Les Français mirent au point un procédé de fabrication qui employait des corps gras végétaux (ou graisses végétales) à la place de corps gras animaux.

La fabrication du savon fut révolutionnée en 1791 par le chimiste Nicolas Leblanc, qui mit au point un procédé permettant d'obtenir la soude caustique à partir du sel de cuisine.

En 1783, le chimiste suédois Carl Scheele avait fait bouillir de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb et obtenu une substance au goût sucré qu'il avait appelée Ölsüss et que l'on connaît maintenant sous le nom de glycérine. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul, poussé par cette découverte, découvrit que ce ne sont pas les corps gras qui se combinent avec l'alcali pour former le savon, mais qu'ils sont d'abord décomposés en acides gras et en glycérine (ou glycérol). Chevreul est ainsi à l'origine de la théorie de la saponification. Ainsi vers 1840, une nouvelle évolution fut l'utilisation progressive d'autres huiles que celle d'olives, permettant d'élargir la gamme des produits proposés [12]. L'huile de coprah seule donne un savon trop dur, insoluble pour un usage en eau douce ; cependant, elle mousse dans l'eau salée et est utilisée comme savon pour le lavage à l'eau de mer [13].

Le premier détergent synthétique a été développé en Allemagne pendant la Première Guerre mondiale, mais il n'a pas été manufacturé. Ce n'est que pendant la Seconde Guerre mondiale que la production de détergents a réellement commencé aux États-Unis étant donné l'interruption des réserves de gras et d'huile nécessaires à la fabrication du savon. Pour palier à ce problème, un produit de remplacement synthétique a été inventé afin de fonctionner dans une eau froide et riche en minéraux pour les besoins militaires. Depuis les années cinquante, on note une utilisation accrue des détergents par rapport à celle des savons [11].

Depuis les années 1960, l'industrie des détergents a diversifié ses produits avec l'apparition de savons liquides et de produits concentrés. La production mondiale de détergents liquide vaisselle a dépassée 2.12 million de tonnes en 1992 [12].

II. Agents de surface

a) Généralités :

Pour les chimistes, une surface ou une interface constitue la limite de séparation de deux phases. Tous les phénomènes (émulsification, mouillage, étalement, moussage, détergence, synergisme) sont conditionnés par ces phénomènes qui interviennent à la frontière des deux phases. Il existe cinq types d'interfaces : solide-gaz ; solide-liquide ; solide-solide ; liquide-gaz ; liquide-liquide. Les interfaces solide-solide et solide-gaz ne présentent pas un grand intérêt pour l'étude des agents tensioactifs [1].

b) Structure et propriété des agents de surface :

Les solutions aqueuses d'agents de surface possèdent des propriétés caractéristiques à l'origine de très nombreuses applications. Contrairement à la plupart des produits de l'industrie chimique qui sont achetés sur la base de leur pureté, les agents de surface le sont en fonction de la valeur de la propriété applicative recherchée, ce qui rend nécessaire la mesure précise de celle-ci tant pour le contrôle de la qualité des produits achetés que pour l'étude comparative des produits disponibles. Ces propriétés caractéristiques sont souvent appelées « pouvoir » [4].

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

-Structure amphiphile :

Certains produits ont une affinité naturelle pour l'eau : sucre, glycérol, etc. ; ils sont dit hydrophile. D'autres produits ont une affinité naturelle pour les solvants apolaires. Les produits dont la molécule est constituée par une partie hydrophile et une partie lipophile sont dits amphiphile ; ces produits sont représentés par le symbole ci-dessous : [5]



hydrophobe

Figure (1) : Structure amphiphile.

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

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

-Tension superficielle :

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces liquide-gaz, que les agents de surface ont la propriété d'abaisser. La tension superficielle est une force par unité de longueur résultant de l'énergie superficielle libre, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide d'une unité de façon isotherme et réversible [4].

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

En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide, son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide.

L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile, qui diminue l'énergie superficielle, se traduit par la concentration de ce produit à la surface, par minimisation de l'énergie. Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations.

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

$$G = (-1/RT) (d g/d \ln c)$$

g : Tension superficielle

C : concentration de la solution.

R : constante molaire de gaz.

T : température absolue.

-Tension interfaciale :

Un matériau condensé (un cristal ou un liquide, par exemple), peut être vu comme un agglomérat d'atome (ou de molécule), que l'on peut représenter comme autant de cube de cote a. la cohésion de matériau vient du fait, que chaque fois que deux cubes sont accolés, on gagne une énergie V, qui est le potentiel d'interaction attractive entre atomes. V varie en pratique d'un facteur 50 environ, de kT (énergie thermique) pour un corps condensé par des interactions de Vander Wals (de la paraffine par exemple), à un électronvolt pour un métal.

Si l'on fracture un tel matériau, on doit fournir au moins l'énergie correspondante au fait que l'on a séparé deux plans d'atome, le long de la fracture, et donc fournir l'énergie V pour chaque pair d'atome séparés.

On appelle énergie de surface E_s , l'énergie qui correspond à la formation de deux surfaces entre le corps et le milieu environnant (air) par exemple. Elle s'exprime en J/m^2 ou en N/m , dans l'ancien système cgs ; en dyn/cm
 $1dyn/cm = 1mN/m$ [2].

-Concentration critique micellaire :

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

Quand la concentration du surfactant est voisine de celle de la CCM, un phénomène d'agrégation se produit, il donne des micelles sphériques ou ellipsoïdes, ou les groupements hydrophiliques sont dirigés pour être en contact avec la solution aqueuse et former une surface polaire, les chaînes hydrocarbonées étant dirigées vers l'intérieur pour former le coeur de la micelle qui est polaire.

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

Quand la CCM est atteinte, on remarque sur la figure suivante une variation brusque des différentes propriétés de tensioactif. Par exemple : le pouvoir détersif se stabilise, les gains supplémentaires de propriétés importantes du point de vue industriel ne sont plus significatifs quand la CCM est dépassée, celle-ci représente donc l'option à atteindre et à ne pas dépasser [6].

industriel ne sont plus significatifs quand la CCM est dépassée, celle-ci représente donc l'option à atteindre et à ne pas dépasser [6].

-Balance lipophile-hydrophile :

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

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

Aux environs de la valeur 10, il y a équilibre entre les caractères lipophiles et hydrophiles, les valeurs inférieures à 10 donnent des surfactifs à prédominance lipophiles.

-Phénomène de solubilisation :

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

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

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

D'autres structures laminaires ont été proposées par HARLEY et McBAIN, et qui consistent en couches alternées d'eau et de molécules doubles, c'est-à-dire des molécules amphiphiles, orientées de telle sorte que les groupements non polaires soient face à face, et placés côte à côte laissant ainsi à des molécules d'hydrocarbures, la possibilité d'être solubilisées.

Dans une série homologue d'agents de surface, la quantité de substance organique dissoute augmente avec la chaîne hydrocarbonée, elle est aussi proportionnelle à la concentration de surfactif, enfin, la solubilité diminue lorsque la masse moléculaire de la substance dissoute augmente [6].

-Emulsion :

Les dispersions liquides/liquides sont fréquemment rencontrées autant dans la nature que dans l'industrie. Elles se dénomment émulsions, du terme grec « emulsin » qui a trait au lait. En effet, on désigne sous le nom d'émulsion, l'ensemble des systèmes liquides/liquides dont le prototype le plus répandu est le lait. Une émulsion est un système constitué par un liquide se trouvant dispersé (phase dispersée) sous la forme de fine gouttelettes dans un autre liquide (milieu

dispersant), les deux liquides considérés étant nécessairement insolubles ou très peu solubles l'un dans l'autre.

Dans la plus part des cas l'une des deux phases considérées est l'eau. On est appelé de ce fait à distinguer deux formes d'émulsion pour les corps gras et dérivés :

Emulsion eau dans l'huile ou huileuse : celle pour laquelle la phase dispersée est l'eau (cas de beurre) ;

Emulsion huile dans l'eau : celle pour laquelle le milieu dispersant est l'eau (cas du lait).

Formation des émulsions :

Introduisons dans un flacon de l'eau et un liquide non miscible, le pétrole par exemple. Agitons, il se produit une division des fines gouttelettes de pétrole dans l'eau qui sera peu stable mais suffisante pour permettre d'observer la dispersion et également les phénomènes de rassemblement des gouttelettes de pétrole qui, dans un certain laps de temps, conduiront à la séparation des deux phases.

Afin que les émulsions puissent se former, il est généralement admis que la tension interfaciale entre les deux liquides doit être très faible, selon la théorie de certains auteurs, théorie contestée par d'autres puisqu'il existe des émulsions stables dont la tension interfaciale entre les deux liquides est très élevée et des émulsions instable entre des liquides de tensions interfaciales très faibles. Quoi qu'il en soit, il est admis que plus la tension interfaciale est faible plus l'énergie à développer sera faible et plus l'émulsion aura des chances d'être réalisable. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'agiter pour obtenir une émulsion lorsque l'on considère la division des surfaces à obtenir, du fait même que la tension interfaciale entre les deux liquides n'est pas inexistante.

Certains produits n'ayant que peu d'action sur la tension interfaciale, peuvent également améliorer la stabilité des dispersions liquides /liquides, comme les gommes, par l'augmentation de la viscosité d'une des deux phases, ce qui d'après Stokes, augmente le temps de vie de la dispersion. La pratique confirme qu'une émulsion est moins stable à chaud qu'à froid, la viscosité diminuant avec l'augmentation de la température. Une faible tension interfaciale n'est pas suffisante et l'on doit considérer que, dans tous les cas, chaque particule liquide dispersées doit se trouver entourée d'une paroi rigide qui évite la réunion des particule entre elles lors de leur entrée en collision.

Dans les émulsions eau dans l'huile, la partie hydrophobe de la molécule d'émulsifiant se trouve dans la phase dispersante et inversement, dans l'autre type d'émulsion [8].

-La viscosité :

La viscosité joue aussi un rôle essentiel dans les détergents liquides puisque le dosage que va utiliser la ménagère lui est directement lié : un produit trop visqueux

et difficile à doser généralement par pression sur le flacon ; un produit trop liquide peut paraître par contre économique à l'utilisateur. On contrôle la stabilité en utilisant des hydrotropes tel que le XSS (xylènesulfonate de sodium), l'urée ou l'éthanol. Les chlorures de sodium, potassium ou magnésium sont utilisés pour augmenter la viscosité [7].

c) Propriétés physico-chimiques des agents de surfaces :

-Pouvoir détergent :

Il s'agit de degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence : processus selon lequel des salissures (souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion. Au sens ordinaire la détergence a pour effet le nettoyage ou lavage des surfaces solides considéré du point de vue physico-chimique. Le phénomène de lavage est très complexe et comprend au moins trois phases principales :

Mouillage de la salissure et de son support,

Rupture de la salissure support,

Dispersion de la salissure et maintenir la salissure en suspension.

Il fait appel à de nombreuses propriétés spécifiques des agents de surface :

-pouvoir mouillant ;

-Tension d'adhésion ;

-Charge ionique ;

-pouvoir émulsionnant ;

-Pouvoir dispersant, etc.

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

Nature du solide, nature de la salissure, Condition de lavages : température, dureté de l'eau, agitation, pH..., et présence d'additifs : sels, agents complexant, etc.

-Pouvoir dispersant :(pouvoir défloculant) :

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains agents de surface de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. En fait ces produits, étant adsorbés à la surface grâce à la tension d'adhésion, empêchant l'agglomération de celle-ci ou séparant les particules déjà agglomérées. La floculation se produit lorsque les particules sont dans un liquide qui ne les mouille pas aisément.

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

Un pigment hydrophile sera difficile à disperser dans une huile, par contre, l'addition d'un produit susceptible de s'adsorber à la surface du pigment peut le transformer en une surface oléophile et permettra sa dispersion.

-Pouvoir émulsionnant :

Une émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible. La phase dispersée en suspension est à l'état de particules dont les dimensions peuvent varier entre des limites très écartées, dans quelques

émulsions, les particules peuvent être assez grosse pour qu'elles soient visibles à l'œil nu, dans d'autre émulsions leur diamètre peut être inférieur à 0.5 micro.

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un agent à faciliter la formation d'une émulsion. Ce pouvoir émulsionnant, ainsi défini n'est pas une valeur absolue liée à chaque agent de surface, il n'a de sens que pour un système de phases liquides déterminé et ne s'applique que pour ce système. La modification d'un des éléments du système (type de phase en présence, rapport des phases, température...) se traduit par un changement tel que le produit peut ne plus être émulsionnant dans ces nouvelles conditions.

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

-Pouvoir mouillant :

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

Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillance ; à un angle de raccordement nul, correspond l'étalement et le mouillage. Lorsque le solide à mouillé la surface lisse, le pouvoir mouillant est directement fonction de la tension d'adhésion. En fait, les techniciens des agents de surface utilisent le terme pouvoir mouillant surtout lorsque le solide à mouiller a une structure tourmentée ou poreuse comme celle du coton ou de la laine

Ce pouvoir mouillant est mis à profit à chaque fois qu'un corps poreux doit être traité par une solution aqueuse : teinture ou blanchiment des textiles, travail de cuir et des peaux, etc.

-Le pouvoir moussant :

La mousse est un ensemble de cellules ou bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formées par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

Le pouvoir moussant, degré d'aptitude à former une mousse, est caractéristique des solutions possédant une surface organisée, les liquides purs ne moussent pas.

La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité sont directement dépendantes des caractéristiques mécaniques du film superficiel. Il suffit de variations très faibles de composition de ces films pour modifier le pouvoir moussant et la stabilité des mousses.

La présence de particules solides ou d'additifs comme les alkanolamides, les amines grasses, peut augmenter leur stabilité ; d'autre corps dits « anti-mousse » : alcool légers, silicones, provoquent à de faibles doses la désorganisation des films superficiels et la rupture de la mousse. la stabilité est maximale quand les films sont dans un état mésomorphe, ni trop solide, ni trop liquide ; un film trop rigide se casse facilement lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques ; un film liquide s'écoule trop rapidement.

Pouvoir solubilisant :

Degré d'aptitude d'un agent de surface à donner à certains corps peu solubles dans un solvant une solubilité apparente, par association micellaire.

-Pouvoir de chélation (complexant) :

Aptitude de certains corps à complexer des cations tel que Ca^{++} et Mg^{++} .

-Point de trouble :

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

Cette particularité se manifeste par l'apparition d'un trouble, à une température qui est d'autant plus élevée que le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées sur le produit est plus grand. Par refroidissement, le mélange de deux phases redevient homogène ; la température correspondante et qui est en fait un point de solidification est celle qui est mesurée pour déterminer la valeur du point de trouble de la solution.

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

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

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

- Mécanisme de la détersion :

La détersion est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse de tout sorte de contaminations graisseuses généralement rencontrées à la surface des tissus, des métaux, de la peau, de la céramique et du verre. Le détergent doit :

Permettre à la solution de mouiller la surface solide, déplacer la contamination et d'enlever le contaminant sous forme de suspensions sans redéposition sur le solide. Les conditions ci-dessus sont remplies par la substance si elle est capable de

diminuer les tensions interfaciales solide eau. C'est le cas généralement des agents tensioactifs. Il n'y a pas de différence fondamentale entre un agent mouillant et un tensioactif si ce n'est que ce dernier a un caractère lipophile très prononcé (longueur de la chaîne hydrocarbonée plus grande). L'adhésion au solide de la solution détersive produit le déplacement du contaminant et sa conversion sous forme de globule, ce déplacement est favorisé par une agitation mécanique, ensuite les groupements lipophile du détergent s'adsorbent sur la surface de la graisse en orientant les groupements polaires vers l'extérieur, nous aurons une micelle hydrophile, ce qui facilite sa suspension dans la solution [6].

III. Les détergents liquides vaisselles :

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

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

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactifs (5 à 40%) associé à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse. Des matières premières annexes vont permettre un mélange stable et homogène des ingrédients entre eux et vont également conduire à obtenir une viscosité adéquate pour ce type de produits (hydrotropes).

Plus récemment sont apparus d'autres ingrédients dans des compositions davantage positionnées « haut de gamme », par exemple des agents assurant une bonne protection pour les peaux sensibles ou d'autres additifs assurant un meilleur drainage de l'eau ou encore des matières premières qui permettent d'obtenir un liquide transparent [7].

Tableau : Avantage et inconvénient d'un détergent liquide vaisselle [10].

	Avantages	Inconvénients
Pour le consommateur	<ul style="list-style-type: none"> -Facile à doser -Une mise en solution très rapide -Sans poussière Ne motte pas Facile à stocker Une insensibilité à l'humidité. Facile à dissoudre Actif sur toutes les salissures grasses. 	<ul style="list-style-type: none"> Ne contient pas d'agent de blanchiment Moins actif sur le coton Très sensible à l'humidité.
Pour le producteur	<ul style="list-style-type: none"> Investissement peu élevé. 	<ul style="list-style-type: none"> Emballage plus coûteux Concurrence plus ouverte.

a. Type de détergents liquide vaisselle :

Liquide conventionnels :

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

faciles à doser, mais suffisamment visqueux pour ne pas fuir dans les distributeurs des machines.

Liquides concentrés :

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

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

b. Composition d'un détergent liquide vaisselle :

La base d'un liquide vaisselle repose sur un mélange de tensioactif :

- économique : pourcentage d'actif environ 20%
- intermédiaire : pourcentage d'actif environ 30%
- haut de gamme. Pourcentage d'actif 40%.

Associé à des ingrédients spécifiques dont le rôle est de développer la mousse. D'autres ingrédients vont permettre un produit stable et homogène [7].

b.1. les tensioactifs :

b.1.1. Les tensioactifs non ioniques :

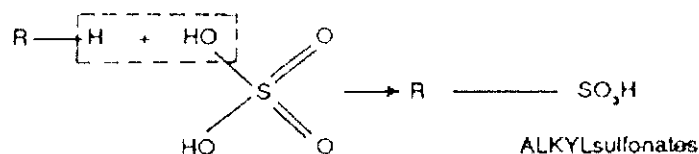
Les non ioniques constituent la catégorie des agents de surface qui connaît le plus fort développement actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de poly glycol ((CH₂-CH₂-O) n), qui permet en milieu neutre ou alcalin, la formation de liaisons hydrogène avec l'eau. Le caractère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

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à l'eau dure et au, ainsi que de faibles CMC, permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin [17]. Toutefois limités vers les milieux les plus alcalins où ils ont tendance à relarguer par hydrolyse, tout comme ils s'insolubilisent dans les solutions salines très concentrées. Certains d'entre eux, dont la HLB est bas (inférieur à 8), nécessitent la présence dans la solution nettoyante d'agents hydrotropes pour permettre leur solubilisation. Contrairement aux ioniques, la solubilité des non ioniques diminue lorsqu'on augmente la température alors qu'ils donnent à froid des solutions limpides, elles se troublent à partir d'une certaine température appelée température de trouble. Ce trouble correspond à une insolubilisation du produit, phénomène parfaitement réversible. Au voisinage de cette température (juste en dessous du point de trouble), ces composés possèdent avec un pouvoir moussant minimum un pouvoir détergent maximum. Ces propriétés expliquent l'intérêt des non ioniques dans la fabrication des détergents à mousse contrôlée [16].

b.1.2. Les tensioactifs anioniques :

Les anioniques, sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés à cause de leur propriétés détergente excellentes, et représentent actuellement le plus grand volume de production mondiale [26], Il en existe une multitude et leur nombre ne cesse de croître [16]. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C12 à C15 (qui possède entre 12 et 15 atomes de carbone), ramifiée ou linéaire. Ils sont également utilisés comme agents hydrotropes pour favoriser la solubilisation dans la solution détergente d'autres agents peu solubles dans l'eau (notamment certains tensioactifs non ioniques) [17]. On reprochait aux tensioactifs anioniques de mousser abondamment. Leur pouvoir mouillant est augmenté par l'élévation de température, par contre, la présence d'électrolytes diminue cette propriété. [16] Les tensioactifs anioniques présentent une faible activité bactériostatique réversible. Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution nettoyante [17]. Les grandes familles de tensioactifs anioniques sont

i) Les dérivés sulfonés ou les sulfonâtes (R-SO₃⁻) :



Les alkyl benzènes sulfonâtes (ABS) sont les premiers détergents anioniques synthétiques qui ont été fabriqués industriellement.

ii) Les dérivés sulfatés ou sulfates :(R-O-SO₃⁻).

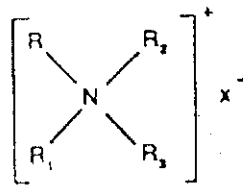
iii) Les sels des acides carboxyliques ou les carboxylate (RCOOH).

iv) Les dérivés phosphatés [16].

b.1.3. Les tensioactifs cationiques :

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

Leur formule générale est:



R = longue chaîne hydrocarbonée;
 R₁; R₂; R₃: groupes à faible poids moléculaire;
 X est un anion tel que Cl⁻ ou Br⁻.

Ces composés sont incompatible avec les agents anioniques. Dans la plupart des cas, Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides irréversibles que leur confère leur caractère nitré, ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides. Du fait de leur coût de revient élevé, ils sont généralement utilisés en désinfection. L'efficacité est maximum à pH 7 à 9 et vers 40 à 50° C. A partir de 80° C, ils sont détruits.

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

b.1.4. Les tensioactifs amphotères :

Les tensioactifs amphotères ou plus exactement les ampholytes possèdent un "zwitterion" (ou ion hybride) c'est-à-dire qu'ils forment en milieu acide des cations et en milieu alcalin des anions. Le caractère anionique des ampholytes est dû à la présence d'un groupe acide (CO₂H ou SO₃H) et le caractère cationique à un groupe azote lié à une longue chaîne alkyl. Les tensioactifs amphotères sont principalement dérivés des acides aminés. Un groupe intéressant d'amphotères tensioactifs est constitué par les dérivés de la bétaine [16].

Ces composés spécialisés sont le plus souvent utilisés en mélange comme agents hydrotropes ou encore pour améliorer les performances des autres tensioactifs présents, notamment dans les préparations neutres. Deux exemples de tensioactifs amphotères rencontrés fréquemment sont les composés alkylbétaine (R·N⁺ (CH₃)₂-COOH, en milieu acide) et les dérivés de l'imidazolium.

Ces agents, très peu sensibles à la dureté ou la force ionique de la solution de nettoyage, permettent de diminuer le potentiel d'irritation du détergent et d'améliorer l'efficacité des autres tensioactifs présents dans la solution. Leur prix élevé implique

cependant leur utilisation en tant qu'additif plutôt que constituant principal d'un détergent [17].

On peut résumer les propriétés des tensioactifs amphotères comme suit:

- Ils sont insensibles aux agents de dureté.
- Ils sont compatibles avec les électrolytes, les tensioactifs anioniques et non ioniques.
- Ils sont compatibles avec la peau et les muqueuses.
- Leur coût est élevé.
- Ce sont des agents antimicrobiens.
- Leur sensibilité dépend du pH [16].

.b.1.5. Les différentes combinaisons de tensioactif possible pour liquide vaisselle :

Les liquides vaisselles ont des formules basés sur des alkylbenzenesulfonate linéaire (LAS) généralement associé à des alcools de sulfates éthoxylés (LES ; lauryl Ether Sulfate moins sensible à la dureté de l'eau permettant un effet de synergie avec le LAS.

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

Les LES, au point de Kraft très bas, sont très solubles dans l'eau. En général, les LES en C12-C14) donnent des résultats optimum de synergie avec les LAS. Le rapport LAS/LES peut varier entre 80/20 à 70/30 suivant le coût de la formule.

En cas de liquide vaisselle de faible concentration (moins de 20% de matière active) on utilise en général un stabilisateur/ contrôleur de mousse pour augmenter l'efficacité vis-à-vis de la graisse employée pour cette fonction [7].

b.2. Les adjuvants ou « builders » :

Les adjuvants sont définis comme étant les composés qui permettent de « construire » le système détergent autour de l'action spécifique des tensioactifs. Les adjuvants peuvent être définis comme les composés d'une préparation nettoyante qui possèdent l'une ou plusieurs des propriétés suivantes : capacité tampon (maintien du pH de la solution de nettoyage au cours du temps), adoucissement de l'eau (séquestration ou précipitation des cations métalliques polyvalents), saponification des graisses et huiles naturelles, création d'une force ionique suffisante pour améliorer l'efficacité des tensioactifs ioniques, capacité dispersante (pour éviter notamment la redéposition des salissures sur le substrat), et enfin capacité d'action synergique avec les tensioactifs [17].

Agents anticalcaires :

Plusieurs composés anticalcaires sont utilisés dans les préparations détergentes pour adoucir l'eau, c'est-à-dire se lier aux cations métalliques en solution pour prévenir leur action nuisible à la détergence [25]. Et permettent d'éviter ainsi que la dureté de l'eau ait un effet néfaste sur la performance de lavage. Trois types d'agents anticalcaires sont généralement utilisés :

- La complexation des ions Ca et Mg.
- L'échange des ions Ca et Mg par Na.
- La précipitation des ions Ca et Mg [7].

Les composés rencontrés fréquemment sont le gluconate de sodium et les sels alcalins des acides tartrique et citrique. Certaines molécules forment des liaisons particulièrement fortes avec les cations métalliques pour former des complexes qui sont appelés chélates. Les agents de chélation sont très efficaces pour neutraliser la dureté de l'eau [16].

Les agents anticorrosion :

Les agents anticorrosion sont utilisés pour réduire l'effet corrosif des acides et des alcalins sur les articles en aluminium, en cuivre ou en zinc. En effet, durant le processus de nettoyage, le substrat est en contact avec la solution détergente et l'oxygène dissout, ce qui rend possible les réactions d'oxydation de la surface de la vaisselle en métal nettoyée et exige l'utilisation d'additifs capables d'empêcher ce phénomène [17].

Le sulfate de sodium est utilisé pour protéger les surfaces en étain contre les alcalins, et les silicates de sodium sont utilisées pour protéger l'aluminium et ses dérivés contre les alcalins légers.

Les solvants :

Les solvants sont ajoutés à la formule pour aider à dissoudre certains des composants, Souvent les différents ingrédients d'un **détergent liquide** ne sont pas solubles et l'on observe un relargage. [16]. Les alcools (qui font partie de cette famille), et particulièrement (le plus utilisé) l'alcool iso-propylique (IPA), ajoutent une propriété anti-gel de sorte que le détergent liquide peut être transporté et stocké dans des environnements froids. L'alcool éthylique est la variété d'alcool la plus courante dans les détergents, il est également connu sous le nom d'alcool de grain ou d'éthanol.

b.3.Additifs divers :

Un grand nombre d'additifs de fonctions diverses sont également ajoutés en faible quantité aux préparations détergentes pour en améliorer les performances ou y ajouter certaines propriétés spécifiques. Ainsi, certaines alcanolamines, éthoxylés ou non, et qui possèdent également des propriétés anticorrosion, sont utilisés comme stabilisants de mousse. Le xylènesulfonate de sodium (qui est également un composé hydrotropes) ainsi que l'acide polyacrylique et les copolymères acide acrylique / acide maléique sont les dispersants les plus fréquemment rencontrés dans les **détergents liquides**. Certains produits contiennent des composés bactéricides ou fongicides comme le nitrite de sodium, qui, par ailleurs, possède aussi un caractère anticorrosion. Enfin, des colorants, comme l'uranine, ou des agents odoriférants sont parfois ajoutés aux préparations à des fines esthétiques [17].

Les agents antimousses :

Les agents antimousses réduisent ou éliminent la mousse produite. Ils agissent soit en empêchant la formation de la mousse soit en accélérant la vitesse de sa

destruction. Dans le premier cas, se sont des composés inorganiques tels que le calcium qui réduisent la concentration des anioniques (par précipitation). Dans le deuxième cas, ce sont des composés inorganiques ou organiques qui viennent remplacer les molécules de tensioactifs du film de la bulle rendant ainsi la mousse stable. Il est connu que l'addition des non anioniques à une solution détergente diminue considérablement la mousse. Le savon est utilisé aussi par la plupart des fabricants de détergents pour des produits non moussants ; tel que le savon de baleine, savon de colza-sterate, savon de suif, savon coprah. Récemment, d'autres additifs antimousse ont vu le jour tel que : l'argile, la silice, la silice hydrobée, les silicones, les huiles et les cires. Ces composés agissent selon un mécanisme de « diffusion » : leur molécules migrent vers la surface du film de la mousse remplacer les molécules des tensioactifs anioniques. Ceci a pour conséquences la diminution de la viscosité interfaciales, une élasticité plus faible, un écoulement de liquide plus important. Ainsi, une surface ayant une capacité moussante est remplacé par une surface de capacité moussante plus faible [7].

Agents promoteurs de mousse (foam-boosters) :

Pour augmenter la quantité de mousse on peut jouer sur deux facteurs : choisir un tensioactif moussant ou utiliser les additifs promoteurs de mousse :

Un tensioactif ou une combinaison de tensioactifs peut constituer un système moussant. D'autre part, l'addition d'un additif peut produire une grande quantité de mousse même si on a utilisé un tensioactif peu moussant ; réciproquement un tensioactif avec un haut pouvoir moussant peut être transformé en un système non moussant par l'utilisation d'un inhibiteur de mousse. Généralement, la quantité de mousse augmente avec sa concentration et atteint un maximum aux alentours de la CMC. Les facteurs susceptibles de modifier la CMC peuvent augmenter ou diminuer le pouvoir moussant d'une classe de tensioactif. Parmi ces facteurs, la température. Ainsi, un anionique avec une solubilité à température ambiante mousse peu à cette température ; il devient plus soluble et donc plus moussant quand la température augmente, par contre, pour un non anionique la solubilité et donc la mousse diminue avec la température à partir du trouble.

Théoriquement le pouvoir moussant dépend de la structure de la molécule des tensioactifs. Cependant, en pratique, c'est un problème complexe parce qu'il n'y a pas de corrélation directe entre le pouvoir moussant d'une molécule et la stabilité de sa mousse.

Un non ionique est moins moussant qu'un anionique dans une solution aqueuse. En effet par sa nature, le non ionique a une surface plus grande par molécule, il est alors plus difficile à produire une grande élasticité interfaciale. Par contre les anioniques en s'adsorbent sur les interfaces, créent une double couche électrique qui favorise la répulsion des films adjacents des bulles et augmentent ainsi la stabilité de la mousse. De plus le groupement ionique possède un haut degré de solvation, avec une association plus importante pour favoriser la stabilité de la mousse

Les promoteurs de mousse les plus utilisés sont :

- Ether de glycérol
- Ether de sulfonyle
- Amides Substitué et particulièrement le mono ou le di éthanolamide qui est utilisé comme promoteur de mousse dans les *liquides vaisselle* [7]

Les épaisseurs

Les épaississants

Ils sont souvent de la famille des carboxyméthyl celluloses. Ils servent à épaissir et à stabiliser certaines formulations liquides. (**Liquides vaisselles**) ; Ils améliorent le pouvoir antiredéposition des solutions détergentes. Certaines préparations tensioactives s'épaississent avec du chlorure de sodium.

Les agents dispersants

Ils aident à conserver en suspension les souillures non dissoutes. Des exemples types sont l'amidon, le carboxyméthylcellulose et les polyphosphates [16].

Les agents de blanchissement :

Les agents de blanchiments tel que TAED sont absents dans la composition des **détergents liquides** (inconvenient des détergents liquides). L'agent de blanchiment est remplacé par le EDTMD (Ethylénediaminotétraméthylene phosphonates), qui est un sel de Na. Un ingrédient de ce type peut être utilisé pour augmenter l'efficacité du produit sur les différentes taches rencontrées et remédier ainsi à l'absence d'agents de blanchiment classique. Le système perborate/TAED est impossible à incorporer dans une formule contenant de l'eau (décomposition).

Les azurants optiques :

Les azurants optiques sont des composés fluorescents, ils sont constitués de molécules riche en groupements $-CH=CH-$ ou $-CH=N-$ qui sont combinés en général avec des noyaux aromatiques ou hétéro aromatiques. Les azurants optiques sont des substances qui absorbent les radiations UV de la lumière de jour et qui restituent l'énergie absorbé sous forme de lumière visible dans la bande bleu. Par suite de cette conversion de lumière, l'objet réfléchit plus de lumière visible qu'il n'en a envoyé et il apparaît donc non seulement plus blanc, mais également plus brillant et plus lumineux.

La nature est extrêmement riche en composés fluorescents. Dans les plantes, les animaux, l'homme se trouve une quantité importante de ces composés qui remplissent en outre des fonctions nécessaires à la vie. On peut citer :

- les acides aminés tyrosine
- tryptophane
- certaines vitamines etc. Leur structure est la suivante :

Le plus utilisé dans le détergent liquide est l'azurant du type ; dimorpholine [7].

Figure () : 4,4-bis-(4-aniino-6-morpholino-5-triazine-2-ylamino)-2-2-stilbenzenedisulfonate de sodium [7].

Les agents hydrotropes :

Les hydrotropes sont utilisés pour contrôler la stabilité et la viscosité des **détergents liquide**. Les hydrotropes les plus utilisés sont le XSS (xylène sulfonate de sodium, l'urée ou l'éthanol) pour augmenter la stabilité.

Pour augmenter la viscosité, on fait appel souvent aux chlorures de sodium, potassium ou magnésium. Les ingrédients utilisés seuls ou en addition sont de type propylène glycol, éthanol, triéthanolamine.

Agents pour la protection des mains :

On distingue trois sortes :

- Additif protéinique :

Des protéines dérivés du collagène peuvent être utilisés avec quelques inconvénients toute fois (odeur forte et couleur parfois brunâtre, possibilité de développement de micro organisme conduisant à des décoloration /mauvaises odeur.

- Additif à la base de lanoline ou ses dérivés :

La mise en œuvre de ces produits est toutes fois peu pratiques (nécessite de chauffer pour solubiliser, ce qui conduit à compliquer la fabrication et augmenter le coût de produit.

- Tensioactifs émoullients :

On utilise des amphotères ou Zwitterioniques (comme par exemple le CAPB) en combinaison avec le LAS pour formuler le liquide vaisselles ayant de bonnes performances de lavage tout en conférant une bonne douceur à la peau (formule voisine de celles des shampoings

Opacifiant :

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

Colorants :

Des colorants sont ajoutés dans l'objectif d'une amélioration esthétique du produit. Il faut s'assurer simplement de leur éventuel impact sur la stabilité du produit. [7]

Parfums :

Ils ajoutent un attrait esthétique et donnent une fragrance/senteur aux détergents et aux vêtements. L'art du parfumeur est de développer une composition qui tienne compte de l'odeur de base du produit, qui soit stable en présence des autres composants du produit et qui plaise aux consommateurs aux différents stades d'utilisations du produit [16].

Actif antibactérien :

Une substance qui empêche la contamination microbienne d'un produit, soit en inhibant la croissance microbienne, soit en tuant les bactéries. Les premiers sont aussi appelés agents bactériostatiques tandis que les derniers sont appelés agents bactéricides.

Les structurants :

Les structurants sont utilisés pour favoriser le déversement et le mélange de la lessive. Dans un produit ***lessiviel liquide***, c'est l'eau qui remplit cette fonction. L'eau aide également à dissoudre les autres composants du produit dans la formule.

Agents tampon :

Leur rôle est d'améliorer ou de protéger l'efficacité de lavage des tensioactifs. Au cours du lavage, l'alcalinité ou le pH diminue. En conditions acides (pH faible), l'efficacité de lavage est réduite. Les agents alcalins stabilisent le pH et empêchent une réduction trop importante du pH, et donc une efficacité de lavage amoindrie. "

Stabilisants :

Les stabilisants, comme le propylène glycol, sont des composants qui équilibrent les charges des différents composants du détergent et maintiennent les propriétés de lavage et de soin, ainsi que les propriétés physiques des ***détergents liquides*** au cours du transport et du stockage [16].

IV. Les théories de détergences :

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 :

-à enlever les salissures des articles,

-à maintenir les salissures enlevées en suspension pour éviter une redéposition sur les articles présents dans le bain.

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 leur action 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 [7].

L'action de la solution de détergence est généralement facilitée par un apport extérieur d'énergie mécanique, par exemple sous forme d'agitation ou de friction, qui améliore la séparation et la dispersion des salissures, ainsi que le transfert de masse à l'intérieur du bain. L'action détersive met en jeu de nombreux phénomènes physico-chimiques [17].

a. Le nettoyage des salissures liquides :

Les salissures liquides solubles dans l'eau sont nettoyées par simple solubilisation dans la solution de nettoyage. Les salissures insolubles, comme les huiles et graisses, sont enlevées par différents mécanismes qui nécessitent la présence dans la solution de nettoyage d'agents tensioactifs (le « rolling up », émulsification, solubilisation, formation de phases mésomorphes) et de sources alcalines (saponification), mouillage, dispersion, et saponification.

a.1 Le mécanisme de « rolling up » :

Le « rolling up », découlant de la théorie du mouillage, qui représente le phénomène déterminant lors du nettoyage d'huiles ou de graisses fluides. Lorsqu'une surface métallique souillée d'huile est au contact de l'atmosphère, l'huile forme en général un film continu sur la surface, on dit alors que l'huile mouille bien la surface. Le mouillage d'une surface par un fluide est défini par un équilibre thermodynamique résultant des interactions entre les phases en présence, ici le substrat, l'huile et l'air ambiant. 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.

b) Enlèvement des salissures solides :

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

b.1 La théorie électrique :

La théorie électrique, qui explique notamment les processus de coagulation et de floculation des systèmes colloïdaux, est basée sur le calcul de l'énergie nécessaire pour séparer une particule du substrat. Cette énergie est déterminée par la résultante des forces d'attraction (dues aux forces de Van der Waals) et des forces de répulsion (dues aux doubles couches électriques entourant les particules en solution) existant entre le substrat et les particules. L'action détergente a lieu dans ce cas par migration de molécules de tensioactif à l'interface particule / substrat, ce qui fait augmenter considérablement le phénomène de répulsion électrostatique, réduisant ainsi l'énergie nécessaire pour séparer les salissures du substrat [7].

b.2 La théorie thermodynamique :

La théorie thermodynamique, aussi appelée théorie de l'adsorption ou procédé Lanza, repose sur les mêmes principes que le procédé de « 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. La fonction des agents tensioactifs est ici ensuite dispersée par afflux osmotique de l'eau de la solution détergente. Ce phénomène existe de façon importante pour des concentrations en agent tensioactif entre 2 et 5 %, particulièrement dans le cas de tensioactifs de type non ionique. Dans ces conditions la solution détergente peut littéralement liquéfier de grandes quantités de salissures huileuses [17].

V. Les facteurs déterminants de la détergence :

À la différence du dégraissage par solvant organique, qui s'appuie essentiellement sur le pouvoir de solubilisation du composé employé, l'efficacité du nettoyage en solution aqueuse repose sur plusieurs facteurs dont aucun ne peut être laissé de côté sans perte importante d'efficacité de nettoyage [17].

a) L'eau :

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

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

- Elle peut dissoudre plus ou moins certaines substances ;
- Elle est capable de retenir certaines particules en suspensions ;
- Elle mouille plus ou moins les articles ;
- Elle permet aux réactions chimiques d'avoir lieu ;

Il s'agit donc d'un allié précieux qui malheureusement ne présente pas que des qualités. En effet, toute eau naturelle contient des sels minéraux parmi les quels les bicarbonates de calcium et de magnésium (sels soluble) qui peuvent devenir des sels insolubles sous l'effet de la température (carbonate), c'est le tartre ou calcaire [7].

Définition de la dureté de l'eau :

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

La dureté de l'eau résulte de son contact avec les formations rocheuses lors de son passage dans le sous-sol. Elle varie donc en fonction de la nature de celui-ci et de la région d'où provient l'eau. Théoriquement, c'est-à-dire si l'on exclut les phénomènes liés à la pollution, l'eau de pluie est presque chimiquement pure et totalement déminéralisée. Par contre, au fur et à mesure qu'elles ruissellent, c'est-à-dire qu'elles effectuent leur trajet sur terre et aux travers des roches, les eaux se charge de divers minéraux, notamment des composés de calcium et de magnésium. Il est à noter qu'une eau totalement déminéralisée serait impropre à notre aquarium : le calcium, élément constituant essentiel du calcaire, est utile pour la formation du squelette des poissons, de la carapace des crustacés, et de la coquille des mollusques; quant au magnésium, qui entre dans la composition de la chlorophylle, c'est un élément essentiel de la vie des plantes. Pour définir la concentration de ces éléments dans la composition d'une eau, on emploie le concept de dureté [18].

Titre	Abréviation	Définition
Dureté totale	TH	Sels de calcium et de magnésium
Dureté temporaire	TAC	Bicarbonates et carbonates de calcium et de magnésium
Dureté permanente	TH-TAC	Sels neutres de calcium et de magnésium (soit la teneur globale en sulfates et chlorure de calcium et magnésium).
Alcalinité à la phénophtaléine	TA	Alcalis seuls ou carbonate ou carbonates seuls (ou alcalis + carbonates).
Alcalinité au méthylorange	TAC	Alcalis et carbonates, ou carbonates et bicarbonates ou bicarbonate seuls.

Tableau : Définition de la dureté de l'eau [7].

Dureté totale:

On appelle dureté totale la concentration de tous les minéraux contenus dans une solution d'eau : plus cette concentration est forte, plus l'eau est dure ; au contraire plus cette concentration est faible, plus l'eau est douce. La grille présentée ci-dessous permet de qualifier les eaux selon leur degré de dureté.

	en degrés 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

Nom de valeur / unités de mesure :

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

TH signifie "Titre Hydrotimétrique". On peut également trouver la mesure DH ("Dureté Hydrotimétrique").

Par contre, tous les pays n'appliquent pas la même unité pour exprimer la dureté. Le vendeur aquariophile aura surtout affaire aux degrés français et allemands (et sans doute jamais aux degrés anglais ou américains). Il lui sera sans doute utile d'être en mesure de convertir rapidement une mesure en degrés allemands ou inversement :

	vaut :	et correspond à :
1 degré allemand (1 DH)	1,79 degré français (1,79 TH)	10 mg / l de chaux vive
1 degré français (1 TH)	0,56 degré allemand (0,56 DH)	10 mg / l de carbonate de calcium

$$\begin{aligned}
 &= 4 \text{ mg de } \text{Ca}^{++}/\text{l} \\
 1^\circ\text{F} &= 2,4 \text{ mg de } \text{Mg}^{++}/\text{l} \\
 &= 10 \text{ mg de } \text{CaCO}_3/\text{l}
 \end{aligned}$$

Il existe des degrés anglais et américain mais moins employés :

1° français = 10 mg de CaCO_3 dans 0,7 litre en Angleterre.

= 1 mg de CaCO_3 par litre en Amérique

1 français = 14,29 mg de CaCO_3 par litre en Angleterre.

= 1 mg de CaCO_3 par litre en Amérique.

b) Type de salissure :

Dans tout processus de nettoyage, les caractéristiques des salissures rencontrées représentent un déterminant important dans le lavage. C'est particulièrement vrai pour les détergents liquides dont les préparations, doivent être adaptées aux propriétés des contaminants spécifiquement rencontrés pour une efficacité maximale. Les différentes variables importantes pour la détergence et caractérisant 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), 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 lavage. Les catégories de salissures

rencontrées fréquemment dans le nettoyage de vaisselles peuvent avoir plusieurs origines. On peut les classer de la manière suivante :

1) salissure alimentaire :

Les salissures alimentaires comportent les 03 éléments de base de la nourriture, a savoir :

- les lipides (huiles, graisses...etc.), insolubles dans l'eau.

Les huiles naturelles (végétales ou animales) sont principalement composées d'acides gras et d'huiles grasses, qui sont des mélanges d'acides gras et de leurs esters glycériques (triglycérides). Les acides gras, en tant que composés polaires, forment des liens électrostatiques et ioniques forts avec les substrats. Mélangés avec des composés non polaires, ils peuvent faire office de lien entre le substrat et ces derniers, réduisant l'efficacité du nettoyage. En milieu alcalin, la formation de savons d'acide gras facilite le nettoyage de mélanges d'huiles les contenant, en rompant en quelque sorte le lien substrat huile [17].

- les glucides : -sucre : facilement éliminables puisque très solubles ;
-amidon : pâte, farine, riz, pomme de terre. (L'amidon est une véritable colle qui attire les particules de saleté) ;
-cellulose : (carotte, salade, etc. (facilement éliminable bien qu'insoluble) ;
- les protides : telle que les viandes, œufs, lait, fromage. Par chauffage, les molécules coagulent : (il faut couper les grandes molécules en molécules petites pour réussir a les éliminer).

2) salissures provenant de l'environnement :

Il s'agit principalement de particules solides (terre, poussière diverses), ou de colorants naturels ou artificiels, (l'huile minérale, cosmétique, encre...etc.) [7].

3) salissure bactérienne :

Les bactéries vivent pratiquement partout. La plupart des bactéries ne causent pas de maladie (= ne sont pas pathogènes) mais toutes peuvent générer des odeurs désagréables suite à leur activité métabolique. Elles sont responsables de ces odeurs "de moisi" dans les endroits fermés et de la détérioration de la nourriture. Très peu de bactéries peuvent provoquer des infections ou des maladies chez les êtres humains ou chez les animaux - elles sont appelées "agents pathogènes". Les bactéries se développent dans différents types de "supports" organiques. Lorsque nous éliminons les supports organiques des surfaces ou vêtements - en les nettoyant ou les lavant- nous éliminons également les substrats de croissance bactérienne [16].

c) Types de substrat (surface) :

La variété des surfaces à nettoyer (la vaisselle), notamment en ce qui concerne leur taille, leur nombre, la vitesse de nettoyage requise, le degré de propreté à atteindre, ou encore la nature du substrat, exige des systèmes de nettoyage dont l'ingénierie soit adaptée à chaque cas particulier[17].

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 les assiettes, couverts, plats divers, casseroles, verrerie.

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 verre ordinaires ;des assiettes en porcelaine précieuse seront mieux soignées que des assiettes en porcelaine ordinaire ;même constat pour les couverts en acier inoxydable etc [7].

Tableau : surfaces dures

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

d) La mousse :

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-a-d au fil de l'introduction d'une quantité de salissure de plus en plus importante), il devient difficile puis impossible de faire mousser le bain de lavage [7].

.Bien que la dureté de la solution de nettoyage joue en général un rôle inhibant sur la mousse, plusieurs types de salissure sont susceptibles de favoriser sa création, notamment les graisses animales qui sont saponifiées par les agents alcalins [17].

e) L'énergie mécanique.

Une proportion importante du phénomène de détergence implique la séparation et le maintien en suspension dans une solution aqueuse des salissures présentes sur la surface du substrat. Ceci nécessite en général un apport d'énergie externe en plus des processus chimiques provoqués par les agents actifs de la préparation. Cette

énergie peut provenir du travailleur chargé de nettoyer une surface à la main ou encore de divers procédés mécaniques employés (machine ; lave vaisselle).

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

f) La température d'utilisation.

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

j) 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 des caractéristiques cinétiques propres, sont d'autant plus complets que leur temps de contact avec les salissures est long. la durée de nettoyage peut être diminué par l'augmentation de l'énergie mécanique ou de la température [17].

VI. Tests spécifiques pour l'évaluation de la performance de produit liquide vaisselle :

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

a) Pouvoir détergent vis avis des surfaces lisses (dure) :

La méthode est décrite par la norme AFNOR T 73-802

Ce pouvoir est déterminé 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. Le lavage est effectué dans un récipient contenant 3l d'eau et réalisé à l'aide d'une brosse à laver à polis de nylon. Le test consiste à mesurer le nombre d'assiettes qu'il est possible de nettoyer avant disparition de la mousse à la surface du bac de lavage. Ce test peut apparaître très aléatoire d'après sa description. En fait, il donne des résultats reproductibles et qui correspond fort bien avec les résultats pratiques.

b) Pouvoir émulsionnant :

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

c) la teneur de matière active anionique :

La TMA est déterminé en se basant sur la norme ISO 2271-1972 (F), donnée en annexe.

d) point de trouble :

Les normes internationales ou nationales : ISO 1065-1975 AFNOR T 73 DIN 53-917 et ASTM D 2024-65, définissent trois méthodes de mesure du point de trouble, qui consiste à mesurer la température à la quelle se produit ce phénomène [10].

e) la viscosité :

la viscosité est déterminée selon la norme NF T 60-100.
Elle est déterminée par la méthode classique en utilisant un viscosimètre de type Ubbelohde de constante viscosimétrique 0.3149.

Partie expérimentale :

Introduction :

Le but de ce travail est de procéder à une comparaison entre « 9 » détergents liquides disponibles sur le marché algérien actuellement et destinés pour le lavage de la vaisselle, du point de vue de certaines caractéristiques physico-chimiques et notamment du point de vue efficacité de lavage. Et ce en évaluant les propriétés qui sont déterminantes pour un détergent liquide vaisselle.

Les propriétés évaluées sont les suivantes :

- La teneur en matière active anionique.
- Le pouvoir détergent vis-à-vis des surfaces lisses
- La stabilité de l'émulsion.
- La viscosité.
- Le point de trouble.

Les résultats de l'étude pourraient permettre l'établissement d'un indice de performance destiné à classer les produits.

Les détergents étudiés :

Neufs produits commerciaux ont été soumis aux différents tests :

Agir: commercialisé par Zakaria-Alger ;

Brim: commercialisé par El mesr-Felmeen ;

Palm olive: commercialisé par colgate-palmolive ;

Golden: commercialisé par la société de l'environnement et du commerce-Boumerdes ;

Gala: commercialisé par C.A.T.M. Détergents (E.U.R.L.) ;

Aigle: commercialisé par G.S.L.P.H Rouïba ;

Isis: commercialisé par le groupe ENAD-Henkel ;

Chiah: commercialisé par Chiah-Alger.

Ultra: commercialisé par Yphon.

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

Détergent haut de gamme contenant de 15 à 30% de matière active anionique.

Détergent ordinaire contenant 5-15% de matière active anionique.

Les prix entre ces deux catégories de produits vont du simple au triple.

La teneur en matière active anionique :

La teneur en matière active anionique représente la quantité de tensioactif anionique incorporée dans la formulation du produit détergent. Son importance réside dans le fait que les tensioactifs anioniques possèdent des propriétés détergentes excellentes.

La méthode de détermination de la TMA est décrite dans la norme ISO 2271-1972 (1) donnée en annexe (1).

Principe :

La teneur en matière active anionique est déterminée, dans un milieu composé de deux phases eau- chloroforme, par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée de matière active

anionique, (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu de disulfine VN150).

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 de titrage, le chlorure de benzéthonium déplace ce sel par 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.

Calcul de la TMA :

La TMA se calcule par la formule suivante :

$$TMA \text{ (m.e.q/g)} = 40 V T / m$$

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

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

T : la molarité de la solution de chlorure de benzéthonium. (-0.004 mole/l).

Résultats obtenus :

Tableau (1) : les valeurs de la TMA (m.e.q) des détergents étudiés.

détergents	Prise d'essai (g)	Volume de Titrage (ml)	TMA (m.e.q/g)	Produit par
Agir	10.0082	11.7	0.158	Zakaria
Brim	10.0036	9.9	0.159	El mesr
Palmolive	10.070	10	0.162	Colgate-palmolive
Golden	10.036	15.4	0.167	El mouhit
Gala	10.05	10.80	0.172	Baser Kinya San.Ve
Aigle	10.0063	10.4	0.187	G.S.I.P.H. ROUIBA
Isis	10.052	12.4	0.197	ENAD-Henkel
Chiah	10.045	10	0.230	Chiah. Alger
Ultra	7.05	30	0.680	Yplon (U.E)

Le pouvoir détergent vis a vis des surfaces lisses :

Le PDVSI mesure la performance de lavage, la méthode est décrite par la norme AFNOR T 73-802 donné en annexe (2).cette dernière donne les principes directeurs pour des essais comparatifs d'évaluation de performance.

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

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.

Composition de la salissure :

La salissure doit être parfaitement contrôlée. Dans notre cas, sa composition est la suivante : 56% d'huile végétale de tournesol commercialisée par Cevital.

12% beurre Fleurial commercialisé par Cevital.

2% d'acide oléique (C18H34O2).

30% de la farine ordinaire.

Cette composition a été inspirée par la norme (ASTM D 4009-1992) donné dans l'annexe (3). Ces ingrédients sont mélangés dans un bœcher, introduit dans un bain marin (40°C) remué jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. 1 ml de salissure est prélevé avec une seringue de 2.5ml et étalé uniformément sur chaque assiette. Cette quantité a été déterminée lors des essais préliminaires destinés à évaluer la quantité nécessaire pour couvrir toute la surface de l'assiette.

Principaux paramètres de lavages :

Lot de vaisselle souillée :

Nous avons effectué les tests sur des assiettes plates en céramique de 20cm de diamètre. Le lavage des assiettes est effectué dans une bassine en matière plastique pouvant contenir un volume de 3l de solution détergente. Le lavage est effectué manuellement à l'aide d'une lavette de dimension (6.5 X8.5X 3.5) cm dont le côté éponge est utilisé pour frotter les assiettes.

Préparation de la solution détergente :

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

Le lavage des assiettes :

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

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

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

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

Les facteurs qui influencent sur le lavage ont été maintenus constants dans le processus de lavage, ils s'agit de :

- Température de lavage, environ 25 °C.
- La quantité de salissure appliquée par assiette (1 ml par assiette)
- La concentration en détergent liquide de la solution nettoyante (1ml/l)
- La dureté de l'eau (eau de ville d'Alger de dureté moyenne comprise entre 30 et 35 °F, qui peut être qualifiée d'eau très dure)

Résultats obtenus :

Tableau (2) : Le nombre d'assiettes lavées par chaque produit.

Détergent	Nombre d'assiettes correspondant à l'apparition d'un film de souillure sur la surface de la solution lavante. Et/ou la disparition de la mousse.
Agir	21
Brim	23
Palmolive	52
Golden	32
Gala	48
Aigle	46
Isis	50
Chiah	64
Ultra	84

pouvoir détergent vis à vis des surfaces lisses

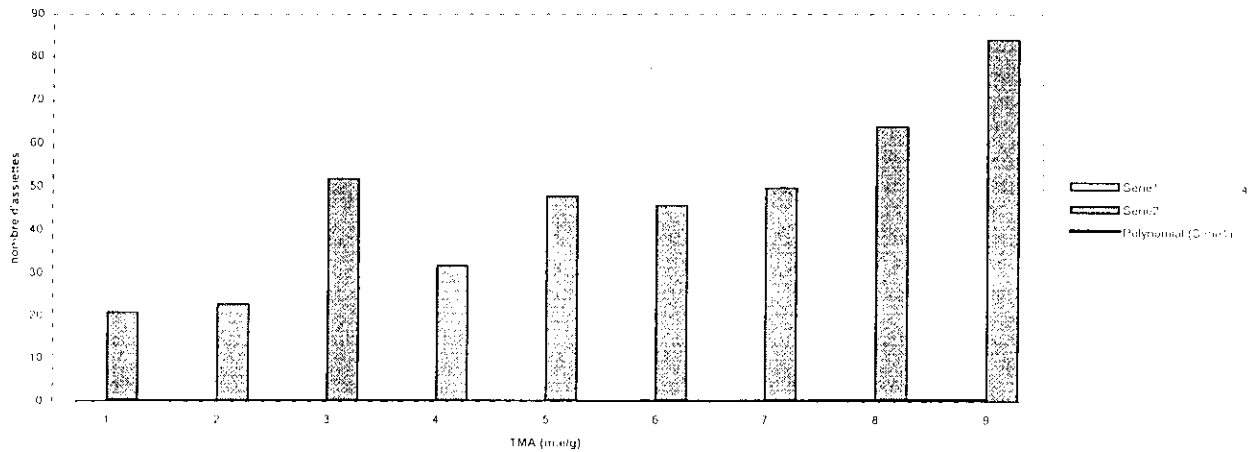


Figure (I) : le nombre d'assiettes lavées en fonction de la teneur en matière active anionique.

Commentaire :

Nous avons cherché à corréler la teneur de matière active anionique sur l'efficacité du lavage. L'évolution du pouvoir détergent en fonction de la teneur en matière active anionique est une courbe globalement croissante, par ailleurs elle représente deux points singuliers qui correspondent aux produits « Palmolive » et « Aigle ».

Le produit « Palmolive » a donné une teneur de matière active anionique de 0.162 m.e.q/g.

Malgré que cette valeur est inférieure à celle de certains autres produits, mais ses performances sont nettement supérieures que se soit du point de vue efficacité de lavage ou du point de vue stabilité de l'émulsion formée. La nature de la matière active anionique est probablement plus efficace.

Stabilité de l'émulsion :

La méthode est décrite par la norme (ISO 7027). Elle est basée sur la mesure de la turbidité de l'émulsion obtenue avec le produit dans les conditions opératoires décrite ci-dessous. Nous avons utilisé un turbidimètre Turb 555 de marque WTW. Ce dernier comporte une source de lumière, une cuve contenant l'échantillon, un déviateur de faisceau et au total 4 détecteurs de lumière.

Signalons que la mesure de turbidité porte sur la mesure de la lumière diffusée à 90 degré.

Mode opératoire :

Préparer une solution détergente de concentration 1ml de détergent par litre d'eau de robinet. prélever 20ml de cette solution, ajouter 0.2 g d'huile végétale de tournesol commercialisé par C'evital.

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

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

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

Insère la cellule dans la cuve du turbidimètre.

Agiter selon un processus reproductible. La technique consiste à pivoter manuellement de 180° la cellule avec une vitesse d'environ une rotation par seconde.

Avant de l'introduire dans la cuve, bien essuyer la cellule pour ne pas influencer sur l'angle de déviation de la lumière. Noter les valeurs de turbidité après 1 ; 3 ; 5 minutes. La valeur de la turbidité interpolée à 3 minutes fournit une indication sur la stabilité de l'émulsion.

Plus la valeur de turbidité est grande, plus l'émulsion formée est stable.

Résultats obtenu

Tableau (3) : Les valeurs de turbidité des produits étudiés.

Détergent	Agir	Brim	Palmolive	Golden	Gala	Aigle	Isis	Chiah	Ultra
La turbidité (NUF)	19.2	21	34.5	20.24	22.5	23.7	25.8	22.8	76

la stabilité de l'émulsion

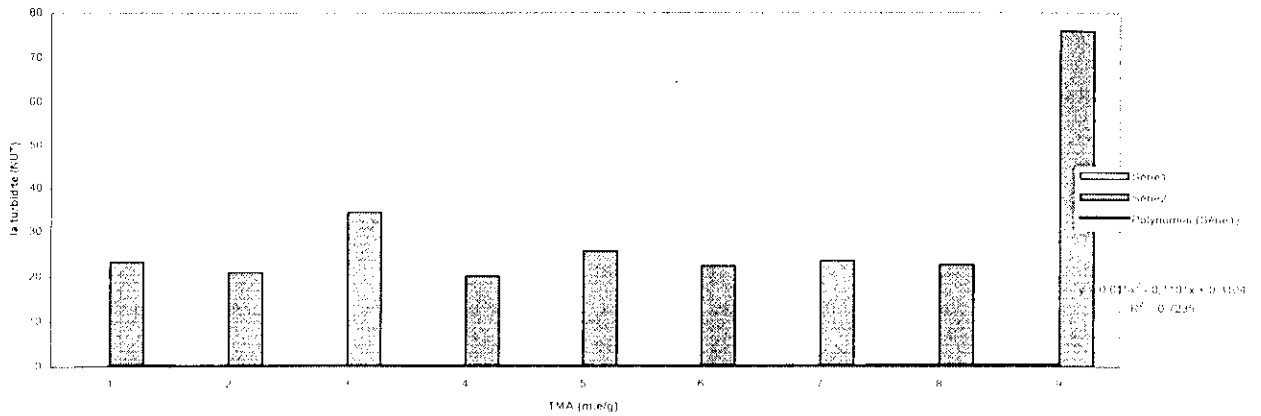


Figure (2) : La turbidité en fonction de la teneur en matière active anionique.

Commentaire :

La courbe obtenue a une allure similaire à celle du pouvoir détergent. Les valeurs de la turbidité varient entre 20 et 34 NUT à l'exception du produit « Ultra ». Les illustrés dans la figure montrent bien que le produit : « Ultra » atteint 78 NUT, donc il a une réelle capacité de mettre les salissures en suspension et empêcher leur redéposition. En deuxième rang, le produit « Palmolive » a un bon pouvoir émulsionnant malgré que sa TMA soit relativement faible.

La viscosité :

La viscosité a été mesurée à température ambiante (20 C° environ) à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde de constante viscosimétrique égale à 0.3149 cSt/sec, appareil qui convient pour la mesure de viscosités dans le domaine allant de 60 à 600 cSt.

Mode opératoire :

La méthode est donnée par la norme N T T 60-100.

Résultats obtenus :

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

détergent	Viscosité (cSt)

Agir	65
Brim	153
Palmolive	532
Golden	240
Gala	452
Aigle	285
Isis	277
Chiah	159
Ultra	260

Commentaire :

D'après les résultats obtenus, la valeur la plus importante est celle du produit « Palmolive », elle est de 532 cSt. Il contient probablement un taux élevé d'agent viscosifiants tel que les polymères.

Les autres produits : « Brim », « Golden », « Aigle », « Isis », « Chiah »), ont des valeurs moyennes, allant de 159 jusqu'à 285 cSt.

La plus faible valeur enregistrée est celle du produit « Agir ». Ce produit contient probablement des agents diluants tels que le propylène glycol, éthanol, ou le triéthanolamine. Le sel peut faire augmenter la viscosité comme il peut la faire diminuer. Tout dépend de la nature de tensioactif utilisé dans la formulation. Un autre facteur peut influencer sur la viscosité, qu'est la longueur de la chaîne carbonique de tensioactif anionique (la distribution des isomères de surfactant).

Le sel (NaCl) peut avoir un effet plus ou moins important et ce en très faible quantité.

D'autres composés peuvent avoir un effet considérable sur la viscosité d'un produit détergent liquide vaisselle tel que le sodium xylène sulfonate, sodium cumene sulfonate, et les polymères solubles dans l'eau.

Point de trouble :

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

Résultats obtenus :

Tableau (6) : les valeurs du point de trouble des produits étudiés.

Détergent	Agir	Brim	Palmolive	Golden	Gala	Aigle	Isis	Chiah	Ultra
-----------	------	------	-----------	--------	------	-------	------	-------	-------

Point de trouble (°C)	5	4	3	8	12	2	5	Pas de trouble (-7)	13
-----------------------	---	---	---	---	----	---	---	---------------------	----

Commentaire :

On peut remarquer que les températures de trouble les plus importantes sont celles des détergents « Gala » et « Ultra », elles sont respectivement de 12 et 13 °C.

« Golden » présente un trouble : séparation en deux phases.

Au début « Isis » 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. A des températures plus basses, sa viscosité devient importante, il ne peut s'écouler, il a la consistance d'un gel.

« Palmolive » par contre, lors de la diminution de la température, redevient opaque (disparition de la transparence, consistance semblable à la glycérine), mais aucune influence n'apparaît sur la viscosité, il garde sa fluidité même à une température inférieure à la température de trouble.

« Agir », « Brim », et « Aigle », ont un même comportement (même nature de trouble : pas de séparation de phase) lors de la diminution de la température.

« Chiah » présente un cas très particulier car aucun trouble n'apparaît à des températures aussi basses que (-7°C).

Le point de trouble peut être ajusté en utilisant des hydrotropes comme le (sodium xylène sulfonate, sodium cumene sulfonate ou alcool).

Conclusion

Nous avons étudié et comparé les produits liquide vaisselle de point de vue efficacité de lavage, et ce en évaluant les cinq propriétés suivantes :

La teneur en matière active anionique (TMA) ;

Le pouvoir détergent vis à vis des surface dure (PDVSD) ;

Le pouvoir émulsionnant et particulièrement la stabilité de l'émulsion. ;

Le point de trouble ;

La viscosité.

Les caractéristiques techniques de performance (TMA, pouvoir détergent, Stabilité de la mousse, etc.) sont généralement indépendantes des caractéristiques esthétiques et indiquent un aspect différent de performance.

En fait, chaque consommateur peut avoir un opinion différent sur ce qui lui paraît le plus important, et la fait de mentionner séparément chaque groupe de caractéristique (technique et esthétique), peut l'aider à faire le choix.

Le test du pouvoir détergent nous donne les meilleurs informations sur la performance du produit entier. De plus, on a utilisé une salissure grasseuse et des conditions très proches de celles rencontrées dans les conditions ordinaires.

En s'appuyant sur les caractéristiques techniques de performance du produit détergent liquide vaisselle et particulièrement sur le pouvoir détergent et la stabilité de l'émulsion formée, on peut affirmer que le produit « Ultra » a un excellent pouvoir détergent ainsi qu'une bonne stabilité d'émulsion. C'est un produit de premier rang (haut de gamme). L'autre produit intéressant est «Chial » qui a un bon pouvoir détergent et un pouvoir émulsionnant moyen (stabilité).

La troisième classe est attribuée aux produits suivants: « Palmolive », « Golden », « Gala », « Aigle », et « Isis », leur performances est sont très voisines du point de vue efficacité de nettoyage, stabilité de l'émulsion, et leur prix sont du même ordre de grandeur (excepté Palmolive qui est plus chers que les autres).

En fin les produits : Agir, et : Brim qui viennent en dernier avec un pouvoir détergent relativement faible par rapport aux précédents mais la stabilité de leur émulsion semblable.

L'aspect esthétique des produits liquide vaisselle est aussi un critère important pouvant influencer le choix du consommateur. Il est certainement corrélé avec le point de trouble, la viscosité, la couleur, et le parfum, de même qu'avec la forme et la qualité de l'emballage.

Les résultats obtenus montre que le produit le plus visqueux est « Palmolive », et le moins visqueux est « Agir ». Les autres détergents liquide vaisselle ont des valeurs intermédiaires qui sont acceptables car un produit trop visqueux est difficile à doser généralement par pression sur le flacon, et un produit trop liquide, par contre, paraîtra économique (moins efficace), c'est le cas de « Agir ».

La stabilité d'un produit liquide vaisselle est une autre propriété importante qui ne peut pas être négligée. Le point de trouble doit être adéquat et adapté pour que les opérations de transport, et stockage dans les magasins se déroule en toute aisance. Les consommateurs n'accepterait pas d'acheter un produit qui se trouble et change d'aspect (séparation de phase, précipitation, changement de couleurs ou contamination bactérienne). Les températures limites qu'il faut respecter pour que le PDLV soit stable (de point de vue physique) sont 50 et 0°C comme respectivement, limite supérieure et limite inférieure.

Presque la totalité des produits étudiés ne répond à cette caractéristique excepté « Chiah » qui ne présente aucun trouble même à des températures inférieures à (-7). Les autres produits se troublent à des températures allant de +2 à +13°C. Ces produits sont toutefois adaptés pour les régions relativement chaudes (Algérie).

D'autres caractéristiques, que nous avons pas abordées peuvent également servir à classer les produits : sécurité des utilisateurs (test de compatibilité avec la peau), conformité avec les critères de sauvegarde de l'environnement.

Il est d'ailleurs important de s'assurer à travers ces tests que les produits soient conformes avec les normes et réglementations en vigueur. En considérant uniquement les propriétés étudiées nous pouvons suggérer dès à présent un indice de performance de la forme :

$$I_p = \frac{P \cdot \nu_{\text{viscosité}}}{|C_p|}$$

A condition que $C_p \neq 0^\circ\text{C}$, plus I_p est plus grand plus le produit sera performant.

Dans le même ordre d'idée, on pouvait situer « repérer » chaque produit sur un graphique ternaire qui pouvait indiquer des zones précises pour les produits hauts de gamme par exemple. c'est l'une des voies possible pour la suite de ce travail.

Bibliographie

- [1] : J. OUDAR : la chimie des surfaces, presse universitaires de France-1973
- [2] : DAVID QUERE, Loi de mouillage et de l'imprégnation, technique de l'ingénieur J2140.
- [3] : F. PUISIEUX et M. SEILER, Agent de surface et émulsion, technique et documentation, Paris, Lavoisier-1983
- [4] : LUCIEN MARCOU, Agents de surface, technique de l'ingénieur A7610
- [5] : S.E. CHITOUR, Physico-chimie des surfaces, Vol »1 », OPU, Alger-1992
- [6] : HO TAN TAIL, Détergent et produits de soin corporels, Dunod, Paris-1999
- [7] : JEAN PORE, Les dispersions aqueuses, techniques et documentation, Lavoisier, Paris-1983
- [8] : M. MOSSAOUI et L. SACL, optimisation des formulations d'un détergent liquide, projet de fin d'études, ENP-1994

Sites Web:

- [9] : <http://www.alcasoft.com/soapfact/history.htm>
- [10] : http://www.agr.gc.ca/misb/spcrops/cs-sc_php.htm
- [11] : <http://www.operasavon.free.fr/lexique.htm>
- [12] : <http://www.Fao.org/DOCREP/004/T0587F/T0587F03.htm>
- [13] : http://www.irsst.gc.ca/fr/publicationirsst_834.htm
- [14] : <http://www.perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/glossaire.htm>

NORME INTERNATIONALE 2271

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

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

Première édition — 1972-09-01

CDU 661.185 : 543

Réf. N° : ISO 2271-1972 (F)

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

Prix basé sur 4 pages

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

1 OBJET

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

2 DOMAINE D'APPLICATION

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

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

Le savon, l'urée et les sels de l'acide éthylène diamine 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 étalonnée 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

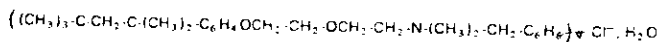
Peser, à 1 mg près, 1,14 à 1,16 g de laurylsulfate de sodium, et faire dissoudre dans 200 ml d'eau. Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l, munie d'un bouchon rodé, et compléter au volume avec de l'eau.

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 benzyltriméthyl [(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 céthyl triméthyl ammonium et le chlorure de benzalkonium, mènent à des résultats identiques à ceux qu'on obtient avec le chlorure de benzéthonium. Toutefois, ces

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».

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 Phénolphthaléine, solution éthanolique à 10 g/l.

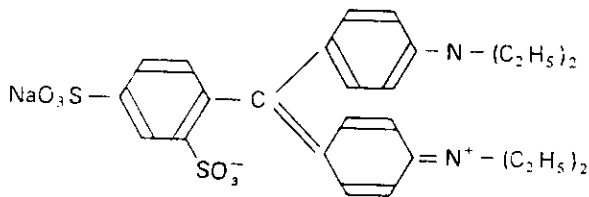
Dissoudre 1 g de phénolphthaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (V/V)

5.8 Solution d'indicateur mixte.2)

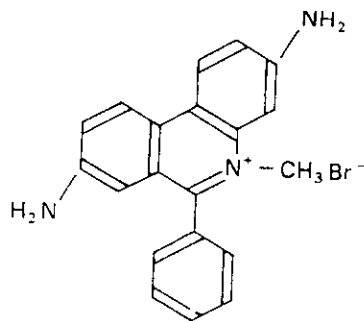
5.8.1 Solution mère

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).

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).

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

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

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

où

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

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

7.2 Prise d'essai

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

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

TABLEAU — Masse de la prise d'essai

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

7.3 Détermination

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

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

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1 Mode de calcul

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

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

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

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

où

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

M est la masse molaire de la matière active anionique;

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

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

8.2 Répétabilité

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

8.3 Reproductibilité

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

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

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

FASCICULE
DE
DOCUMENTATION

AGENTS DE SURFACE
DÉTERGENTS POUR LE LAVAGE
DE LA VAISSELLE À LA MAIN
Principes directeurs pour des essais
comparatifs d'évaluation de performance

T 73-802

Janvier 1985

ISO 4198

AVANT-PROPOS

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

Les documents mentionnés au chapitre 2 « Références » font respectivement l'objet des normes françaises NF T 73-009 et NF T 73-000.

SOMMAIRE

	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

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.

5 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, ont un aspect extrêmement important pour le choix du produit. Pendant l'évaluation de ces effets, comme les propriétés toxicologiques et écologiques, se trouvent être en dehors des préoccupations couvertes par la présente Norme internationale, car cela nécessite un programme d'essai distinct effectué par des experts appropriés.

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

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

8.2 Opération de lavage — Paramètres (fin)

Paramètre principal	Paramètre secondaire	Conditions essentielles pour l'essai	Commentaires
Opérations complémentaires	Rinçage	Maintenir la température de l'eau de rinçage et le temps de rinçage constants, quelle que soit la méthode utilisée (soit dans une 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 grasseuse à la surface de la solution peut être l'effet apparent de la non-efficacité de la solution de lavage de la vaisselle. Les critères pour déterminer la fin d'efficacité, qui sont basés sur le jugement de l'opérateur, doivent demeurer constants au cours d'une série d'essais.

9.3 Moussage

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

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

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.



Designation: D 4009 - 92 (Reapproved 1997)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright: ASTM

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 CaCO₃)—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	15.7
	100.0

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

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

6.1.2 Soil B:

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

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

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

6.1.3 Soil C—Shortening.

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

6.1.4 Soil D:

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

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

7. Preparation of Soiled Plates

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Preparation of Dishwash Solution

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

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

8.1.2 Draw 100 mL of test water from the reservoir

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

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

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

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

9. Washing Procedure

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

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

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

 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 $\pm 5\%$.

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

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

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

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

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

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